

2P002

## フェノール-*t*-ブチルジメチルシラン二水素結合クラスターの赤外分光

(北里大院理<sup>1</sup>・北里大理<sup>2</sup>) ○渋谷 亮<sup>1</sup>・笠原 康利<sup>2</sup>・石川春樹<sup>2</sup>

### Infrared spectroscopy of phenol-*t*-butyldimethylsilane dihydrogen-bonded cluster

(Kitasato Univ.) ○Ryo Shibutani, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa

【序】気相分子クラスターに対する分光学的研究の進歩により、特殊な水素結合の研究が行われるようになった。その1つに二水素結合がある。二水素結合とは、電気陰性度の大きな原子Xと結合し正に分極した水素原子H( $\delta+$ )と電気陰性度の小さな原子Yと結合し負に分極した2つの水素原子H( $\delta-$ )の間に形成されるX-H( $\delta+$ ) $\cdots$ H( $\delta-$ )-Y型の水素結合である。これまでYとしては、ホウ素やリチウムなどが知られていたが、ケイ素原子に結合した水素原子も二水素結合を形成できることが、フェノール(PhOH)・ジエチルメチルシラン(DEMS)クラスターの赤外分光によって初めて示された[1]。我々は、Si-H基を含む二水素結合の性質の解明を目的として研究を進めており、PhOH・トリエチルシラン(TES)二水素結合クラスターの中性基底状態では二水素結合が分散相互作用と競争する構造の異性体と、二水素結合が優勢な構造をもつ異性体が存在することを報告している[2]。Si-H基を含む二水素結合の分子論的理解をより深めるためには、さらに観測例を増やす必要がある。これまでのDEMSやTESでは、分子間配向の違いに加えてエチル基の配座の違いによる異性体が存在する。しかし、*t*-ブチルジメチルシラン(tBDMS)(図1)では、安定な配座が1種類しか存在しないため、分子間配向の違いに由来する異性体だけを考慮すれば良く、より詳細な分子間相互作用の考察が可能になると期待される。そこで本研究では、PhOH-tBDMS二水素結合クラスターの紫外及び赤外分光を行ったので、それを報告する。

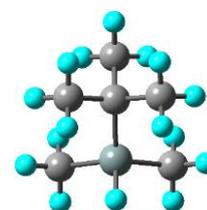


図1 tBDMS

【実験方法】本研究では、通常の超音速ジェット分光装置と紫外及び赤外レーザーを用いて実験を行った。試料のtBDMSは、 $-15^{\circ}\text{C}$ に冷却し、蒸気圧を調整して用いた。赤外スペクトルは、赤外-紫外二重共鳴分光法により測定した。また Gaussian09 を用いて M05-2X/6-311++G(3d,2p)レベルのDFT計算を行い、PhOH-tBDMSの安定構造を求めた。

【結果と考察】本研究で得られたPhOH-tBDMSの蛍光励起スペクトルを図2に示した。比較のためにPhOH-TESのスペクトルも併せて示している。PhOH-TESの異性体によるバンドの帰属は文献2に示されている。バンドA~Cに対応する異性体では、二水素結合と分散相互作用が競争しているが、バンドDを与える異性体では、二水素結合が優勢な構造を取っている。PhOH-TESにならって図2(b)のスペクトルに現れたPhOH-tBDMSクラスターの異性体を暫定的にa~dと帰属した。PhOH-tBDMSのバンドはPhOH-TESのバンドに比べ、全体的に低波数シフトしていることがわかる。

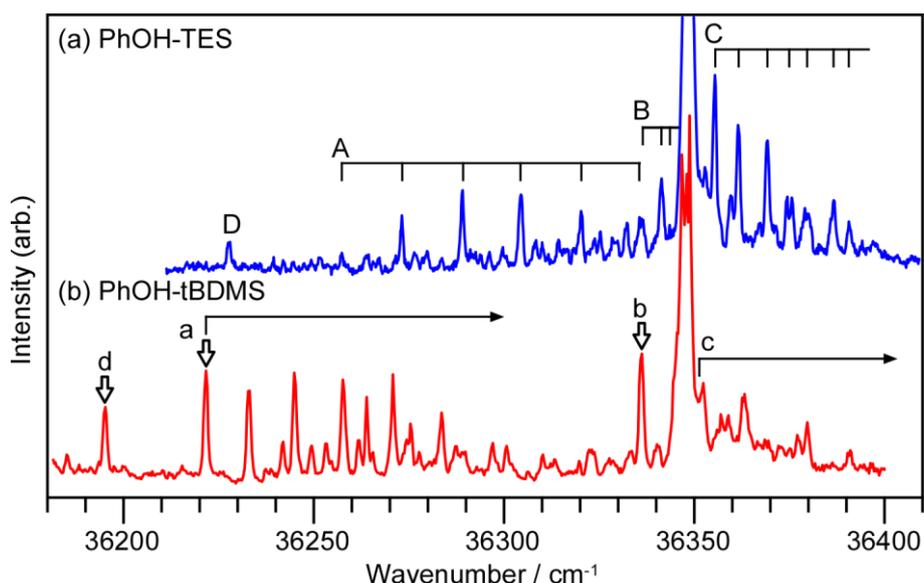


図2 (a) PhOH-TES および (b) PhOH-tBDMS の蛍光励起スペクトル

次に、蛍光励起スペクトルに現れたバンドを用いて赤外スペクトル測定を行った。図中矢印で示したバンドを用いて測定したところ、いずれも OH 伸縮振動バンドが PhOH 単量体に比べて低波数シフトしており、二水素結合の形成を確認できた。b に対応する異性体は、 $-20 \text{ cm}^{-1}$  の低波数シフトを示し、この値は PhOH-TES の異性体 B ( $-22 \text{ cm}^{-1}$ ) または、C ( $-24 \text{ cm}^{-1}$ ) と近い。a は  $-44 \text{ cm}^{-1}$  のシフトで、PhOH-TES の A ( $-31 \text{ cm}^{-1}$ ) よりもやや大きなシフトを示した。シフトの大きさから、これらの異性体では、二水素結合と分散相互作用が競争した構造を取っていると考えられる。

バンド d をプローブに用いて測定した赤外スペクトルを図 3 に示したが、OH 伸縮振動バンドは  $3555 \text{ cm}^{-1}$  に現れ、PhOH 単量体に比べると  $-102 \text{ cm}^{-1}$  の大きな低波数シフトを示した。この結果は、PhOH-tBDMS の異性体 d が、二水素結合が優勢な構造を取ること

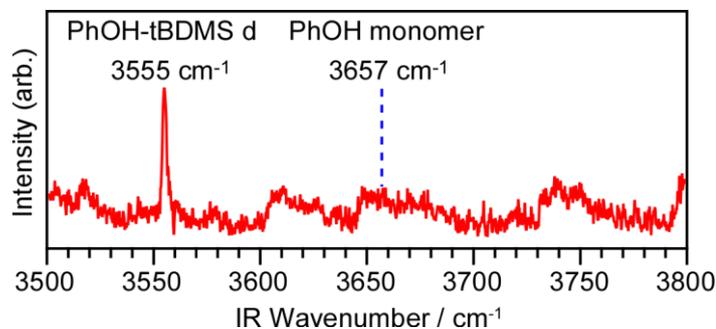


図3 PhOH-tBDMS 異性体 d の赤外スペクトル

を示唆している。PhOH-TES で見出された二水素結合が優勢な異性体 D の低波数シフト ( $-78 \text{ cm}^{-1}$ ) に比べても、PhOH-tBDMS の異性体 d のシフトはかなり大きく、その構造には興味を持たれる。しかしながら、計算では、二水素結合が優勢な構造の異性体がいっつか得られているものの、実測の低波数シフトを再現する構造は得られておらず、検討を続けている。

現在、ホールバーニング分光法による異性体の識別と、全ての異性体についての赤外スペクトルの測定を予定している。講演では、それらの結果も含めて、二水素結合と競争する分子間相互作用に関して議論する予定である。

[1] Ishikawa, Saito, Sugiyama, Mikami, *J. Chem. Phys.* **123**, 224309 (2005).

[2] Ishikawa, Kawasaki, Inomata, *J. Phys. Chem. A* **119**, 601 (2015).