

## フェノール-水-メタノール混合クラスターカチオン における水素結合構造の温度依存性

<sup>1</sup>北里大理, <sup>2</sup>北里大院理

○鈴木圭汰<sup>1</sup>, 折戸雅隆<sup>2</sup>, 佐藤光<sup>2</sup>, 笠原康利<sup>1</sup>, 石川春樹<sup>1</sup>

### Temperature dependence of the hydrogen-bond structures of phenol-water-methanol mixed clusters

○Keita Suzuki<sup>1</sup>, Masataka Orito<sup>2</sup>, Hikaru Sato<sup>2</sup>, Yasutoshi Kasahara<sup>1</sup>, Haruki Ishikawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Science, Kitasato University, Japan

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

**【Abstract】** We have been investigating the temperature effect on the microscopic hydrogen-bond structures of hydrogen-bonded phenol cations trapped in the temperature-variable ion trap. Recently, we succeeded in observing a temperature dependence of the relative populations among the isomers having distinct hydrogen-bond structures by means of ultraviolet photodissociation (UVPD) spectroscopy. In the present study, we carried out UVPD spectroscopy on the phenol-water-methanol mixed cluster cations,  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{MeOH})_m]^+$ . In the case of  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_3\text{MeOH}]^+$ , a clear inversion of the relative populations between the ring-with-tail- and the chain-type isomers was observed. On the other hand, an inversion of the relative populations was not observed for  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_3]^+$ . In this cluster, the ring-type isomer is still stable at higher temperature. However, a difference in the branching ratio in the dissociation was observed between the chain- and the ring-type isomers of  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_3]^+$ .

**【序】** 水素結合は様々な反応や物性の決定において重要な役割を果たしており、その微視的性質を明らかにするために分子クラスターを用いた研究が盛んに行われてきた。近年では微視的水素結合構造に対する温度効果の解明を目的とした研究が行われるようになってきた。我々は水素結合構造が異なる異性体分布に対する温度効果について、温度可変イオントラップ分光装置を用いた研究を進めてきた[1-3]。これまでフェノール (PhOH) カチオンを溶質とし、溶媒分子として水またはメタノール (MeOH) のそれぞれを対象とした研究を行ってきたが、水-メタノール混合系では水素結合ネットワークがさらに異なると期待される。そこで本研究では、水-メタノール混合クラスター ( $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{MeOH})_m]^+$ ) の紫外光解離 (UVPD) スペクトルから異性体分布の温度依存性を明らかにし、水系、メタノール系との比較により水素結合構造について考察を行った。以下、PhOH, 水および MeOH をそれぞれ Ph, W, M とし、クラスターを  $[\text{PhW}_n\text{M}_m]^+$  と簡略表記する。

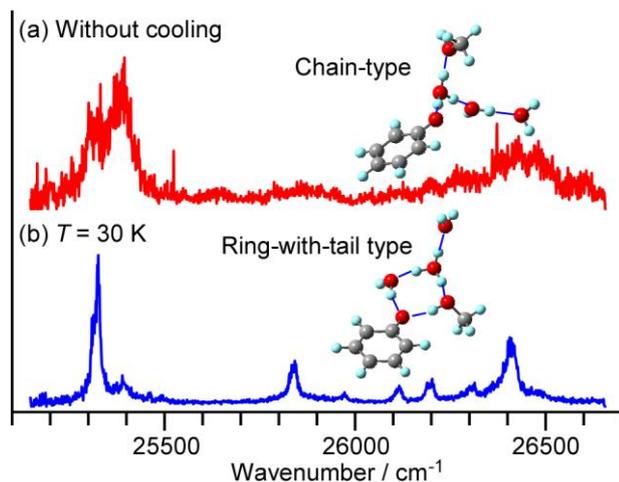
**【方法 (実験・理論)】** 紙面の都合により実験ならびに量子化学計算についての詳細は文献[1]を参照されたい。以前の研究との比較から極低温条件におけるイオンの振動温度は 30 K 程度と見積もられている[1]。また比較のため高温 (~200 K) 状態の目安として、トラップを行わず冷却なしの状態でのスペクトルも測定した。

**【結果・考察】** Fig. 1 は極低温条件と高温条件下でそれぞれ測定した  $[\text{PhW}_3\text{M}]^+$  の UVPD スペクトルである。30 K では  $25325 \text{ cm}^{-1}$  に 0-0 バンドが強く表れており、1 種類の異性体のスペクトルと帰属される。高温条件では  $25380 \text{ cm}^{-1}$  に新たなバンドが強く現れ、逆に  $25325 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは弱くなっており、強度の逆転が起こっている。以前の研究と理論計算を基にすると、30 K で存在する異性体は環+鎖型の水素結合構造をもち、 $25380 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは鎖状の異性体のものと帰属された。

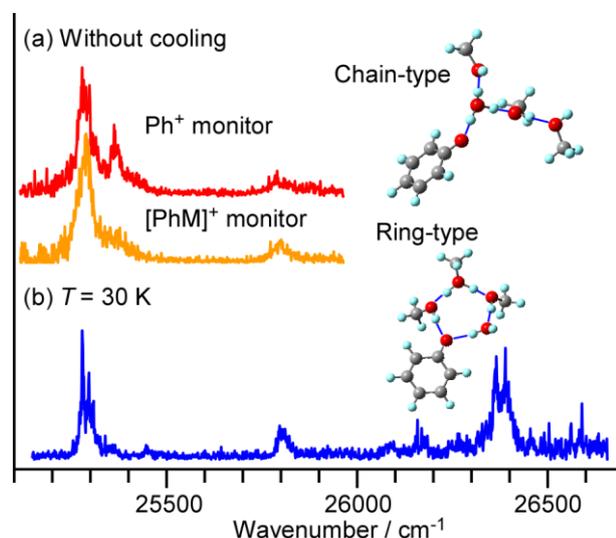
Fig. 2 は極低温条件と高温条件下でそれぞれ測定した  $[\text{PhWM}_3]^+$  の UVPD スペクトルである。30 K では  $25280\text{-}25300 \text{ cm}^{-1}$  付近に複数のピークが確認された。再度測定し確認する必要があるが、暫定的に低温では 1 種類の異性体が優勢であると考えている。高温条件で  $\text{Ph}^+$  をモニターしたスペクトルでは、上述のバンドに加えて  $25362 \text{ cm}^{-1}$  付近に新たなバンドが現れた。 $[\text{PhM}_4]^+$  [3],  $[\text{PhW}_3\text{M}]^+$  との比較から低温では環状構造が優勢であり、高温で現れる異性体は鎖状構造であると帰属された。高温状態で  $[\text{PhM}]^+$  をモニターして測定したスペクトルでは、鎖状構造の異性体のバンドが現れなかった。我々の研究でフラグメントによってスペクトルが異なった例は初めてであるが、図中に示した構造のようにフェノールと溶媒分子が水を介して水素結合しているために  $[\text{PhM}]^+$  が形成されないためであると考えられる。講演では実験結果の詳細及び、量子化学計算の結果について述べる予定である。

### 【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 (2017).  
 [3] 折戸, 加藤, 佐藤, 笠原, 石川 第11回分子科学討論会, 1P008 (2017).



**Fig. 1.** Photodissociation spectra and typical structures of  $[\text{PhW}_3\text{M}]^+$ . Temperature condition for each spectrum is shown in the figure.



**Fig. 2.** Photodissociation spectra and typical structures of  $[\text{PhWM}_3]^+$ . Temperature condition for each spectrum is shown in the figure.