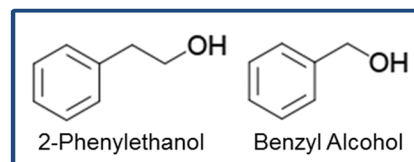


*Structural fluctuation in the hydrated 2-Phenylethanol cluster cation revealed by gas-phase spectroscopy*(Kyushu Univ.) *Takamasa Ikeda, Kenji Sakota, Shohei Nakata, Hiroshi Sekiya*

【緒言】 水溶液中において、溶質分子近傍の水分子はバルクの水とは異なる水素結合構造や運動様式をもっており、水溶液内で進行する化学反応を分子レベルで理解するには、溶質近傍の水素結合様式の解明が必要である。これまで、孤立気相中の溶媒和クラスターのレーザー分光によって、溶媒和構造の決定など、水素結合の静的性質が明らかにされた。



しかし、常温、常圧下にある溶液中の水素結合は、熱のやり取りに起因する解離と再形成を絶え間なく繰り返している。従って、水溶液中で進行する化学プロセスを理解するには、水素結合の静的側面に加え、水和構造の組み換え等、水素結合の動的側面に関する知見が不可欠である。そこで、本研究では、分子内に OH 基をもつ非常に単純な分子である 2-Phenylethanol および Benzyl alcohol の 1 水和クラスター (PEAL-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>) に注目し、これらを光イオン化したときに誘起される水和構造ダイナミクスを明らかにするために気相赤外分光を行った。

【手法】 超音速ジェット法によって冷却された PEAL-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> について共鳴二光子イオン化 (R2PI) スペクトル, IR-dip スペクトル, および R2PI によってイオン化された [PEAL-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>, [BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup> の IR-dip スペクトルを測定した。加えて、量子化学計算 (M06-2X/aug-cc-pVTZ) によって、各構造の安定構造, 振動スペクトルを算出した。

【結果及び考察】過去の研究から、中性状態における PEAL-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> は、水分子に対し PEAL の OH 基が、プロトドナーとして結合する PEAL(D)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, 及びプロトンアクセプターとして結合する PEAL(A)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の存在が明らかとなっている[1]。

光イオン化に伴う PEAL-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の水和ダイナミクスについて調査するため、PEAL<sup>+</sup>, 及び [PEAL-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup> の赤外スペクトルを OH 伸縮振動領域について測定した。図 1(a) に Ar Tagging 法によって得られた PEAL<sup>+</sup> の赤外スペクトル, 図 1(b), (c) にそれぞれ PEAL(D)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, 及び PEAL(A)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> のオリジンを經由してイオン化した [PEAL-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup> の赤外スペクトルを示す。図 1(a) で観測された 3663 cm<sup>-1</sup> のピークは、PEAL<sup>+</sup> の自由 OH 伸縮振動に帰属した。図 1(b), (c) のスペクトルは、そ

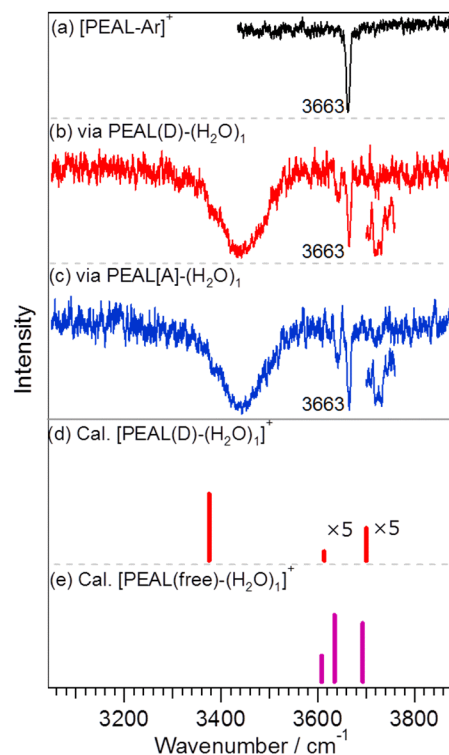


図 1. PEAL<sup>+</sup>, [PEAL-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup> の赤外スペクトル (a-c), および理論スペクトル (d,e)

れぞれ異なる構造異性体からイオン化したにも関わらず、ほぼ同じスペクトル構造を示している。図 1(b), (c)で観測された振動バンドのうち、 $3663\text{ cm}^{-1}$ に観測された振動バンド以外の 3 本のバンドは、図 1(d)に示す[PEAL(D)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>の理論スペクトルによって良く再現される。一方、我々が行った DFT 計算では、[PEAL(A)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>は安定構造として得られなかった。図 1(d)の理論スペクトルとの比較から、図 1(b), (c)で観測された  $3440\text{ cm}^{-1}$ の振動バンドを PEAL<sup>+</sup>の水素結合 OH 伸縮振動、 $3642\text{ cm}^{-1}$ および  $3722\text{ cm}^{-1}$ に観測された振動バンドを水分子の  $\nu_1$  および  $\nu_3$  振動に帰属した。以上の結果から、PEAL(A)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> は、S<sub>0</sub> 状態において PEAL の OH 基が水分子に対してプロトンアクセプターとして水素結合した構造をしているが、これを光イオン化すると、PEAL<sup>+</sup>の OH 基がプロトンドナーとして働く[PEAL(D)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>へと水素結合の組み換えを起こすことが明らかとなった。

一方、図 1(b), (c)では、 $3663\text{ cm}^{-1}$ に振動バンドが観測されているが、これらのバンドは、[PEAL(D)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>の理論スペクトルでは説明できない。図 1(a)では、PEAL<sup>+</sup>の自由 OH 伸縮振動が  $3663\text{ cm}^{-1}$ に観測されていることから、図 1(b), (c)で観測された  $3663\text{ cm}^{-1}$ の振動バンドは、PEAL<sup>+</sup>の自由 OH 伸縮振動に帰属できる。水分子が OH 基に水素結合していない[PEAL(free)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>の理論スペクトル(図 1(e))においても、水の  $\nu_1$  および  $\nu_3$  振動の間に PEAL<sup>+</sup>の自由 OH 伸縮振動が現れており、我々の帰属と矛盾のない結果になっている。以上の結果から、中性の PEAL(D)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>、及び PEAL(A)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> を光イオン化した場合、カチオン状態においては[PEAL(D)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>と[PEAL(free)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>が共存していることが明らかとなった。今回の実験条件では、クラスターカチオンのもつ内部エネルギーが保存される (evaporative cooling などの影響はない) ことから、[PEAL-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>は、カチオン状態において複数の構造異性体で揺らいでいる、即ち、[PEAL-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>の水和構造が動的に揺らいでいることが明らかとなった。

また、側鎖の鎖長が水和構造揺らぎに対して与える影響を調べるために、ベンジルアルコール水和クラスター (BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>) に関する実験も行った。過去の研究から、S<sub>0</sub> 状態の BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> は、水分子に対して BA の OH 基がプロトンドナーとして結合する BA(D)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> として存在することが明らかとなっている[2,3]。BA(D)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> について、カチオン状態の赤外スペクトルを測定した。図 2(a)は BA(D)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> のオリジンバンドを経由してイオン化した[BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>の赤外スペクトル、図 2(b), (c)は、量子化学計算によって得られた、主な安定構造の理論スペクトルである。[BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>の赤外スペクトルには、PEAL と同様に、BA の自由 OH 伸縮振動に帰属される  $3663\text{ cm}^{-1}$ のピークを含め、4 本のピークが観測された。図 2(a)のスペクトルは、 $3663\text{ cm}^{-1}$ のバンド以外は、[BA(D)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>の理論スペクトル(図 2(b))で再現されるが、 $3663\text{ cm}^{-1}$ のピークは OH 基に水分子が結合していない[BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>の理論スペクトル(図 2(c))でなければ説明できない。このような PEAL に類似したスペクトルの特徴から、BA についても水和構造揺らぎが観測されたと考えられる。

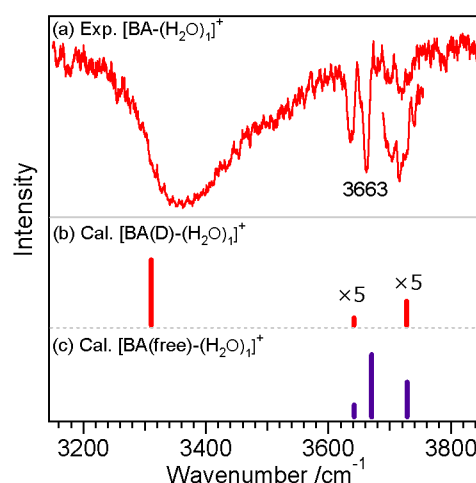


図 2. [BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>の赤外スペクトル (a), および理論スペクトル (b,c)

- [1] M. Mons et al., *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *310*, 423-432  
 [2] N. Guchhait et al., *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 8438-8447  
 [3] M. Mons et al., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 1430-1437