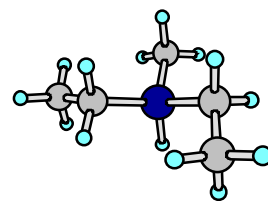


1P034 フェノール・ジエチルメチルシランクラスターにおける二水素結合の観測

(東北大院理・神戸大院自然*) ○石川 春樹*・齊藤 陽・杉山 益之・三上 直彦

【序】H原子よりも電気陰性度の小さな原子EとH原子から成るE-H基ではH原子が負に分極し、O-H基などH原子が正に分極した基との間にE-H...H-O型の水素結合を形成する。この2つのH原子の間の水素結合は二水素結合と呼ばれており、Eとして金属原子(Be, Al, ...)やホウ素原子(B)を対象とした研究が行われてきた。しかしながら、この二水素結合の観測例は少なく、特に気相中では我々のグループのB-H...H-X型の二水素結合の観測の報告のみである[1]。この二水素結合を形成する新たな系の候補としてSi-H...H-X型が考えられる。Si原子もH原子より小さな電気陰性度を持つためSi-H基ではH原子が負に分極していると考えられ、二水素結合を形成する可能性がある。本研究ではSi-H基を含む二水素結合が存在するかどうかを明らかにするために、フェノール・ジエチルメチルシラン(PhOH-DEMS)クラスターのOH伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを測定した。ジエチルメチルシランはSi-H基の他にはフェノールと水素結合を形成する部位がないので、フェノールのOH伸縮振動数の変化で二水素結合の有無を議論できる。以下その結果を報告する。



ジエチルメチルシラン(DEMS)

【実験】紙面の都合で実験の詳細は省略する。赤外吸収スペクトルは、赤外-紫外二重共鳴分光法を用いて測定した。

【結果と考察】図1に試料としてPhOHのみの場合、DEMSを加えた場合のそれぞれの蛍光励起スペクトルを示した。PhOHのみの場合、 36346 cm^{-1} にPhOHの単量体の0-0バンドが現れ、それよりも低波数側にPhOHと試料に混入した H_2O とのクラスターやPhOH二量体のバンドが現れている。そこへDEMSを加えると、たくさんのシャープなバンドが現れた。ほぼ図中全領域にわたるブロードなバンドも現れているが、これは多量体のバンドと考えられるので今回の議論では取り扱わない。シャープなバンド群は主にPhOH単量体及びPhOH- H_2O 1:1クラスターの0-0バンドの低波数側に多く現れていることがわかる。このようにPhOHとDEMSを含むクラスターの生成が確認できたので、次に図中に示したA-Eのバンドを検出に用いた赤外-紫外二重共鳴スペクトルを測定した。

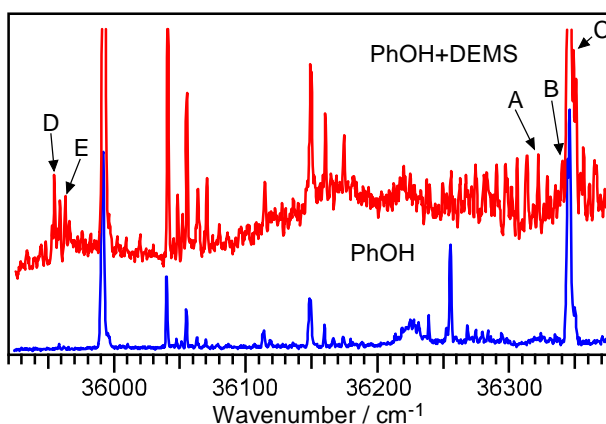


図1. PhOH-DEMSの蛍光励起スペクトル。
上段: PhOHにDEMSを加えた場合。
下段: 試料にPhOHのみを用いた場合。

まずPhOH単量体の0-0バンド付近に現れたA-Cのバンドを用いて得られたOH伸縮振動領域の赤外スペクトルを図2に示した。測定の結果、バンドA-CはPhOH-DEMS 1:1クラスターの異なる3つの異性体によることが赤外スペクトルから明らかとなった。いずれの異性体においても約 $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ のPhOHのOH伸縮振動数の低波数シフトを観測した。DEMSとPhOHの間の相互作用として、二水素結合の他にはDEMSのアルキル基とPhOHのフェニル基の間の分散力による相互作用が考えられる。しかしながら、一般に後者のようなフェニル基への

相互作用による OH 伸縮振動数の低下はほとんど見られない。従ってこの振動数低下は二水素結合によるものと考えられる。この結果は Si-H 基を含む二水素結合の初めての観測であると言える。

この帰属を確かめるために、量子化学計算により最適化構造を求め、振動数計算を行った。初め、密度汎関数計算を行い、二水素結合を示す最適化構造を得たが OH 伸縮振動数はどれも実測より大きな低波数シフトを示した。そこで、MP2 計算を行い分散力の効果を取り入れたところ、実測と同程度の 10–20 cm^{-1} 程度の低波数シフトを得た。最適化構造によると DEMS のアルキル部位は PhOH のフェニル基の上に張り出す形になっており、Si-H 基の二水素結合はアルキル部位の分散力と同程度の強さの相互作用であると考えられる。DEMS のアルキル基の配座の違いによる異性体や PhOH との間の相対配向の異なる異性体も存在するため実測の 3 つの異性体を帰属するには至らなかった。しかしながら、赤外スペクトルと理論計算の結果は PhOH と DEMS の間に二水素結合が形成されていることを明確に示している。参考までに計算で得られた最安定の構造を図 3 に示した。

次に、図 1 の D、E を検出に用いた赤外スペクトルを図 4 に示す。スペクトルから D と E は異なるクラスターであることが明らかである。D の赤外スペクトルには 3721 cm^{-1} に OH 伸縮振動が現れているが、この領域にバンドが現れるのは H_2O 分子しかなく、OH 伸縮振動バンドの本数も考えて D を PhOH- H_2O -DEMS クラスターであると帰属した。詳細は省略するが量子化学計算により図 5a に示したような最適化構造が得られ、振動スペクトルも良く再現された。一方、E は近接して強度の大きな 2 本の OH 伸縮振動バンドが観測された。 H_2O の逆対称伸縮振動バンドが現れていないことから、E は図 5b に示したような $(\text{PhOH})_2$ -DEMS クラスターであると帰属した。

D、E における二水素結合の H-H 間距離は 1:1 クラスターに比べてかなり短くなっており、実測の OH 伸縮振動数のシフトの増加と定性的にも一致している。

講演では、実験、計算の詳細を述べるとともに他の二水素結合との比較についても議論する。

[1]例えば G.N. Patwari, et al., J. Chem. Phys. 113, 9885 (2000). など。

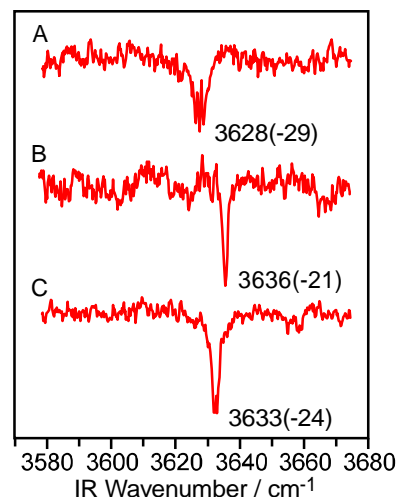


図2. PhOH-DEMSの赤外スペクトル。検出に用いたバンドは図中に示した。()内はPhOH単量体からのシフト。

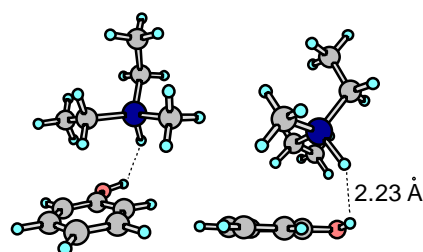


図3. PhOH-DEMSクラスターの最適化構造 MP2/cc-pVDZ、結合エネルギー: 2.8 kcal/mol

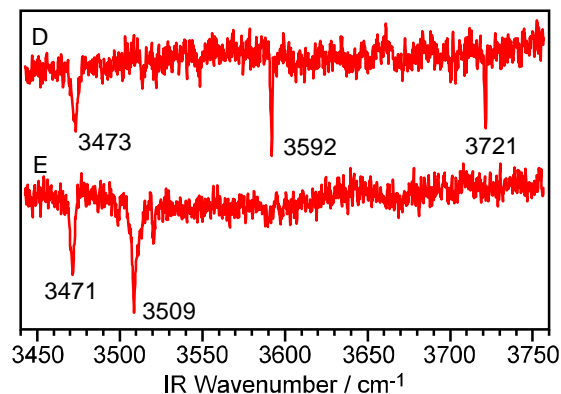


図4. PhOH- H_2O -DEMS (D) 及び $(\text{PhOH})_2$ -DEMS (E) の赤外スペクトル

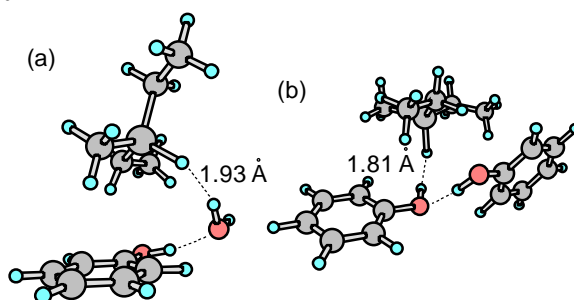


図5. (a)PhOH- H_2O -DEMS 及び (b) $(\text{PhOH})_2$ -DEMS クラスターの最適化構造