

フェノール-メタノールクラスターカチオンの 水素結合構造に対する温度効果

¹北里大理, ²北里大院理

○折戸雅隆¹, 加藤凌太², 佐藤光², 笠原康利¹, 石川春樹¹

Temperature Effect on the Hydrogen-Bond Structures of Phenol-Methanol Cluster Cations

○Masataka Orito¹, Ryota Kato², Hikaru Sato², Yasutoshi Kasahara¹, Haruki Ishikawa¹

¹Department of Chemistry, School of Science, Kitasato University, Japan

²Division of Molecular Sciences, Graduate School of Science, Kitasato University, Japan

【Abstract】 To investigate the temperature effect on microscopic hydrogen-bond structures in clusters, we have carried out ultraviolet photodissociation spectroscopy on phenol-methanol hydrogen-bonded cluster cation, $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ ($n = 3, 4$), using our temperature-variable 22-pole ion trap apparatus. It is expected that the hydrogen bond structures of the $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ clusters should be different from those of hydrated clusters. In the $n = 3$ cluster, the dominant species in the cold and hot conditions are found to be different with each other. The ring type hydrogen-bonded cluster is stable in the cold condition, whereas the chain type isomer is dominant in the hot condition. On the other hand, the ring type isomer is found to be still appreciable even in the hot condition, for $n = 4$ cluster. This is attributed to the fact the ring type isomer becomes much more stable than chain type isomers by the increase in the cluster-size.

【序】 水素結合は分子間相互作用の一つであり、物質の構造、機能に大きな影響を与えている。赤外分光の発展により、現在では凝集系の微視的モデルである気相分子クラスターの静的な微視的水素結合構造の決定が可能となってきた。クラスターによる水素結合研究の次の段階として微視的水和構造に対する温度効果の研究が進められている。われわれは温度可変 22 極イオントラップ分光装置を用いて水和フェノールカチオンの水和構造に対する温度効果の研究を進めており、水和構造の異なる異性体の相対分布の温度依存性を明らかにしてきた[1,2]。本研究では、微視的水素結合に対する知見を深めるために、水と異なる水素結合ネットワークを形成するメタノールを対象とし、フェノール-メタノールクラスターカチオンにおける微視的水素結合に対する温度依存性を調べることを目的とした。水分子はプロトン供与、受容のいずれも 1 分子当たり 2 本の水素結合を形成可能であるが、メタノールはプロトンを 2 つ受容できるのに対し、供与は 1 つしかできないため、いわゆる 3 次元的な構造を形成できずネットワーク構造の形状が異なることが知られている。また、プロトン付加メタノールクラスターについては赤外分光による水素結合構造の内部エネルギー依存性が報告されており[3]、比較の点でも興味を持たれる。そこで、本研究では温度制御条件下でフェノール-メタノール水素結合クラスターカチオン $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ ($n = 3, 4$) の紫外光解離スペクトルの測定を行い、水素結合構造の温度変化を検討した。

【実験】 詳細は講演で述べるが、本研究では既報の温度可変 22 極イオントラップ分光装置[1,2]を用いた。 $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ ($n = 3, 4$) は超音速ジェット法とレーザーイオン化法を用いて生成した。トラップに捕捉されたクラスターイオンは He との多重衝突

突により熱平衡的に温度制御した。これらのクラスター内ではフェノールカチオンのプロトンがメタノール側に移動しフェノキシラジカルとなっているので、本研究ではフェノキシラジカルに由来する紫外電子スペクトルを測定した。クラスターイオンの安定構造や振動数は ω B97X-D/6-311++G(d,p)レベルのDFT計算で求め、統計力学的に相対分布の温度依存性を見積もった。

【結果・考察】 Fig. 1 に本研究で 30 K の条件で測定した $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ ($n = 3, 4$) の紫外光解離スペクトルを示した。比較のために、温度制御していない条件で測定したスペクトル (150–200 K) を併せて示した。スペクトルから明らかのように低温と高温の条件では優勢な異性体が異なることがわかる。理論計算によると $n = 3$ および 4 のいずれの場合も、水素結合が環構造を形成した Ring 型異性体が最安定であり、水素結合で MeOH が鎖状につながった Chain 型異性体はエンタルピー的に不安定ではあるがエントロピー的に有利なため、温度の上昇に伴い相対分布が増加する。スペクトルにおける 0-0 バンドの強度比から $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ では高温で Chain 型の異性体が優勢であるが、 $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_4]^+$ では Ring 型異性体と Chain 型異性体が同程度で、やや前者が優勢であることがわかる。これは、MeOH の個数が増えたことで水素結合の環構造のストレスが少なくなり、Ring 型異性体が Chain 型に対してより安定になること、および Ring 型異性体の個数も増えることにより、エントロピーの効果を考慮しても高温での安定性が増していることによると考えられる。講演では詳細な温度依存性の実験結果および理論計算の詳細を述べる予定である。

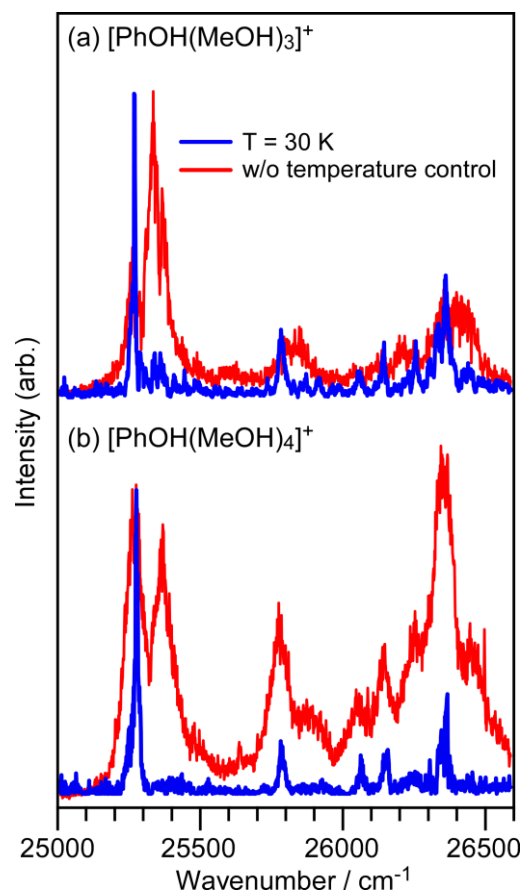


Fig. 1. Photodissociation spectra of $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ for (a) $n = 3$ and (b) $n = 4$. Blue traces indicate spectra measured under the temperature-controlled condition, whereas red traces indicate those measured without temperature control.

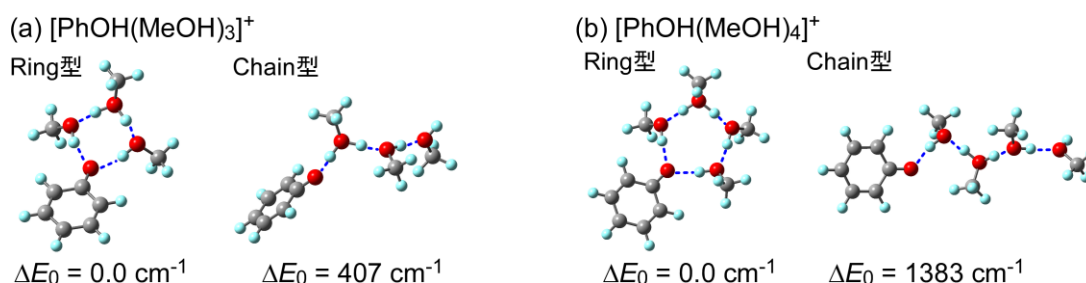


Fig. 2. Optimized structures of $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ for (a) $n = 3$ and (b) $n = 4$. The values of ΔE_0 are measured from the zero-point level of the most stable isomer for each size.

【参考文献】

- [1] H. Ishikawa et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2541 (2017).
- [2] 来栖, 八木, 加藤, 笠原, 石川, 第11回分子科学討論会, 4A11 (2016).
- [3] Shimamori et al. *J. Phys. Chem. A* **120**, 9203 (2016).