

フェノール水素結合クラスターカチオンの電子遷移に見られる 共有プロトンの挙動

¹北里大院理, ²北里大理

○加藤凌太¹, 笠原康利², 石川春樹²

Behavior of the Shared Proton Observed in the Electronic Transition of Hydrogen-Bonded Phenol Cluster Cations

○Ryota Kato¹, Yasutoshi Kasahara², Haruki Ishikawa²

¹ Division of Molecular Sciences, Graduate School of Science, Kitasato University, Japan

² Department of Chemistry, School of Science, Kitasato University, Japan

【Abstract】 A proton which is located in the middle of two proton acceptors is known as a shared-proton. Various shared proton systems in clusters have been investigated mainly by IR spectroscopic and theoretical studies, so far. In the course of our study on the temperature effect on the hydration network of phenol cation by UV photodissociation spectroscopy, we have found spectral features attributed to the shared proton for some of hydrogen-bonded phenol cation clusters such as $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_2]^+$ and $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_{3,4}]^+$. They exhibit very wide lifetime broadening of vibronic bands in the electronic transition. The temperature dependence in the electronic spectra of these species cannot be observed due to their broad bandwidths. DFT calculations also indicates that these species should have shared protons. The broadness of the vibronic band is tentatively assigned to the coupling between the phenol-cation like and proton-transferred phenoxy like excited states of these species.

【序】 2つのプロトン受容部の中間に位置する共有プロトンは、プロトン移動反応の中間体として考えられ、これまでに主に赤外分光及び理論計算による研究が行われてきた[1]. われわれは、温度可変イオントラップ分光装置を用いて温度制御条件下で、フェノール-水 ($[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$) 及びフェノール-メタノール ($[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$) クラスタカチオンの電子スペクトル測定を行ってきた[2-5]. これらのクラスターでは溶媒分子側のプロトン親和力がフェノキシラジカルを上回ると、分子内プロトン移動反応が起こり、プロトンが溶媒側に移動した構造を形成する. 紫外スペクトルではフェノールカチオンはほとんど構造のない連続的なスペクトルを示すが、フェノキシラジカルは明瞭なバンド構造を示すため、分子内プロトン移動反応の有無を見分けることができる[5]. 溶媒分子側のプロトン親和力は溶媒分子数とともに増加するため、ある特定のサイズで共有プロトンをもつことが期待される. われわれが取り扱う系では紫外電子スペクトルの測定が可能である. 電子スペクトルの測定から赤外分光では得られなかった情報例えば共有プロトン振動の振幅に関する情報が得られることが期待される. そこで、本研究では $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 及び $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ 系について紫外光解離スペクトルの測定を行い、電子スペクトルに見られる共有プロトンの挙動について考察した.

【方法 (実験・計算)】 実験装置, 手法は既報のもの[2]と同じなので, 詳細は省略する. 基底状態のクラスター構造, エネルギーは $\omega\text{B97X-D/6-311++G(d,p)}$ レベルの DFT 計算により求めた. 共有プロトンの運動に関して, $\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}$ 距離を変化させ他の座標は最適化したポテンシャル曲線を求めた.

【結果・考察】 Fig. 1 に本研究で測定した $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ ($n = 1 - 3$), 及び $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 2 - 5$) の光解離スペクトルを示した. $[\text{PhOH}(\text{MeOH})]^+$ や $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ では構造のない連続的なスペクトルが得られ, プロトンは移動していないことがわかる. 溶媒分子数が多い $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ 及び $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ では, フェノキシラジカルの非常にシャープなバンドが現れ, バンド幅の減少と異性体の相対分布の変化という明確なスペクトルの温度依存が観測された. 異性体の構造変化については他の文献[2,3,5]を参照されたい.

中間サイズである $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_2]^+$ 及び $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_{3,4}]^+$ のスペクトルはフェノキシラジカルのバンドパターンを示すものの非常にブロードであり, ほとんど温度変化が見られないという特徴的な結果が得られた. これは, 温度変化を上回る寿命幅によるものと考えられる. Fig. 2 に DFT 計算により得られた $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ のポテンシャルエネルギー曲線を示した. 座標の定義からわかるように ΔR が負の安定構造がフェノールカチオン構造, 正の安定構造がプロトン移動型構造に対応する. $n = 2$ は, 零点振動を考慮すると共有プロトン状態になっていることがわかる. 共有プロトン状態でもフェノキシラジカルに由来する電子遷移が観測されたことは, 共有プロトンの振幅がフェノキシラジカル側まで広がっていることを実験的に示したものといえる. 大きな寿命幅は 2 つの構造における励起状態間のカップリングによるものと考えている.

現在 $[\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n]^+$ における測定も進めており, 講演では併せて報告する.

【参考文献】

- [1] 例えば M. A. Johnson, *et al. Science* **316**, 249 (2007).
- [2] H. Ishikawa, *et al. J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2541 (2017).
- [3] 来栖, 八木, 加藤, 笠原, 石川, 第 11 回分子科学討論会, 4A11 (2017).
- [4] 加藤, 来栖, 笠原, 石川, 第 10 回分子科学討論会, 2P009 (2016).
- [5] 折戸, 加藤, 佐藤, 笠原, 石川, 第 11 回分子科学討論会, 1P008 (2017).
- [6] S. Sato and N. Mikami, *J. Phys. Chem.* **100** 4765 (1996).

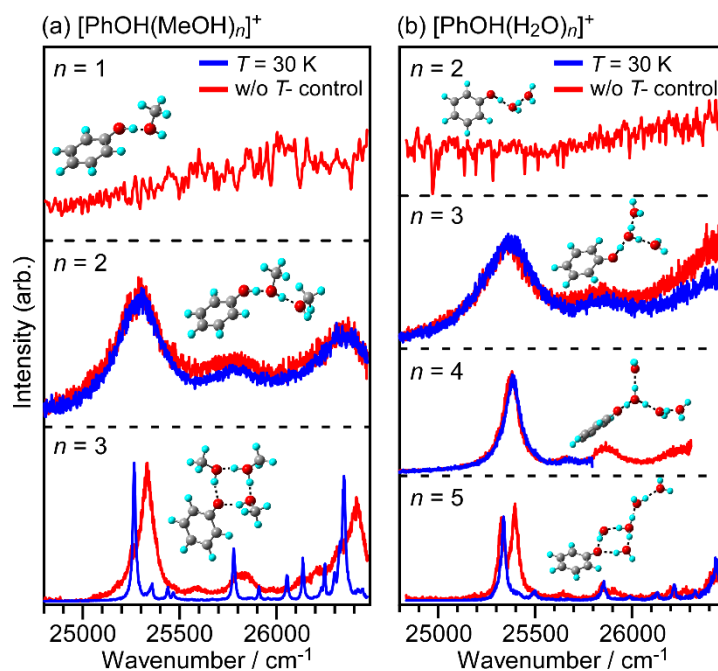


Fig. 1. Photodissociation spectra of (a) $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ ($n = 1 - 3$) and (b) $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 2 - 4$).

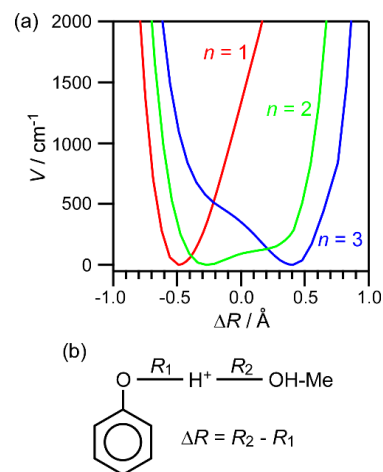


Fig. 2. (a) Potential energy curves of $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ obtained by the DFT calculations and (b) Definition of ΔR .