

プロトン付加フェノール-水クラスターの赤外分光

¹東北大院理

○堅田真守¹, 藤井朱鳥¹

Infrared spectroscopy of protonated phenol-(water)_n clusters

○Marusu Katada ¹, Asuka Fujii ¹

¹ Department of Chemistry, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Protonated clusters of an aromatic molecule and water have attract great interest, because protonation and deprotonation of aromatic molecules are important process in organic chemistry and biochemistry. We measured infrared spectra of protonated phenol-water ($H^+PhOH-W_n$) clusters to reveal their hydrogen-bonded network structures. The protonated clusters were generated by electron ionization in a supersonic jet expansion and the IR spectra were recorded by infrared dissociation spectroscopy. It was found that the hydrogen-bonded networks of the clusters show very different structural development from those of the neutral phenol-water clusters and phenol-water cluster cations. The hydration of the protonated phenol occurs not only around the hydroxyl group of phenol but also on the phenyl group. Moreover switching of the preferential location of the excess proton ($H^+PhOH-W_n \rightarrow PhOH-H^+W_n$) was also observed with the threshold size of $n = 4$.

【序】 これまでに中性フェノール-水($PhOH-W_n$)クラスターは水の水素結合ネットワーク構造のモデルとして、フェノール-水クラスターカチオン($(PhOH-W_n)^+$)はプロトン移動反応のモデル等として研究されており、それぞれ多くの研究報告がなされている。近年、生化学や有機化学におけるプロトン付加やプロトン脱離と関連して芳香族分子と余剰プロトン、及び水分子の三者間の相互作用に大きな関心が寄せられている。そのためプロトン付加されたベンゼン^[1]やベンズアルデヒド^[2]等の芳香族分子と水分子との相互作用が気相クラスターを用いて調べられている。その結果、これらの混合クラスターの水素結合ネットワーク構造のサイズ依存性が解明され、更に芳香族分子に付加したプロトンがクラスターサイズ増大に伴って水分子側に移動することが明らかにされている。

プロトン付加フェノールの構造に関しては余剰プロトンがベンゼン環に配位するタイプと酸素原子の非共有電子対に配位するタイプの2種類の異性体が存在することが報告されている^[3]。プロトン付加フェノール-水 ($H^+PhOH-W_n$) クラスターに関しては、量子化学計算によって、その水素結合ネットワーク構造や余剰プロトンの付加サイトのサイズ依存性が議論されているが^[4]、対称性を制限しているため、計算された構造の信頼性には疑問が残り、さらには実験による検証がまだなされていない。

そこで本研究では $H^+PhOH-W_n$ クラスターにサイズ選別赤外分光及び量子化学計算を適用し、水分子のサイズ増大に伴う水素結合ネットワーク構造の発展や余剰プロトンの付加サイトのサイズ依存性の解明を行った。

【方法 (実験・理論)】 $H^+PhOH-W_n$ ($n = 0-5$)クラスターは試料のフェノールと水を含む He-H₂ 混合ガス、または He-Ar 混合ガス (背圧 60 atm)の超音速ジェットと電子イオン化の組み合わせにより生成させた。サイズ選別された IR スペクトルは重連型四重極質量分析器と赤外解離分光法を組み合わせで測定した。各サイズにおける構造最適

化と振動数計算は Gaussian16 を用いて、 ω B97XD/6-311++G**レベルで行った。

【結果・考察】 Figure 1 は $\text{H}^+\text{PhOH-W}_n$ ($n = 0-5$) クラスターの OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを示している。 H^+PhOH モノマー(a)のみ、He-Ar ガスを用いてタグ付けを利用して IR スペクトルの測定を行った。(a)の IR スペクトルは明らかに2種類の異性体が共存していることを示している。最も相対強度が強いバンドは余剰プロトンがベンゼン環に位置している異性体(*Ph type*)由来である。またこのバンドの低波数側及び高波数側に位置している二つのバンドは酸素原子に余剰プロトンが付加された異性体(*O type*)由来である^[3]。(b)は $\text{H}^+\text{PhOH-W}_1$ の赤外スペクトルを示している。*Ph type* に見られる CH バンド(2864 cm^{-1})が確認されるが、自由 OH 伸縮振動バンドの数が3本見られることから、少なくとも2種類以上の異性体が存在していると考えられる。また強度が強いブロードなバンドはフェノールの OH 基がドナーとして水分子と水素結合している構造の形成を表している。(c)は $\text{H}^+\text{PhOH-W}_2$ の赤外スペクトルを示している。 ν_1 , ν_3 及び dangling OH 振動バンドが現れていることから水分子は直線型の水素結合ネットワーク構造を形成していることが予想される。(d)は $\text{H}^+\text{PhOH-W}_3$ の赤外スペクトルを示している。このサイズでは自由 OH 振動として ν_1 , ν_3 振動バンドのみが現れている。これは二つの水分子が 1-acceptor、一つの水分子が 1-acceptor, 2-donor として水素結合ネットワーク構造を形成していることを示しており、このような場合の水素結合ネットワーク構造は *Ph type* の H^+PhOH の OH 基の周辺に水分子が配位した構造が考えられる。(e)、(f)は $\text{H}^+\text{PhOH-W}_{4,5}$ の赤外スペクトルを示している。これらのサイズ領域では小さいサイズのクラスターと比べてバンド構造が非常に複雑化しており、大幅な水素結合ネットワーク構造の変化が予想される。今回行った量子化学計算では、 $n = 4$ のサイズ領域から同サイズの PhOH-W_n クラスターや $(\text{PhOH-W}_n)^+$ クラスターの水素結合ネットワーク構造とは本質的な差違のある構造が見られた。すなわち、 PhOH の OH 基の周辺のみには水和が起きるのではなく、フェニル基とも相互作用することによって、フェノール分子全体を水和するような水素結合ネットワーク構造の形成が予想されている。また $n = 4$ のサイズ領域から余剰プロトンの付加サイトが水分子側に移動することが見いだされた。この結果は以前に量子化学計算によって評価された余剰プロトンのサイズ依存性^[4]とは異なる。

詳細な議論については当日の講演で行う予定である。

【参考文献】

- [1] T. C. Cheng *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 13046 (2012).
- [2] O. Dopfer *et al.* *J. Chem. Phys.* **140**, 124314 (2014).
- [3] N. Solcà *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **342**, 191 (2001).
- [4] M. Ataehi *et al.* *J. Phys. Chem. A* **117**, 12842 (2013).

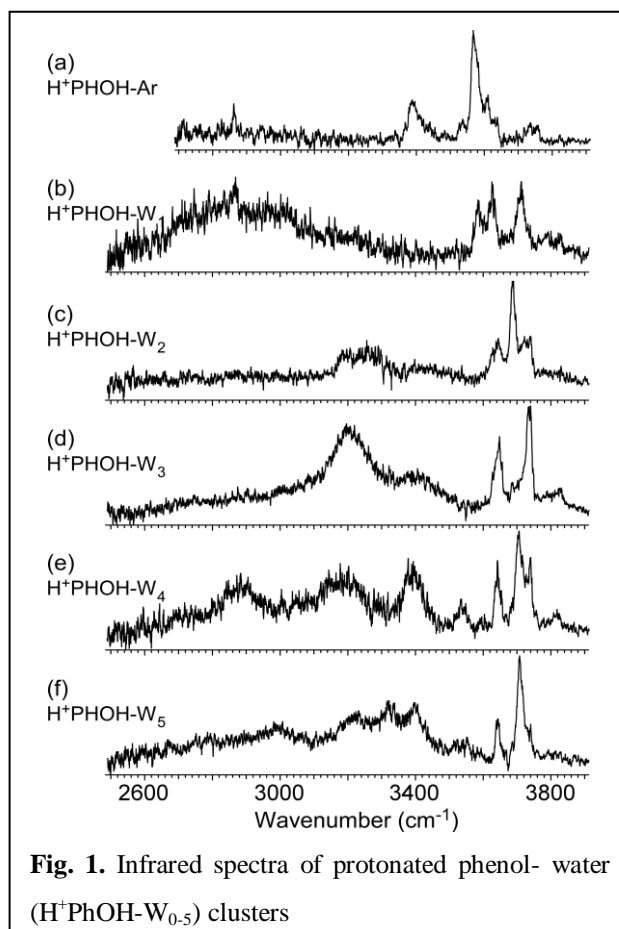


Fig. 1. Infrared spectra of protonated phenol- water ($\text{H}^+\text{PhOH-W}_{0-5}$) clusters