

Si-H...H-O型二水素結合クラスターにおける二水素結合と水素結合の間の協同効果

¹北里大理, ²北里大院理, ³静岡大理

○木暮良樹¹, 内田雅紹², 清水拓駿², 笠原康利¹, 松本剛昭³, 石川春樹¹,

Cooperative effect between the dihydrogen bond and hydrogen bond observed in the Si-H...H-O type dihydrogen-bonded clusters

○Yoshiki Kigure¹, Masaaki Uchida², Takutoshi Shimizu², Yasutoshi Kasahara¹, Yoshiteru Matsumoto³, Haruki Ishikawa¹

¹ School of Science, Kitasato University, Japan

² Graduate School of Science, Kitasato University, Japan

³ Faculty of Science, Shizuoka University, Japan

【Abstract】 To reveal microscopic natures of the Si-H...H-O type dihydrogen bond, we have been carrying out the laser spectroscopic study on the phenol-alkylsilane dihydrogen-bonded clusters. In our previous study, it was found that there is a competition between the dihydrogen bond and the dispersion interaction and that it determines structures of dihydrogen-bonded clusters. If dihydrogen bond behaves as ordinary hydrogen bond, it should exhibit a cooperative effect, which is one of the features of hydrogen bond. Thus, in the present study, we have carried out laser spectroscopic study on phenol (PhOH)-X (X = phenol or water)-triethylsilane (TES) to examine an occurrence of the cooperative effect. We have observed infrared spectra of (PhOH)₂-TES and two isomers of PhOH-H₂O-TES clusters. All of these clusters exhibit a definitive redshift of the hydrogen-bonded OH as well as dihydrogen-bonded OH. The result of NBO analysis also indicate that the dihydrogen bond contributes to the cooperative effect of ordinary hydrogen bond.

【序】 近年の気相分子クラスターにおける分光学的研究の発展によって、弱い分子間相互作用についての研究が進められている。その一つに本研究で対象とする二水素結合がある。二水素結合は、正に分極した水素原子と負に分極した水素原子との間に生じる水素結合である。我々はこれまで、プロトン供与体としてフェノール (PhOH) を、プロトン受容体としてアルキルシランを用いた二水素結合クラスターについてレーザー分光測定と量子化学計算から二水素結合についての理解を深めてきた[1-4]。その結果、1:1 クラスターでは二水素結合と分散相互作用の競争で構造が決定されること、水素結合に関与する軌道間の電荷移動型相互作用と二水素結合強度が相関していることを明らかとしてきた。しかしながら依然として二水素結合の性質が通常の水素結合と同等なのかどうかについては議論の余地がある。そこで水素結合の協同効果に着目した。二水素結合が通常の水素結合と同等であれば、協同効果を示すはずである。本研究ではフェノール (PhOH) とトリエチルシラン (TES) を含む二水素結合クラスター PhOH-X-TES (X = PhOH, H₂O) の分光測定を行い、水素結合の協同効果について考察した。

【方法 (実験・理論)】本研究では、PhOH-X-TES クラスタに対して蛍光励起 (FE), UV-UV ホールバーニング, 赤外の各スペクトルを測定した。さらに、CAM-B3LYPD/6-311++G(d,p) レベルの密度汎関数計算による構造最適化, 振動解析および NBO 解析を行った。

【結果・考察】 Fig. 1 に本研究で得られた FE スペクトルを示す。図中に示したように、PhOH-H₂O や (PhOH)₂ の 0-0 バンドの低波数側に TES に由来する数本の新たなバンドが現れた。これらのバンドについて UV-UV ホールバーニングスペクトルを測定した結果, 3 つのクラスター種 A, B, C の存在を確認した。Fig. 2 にこれらのクラスター, および比較として (PhOH)₂, PhOH-H₂O の赤外スペクトルを示した。(PhOH)₂, PhOH-H₂O のスペクトルとの比較から, A が (PhOH)₂-TES, B および C が PhOH-H₂O-TES であると帰属した。TES が二水素結合することによって, 各クラスターにおける末端の PhOH の OH 伸縮振動バンドが 50 - 60 cm⁻¹ 程度低波数シフトしていることから二水素結合が水素結合の協同効果に関与していることが明らかである。

講演では NBO 解析の結果も含めた詳細について報告する。

【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] 内田ら, 第 11 回分子科学討論会, 2P009 (2017).

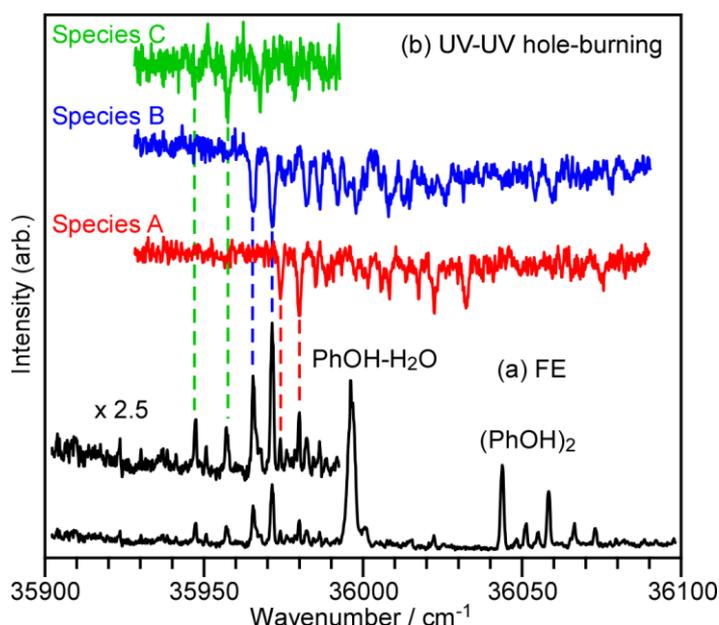


Fig. 1. FE (a) and UV-UV hole-burning (b) spectra of PhOH-H₂O-TES system.

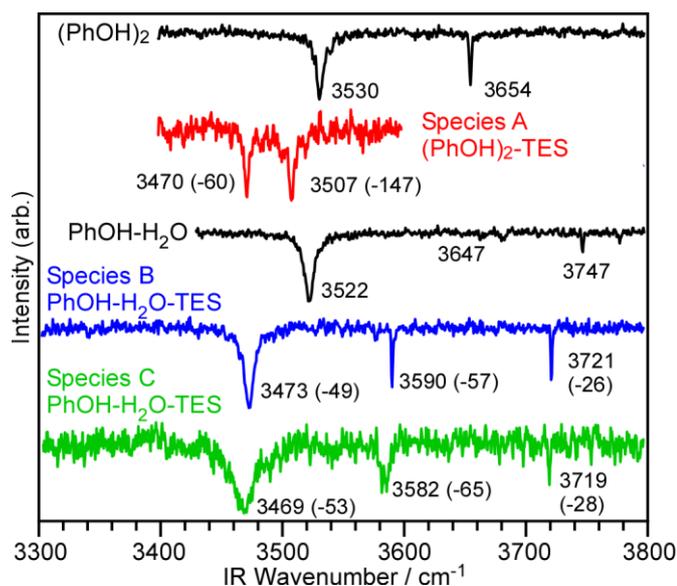


Fig. 2. IR spectra of (PhOH)₂-TES, PhOH-H₂O-TES clusters. For comparison, those of (PhOH)₂ and PhOH-H₂O clusters are also shown. Values indicate OH stretch frequencies, whereas those in parentheses are redshift from corresponding clusters. All the values are in units of cm⁻¹.