

**2A03 フェノール-トリエチルシラン二水素結合クラスターの赤外分光**  
(北里大理・北里大一般教育<sup>a</sup>) ○石川春樹・川崎貴之・猪股理紗・大極光太<sup>a</sup>

Infrared spectroscopy of phenol-triethylsilane dihydrogen-bonded cluster  
(Kitasato Univ.) ○Haruki Ishikawa, Takayuki Kawasaki, Risa Inomata, Kota Daigoku

【序】分子クラスターの赤外分光法の発達により、従来観測できなかった弱い分子間相互作用が観測できるようになった。その1つに本研究で対象とする二水素結合がある。二水素結合は、水素原子よりも電気陰性度の高い原子 X (O や N, F など) によって正に分極した水素原子と水素原子よりも電気陰性度の低い原子 Y (B, Al など) によって負に分極した水素原子間で  $X-H(\delta^+) \cdots H(\delta^-)-Y$  の形で形成される水素結合である。これまでに超音速ジェット中に生成する気相分子クラスターにおいて Y としてホウ素原子を含む二水素結合の観測例が報告されていた[1]。二水素結合を形成する他の候補として、ケイ素が挙げられる。ケイ素の電気陰性度はホウ素と同程度で水素よりも小さく、二水素結合を形成する可能性があるが、第3周期の元素であるため、分極が小さくなり二水素結合能が下がると予想される。これまでにケイ素を含んだ二水素結合の報告例は Phenol(PhOH)-Diethylmethylsilane(DEMS)の1例のみである[2]。水素結合の形成は O-H 基の伸縮振動数の低下が良い指標となる。先の報告では Si-H 基との二水素結合によるフェノールの OH 伸縮振動数の低下は  $20\text{ cm}^{-1}$  程度と小さいことが見出され、それは二水素結合と分散力のバランスで決まっていると結論された。Si-H 基を含む二水素結合の理解を深めるためには、さらに観測例を増やす必要がある。そこで本研究では新たに PhOH-Triethylsilane(TES)系を対象として赤外分光を行い、量子化学計算を併用して二水素結合について考察した。

【実験】本研究では PhOH-TES 系について、超音速ジェット中の蛍光励起 (FE) および赤外 (IR) スペクトルを測定した。 $-12^\circ\text{C}$ に冷却した TES 蒸気を含む He ガスを PhOH と共にパルスノズルから真空中に噴出し、クラスターを生成させた。クラスターに YAG レーザー励起色素レーザーの出力の2倍波の紫外光を照射し FE スペクトルを測定した。IR スペクトルは、IR-UV 二重共鳴法により測定した。IR 光には光パラメトリック発振/増幅器(OPO/OPA)の出力を用いた。ノズルと2つのレーザー間のタイミングはデジタル遅延パルス発生器で制御した。量子化学計算は Gaussian09 を用い、密度汎関数法および MP2 法で構造最適化と振動数計算を行い、予想されるクラスターの構造と安定性を検討した。

【結果と考察】PhOH-TES 系の UV スペクトルの測定結果を Fig. 1 に示す。 $36348\text{ cm}^{-1}$ に観測された強度の強いピークは PhOH 単量体の  $S_1-S_0$  遷移の 0-0 バンドである。試料のフェノールに含まれている不純物の水との水素結合体もスペクトル中に現れている。A~D で示したバンドを PhOH-TES クラスターの各異性体のものと帰属した。また、PhOH-H<sub>2</sub>O クラスターの 0-0 バンドの低波数側にも新たなクラスターのバンド E が現れている。詳細は講演で述べるが、これは PhOH-H<sub>2</sub>O-TES の3成分クラスターのバンドと帰属された。これら A~D のバンドをプローブに用いてクラスターの IR スペクトルを測定した。その結果を Fig. 2 に示した。異性体 A~D の OH 伸縮振動数はすべて低波数シフトしていることから、これら

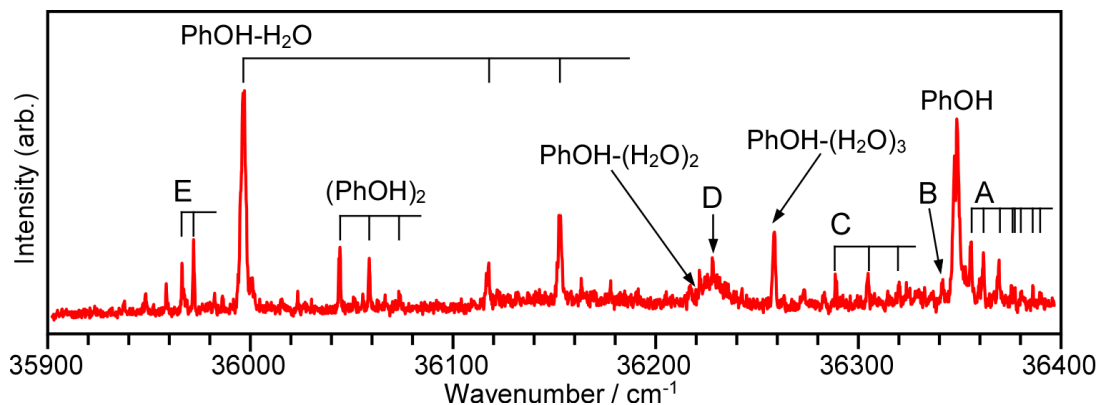


Figure 1. PhOH-TES 系の蛍光励起スペクトル

のクラスターは二水素結合を形成していることが確認できた。異性体 A~C の電子遷移の 0-0 バンド位置と OH 伸縮振動数のシフトは既報の PhOH-DEMS 系クラスター[2]と同程度であった。しかしながら、異性体 D のように大きく低波数シフトするクラスターは PhOH-TES で初めて見出された。Fig. 3 に M05-2X/6-31++G(d,p)レベルの DFT 計算で得られた PhOH-TES の構造を示した。A~C の異性体は左の図のように TES が PhOH のフェニル基に張り出す形をとり、二水素結合だけでなく、分散力による安定化の寄与が大きいと考えられる。一方で異性体 D は、安定化エネルギーは小さいものの、フェニル基と TES の間の分散力による相互作用が弱く、二水素結合の寄与が大きいと考えられる。DFT 計算においても Fig. 3 の右の図のようにフェニル基と TES の空間的重なりของ小さな局所安定構造があり、実測と同程度の OH 伸縮振動数のシフトを示す結果が得られている。現在、MP2 法など他の計算手法による構造と、AIM 理論による二水素結合の性質の検討を進めており、その詳細は本討論会 3P013 で報告する[3]。

講演では、異性体の帰属や水を含んだ 3 成分クラスターの結果なども併せて紹介する。

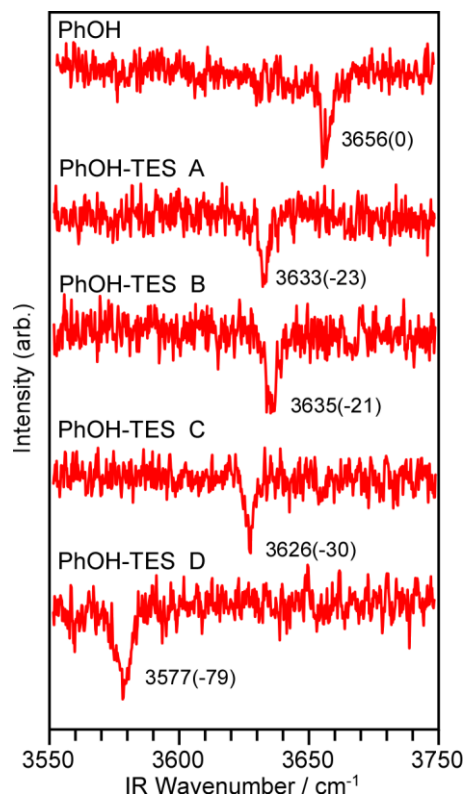


Figure 2. PhOH-TES の IR スペクトル  
図中の数字は OH 伸縮振動数、括弧内は PhOH 単量体からのシフトを示す。

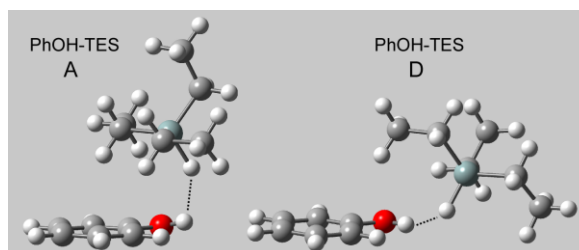


Figure 3. DFT 計算により得られた PhOH-TES クラスターの安定構造

- [1] G. Naresh Patwari, T. Ebata, and N. Mikami, *J. Chem. Phys.* **113**, 9885 (2000) など。
- [2] H. Ishikawa, A. Saito, M. Sugiyama and N. Mikami, *J. Chem. Phys.* **123**, 224309 (2005).
- [3] 大極光太, 石川春樹, 第 7 回分子科学討論会 2013 3P013.