

3P003

シラン化合物を含む二水素結合クラスターの共同効果の研究

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 cooperative effect of dihydrogen bonded clusters with silane compounds

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

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

²*Faculty of Science, Shizuoka University, Shizuoka, Japan*

³*Faculty 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 and methanol, which have no bulky substituent, as a H-bond donor, and observe the CH stretching vibrations and OH stretching vibration of dihydrogen-bonded clusters, respectively. The dHB structures and interaction energies are analyzed by DFT calculation. We obtained stable structures of C₂H₂-TES 1-1 and 2-1 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。Al や Si のような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る。このような水素原子は水素結合の受容体となり得るので、OH 基や NH 基と水素結合を形成することができる。この特異的な水素結合は二水素結合と呼ばれ、水素同士の間で結合ができることから水素発生反応の中間体の構造として考えられ興味もたれる [1]。二水素結合を有するクラスターの例として、石川らはフェノール-トリエチルシランクラスターを報告した [2]。彼らは赤外-紫外二重共鳴分光法を用いることで、異性体を選別して O-H...H-Si の二水素結合の観測に成功したが、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クラスター構造に大きな影響を与え、純粋な二水素結合を理解することの妨げになるという課題も見出した。一方我々は、フェノールの代わりにアセチレンやメタノールなどの小さい分子を用いれば、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、水素結合の受容体にトリエチルシラン (TES) 及び *t*-ブチルジメチルシランを、アクセプターにはアセチレン (C₂H₂) およびメタノールを用いて、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。

【方法 (実験・理論)】 二水素結合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行い、アセチレンの CH 伸縮振動またはメタノールの OH 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及び NBO 解析は 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】 C₂H₂-TES クラスターの赤外吸収スペクトルを Fig.1 に示す。3270 cm⁻¹ と 3255 cm⁻¹ に、幅の広いバンドが観測された。C₂H₂ の濃度増加に伴う 3255 cm⁻¹ のバンド強度の増大が 3270 cm⁻¹ のバンドに比べ顕著であること、そして理論計算で得られた振動数が実測を再現したことから、3270 cm⁻¹ と 3255 cm⁻¹ のバンドをそれぞれ C₂H₂-TES と (C₂H₂)₂-TES の CH 伸縮振動と帰属した。

Fig.2(A)に C₂H₂-TES の最適化構造を示す。これを見ると、二水素結合 Si-H...H-C は直線上ではなく折れ曲がった構造が安定であることがわかる。このことは、アセチレンの π 電子と TES のエチル基との間に分散相互作用または弱い CH-π 水素結合が存在していることを示している。

二水素結合を定量的に考察するために、NBO 解析による電子移動相互作用のエネルギーを得た。結合性の σSiH と反結合性の σCH*との相互作用を表す二次の摂動エネルギー E⁽²⁾の値は、C₂H₂-TES で 0.88 kcal/mol

であるのに対し、(C₂H₂)₂-TES では 0.68 kcal/mol と小さくなることがわかった。この結果は、Fig.2(B)に見られるような C₂H₂ 同士で形成される π 水素結合が、二水素結合へ負の共同効果を及ぼしていることを示している。同様の計算をメタノール-TES クラスターについて行くと、2-1 クラスターにおいてメタノール間 O-H...O の水素結合が Si-H...H-O の二水素結合に正の共同効果を及ぼし、1-1 クラスターの二水素結合よりも強くなっており、C₂H₂ の場合とは対照的であることがわかった。C₂H₂-TES での負の共同効果の要因は現在検討中である。本講演では t-ブチルジメチルシラン及びメタノールを用いた実験結果についても報告する予定である。

【参考文献】

- [1] Hu et al., J. Phys. Chem A, 108, 1448-1459 (2004).
 [2] Ishikawa, et al., J. Phys. Chem. A, 119, 601-609 (2015).

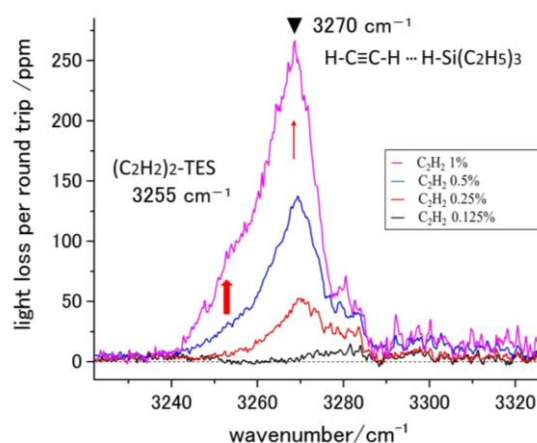


Fig.1. Infrared spectra of C₂H₂-TES changed C₂H₂

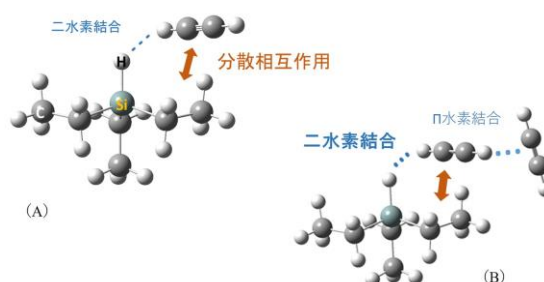


Fig.2. (A)The structure of C₂H₂-TES 1-1 cluster
 (B) The structure of C₂H₂-TES 2-1 cluster