

## 赤外励起による水和フェノールカチオンの水和構造変化の観測

<sup>1</sup>北里大院理, <sup>2</sup>北里大理

○佐藤光<sup>1</sup>, 加藤凌太<sup>1</sup>, 笠原 康利<sup>2</sup>, 石川春樹<sup>2</sup>

### Observation of the Isomerization of the Hydrated Phenol Cations

○Hikaru Sato<sup>1</sup>, Ryota Kato<sup>1</sup>, Yasutoshi Kasahara<sup>2</sup>, Haruki Ishikawka<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Division of Molecular Sciences, Graduate School of Science, Kitasato University, Japan

<sup>2</sup>Department of Chemistry, School of Science, Kitasato University, Japan

**【Abstract】** Gas-phase hydrated clusters are treated as a microscopic model of hydration networks. Recently, we have revealed the temperature-dependence of hydration structures of hydrated phenol cation,  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ . In cold condition, only an isomer having a ring with tail type hydration motif exist, whereas a chain-like isomers are dominant in hot condition. Since their isomerization can be related to a structural fluctuation in the bulk systems, we investigate the isomerization between these two isomers induced by an IR vibrational excitation for the further understanding of the microscopic hydration. For this purpose, it is necessary to selectively excite specific isomer. In the present study, we have observed an IR spectrum of the ring with tail type isomer in the cold condition. As a result, we have found a vibrational band that is specific for the ring with tail type isomer at  $3325\text{ cm}^{-1}$ . This observation should lead us to the observation of the isomerization of hydrated phenol cations.

**【序】**我々はこれまで気相水和クラスターをモデルとした微視的水和構造に対する温度依存性の研究を行ってきた[12]. 水和クラスターの構造変化はバルクにおける構造揺らぎと対応付けることができ, クラスター構造の温度依存性は微視的構造揺らぎの基礎的な情報を与えるものとして期待される. 水和フェノールカチオン ( $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ) を対象とした温度制御実験では, 高温で優勢に存在する鎖型構造 (Fig.1(b)) が, 冷却を行うことで, 最安定構造である環+鎖型構造 (Fig.1(a)) へと異性化する様子を紫外光解離スペクトルの変化から観測することに成功した. そこで本研究では, さらなる異性化するかわち水和構造変化の情報を得るため, 冷却条件において優勢に存在する環+鎖型構造をもつ異性体に赤外振動励起によりエネルギーを与え, 鎖型構造への異性化の起こる様子をスペクトルの変化から観測することを目的とした. 赤外光励起と紫外光照射の遅延時間を変えた観測や温度を変化させた観測を行うことで, 反応障壁の見積もりが可能となることが期待される. 今回我々は, 極低温状態において $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の環+鎖型構造のみを選択的に振動励起するため, 環+鎖型構造に固有の赤外振動バンドを見出すことを目的として, 赤外スペクトルの測定を行い, 今後の展開につながる有用な知見を得たので報告する.

**【方法・実験】**水和フェノールカチオンは, ノズル直下で光イオン化されたフェノールカチオンと水との衝突により生成した. 生成したクラスターイオンをオクタポールイオンガイド・イオンベンダーにより一段目の四重極質量選別器 (QMS1) に誘導し

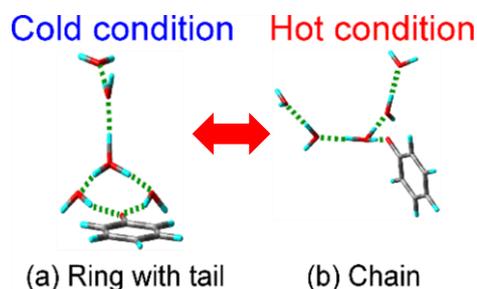


Fig. 1. Structures of  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ .

て $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ を選別し、温度可変 22 極イオントラップを用いておよそ 30 K まで冷却した。トラップ時間は 5 ms とし、冷却は温度制御した He ガスとの多重衝突により行っている。冷却後、光解離用の紫外光の波長を特定の異性体の吸収に固定して照射し、生じた解離フラグメントを二段目の四重極選別器 (QMS2) で選別して検出した。紫外光を照射する直前に赤外光を照射、波長掃引した。振動励起が起こると紫外光による解離フラグメントが減少するため、信号の dip として赤外スペクトルを得ることができる。今回、冷却下において $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の最安定構造である環+鎖型構造の 0-0 バンドに紫外光を固定し赤外スペクトルの測定を行った。

**【結果・考察】** 今回の測定で得られた赤外スペクトルを Fig.2(a) に示す。スペクトルの S/N は改善の余地があるが、 $3325\text{ cm}^{-1}$  と  $3710\text{ cm}^{-1}$  付近に dip 信号が確認できる。これらの吸収は環+鎖型構造によるものであり、水素結合した中性水分子の OH 伸縮振動と水分子の自由 OH 伸縮振動によるバンドとしてそれぞれ帰属することができる。比較のため、温度制御なしで測定した赤外スペクトルを Fig.2(b) に示す。この条件下では鎖型構造と環+鎖型構造のどちらの異性体もジェット中に存在しているが、鎖型構造が環+鎖型構造よりも優勢に存在していることが確認されており、このスペクトル中においても鎖型構造由来の信号が強く現れていると考えられる。どちらのスペクトル中にも、水分子の自由 OH 伸縮振動によるバンドが同様の位置で観測されている一方で、環+鎖型構造の水素結合した中性水分子の OH 伸縮振動のバンドは鎖型構造のバンドと異なる位置で観測されている。得られた結果の確認として、 $\omega\text{B97X-D/6-311++G(d,p)}$  レベルの密度汎関数理論 (DFT) 計算による振動解析から得られる、赤外スペクトルのシミュレーション (Fig. 3) を用いて検討を行った。鎖状構造のシミュレーションでは、 $3350\text{ cm}^{-1}$  付近にのみバンドが現れているが、環+鎖型構造ではより低波数の  $3300\text{ cm}^{-1}$  付近にもバンドが現れることがわかる。実際に得られた測定結果は、このシミュレーション結果と対応付けて考えることができる。今回の測定結果は、改善の余地はあるものの、環+鎖型構造型異性体の赤外スペクトルの測定に成功したといえる。今後、このバンドを用いた振動励起による異性化の観測を計画している。

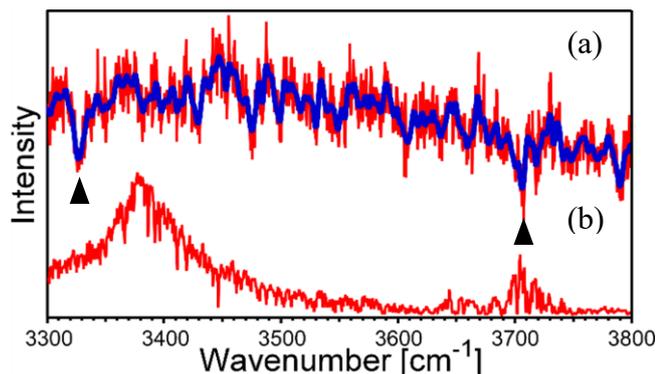


Fig. 2. IR spectra of  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  measured (a) at 30 K and (b) without temperature control.

鎖型構造と環+鎖型構造のどちらの異性体もジェット中に存在しているが、鎖型構造が環+鎖型構造よりも優勢に存在していることが確認されており、このスペクトル中においても鎖型構造由来の信号が強く現れていると考えられる。どちらのスペクトル中にも、水分子の自由 OH 伸縮振動によるバンドが同様の位置で観測されている一方で、環+鎖型構造の水素結合した中性水分子の OH 伸縮振動のバンドは鎖型構造のバンドと異なる位置で観測されている。得られた結果の確認として、 $\omega\text{B97X-D/6-311++G(d,p)}$  レベルの密度汎関数理論 (DFT) 計算による振動解析から得られる、赤外スペクトルのシミュレーション (Fig. 3) を用いて検討を行った。鎖状構造のシミュレーションでは、 $3350\text{ cm}^{-1}$  付近にのみバンドが現れているが、環+鎖型構造ではより低波数の  $3300\text{ cm}^{-1}$  付近にもバンドが現れることがわかる。実際に得られた測定結果は、このシミュレーション結果と対応付けて考えることができる。今回の測定結果は、改善の余地はあるものの、環+鎖型構造型異性体の赤外スペクトルの測定に成功したといえる。今後、このバンドを用いた振動励起による異性化の観測を計画している。

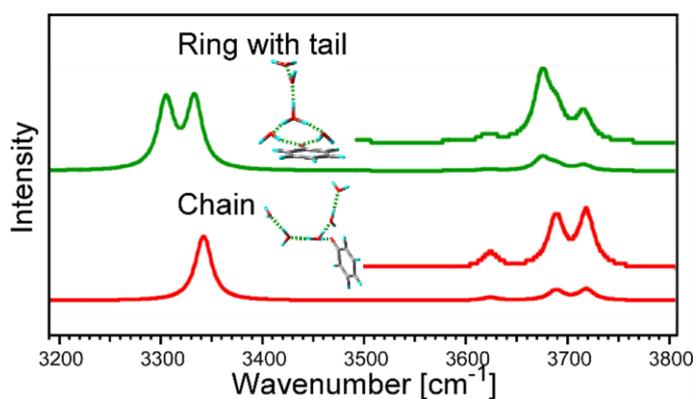


Fig. 3. IR spectra of  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  simulated by the DFT calculations.

**【参考文献】**

- [1] Ishikawa, Kurusu, Yagi, Kato, Kasahara, *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).