

## 電子励起状態におけるフェノール-トリエチルシランクラスターの二水素結合

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

### Dihydrogen Bond of the Phenol-Triethylsilane Cluster in the Excited State

○Takutoshi Shimizu<sup>1</sup>, Masaaki Uchida<sup>2</sup>, Yasutoshi Kasahara<sup>2</sup>,  
Yoshiteru Matsumoto<sup>3</sup>, Haruki Ishikawa<sup>2</sup>

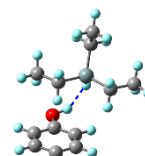
<sup>1</sup>*Division of Molecular Sciences, Graduate School of Science, Kitasato University, Japan*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry, School of Science, Kitasato University, Japan*

<sup>3</sup>*Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University, Japan*

**【Abstract】** We have been spectroscopically investigating the character of the dihydrogen bond involving the Si-H group. Since the strength of the Si-H···H-O type dihydrogen bond is comparable to that of the dispersion interaction, structures of the phenol-alkylsilane dihydrogen-bonded clusters are determined by the competition between these two interactions. In the present study, we have recorded infrared spectra of phenol-triethylsilane dihydrogen-bonded clusters in their  $S_1$  state. Since the acidity of phenol much increases in the  $S_1$  state, the balance between the dihydrogen bond and the dispersion interaction is expected to change. The increase of the redshift of the OH stretching band compared to that of the phenol monomer indicates the strengthening the dihydrogen bond in the electronic excitation. In addition, the strong coupling between the OH stretch and the intermolecular vibrational modes is observed in the infrared spectra.

**【序】** 気相分子クラスターは分子間相互作用を詳細に研究する格好の対象である。赤外分光技術の発達により、特殊な分子間相互作用についての研究が行われるようになってきている。その一つに正と負の逆の部分電荷を持った水素原子の間に形成される二水素結合がある。我々はこれまで Si-H 基を含む二水素結合を対象とし、プロトン供与体にフェノールを用いた種々のフェノール-アルキルシラン二水素結合クラスターの赤外分光及び量子化学計算を行ってきた[1-4]。その結果、いずれの場合も 1 対 1 クラスターでは Si-H···H-O 型二水素結合と分散相互作用が競争した構造をとる複数の異性体が存在することが明らかとなった。これらはアルキル基の配座とフェノールとアルキルシランの相対配向の違いに由来する異性体であるが、完全な構造の決定には至っておらず、さらなる分光学的情報が必要である。そこで、本研究ではフェノールを電子励起することでプロトン供与体側の性質を変えることを考えた。フェノールは  $S_1$  状態になると酸性度が大きく増大することが知られている。電子励起を用いることで、 $S_0$  状態の構造との関係を有する状態の分光学的情報が増えるため、クラスターの構造決定の手がかりになると期待される。本研究では、フェノール-トリエチルシラン (PhOH-TEES) 二水素結合クラスターを対象として、励起状態における赤外分光を行った。その結果、OH 伸縮振動と分子間振動のカップリングなど興味深い知見が得られたので、これを報告する。



Phenol-Triethylsilane

【実験・計算】本研究では紫外-赤外二重共鳴分光法[4]を用いて PhOH-TES クラスターの  $S_1$  状態における赤外スペクトルを測定した。  $S_0$  および  $S_1$  状態の構造最適化、振動数解析は  $\omega$ B97X-D を用いた DFT および TD-DFT 計算により行った。

【結果・考察】 Fig. 1 に PhOH-TES クラスターの蛍光励起スペクトルを示した。 1対1 クラスターの異性体 A, B, C のバンドの帰属は文献 2 に従った。 図中に矢印で示した振電バンドを用いて測定した  $S_1$  状態の各異性体の赤外スペクトルを Fig. 2 に示す。 比較のため  $S_0$  状態の IR スペクトルも併せて示した。 一見して明らかのように、  $S_1$  状態における OH 伸縮振動バンドは、  $S_0$  状態よりも低波数シフトが大きくなっていることに加え、複数のバンドが現れていることがわかる。 前者についてはプロトン供与体が異なるので単純な比較はできないが、 PhOH- $H_2O$  クラスターでは  $S_1$  状態における低波数シフト ( $-193\text{ cm}^{-1}$  [5]) が  $S_0$  状態 ( $-133\text{ cm}^{-1}$  [6]) に比べて 1.5 倍程度であるのに対し、 PhOH-TES では 2.6–3.6 倍の増加であり、電子励起による大きな変化があると言える。 これは、二水素結合と分散相互作用のバランスが変化し、より二水素結合の寄与が増したためと考えている。 OH 伸縮振動バンドの分裂は、過去の報告[7]を参考にして  $S_1$  状態における分子間振動とのカップリングによるものと帰属している。 異性体 A では蛍光励起スペクトルに現れているプログレーションと同様の間隔でバンドが現れていることから、蛍光励起スペクトルと IR スペクトルに現れている低波数の分子間振動は同一のモードであると考えられる。 B, C についての解析は現在進行中である。

講演では、計算結果の詳細も併せて  $S_1$  状態における OH 伸縮振動と分子間振動のカップリングの考察やクラスターの構造決定について発表する。

### 【参考文献】

- [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, 水野, 笠原, 石川, 第 10 回分子科学討論会, 3P008 (2016).
- [4] 内田, 清水, 笠原, 松本, 石川, 第 11 回分子科学討論会, 2P009 (2017).
- [5] Ebata, Mizuochi, Watanabe, Mikami, *J. Phys. Chem.* **100**, 546 (1996).
- [6] Tanabe, Ebata, Fujii, Mikami, *Chem. Phys. Lett.* **215**, 347 (1993).
- [7] Zabuga, Kamrath, Rizzo, *J. Phys. Chem. A* **119**, 10494 (2015).

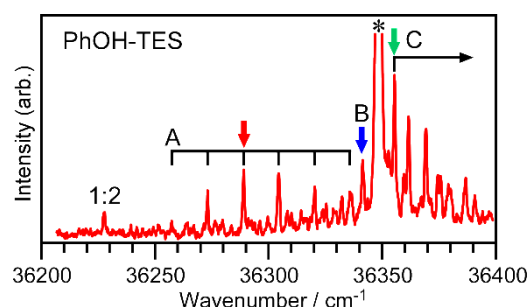


Fig. 1. Fluorescence excitation spectrum of PhOH-TES cluster. The asterisk indicates the 0-0 band of PhOH monomer.

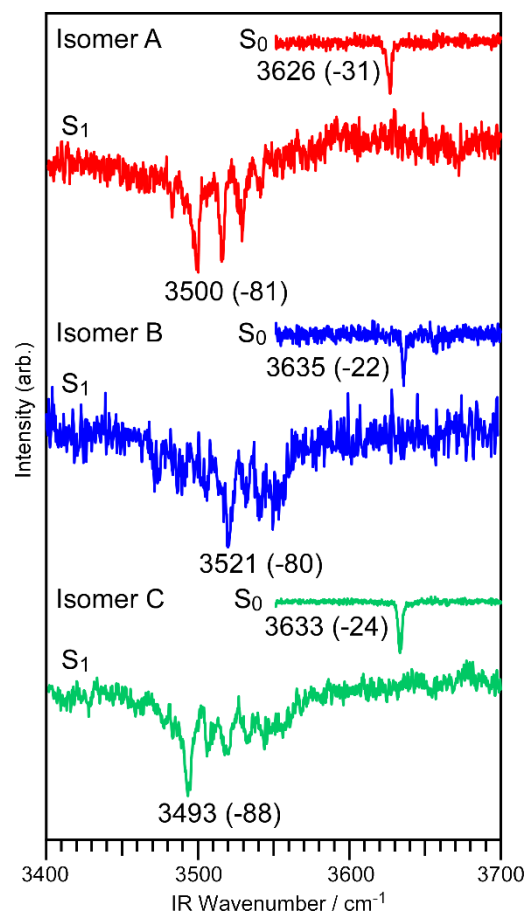


Fig. 2. IR spectra of PhOH-TES both in the  $S_0$  and  $S_1$  states. Values indicate the OH stretch wavenumber in the unit of  $\text{cm}^{-1}$ . Values in parentheses indicate the shift from that of the PhOH monomer in each state.