

フェノール-エチルジメチルシランニ水素結合クラスターの赤外分光

¹北里大理, ²北里大院理, ³静岡大理○内田雅紹¹, 清水拓駿², 笠原康利¹, 松本剛昭³, 石川春樹¹

Infrared Spectroscopy of Phenol-Ethyldimethylsilane Dihydrogen-Bonded Cluster

○Masaaki Uchida¹, Takutoshi Shimizu², Yasutoshi Kasahara¹,Yoshiteru matsumoto³, Haruki Ishikawa¹¹ Department of Chemistry, School of Science, Kitasato University, Japan² Division of Molecular Sciences, Graduate School of Science, Kitasato University, Japan³ Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University, Japan

【Abstract】 Owing to recent developments of infrared spectroscopy and theoretical calculations, much weak intermolecular interactions have been investigated, so far. We have been carrying out spectroscopic studies on the Si-H···H-O type dihydrogen-bonded clusters. It is revealed that the competition between the Si-H···H-O type dihydrogen bond and the dispersion interaction determines the structure of the dihydrogen-bonded clusters. In the present study, we measured fluorescence excitation and infrared spectra of phenol-ethyldimethylsilane, PhOH-EDMS, dihydrogen-bonded cluster. Due to its simple structure of EDMS, it was expected that there is only a few number of isomers and that a definitive determination of their structures is possible. In the fluorescence excitation spectrum, we have identified two isomers, whose OH stretch frequencies are 3630 and 3637 cm⁻¹, respectively. The DFT calculations have provide two stable optimized structures. Based on the agreement of the OH stretch frequencies, the structures of the PhOH-EDMS dihydrogen-bonded clusters are tentatively determined.

【序】 近年の赤外分光と理論計算の発達により弱い分子間相互作用についての研究が進められるようになってきた。その1つに本研究で対象とする二水素結合がある。二水素結合とは正と負の逆の部分電荷を持つ2つの水素原子の間に働く水素結合である。当研究室では Si-H 基を含む二水素結合に着目して研究を行ってきた。二水素結合におけるプロトン供与体としてフェノールを用い、いくつかのアルキルシランとの二水素結合クラスターの赤外分光と量子化学計算を行い、二水素結合の構造や強度について検討してきた[1-4]。これらの結果から、1:1 クラスターでは、Si-H···H-O 型二水素結合とアルキルシランのアルキル基とフェニル基の間の分散相互作用の競争によりクラスターの構造が決まっていることが明らかとなったが、アルキル基の配座やアルキルシランとフェノールとの間の相対配向の違いによる異性体が複数存在しており、完全な構造の決定には至っていない。Si-H 基を含む二水素結合の分子論的理解をより深めるには、さらに観測例を増やす必要がある。そこで本研究では構造が単純であり異性体の少ないエチルジメチルシラン (EDMS) とフェノール (PhOH) の二水素結合クラスターについて赤外分光を行った。

【実験・理論】 本研究では通常の超音速ジェット分光法を用いて PhOH-EDMS に水素結合クラスターの蛍光励起および赤外スペクトルを測定した。赤外スペクトルの測定には赤外-紫外二重共鳴分光法を用いた。さらに赤外-紫外ホールバーニング分光法により異性体の識別を行った。また、wB97X-D/6-311++G(3df,3pd)レベルの DFT 計算に

よりクラスターの安定構造を求めた。

【結果・考察】 PhOH-EDMS の蛍光励起スペクトルを Fig. 1 に示した。比較のために PhOH-TES のスペクトルも併せて示した。PhOH-TES については図中に A, B, C で示したバンドを 0-0 バンドとする 3 つの異性体が帰属されている [2]。PhOH-EDMS においても PhOH-TES の異性体 A のバンドと同様の 16 cm^{-1} の間隔の明瞭なプログレッションを示す異性体 a と PhOH-TES の異性体 B あるいは C と同様に単量体の 0-0 バンド付近に込み入ったバンドを示す異性体 b の 2 つの異性体が存在することが見出された。Fig. 2 にそれらの赤外スペクトルを, Fig. 1(c), (d) に赤外-紫外ホールバーニングスペクトルを示した。PhOH 単量体の OH 伸縮バンド (3657 cm^{-1}) からの低波数シフトは PhOH-TES に比べていずれの異性体も 10 cm^{-1} 程度小さいことがわかった。DFT 計算によるとアルキルシラン単量体における Si-H 基の H 原子の部分電荷は TES ($-0.201e$) よりも EDMS ($-0.209e$) の方が大きく, EDMS の方が大きなシフトを示すと予想していたが, 逆の結果であった。OH 伸縮バンドのシフトは分散相互作用とのバランスで決まるので, 今後検討が必要である。蛍光励起スペクトルの低波数側にホールバーニングスペクトルよりも多くのバンドが現れているが, それらは, PhOH と H_2O に由来するクラスターのバンドであることを確認している。

DFT 計算では 17 個の安定構造が得られたが, そのうち Fig. 3 に示した 2 つの構造が他より安定であり, 実験結果と良く対応している。OH 伸縮振動数の低波数シフトの対応から Fig. 3 の (i) が異性体 a, (ii) が異性体 b と暫定的帰属を行った。講演では他のフェノール-アルキルシラン二水素結合クラスターと比較し, 二水素結合の構造やさらに強度などの詳細を議論する。

【参考文献】

- [1] Ishikawa, *et al. J. Chem. Phys.* **123**, 224309 (2005).
 [2] Ishikawa, *et al. J. Phys. Chem. A* **119**, 601 (2015).
 [3] 渋谷ら, 第 10 回分子科学討論会, 3P008 (2016).
 [4] 清水ら, 第 11 回分子科学討論会, 3P012 (2017).

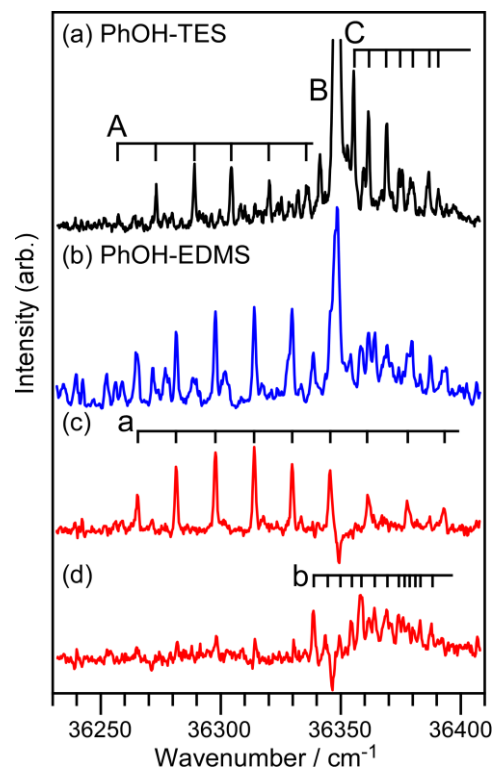


Fig. 1. Fluorescence spectra of (a) PhOH-TES and (b) PhOH-EDMS. IR-UV hole-burning spectra are displayed for isomers a and b in traces (c) and (d), respectively.

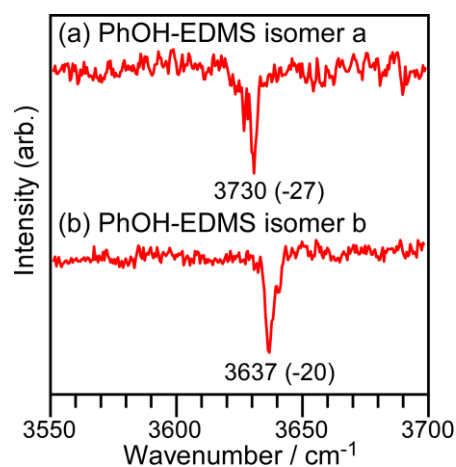


Fig. 2. IR spectra of PhOH-EDMS clusters.

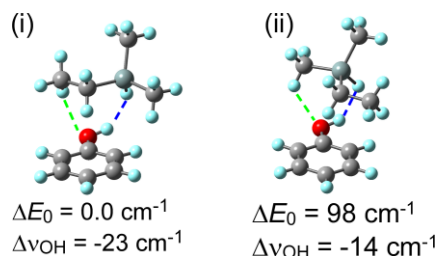


Fig. 3. Optimized structures of PhOH-EDMS clusters. The value of ΔE_0 represents the difference in energy between the zero-point levels. The value of $\Delta \nu_{\text{OH}}$ indicates the shifts of ν_{OH} compared with that of the PhOH monomer.