

水和フェノールカチオンの赤外誘起水素結合構造変化

(北里大院理^a, 北里大理^b) ○本将敏^a・坂上優^a・水瀬賢太^b・石川春樹^b

Infrared-induced changes in the microscopic hydrogen-bonded structures of hydrated phenol cations

(Kitasato Univ.) Masatoshi Moto, Yu Sakaue, Kenta Mizuse, Haruki Ishikawa

To investigate the dynamical behavior of the microscopic hydrogen-bonded structures, we have observed the infrared (IR)-induced isomerizations of the hydrated phenol cations, $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, in the cold ion trap. The occurrence of the isomerization was identified as a change in the ultraviolet photodissociation (UVPD) spectra with IR excitation. In our experimental condition, three isomers exist: isomers with a double-ring (DR) type, double-ring with tail (DR+T) type, and ring with tail (RT) type hydrogen-bonded structures. Our time-resolved IR pump-UV probe spectroscopy revealed that some of the IR-excited DR-type isomers promptly isomerize to the chain (C)-type structure. Basically, the C-type isomers generated are converted back to the DR-type isomer by the collision with the cold buffer gas in the trap, while a small fraction isomerizes to the DR+T- and RT-type structures. Due to the nature of the transition states, the isomerization rates are estimated to be different in order. Details of the theoretically found isomerization paths are presented in the paper.

【序】 水素結合は重要な分子間相互作用の1つであり、柔軟なネットワーク構造を形成することが知られている。微視的水素結合ネットワークの性質を明らかにするため、我々は温度可変イオントラップに捕捉したフェノールカチオンを含む水素結合クラスターの紫外光解離(UVPD)分光を行い、異性体相対分布の温度依存性を明らかにしてきた[1-3]。現在、我々はフェノール-水 1:6 クラスターカチオン ($[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$) を対象に研究を進めている[2,3]。Fig. 1にイオントラップの温度が20 Kと40 Kの条件で測定したUVPDスペクトルを示す。20 Kにおいても0-0バンド領域に3つのバンドが現れており、少なくとも3つの異なる水素結合構造をもつ異性体が存在することが示唆された。昨年の本研究会で、自由OH伸縮振動領域の赤外(IR)分光により、低波数側からそれぞれFig. 2に示すような複環(DR)型、複環+鎖(DR+T)型、環+鎖(RT)型構造と帰属されることを報告した。さらにこれらのバンドの相対強度が20 Kから40 Kまでのわずかな温度変化でも大きく変化するのは、速度論的トラップが起こるためと考察した。本研究では、異性体間での動的挙動に着目し、赤外誘起後の $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ の構造変化を明らかにするために、時間分解赤外分光と、理論計算から検討を行った。

【実験・理論】 実験は温度可変オクタポールイオントラップ分光装置を用いて行った。 $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ は超音速ジェット法とレーザーイオン化法

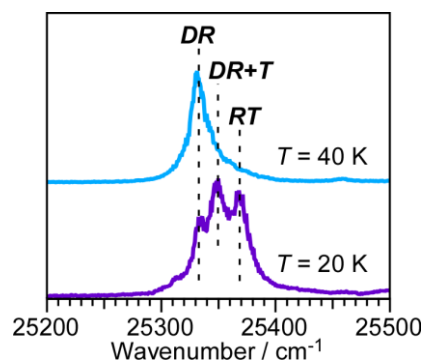


Fig. 1 UVPD spectra of $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ measured at 20 K and 40 K.

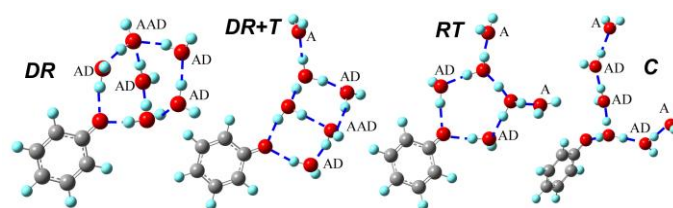


Fig. 2 Typical structures of $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$.

を併用して生成し、初段の四重極質量選別器により選別したクラスターイオンを、温度可変八重極イオントラップに導入、捕捉した。トラップ内でバッファーガス冷却法によりイオンの温度を制御した。その後紫外光を照射し、二段目の四重極質量分析器で解離生成物 ($[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$) を検出した。解離生成物のイオン量をモニターしながら紫外光を波長掃引し UVPD スペクトルを得た。赤外誘起異性化とその後の冷却過程は、紫外光照射前に赤外光を照射し、遅延時間をおいて測定した UVPD スペクトルの赤外励起の有無による変化から観測を行った[4]。赤外励起波数は、赤外-紫外(IR-UV)二重共鳴分光法による IR スペクトルを測定し、決定した。本研究では、DR 型異性体に着目し、それ以外の異性体の寄与を避けるために、トラップの温度を DR 型異性体が約 8 割を占める 40 K に設定して種々の測定を行った。 $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ の局所安定構造は Gaussian 16 プログラムを用いて $\omega\text{B97X-D/6-311++G(d,p)}$ レベルでの密度汎関数理論計算により求め、異性化経路探索には GRRM プログラムを用いた。

【結果・考察】 Fig. 3 に DR 型異性体の自由 OH 伸縮振動領域の IR スペクトルを示す。赤外誘起異性化の観測は、 3718 cm^{-1} の single-acceptor single-donor (AD) site の OH 伸縮振動バンドに赤外波数を固定して行った。Fig. 4 は赤外照射時から非照射時の UVPD スペクトルの差スペクトルを IR 光と UV 光の遅延時間を変えて測定した結果である。差スペクトル中で上向きが赤外照射による信号の増加、下向きが減少を示す。 $\Delta t = 1\text{ }\mu\text{s}$ では DR 型が大きく減少し、Fig. 2 に示すような鎖(C)型構造が新たに生成することが見出された。 $\Delta t = 5\text{ }\mu\text{s}$ あたりから異性化で生成した C 型が減少し始め、 $\Delta t = 50\text{ }\mu\text{s}$ になると DR 型の回復が確認できる。 $\Delta t = 100\text{ }\mu\text{s}$ では C 型は消失し、DR+T 型や RT 型への異性化が起こっている。これらの変化は $\Delta t = 3\text{ ms}$ でも残ることが分かった。この結果は、C 型から DR 型への冷却過程で DR+T 型や RT 型の速度論的トラップが起きていることを示している。異性化における微視的水素結合構造の変化を明らかにするために、異性化経路探索を行い、得られた各経路の遷移状態の構造について詳細な考察を行った。DR 型異性体から C 型異性体に至る経路と DR+T や RT 型異性体へ至る経路について、異性化の最初のステップに対する RRKM 理論による反応速度定数を見積もったところ、C 型異性体生成の方が 3 桁大きく見積もられ、実験結果と良い対応が見られた。講演では異性化の振動モード依存性についても述べる予定である。

【参考文献】

- [1] H. Ishikawa, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2541 (2017).
- [2] 本ら, 第 22 回 分子分光研究会, L04 (2022).
- [3] 本ら, 第 17 回 分子科学討論会, 4A15 (2023).
- [4] 尾関ら, 第 15 回 分子科学討論会, 3A14(2021).

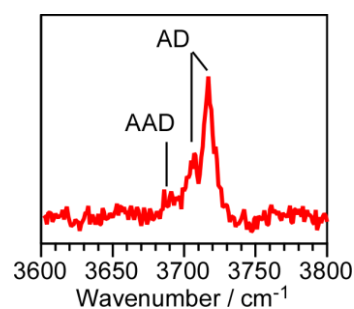


Fig. 3 IR spectrum of the DR type isomer of $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ in the free OH region measured at 40 K.

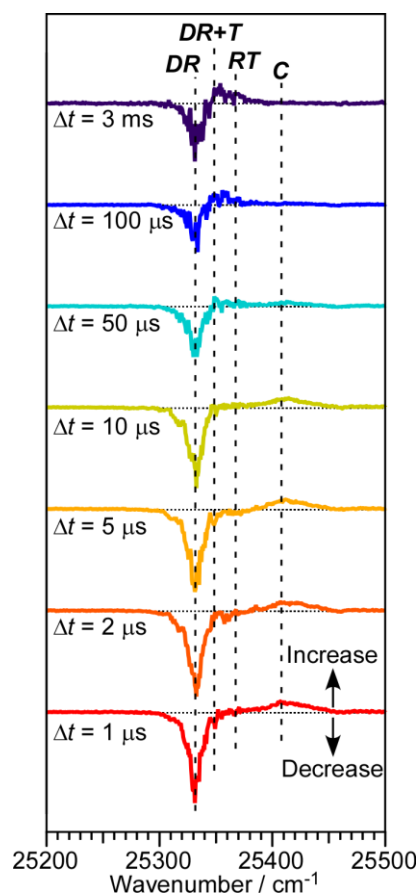


Fig. 4 Difference spectra of $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ measured at 40 K.