

フェノールカチオンの微視的水和構造に対する温度効果

(北里大院理^a, 北里大理^b) ○来栖諄^a・八木令於名^a・笠原康利^b・石川春樹^b

Temperature effect on the microscopic hydration structures of phenol cation
(Kitasato Univ.) Itaru Kurusu, Reona Yagi, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa

To investigate the temperature effect on the microscopic hydration structure, we have recorded ultraviolet (UV) photodissociation spectra of the temperature-controlled hydrated phenol cation ($[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$) using our temperature-variable ion trap apparatus. In the case of the $n = 5$ cluster, three groups of vibronic bands, that is three groups of isomers, are identified based on their temperature dependence. The local minimum structures obtained by the DFT calculations are also classified into three types according to their hydration network motifs and the temperature dependence of the Gibbs energies. Considering the temperature dependence, the three groups of the band in the UV spectra are assigned as the three types of hydrogen bond structures obtained by the calculations.

【序論】水素結合は生体内や化学反応において重要な役割を果たしている。水素結合の特徴の一つにネットワーク構造の形成があるが、熱運動によるネットワーク構造の揺らぎがさらにその特殊性を高めている。このような水素結合の微視的性質を調べるために、凝集系の微視的モデルとされている気相分子クラスターを用いた研究が行われている。現在では分光技術の発達により水和構造の決定が可能となり、研究は微視的水和構造に対する温度効果の解明へと進んできている。気相分子クラスターでは水素結合様式が異なる局所安定構造は異性体として識別されるので、温度による異性体の分布の変化や異性体間の異性化はバルクにおける構造揺らぎと対応付けられる。したがって、微視的水和構造に対する温度効果の解明は、バルクにおける水素結合ネットワークの揺らぎについての知見を与えると期待される。そこで本研究では、温度可変イオントラップ分光装置を用いて、分光学的情報が既知であるフェノール-水クラスターカチオン ($[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$) [1]の紫外光解離スペクトルの測定を行い、スペクトルの温度変化およびDFT計算の結果に基づき微視的水和構造に対する温度効果について考察した。

【実験・計算】実験は温度可変22極イオントラップ分光装置[2]を用いて行った。本研究ではイオントラップに捕捉したイオンをトラップ内の温度制御されたHeバッファースガスと多重衝突をさせることでイオンの温度制御を行った。温度制御したクラスターイオンに対して紫外光解離分光を行った。また、M05-2X/6-311++G(d,p)レベルの密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いた構造最適化と振動解析により局所安定構造を得た。さらにこの結果を用いてギブズエネ

ルギーを算出し、温度効果について議論した。

【結果と考察】図1にイオントラップの温度を変えて測定した $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の紫外光解離スペクトルを示した。イオンの捕捉時間を長くしてもスペクトルの形状が変わらなくなったことでイオンが熱平衡に達したと判断した。比較のためにトラップに捕捉せず温度制御を行わない条件で測定したスペクトルを図1の下段に示した。温度によってスペクトル中のバンドの相対強度が変化していることがはっきりわかる。これらのバンドをその温度依存性から、低温で現れるバンド(i), 逆に高温で強度が強くなるバンド(ii), さらに、測定した温度範囲では常に強い強度を持つバンド(iii)の3種類に分類した。

さらに、これらのバンドを与える異性体（水素結合構造）の帰属を行うために、DFT計算から水和構造についての情報を得た。30以上の局所安定構造が得られたが、水素結合様式の違いによって3種類の形状に分類できた。鎖状構造、環状構造や環にさらに水素結合した構造（環+鎖）、複環構造の3種類であり、それぞれ典型的な構造を図2に示した。全ての局所安定構造に対して温度を変えてギブズエネルギーを見積もり、温度依存性を考察した。その結果、温度依存性からスペクトルに現れた(i), (ii), 及び(iii)の3種類のバンドを与える異性体が、それぞれ複環、鎖状、及び環+鎖型の水素結合構造を取っているものと帰属した。

講演では、実験及び考察の詳細を報告するとともにトラップにおけるクラスターの冷却過程の観測についても報告する。

[1] S. Sato and N. Mikami, *J. Phys. Chem.* **100**, 4765 (1996).

[2] H. Ishikawa *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234 (2011).

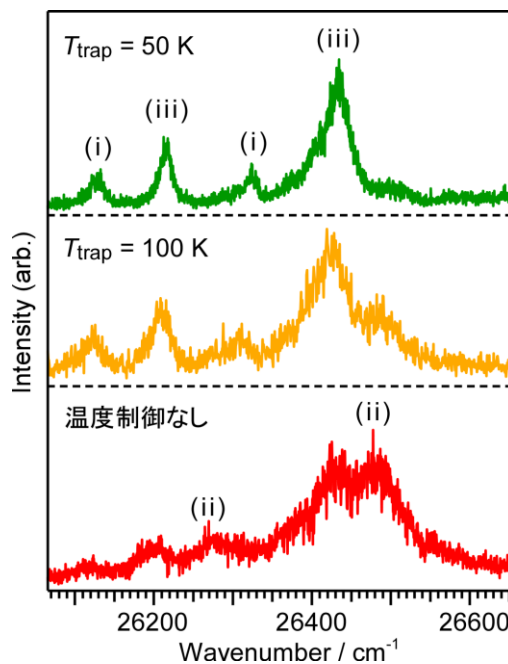


図1. $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の紫外光解離スペクトル
測定時のトラップの温度は図中に示した。

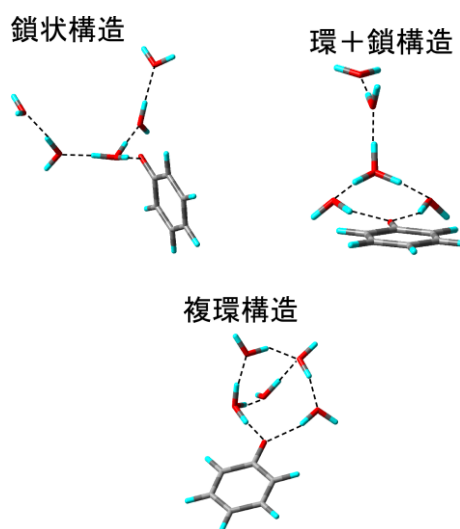


図2. $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の典型的な構造

それぞれ複環、鎖状、及び環+鎖型の水素結合構造を取っているものと帰属した。