

Infrared spectroscopic study on the dihydrogen-bond clusters involving Si-H group
(Kitasato Univ.) Haruki Ishikawa, Risa Inomata, Takayuki Kawasaki

【序】二水素結合は、水素原子より電気陰性度の高い原子 X によって正に分極した水素原子と水素原子より電気陰性度の低い原子 Y 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。分子クラスターの赤外分光法の発達により、二水素結合のような従来観測されていなかった分子間相互作用が観測できるようになった。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[1]やケイ素原子を含む系[2]が報告されている。昨年の本討論会で、我々は新たな例として Phenol(PhOH)- Triethylsilane(TES)二水素結合クラスターに対する赤外分光の報告を行った[3]。中性 PhOH-TES クラスターでは、以前の PhOH-Diethylmethylsilane(DEMS)の報告[2]で見出されていたものと同様の、二水素結合と分散相互作用が競争した異性体 (Fig. 1A) の他に、二水素結合が主となった構造を持つ異性体 (Fig. 1B) の観測に成功した。Si-H 基を含む二水素結合本来の性質を明らかにするためには、このような二水素結合を主たる相互作用として結合したクラスターについての測定を進める必要がある。そこで、本研究では、水素結合におけるプロトン供与体として $PhOH^+$ を、プロトン受容体として DEMS 及び TES を用いた赤外 (IR) 光解離スペクトルの測定を行った。また、密度汎関数法 (DFT) による計算を行い、安定構造を求めるとともに、natural bond orbital (NBO) 解析から二水素結合について考察した。

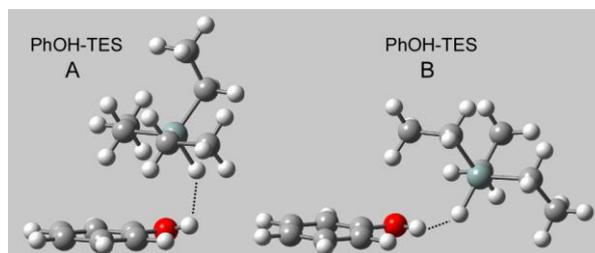


Fig. 1. 中性 PhOH-TES クラスターの安定構造

【実験】 PhOH および DEMS または TES を含んだ He をパルスノズルから真空槽中へ噴出し、ノズル直下に紫外レーザー光を照射した。2光子共鳴イオン化によって生成した $PhOH^+$ を DEMS または TES と衝突させることで $PhOH^+$ -DEMS, TES クラスターを生成した。ジェット中には種々のイオン種が存在しているが、1段目の四重極質量フィルターで目的のイオン種を質量選別した後、IR レーザー光を照射した。IR 光の吸収が起こるとクラスターイオンが解離する。解離フラグメントを2段目の四重極質量フィルターで質量選別し検出した。フラグメント量を赤外波数に対してプロットし、IR 光解離スペクトルを得た。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 IR 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。

【結果と考察】 $PhOH^+$ -DEMS および $PhOH^+$ -TES の IR スペクトルを Fig. 2 に示す。どちらも 3000 cm^{-1} から低波数側にブロードなバンドを示した。このバンドをクラスターの OH 伸縮バンドと帰属した。また、 2800 から 3000 cm^{-1} の間に見られるいくつかのピークは DEMS または TES の CH 伸縮バンドに帰属した。 $PhOH^+$ 単体の OH 伸縮振動バンド (3535 cm^{-1}) からの

低波数シフト ($\Delta\nu_{\text{OH}}$) は約 680 cm^{-1} であった。OH 伸縮振動バンドは $\Delta\nu_{\text{OH}}$ が大きくなると、吸収強度とバンド幅が増大することがその特徴である。この場合もその特徴が現れたものと考えられる。また、今回の測定では質量選別のみを行っているため、DEMS や TES のエチル基の相対配座が異なる異性体についての分離は行われていない。それらの異性体のバンドが重なりもブロードなバンド幅に寄与している可能性も無視できない。PhOH⁺-Benzene における $\Delta\nu_{\text{OH}}$ (475 cm^{-1}) [4] と比較すると、Si-H 基のプロトン親和力は π 型水素結合と同程度かそれ以上であることが示唆された。

クラスターの安定構造について DFT 計算を行った。PhOH⁺-DEMS について得られた結果を Fig. 3 に示す。得られた構造は H...H 原子間距離は 147 pm で、H 原子のファンデルワースル半径の 2 倍 (240 pm) よりもかなり短くなっており、二水素結合が強くなっていることがわかる。PhOH と DEMS の相対的な配向は中性 PhOH-DES で見出した二水素結合が強い異性体 (Fig. 1B) とよく似ていることがわかった。PhOH⁺-TES についても同様の結果が得られている。

通常 $\text{O-H}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{N}, \dots$) 型の σ 水素結合の強度と原子 X の非共有電子対から O-H 反結合性軌道への電荷移動型相互作用との相関が見出されている [5]。この相互作用の大きさはこれらの軌道間の 2 次摂動エネルギーで評価される。NBO 解析の結果、Fig. 4 に示した DEMS または TES の $\sigma_{\text{Si-H}}$ 軌道から PhOH⁺ の $\sigma_{\text{O-H}}^*$ 軌道への 2 次摂動エネルギーとして、PhOH⁺-DEMS では 74.1 、PhOH⁺-TES では 75.7 kJ mol^{-1} という比較的大きな値が得られた。この結果は、二水素結合でも σ 水素結合と同じ取り扱いが可能であることを示唆している。

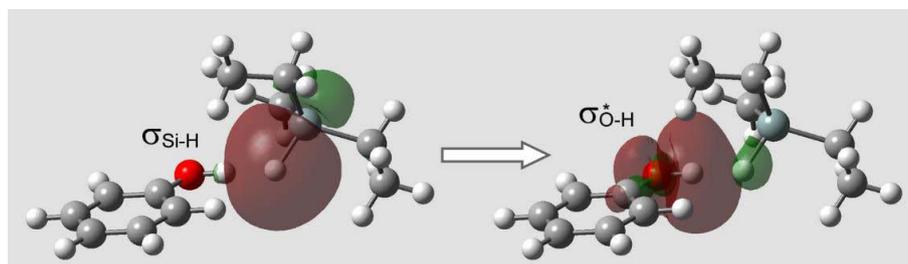


Fig. 4 二水素結合に関与する分子軌道

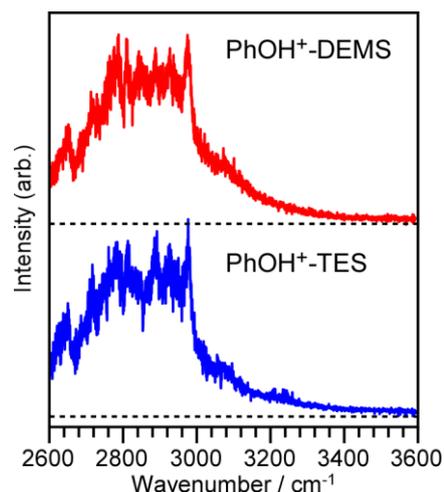


Fig.2 二水素結合クラスターの IR スペクトル

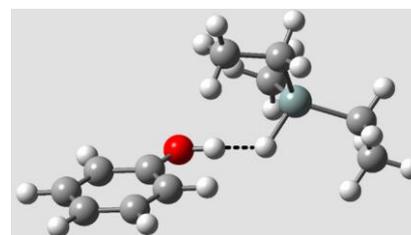


Fig. 3 PhOH⁺-DEMS の安定構造

- [1] G. Naresh Patwari, T. Ebata, and N. Mikami, *J. Chem. Phys.* **113**, 9885 (2000) など。
 [2] H. Ishikawa *et al.*, *J. Chem. Phys.* **123**, 224309 (2005).
 [3] 石川春樹・川崎貴之・猪股理紗・大極光太 第7回分子科学討論会 2A03 (2013).
 [4] A. Fujii *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **106**, 10124 (2002).
 [5] A. E. Reed *et al.*, *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).