

重水素置換水和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¹, 北里大理²) ○坂上 優¹, 本 将敏¹, 水瀬賢太², 石川春樹²

Deuterium substitution effect on the microscopic hydrogen bonding structure of hydrated phenol cations

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

To understand the microscopic nature of the hydrogen-bonded networks, we have investigated the deuteration effects on hydrated phenol cations, $[\text{PhOD}(\text{D}_2\text{O})_n]^+$, by ultraviolet photodissociation (UVPD) spectroscopy under the temperature-controlled condition. In the UVPD spectra, we assigned the 0-0 bands of three isomers with different hydrogen bonding structures, ring with tail (RT), chain (C), and double ring (DR) types. The DR-type isomer was observed only at low temperature, which was not observed in the case of the undeuterated clusters. The RT-type isomer was the major species in the temperature range we observed. At 80 K, the C-type isomer begins to appear. The appearance temperature of the C-type isomer was found to be higher than that of the undeuterated clusters. The effect of deuteration on the temperature dependence of the relative population is discussed 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、化学反応や物性の決定など様々な場面で重要な役割を果たしている。水素結合の特徴の 1 つが柔軟なネットワーク構造の形成であり、熱運動によりその構造が容易に変化する。これまで気相水和クラスターを微視的水和構造のモデルとした多くの分光研究が行われてきた。異なる水和構造を持つ異性体間の相対分布の温度依存性は微視的水和構造に対する基本的な温度効果である。そこで我々は、温度可変イオントラップに捕捉した気相水和フェノールカチオン ($[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, 以下 H 体とよぶ。) を対象として、温度制御条件下で紫外光解離 (UVPD) スペクトルを測定し、異性体の相対分布の温度依存性を明らかにしてきた[1,2]。これまで H_2O を対象にしていたが、本研究では重水素置換体である $[\text{PhOD}(\text{D}_2\text{O})_n]^+$ (以下 D 体とよぶ。) を対象とする。重水素置換を行うと、分子内、分子間の振動波数が低下し、系のエンタルピーやエントロピーに影響を与えるため、温度依存性に違い現れると予想される。さらに水和構造変化に伴うトンネル効果の影響が現れやすく、重水素置換を行うとトンネル効果に対する影響の違いも現れると期待される。そこで本研究では、温度制御条件下で $[\text{PhOD}(\text{D}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 5, 6$) の UVPD スペクトルの測定を行い、異性体相対分布の温度依存性を調べ、微視的水和構造の温度依存性に対する重水素置換効果を明らかにすることを目的とした。

【実験・理論】 本実験では、対象とする水和フェノールカチオン $[\text{PhOD}(\text{D}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 5, 6$) を超音速ジェット法とレーザーイオン化法を組み合わせ生成した。四重極質量選別器で選択した目的のクラスターカチオンを温度可変八重極イオントラップに導入した。トラップに捕捉されたクラスターカチオンは He バッファーガス冷却法により温度制御される。その後紫外光を照射し、光解離生成物である $[\text{PhOD}(\text{D}_2\text{O})]^+$ を四重極質量分析器を用いて選別、検出し、UVPD スペクトルを測定した。H 体の水和フェノールカチオンに対する局所安定構造の密度汎関数理論 (DFT) 計算の結果から D 体のエネルギー、振動数を計算した。計算には汎関数として $\omega\text{B97X-D}$ を用い、基底関数には 6-311++G(d,p) を用いた。D 体の計算結果を用いて統計力学的に各温度に対する相対分布を見積もった。

【結果・考察】 紙面の都合上、要旨ではフェノール-重水 1:5 クラスターカチオンの結果を中心に記す。Fig. 1 に本研究で測定した D 体の 20 K から 100 K における 0-0 バンド領域の UVPD スペクトルを示した。比較のために以前測定した H 体の結果[1]も併せて示している。また、Fig. 2 に、DFT 計算で得られた水素結合構造の代表例を示した。以前の研究[1]を基に、すべてのスペクトルにおける一番強いバンドは、水素結合が環を形成し、さらに鎖状の水素

結合構造をもつ環+鎖 (RT) 型構造の 0-0 バンドと帰属した。また、D 体の 20 K と 50 K のスペクトルには、RT 型バンドの低波数側に非常に弱いながらもバンドを観測した。H 体の $n=6$ の結果を参考にして、このバンドを以前測定した H 体の $n=5$ では見られなかった、複数の水素結合の環を持つ複環 (DR) 型構造のバンドと帰属した。H 体で RT 型の 0-0 バンドの高波数側に 80 K 辺りから現れるバンドは、水素結合が鎖状に連なった鎖 (C) 型構造のバンドと帰属されている。D 体では C 型のバンドは 100 K 辺りから現れており、H 体と比べると D 体では C 型構造のバンドは、数 10 K 高い温度で現れることがわかった。つまり、H 体と D 体では異性体の相対分布が異なることがわかった。

次に理論計算により予測した D 体と H 体の異性体の相対分布をそれぞれ Fig. 3 (a), (b) に示した。ここでは、水素結合の結合様式が同じ異性体のバンドは遷移波数が近く、UVPD スペクトルでは区別できないと考え、DR 型、C 型、RT 型の形状ごとにまとめた分布を示している。H 体では、低温では RT 型、温度が上昇すると C 型がそれぞれ優勢となる分布であったが、D 体では、極低温領域では DR 型が優勢で、温度が上昇すると DR 型が急速に減少しそれに呼応して RT 型が増加し、100 K 付近では RT 型が優勢となる。さらに高温になると C 型が増えるという結果になった。C 型が増加し始める温度は H 体と比べると数 10 K 高い方にずれており、実測の結果と良い対応をすることがわかった。ただし、D 体の実測のスペクトルでは低温で DR 型異性体が確認できたものの、その分布は理論計算で予想されたものよりもかなり少なかった。これは、実験における冷却過程での速度論的捕捉によるものであると考えられる。次に D 体でのみ DR 型の分布が観測された理由について考察する。温度に依存し、低波数側の振動モードが依存するエンタルピー、エントロピーの変化は D 体と H 体で大きく変わらなかった。他に考えられる要因として零点振動エネルギーがあげられる。零点振動エネルギーには高波数の OH 伸縮振動も寄与するため、重水素置換による変化が大きい。そのため、D 体、H 体における RT 型と DR 型の零点振動エネルギーの違いに影響が出て、相対分布の温度依存性の違いが生じたと結論した。講演では $n=6$ についての結果も発表する。

【参考文献】

- [1] H. Ishikawa et al. *J. Phys. Chem. Lett* 8, 2541 (2017).
 [2] 本ら, 第 17 回分子科学討論会, 4A15 (2023).

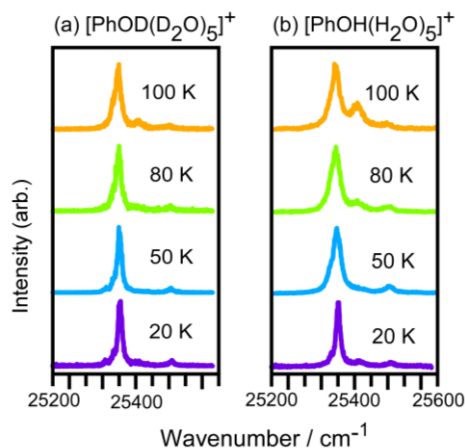


Fig. 1 UVPD spectra of (a) $[\text{PhOD}(\text{D}_2\text{O})_5]^+$ and (b) $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ measured under the temperature controlled condition.

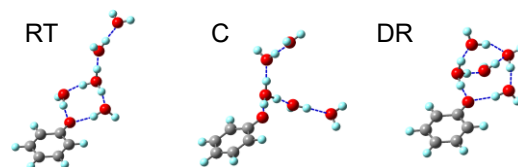


Fig. 2 Typical hydrogen bonding structures of $[\text{PhOD}(\text{D}_2\text{O})_5]^+$ and $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$.

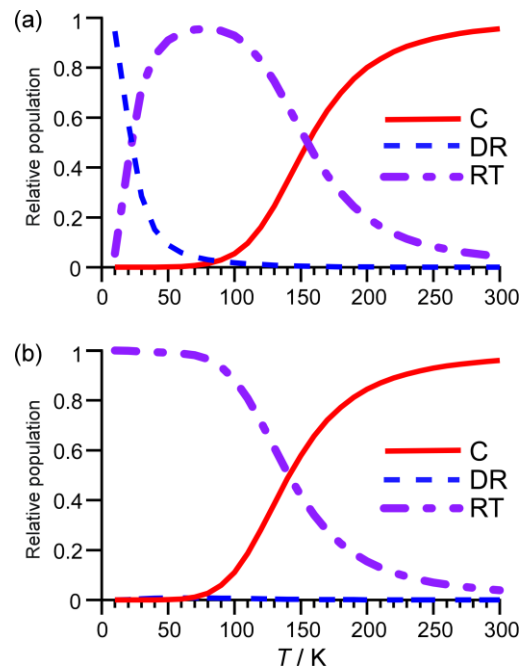


Fig. 3 Temperature dependences of relative populations of (a) $[\text{PhOD}(\text{D}_2\text{O})_5]^+$ and (b) $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ estimated by the theoretical calculations.