

3P008

## 種々のアルキルシランを含む Si-H···H-O 型二水素結合 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>・水野 敦<sup>2</sup>・笠原 康利<sup>2</sup>・石川春樹<sup>2</sup>

### Infrared spectroscopy of Si-H···H-O type dihydrogen-bonded clusters involving various alkylsilanes

(Kitasato Univ.) ○Ryo Shibutani, Atsushi Mizuno, 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 と結合し正の部分電荷を持つ水素原子 H( $\delta^+$ )と電気陰性度の小さな原子 Y と結合し負の部分電荷を持つ水素原子 H( $\delta^-$ )の間に形成される X-H( $\delta^+$ )···H( $\delta^-$ )-Y 型の水素結合である。これまで原子 Y として、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、中性基底状態の PhOH-トリエチルシラン(TES)クラスター[2]及び PhOH-*t*-ブチルジメチルシラン(*t*-BDMS)クラスター[3]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。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。*t*-BDMS では、DEMS や TES と異なり、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い。またジエチルシラン(DES)は分子内に Si-H 基が2つ存在するため、2つの Si-H 基が二水素結合に関与するのか興味を持たれる。そこで本研究では、PhOH-*t*-BDMS, PhOH-DES 二水素結合クラスターの紫外及び赤外分光測定を行い、以前測定された PhOH-TES と併せて報告する。

【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 *t*-BDMS, DES 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、各クラスターについて安定構造を求めた。

【結果と考察】PhOH-TES, PhOH-DES, PhOH-*t*-BDMS の蛍光励起スペクトルを Fig.1 に示した。PhOH-TES, PhOH-*t*-BDMS の異性体は IR-UV ホールバーニング分光法により確認した。PhOH-DES の異性体に関しては、Fig.1 のように暫定的に帰属した。PhOH-DES, PhOH-*t*-BDMS のバンドのラベルは、シフトの大きさ、プログレッションの間隔、本数等に基づき、PhOH-TES に倣ってつけたものである。PhOH-TES と比較して PhOH-*t*-BDMS は全体的に低波数シフト、PhOH-DES は高波数シフトしている。PhOH-*t*-BDMS では C に対

応するバンドが現れていないことから、B、Cはエチル基の配座が異なる異性体と考えられる。

これらのクラスターについて赤外スペクトル測定を行ったところ、いずれも OH 伸縮振動バンド ( $\nu_{OH}$ ) 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。PhOH-DESの結果を Fig.2 に示した。各クラスターの  $\nu_{OH}$  を Table 1 にまとめた。

$\nu_{OH}$  のシフトの大きさから、すべてのクラスターで A、B、C 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。D および E は A、B、C よりも大きなシフトを示していることから D および E は二水素結合が優勢な構造を取っていると考えられる。他のクラスターと大きな違いがないことから PhOH-DES では、Si-H 基のうち 1 つだけが二水素結合に関与していると推測される。

DFT 計算の結果、A、B、C に該当する安定構造が得られたが、いずれも二水素結合と分散相互作用が競争した構造となっている。一方、D および E に該当する異性体に関して二水素結合が優勢な構造の異性体がいくつか得られているものの、振動数の一致がよくなかったり、エネルギーが高くジェット中での存在の可能性が低いものであったりし、帰属に至る異性体が見つからない。他の可能性として D、E が PhOH に対してアルキルシランが 2 つ結合した 1:2 の異性体がある。現在、PhOH-DES のホールバーニング分光法による異性体の識別と Si-H 伸縮振動の観測による帰属を計画している。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。

Table 1 各クラスターの OH 伸縮振動バンド ( )内は PhOH 単量体からのシフトを表す。

	A	B	C	D	E
PhOH-TES	3626 (-31)	3635 (-22)	3633 (-24)	3579 (-78)	
PhOH-DES	3637 (-20)	3643(-14)	3639 (-18)	3592 (-65)	
PhOH- <i>t</i> -BDMS	3613 (-44)	3637 (-20)		3556 (-101)	3559 (-98)

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

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

[3] 渋谷 亮, 笠原 康利, 石川 春樹 第 9 回分子科学討論会 2P002 (2015).

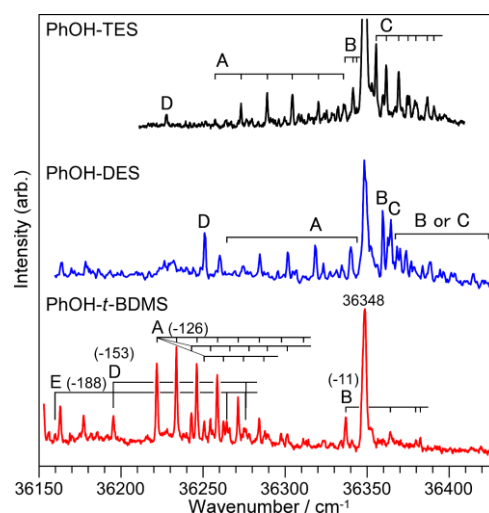


Fig.1 PhOH-TES, PhOH-DES, PhOH-*t*-BDMS の蛍光励起スペクトル

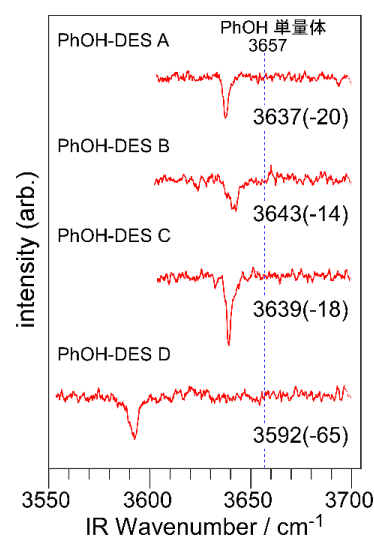


Fig.2 PhOH-DES の赤外スペクトル