

3P013

フェノール-シランクラスターにおける二水素結合の理論的研究

(北里大・一般教育*, 北里大・理**) ○大極光太*, 石川春樹**

Theoretical study of dihydrogen bonding in phenol-silane clusters OH

(Kitasato Univ.) ○Kota Daigoku, Haruki Ishikawa

【序】 二水素結合 (X-H...H-Y) は OH, NH などの正に帯電した水素原子 (X-H^{δ+}) と水素化物に見られる負に帯電した水素原子 (Y-H^{δ-}) がつくる水素結合である。この二水素結合は結晶中や固体中にみられ、X-H^{δ+}...H^{δ-}-M (M は金属) のような強いタイプから、C-H^{δ+}...H^{δ-}-Y のような弱いタイプまで様々あり、他の水素結合とともに理論的研究が盛んに行われている。気相中の分光実験では、ボラン-アミン化合物やシラン化合物における二水素結合の同定実験が行われているが、他の例はまだ少ない。最近、石川等によってフェノール-トリエチルシラン二水素結合クラスター (PhOH-TEOS) の蛍光励起スペクトルと赤外スペクトルが観測され、異なるタイプの水素結合を持つ異性体の存在が OH 伸縮振動数の低波数シフトから示唆された[1]。本研究では量子化学計算により、O-H...H-Si と π...H 結合の2つの弱い相互作用を含むフェノール-シランクラスターの計算方法の検証を行い、クラスターの電子密度解析と振動解析により実験スペクトルの同定を行った。

【方法】 計算方法には DFT 法 (M06-2X, cam-B3LYP)、MP2 法、CCSD 法を用いた。基底関数は 6-311++G(d,p)、6-311++G(2d,2p)、aug-cc-pVTZ を用いた。構造最適化、振動解析は Gaussian を使い、AIM 解析には AIMAll を使用した。

【結果と考察】

SiH₄...HF の二水素結合について、数種類の電子相関レベルと基底関数に対して結合距離・エネルギーを比較した(表 1)。MP2 レベルでは構造、エネルギー共に信頼度の高い CCSD 法と近い値が得られた。一方 DFT 法では、エネルギー、構造ともに cam-B3LYP 法よりも M06-2X 法が CCSD 法の結果に値が近い。また MP2, CCSD 法と比べて補正なしのエネルギーはわずかに

表 1. SiH₄...HF の結合距離(Å)と結合エネルギー(kcal/mol)

Method	R _{Si-H}	R _{H...H}	R _{H-F}	E	E _{CPC}
cam-B3LYP					
6-311++G(d,p)	1.486	1.789	0.921	-1.39	-1.21
6-311++G(2d,2p)	1.481	1.749	0.921	-1.41	-1.23
aug-cc-pVTZ	1.484	1.768	0.923	-1.33	-1.25
M062X					
6-311++G(d,p)	1.484	1.867	0.918	-1.12	-0.92
6-311++G(2d,2p)	1.477	1.824	0.918	-1.06	-0.88
aug-cc-pVTZ	1.481	1.840	0.920	-1.02	-0.95
MP2					
6-311++G(d,p)	1.479	1.949	0.917	-1.24	-0.85
6-311++G(2d,2p)	1.477	1.837	0.918	-1.33	-0.88
aug-cc-pVTZ	1.481	1.855	0.922	-1.35	-1.01
CCSD					
6-311++G(d,p)	1.481	1.977	0.914	-1.22	-0.81
6-311++G(2d,2p)	1.480	1.874	0.915	-1.24	-0.82
aug-cc-pVTZ	1.485	1.906	0.918	-1.23	-0.91

低くなるが、Counterpoise 補正(CPC)を行ったエネルギーはほぼ等しくなることがわかった。

ベンゼン-メタン錯体による $\pi \dots H$ 結合の比較 (表 2) では、6-311++G(d,p)の結果と分極関数を増やした 6-311 ++G(2d,2p)の結果とで $H \dots C$ 結合距離はほぼ変わらない。後者の基底関数による計算では、M06-2X、MP2 法ともに

表 2. ベンゼン-メタン錯体の $H \dots C$ 距離(Å)と結合エネルギー(kcal/mol)

M062X	$R_{H \dots C}$	E_{CPC}	E	CCSD single point	
				E_{CPC}	E
6-311++G(d,p)	2.932	-1.48	-1.67	-0.26	-1.84
6-311++G(2d,2p)	2.929	-1.37	-1.53	-0.64	-1.38
aug-cc-pVTZ	2.927	-1.27	-1.43	-0.89	-1.55

MP2	$R_{H \dots C}$	E_{CPC}	E	CCSD single point	
				E_{CPC}	E
6-311++G(d,p)	2.932	-0.85	-2.65	-0.23	-1.83
6-311++G(2d,2p)	2.925	-1.37	-2.15	-0.62	-1.36
aug-cc-pVTZ	2.885	-1.67	-2.45	-0.81	-1.49

CPC エネルギーが改善されるが、CPC なし MP2 エネルギーは M06-2X 法のそれよりも $C \dots H$ 相互作用の安定化を過大評価する。これは MP2 法よりも M06-2X 法の方が構造最適化に適していることを示している。

フェノール-トリメチルシラン (PhOH-TMS) は $\pi \dots H$ 相互作用 (πH) と $H \dots H$ 相互作用 (HH) が共存している系である。M06-2X/6-311++G(2d,2p) レベルの計算では、 πH 型と HH 型の異性体がそれぞれ存在し、 $H \dots H$ 距離はそれぞれ 2.2845 Å と 2.0385 Å である。 πH 型は、水素結合間に Bond path は形成されず、1つのメチル基がベンゼン環の上まで移動してくる。OH 結合距離は水素結合により HH 型の方が

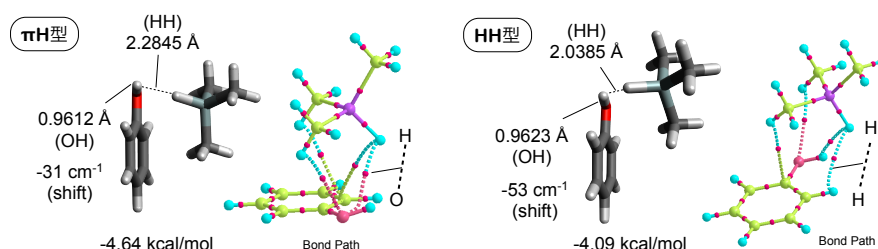


図 1. PhOH-TMSの構造とエネルギー (M06-2X/6-311++G(2d,2p))

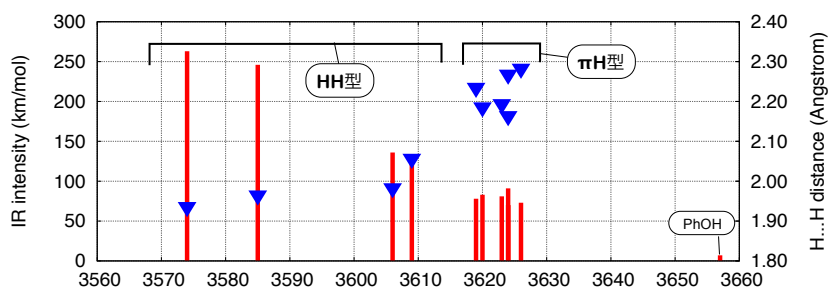


図 2. PhOH-TESのOH伸縮振動数に対する振動子強度(■)と $H \dots H$ 距離(▼)

長くなるため、OH 伸縮振動数は HH 型異性体の方が低エネルギー側にシフトする。一方、M06-2X/6-311++G(d,p)レベル、MP2/6-311++G(2d,2p)レベルで HH 型の異性体の構造最適化を行うと πH 型構造へ収束する。これは 6-311++G(d,p)では分極関数が不足しており、また MP2 の構造最適化では $\pi \dots H$ 結合の強さを過剰に見積もってしまうためと考えられる。

PhOH-TES はエチル基の配向によって数多くの異性体が存在するため、TES の安定構造と PhOH との $O-H \dots H-Si$ 結合を対象を絞り M06-2X/6-311++G(2d,2p)によって異性体探索を行った。得られた異性体は $H \dots H$ 距離によって多数の πH 型と少数の HH 型の異性体に分類することができる。また PhOH-TMS とは異なり、Bond path によって分類することはできなかった。HH 型異性体の方がエネルギーは高いが、安定な異性体では ~ 1 kcal/mol 程度の差である。実験スペクトルでは約 30 cm^{-1} と約 80 cm^{-1} の2つの領域にバンドが観測されるが、前者は πH 型、後者は HH 型それぞれの安定構造によるものと考えられる。