

赤外分光法によるアセチレン-トリエチルシランクラスターの 二水素結合構造の研究

¹静大院総合, ²静大理, ³北里大理
○小川瞭¹, 松本剛昭², 石川春樹³

Study on dihydrogen-bonded structures of acetylene-triethylsilane clusters by infrared spectroscopy

○Ryo Ogawa^{1,*}, Yoshiteru Matsumoto², Haruki Ishikawa³

¹Graduate School of Science, Shizuoka University, Shizuoka, Japan

² Faculty of Science, Shizuoka University, Shizuoka, Japan

³Faculty of Science, Kitasato University, Sagamihara, Japan

【Abstract】 For the last decade, the dihydrogen bond (dHB) has attracted an attention as one of unique intermolecular interactions. To obtain precise information about dHB, IR spectroscopy has been applied to jet-cooled molecular clusters formed by dHB. In this study, our goal is to observe only dHB in a jet-cooled cluster, without dispersion interactions. Thus, we use acetylene, which has no bulky substituent, as a H-bond donor, and observe the CH stretching vibrations of acetylene-triethylsilane (C₂H₂-TES) clusters. The dHB structures and interaction energies are analyzed by DFT calculation. We obtained stable structures of C₂H₂-TES 1-1 and 1-2 clusters by DFT calculation. Calculated CH frequencies are 3273 and 3260 cm⁻¹ for 1-1 and 1-2 clusters, which reproduce the observed frequencies very well.

【序】 近年、新しい水素結合の一つとして二水素結合が注目されている。Fig.1 に示すように、電気的に陽性な原子と結合しているH原子は部分的負電荷を帯び、水素結合の受容体となり得る。二水素結合を有するクラスターの例として、先行研究においてフェノール-トリエチルシランクラスターが報告されている。[1] このクラスターでは OH...HSi の二水素結合以外に、芳香環とトリエチルシランのアルキル基との間の分散相互作用がそのクラスター構造に影響を与えている。一方我々は、フェノールの代わりにアセチレンを用いれば、分散相互作用を減少させて二水素結合に焦点を当てて研究できると考えた。そこで本研究では、アセチレン(C₂H₂)とトリエチルシラン(TES)の間で C-H...H-Si の二水素結合を形成するクラスターの構造を明らかにするため、赤外吸収スペクトルの測定と密度汎関数法による理論計算を行った。

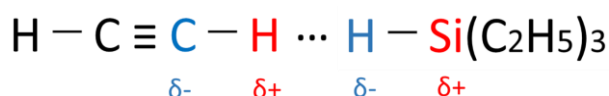


Fig.1. The structure of C₂H₂-TES cluster

【方法 (実験・理論)】 アセチレン-トリエチルシランクラスターは超音速ジェット法により生成した。クラスターの赤外吸収スペクトルはキャビティリングダウン分光法を用いてアセチレンの CH 伸縮振動領域を測定した。クラスターの安定構造と CH 伸縮振動数の密度汎関数計算は Gaussian09 を用いて行った。汎関数及び基底関数は M06-2X/6-311++(d, p)を用いた。

【結果・考察】 測定した C₂H₂-TES クラスターの赤外吸収スペクトルを Fig.2 に示す。

3292.5 cm⁻¹のバンドは C₂H₂ 単量体の CH 反対称伸縮振動によるものである。[2] TES を加えると、C₂H₂ 単量体のバンドよりも低波数側の 3270 cm⁻¹と 3255 cm⁻¹に、幅の広いバンドが観測された。この二つのバンドは TES の濃度変化に対してスペクトルの強度変化がほとんど変わらなかった。従って、この二つのバンドを与えるクラスターはともに一つの TES 分子をもつと考えられる。加えて、アセチレンの濃度依存を同様に測定した結果、低波数側がアセチレン二量体に対して一つの TES 分子が二水素結合しているクラスターであることが分かった。

密度汎関数法による理論計算により得られた安定構造を Fig.3 に示す。C₂H₂ 単量体と TES が 1 : 1 で二水素結合を形成しているクラスター (C₂H₂-TES) と、C₂H₂-TES における C₂H₂ の水素結合していない CH 基が二つ目の C₂H₂ と T 字型で水素結合したクラスター ((C₂H₂)₂-TES) の CH

反対称伸縮振動数は、それぞれ 3273 cm⁻¹と 3260 cm⁻¹であった。これは実験結果とよい一致を示している。従って、3270 cm⁻¹のバンドは C₂H₂-TES、3255 cm⁻¹のバンドは (C₂H₂)₂-TES によるものとそれぞれ帰属した。本公演ではアセチレンの両側に TES が二水素結合しているダンベル型 1-2 クラスターについても議論する予定である。

【参考文献】

- [1]Ishikawa, et al., J.Phys.Chem. A,**119** ,601-609(2015) ,
 [2]Lafferty, et al., J.Mol.Spectr. **14**,79-96(1964)

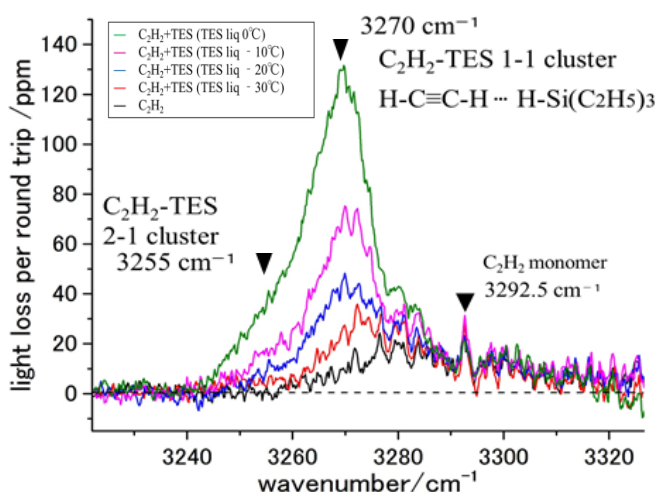


Fig.2. Infrared spectra of C₂H₂-TES clusters

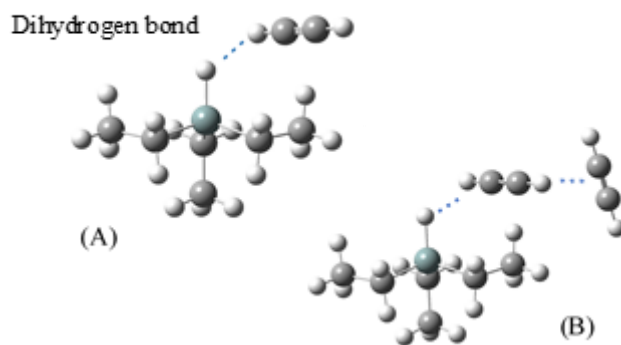


Fig.3. (A)The structure of C₂H₂-TES 1-1 cluster (B) The structure of C₂H₂-TES 2-1 cluster