

ボランアミン・フェノールにおける「気相 2 水素結合形成」の検証 ＝水素受容サイト B-H 伸縮振動の観測＝

(東北大院理) G. Naresh Patwari*, 藤井 朱鳥, 杉山 益之, ○三上 直彦

[序] 通常の水素結合には、電気的陰性原子 $X(X=O, N$ など)に結合した水素が正 ($\delta+$) に分極して、(i) 電気的に陰性な ($\delta-$) 原子サイトと結合する σ 型や、(ii) 不飽和系の π 電子と結合する π 型などの形態が広く知られている。近年の気相分子クラスター構造に関する分光研究の発展によって、新形態の水素結合研究が進展している。中でも「2 水素結合」と呼ばれる特異な結合は、H 原子よりも電気陰性度が小さい原子 (金属や B, Si) などに結合した H が負 ($\delta-$) に分極することによって水素結合の水素受容サイトとして作用し、水素と水素間に発生する新奇な水素結合である。実際、Li-H...H-F 等において理論的には古くから予想され、また、水素化金属結合を有する金属錯体の X 線結晶解析において異常接近した水素間距離の存在などから、実験的にも予想されていた相互作用であるが、結晶等の限定的立体配置による制限がない自由空間でこの結合が形成されるか否か、あるいは、水素結合としての特徴を有しているか否かなど、全く未知の結合であった。

我々は、超音速分子線中で「2 水素結合」による気相分子クラスターを初めて観測し、その結合構造形態の特異性、結合エネルギーや反応性などを分光学的に実証した。^{1,2)} その一例として、図 1 にフェノールの OH 基とボラン・トリメチルアミン (BTMA) の BH 基との間で形成された 2 水素結合体について、(A) 電子スペクトル、(B) OH 伸縮振動領域の赤外振動スペクトル、(C) DFT 計算 (B3LYP/6-31++G(d, p)) による局所安定構造を示す。図 1 B のフェノールの OH 伸縮振動数は単体の場合(I)に比べて約 143 cm^{-1} 低振動数シフトすることは分子間結合によって OH 結合の力の定数が減少することを示しており、この分子間結合は典型的な水素結合の特徴を有することが初めて示された。^{3,4)}

今回、我々は BH 伸縮振動領域の赤外スペクトルの観測に成功し、確かに BH 基が OH 基の水素受容サイトとして働いていることを確認するとともに、2 水素結合構造形態を一義的に決めることができたので報告する。

[実験] 新規導入した $5\mu\text{m}$ 領域まで波長選択可能な OPO/OPA 赤外分光システム以外は、従来と同様の赤外・紫外 2 重共鳴分光法を用いたので、実験の詳細は省略する。

[結果と考察] 図 2 は、フェノール・ボランジメチルアミン (BDMA) 結合体の異なる局所安定構造における BH 伸縮振動の分裂の予測である。構造 A は図示していないが、構造 B は図 1 C の BTMA 結合体とほぼ同一の構造である。水素結合を形成していない BDMA 単体の BH_3 基周辺の局所的対称性が C_3 群であることを考慮すると、BH 伸縮振動は対称伸縮振動 (ν_1) とほぼ縮重した非対称伸縮振動 (ν_2, ν_3) とに分裂しており、前者は赤外禁制的で、後者が赤外遷移許容的である。水素結合が形成されると BH_3 基周辺の局所的対称性が崩れるので、その結合構造によって ν_1 に相当するモードの振動数シフトや ν_2, ν_3 モードの分裂の様子が変化する。構造 A では、 ν_1 が大きく低振動数シフトして、 ν_2, ν_3 間にはほぼ対称的に分裂する。一方、構造 B では、 ν_1 のシフトは僅かで、 ν_2, ν_3 は非対称に分裂している。

図3は、今回測定したフェノール・ボラントリメチルアミン(BTMA)結合体の BH 伸縮振動領域の赤外スペクトルである。低振動数バンドはシャープで強度は小さい。一方、高振動数バンドは幅広く、かつ2本に分裂して強度が大きい。図3の棒グラフは DFT 計算によって得られた、BTMA 単体と2水素結合体の局所安定構造 B における BH 伸縮振動の振動数と強度関係を示している。Phenol と BTMA の2水素結合形成による振動数変化の再現は極めて良好で、この2水素結合構造形態は図1 Cに示された局所安定構造 B であることが結論づけられた。

この様に、水素結合構造決定には、水素供与体側の赤外バンド観測のみならず、水素受容体側の情報を加味して探索することが、より確度の高い情報を提供し、分子間構造の高精度形態解析に資するものとなることが示された。講演では、分子間結合によって変化する電子密度の様子などから、2水素結合の特徴について更に議論を深める。

- 1) G. Naresh Patwari, T. Ebata, and N. Mikami, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9885 (2000).
 - 2) G. Naresh Patwari, T. Ebata, and N. Mikami, 分子構造総合討論会 2001, 4A10
 - 3) G. Naresh Patwari, T. Ebata, and N. Mikami, *J. Chem. Phys.*, **116**, 6056 (2002).
 - 4) A. Fujii, G. Naresh Patwari, T. Ebata, and N. Mikami, *Intern. J. Mass Spectrom.*, **220**, 289 (2000).
- *) On leave from IIT, Mumbai, India

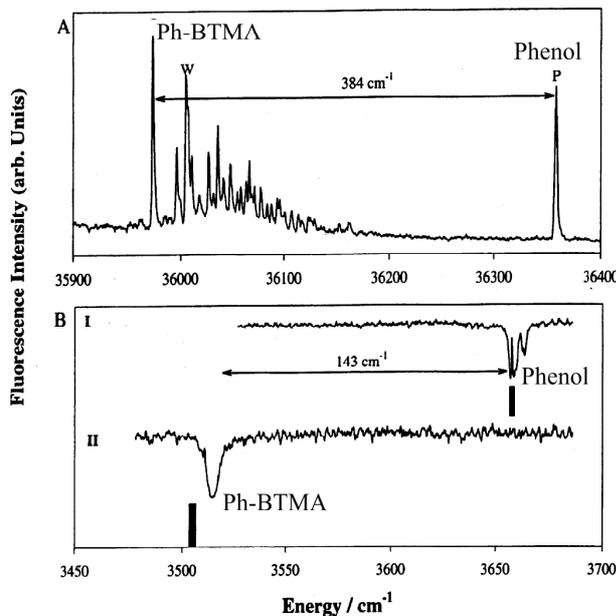


図1 (A) Phenol-BTMA結合体の電子スペクトル
WはPhenol-H₂Oによるバンド
(B) OH領域のIRスペクトル
BTMA単体(I)、結合体(II)
(C) DFT計算による局所安定構造

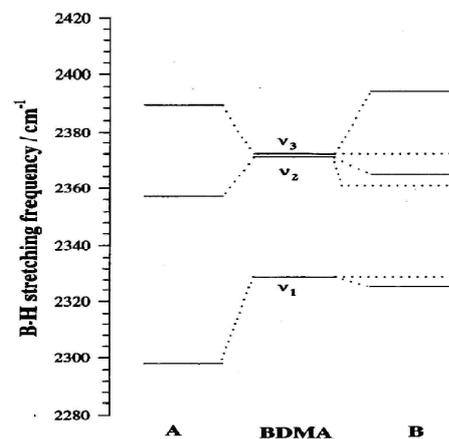


図2. BTMAのBH伸縮振動の分裂

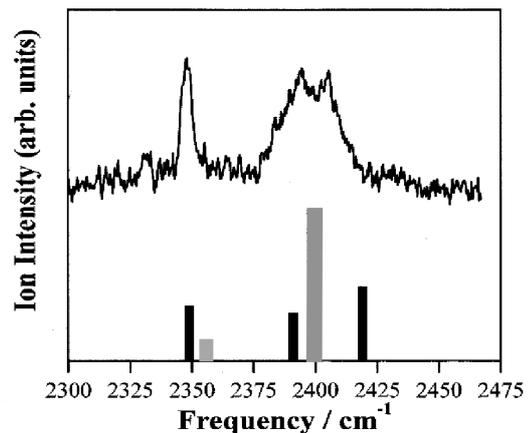


図3. Phenol-BTMA のBH領域の実測スペクトルと構造Bによる計算シミュレーション (BTMA単体の ν_1 と $\nu_{2,3}$ はグレーのバー)