

1P016 H₂S クラスターの赤外分光：S-H 結合の水素結合性

(タタ基礎研究所¹, 東北大院・理², 東北大・高教センター³) Aditi Bhattacharjee¹,
松田欣之^{2,3}, 藤井朱鳥², Sanjay Wategaonkar¹

Infrared spectroscopy of the H₂S clusters: The hydrogen-bond donor ability of S-H bond

(Tata Institute of Fundamental Research¹, Graduate School of Science, Tohoku University², Center for the Advancement of Higher Education, Tohoku University³) Aditi Bhattacharjee¹, Yoshiyuki Matsuda^{2,3}, Asuka Fujii², Sanjay Wategaonkar¹

【序】 SH結合は、多くの有機分子やアミノ酸などの生体関連分子に存在し、OH結合やNH結合と同様、分子内および分子間相互作用に寄与することが知られている。それゆえSH結合の水素結合性の理解は、非共有性結合が関与するコンフォメーション、溶媒和構造、および反応素過程を微視的に理解する上で、基礎的な重要性を持つ。分子間相互作用研究において、気相孤立系に生成された分子クラスターは理想的な対象である。特にクラスターのサイズ選別赤外分光は、分子間相互作用の微視的研究においてもっとも有効な研究手法の一つである。これまでOH、NH結合の水素結合性に関しては、クラスターの赤外分光研究が精力的に展開されてきたが、SH結合についての研究例は非常に少ない。[1] 硫化水素(H₂S)は、SH結合を持つ最も単純な分子であり、SH結合の性質を理解する上で最も基本的な対象である。

本研究では、H₂Sの水素結合性を調べることを目的として、H₂Sの二量体およびH₂Sとメタノール(MeOH) [2]、ジオキサン(DO)、ジエチルエーテル(Et₂O)、ジブチルエーテル(Bu₂O)とのクラスターの赤外分光研究を行った。また同時に、構造最適化、基準振動、Natural Bond Orbital (NBO)、Atoms in Molecules (AIM)計算を行った。それらの結果を併せて、H₂SのSH結合の水素結合性について議論する。

【実験】 紫外域に発色団を持たないH₂Sのクラスターの赤外分光には、真空紫外光イオン化検出赤外解離分光法を用いた。[3] この分光法では、赤外光を真空紫外光より時間的に先に入射する。真空紫外光イオン化によって生成した対象クラスターのイオン信号を飛行時間型質量分析計によりモニターしながら、赤外光を波長掃引することにより、対象クラスターのサイズ選別赤外スペクトルを観測できる。

各種量子化学計算は、Gaussian 09, GAMESS, NBO 5.0, NBO5.9, AIM2000を用いて行われた。

【結果】 Fig. 1 に、(a)VUV 光イオン化検出赤外分光法によって観測されたH₂S 二量体の赤外スペクトルと、MP2/6-311++G**レベルにおける(b)安

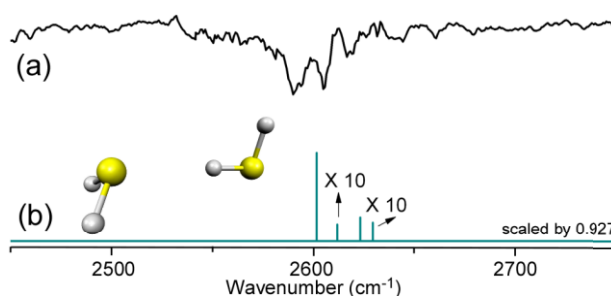


Fig.1 (a) The Observed infrared spectrum of H₂S dimer and (b) the simulated spectrum for the optimized structure of the H₂S dimer at the MP2/6-311++G** level.

定構造と基準振動計算の結果を示す。2590 cm^{-1} と 2605 cm^{-1} に観測されたバンドは、それぞれプロトン供与している SH 伸縮およびプロトン受容体の SH 対称伸縮振動(ν_1)に帰属される。2618 cm^{-1} のバンドは、プロトン供与体の自由 SH 伸縮および受容体の SH 非対称伸縮振動(ν_3)に帰属される。 H_2S の ν_1 、 ν_3 モードの振動数はそれぞれ 2615、2626 cm^{-1} であり、SH...S 水素結合形成による SH 伸縮振動の低波数シフトは、30 cm^{-1} 程度である。

Table 1 に、MP2/aug-cc-pVDZ レベルの Natural Energy Decomposition Analysis

(NEDA)によって見積もられた、 H_2S 二量体の結合エネルギーに寄与する各成分を示す。比較のため水二量体の結果も同時に示す。表から明らかのように、水二量体は静電引力を含む電気的な相互作用および電荷移動相互作用による

成分が支配的である。一方 H_2S 二量体において、分散力の寄与が水二量体に比べより大きいことがわかる。

Fig. 2 に、各種の H_2S のクラスターにおける水素結合 SH の伸縮振動数の低波数シフトと、プロトン受容分子のプロトン親和力との相関を示す。図に見られるように、クラスター形成に伴う SH 伸縮振動数シフトは、受容体のプロトン親和力と一次の比例関係を示す。この相関は、プロトン親和力の増加とともに、主に静電相互作用や電荷移動相互作用の寄与が増加することに起因する。

講演では、 H_2S の SH がプロトン供与基として作用する上記のクラスターについて、赤外分光と量子化学計算の結果の比較により、SH の水素結合性について議論する。

[1] Biswal, Shirhatti, Wategaonkar, J. Phys. Chem. A, 113, 5633 (2009).

[2] Bhattacharjee, Matsuda, Fujii, Wategaonkar, ChemPhysChem, 14, 905 (2013).

[3] Matsuda, Mikami, Fujii, Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 1279 (2009).

Table 1 Contributions of different energy components to the overall binding energy of the H_2S dimer and H_2O dimer at the MP2/ aug-cc-pVDZ. All the values are given in kcal mol⁻¹.

Complex	Electrical	Charge transfer	Core	Dispersion
$(\text{H}_2\text{S})_2$	-4.45	-5.16	9.69	-1.62
$(\text{H}_2\text{O})_2$	-10.90	-8.51	15.74	-0.75

Electrical=ES+POL+SE, Charge Transfer=CT,

Core=EX+DEF+SE (ES: electrostatic, POL: polarization, SE: electrical self energy, EX: exchange repulsion, DEF: deformation)

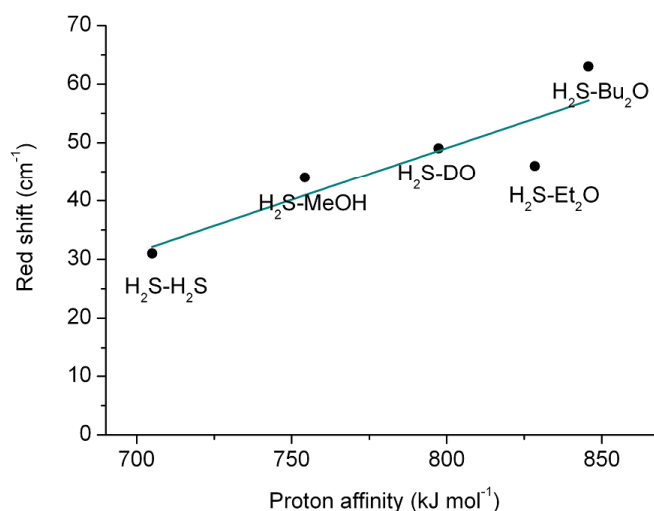


Fig. 2 Correlation of lower frequency shifts of donor SH stretches of H_2S and the proton-affinities