

フェノール-トリエチルシランニ水素結合クラスターの赤外分光 (北里大理) ○石川春樹・川崎貴之

Infrared Spectroscopy of Phenol-Triethylsilane Dihydrogen-bonded Cluster
(Kitasato Univ.) Haruki Ishikawa, Takayuki Kawasaki

Fluorescence excitation (FE) and Infrared (IR) spectroscopies of phenol(PhOH)-triethylsilane(TES) have been recorded to widen the knowledge of the dihydrogen bond. Electronic origin bands of three PhOH-TES isomers appear in the vicinity of that of PhOH monomer in the FE spectrum. The OH band frequencies of these isomers exhibit small red-shift from that of PhOH monomer. In these isomers, it is found that TES is bound to PhOH by the dihydrogen bond as well as dispersion interaction by density functional theory calculation. In addition to these isomers, we have found an origin band of another PhOH-TES isomer showing a shift of -120 cm^{-1} in FE spectrum. This value is much larger than those of the other PhOH-TES 1:1 clusters. It is expected that the contribution of the O-H \cdots H-Si dihydrogen-bond in this isomer is larger than the other ones.

【序】分子クラスターの赤外分光法の発達により、従来観測できなかった弱い分子間相互作用が観測できるようになった。その1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、水素原子より電気陰性度の高い原子Xによって正に分極した水素原子と水素原子より電気陰性度の低い原子Yによって負に分極した水素原子間でX-H(δ^+) \cdots H(δ^-)-Yの形で形成される水素結合である。これまでに超音速ジェット中に生成する気相分子クラスターにおいてYとしてホウ素を含む二水素結合の観測例が報告されていた。二水素結合を形成する候補として、ケイ素が挙げられる。ケイ素の電気陰性度はホウ素と同程度で水素よりも小さく、二水素結合を形成する可能性があるが、第3周期の元素であるため、分極が小さくなり、二水素結合能が下がると予想される。これまでにケイ素を含んだ二水素結合の報告例はPhenol(PhOH)-Diethylmethylsilane(DEMS)の1例のみである[1]。ケイ素を含む二水素結合の理解を深めるためには、さらに観測例を増やす必要がある。そこで本研究では新たにPhOH-Triethylsilane(TES)系を対象として赤外分光を行い、量子化学計算を併用して二水素結合について考察した。

【実験】本研究ではPhOH-TES系について、超音速ジェット中の蛍光励起(FE)および赤外(IR)スペクトルを測定した。 -12°C に冷却したTES蒸気を含むHeガスをPhOHと共にパルスノズルから真空中に噴出し、クラスターを生成させた。クラスターにYAGレーザー励起色素レーザーの出力の2倍波の紫外光を照射しFEスペクトルを測定した。IRスペクトルは、IR-UV二重共鳴法により測定した。IR光には光パラメトリック発振/増幅器(OPO/OPA)の出力を用いた。ノズルと2つのレーザー間のタイミングはデジタル遅延パルス発生器で制御した。

【結果と考察】PhOH-TES系のUVスペクトルの測定結果をFig. 1に示す。 36348 cm^{-1} に観測された強度の強いピークはPhOH単量体の S_1-S_0 遷移の0-0バンドである。試料のフェノールに含まれている不純物の水との水素結合体もスペクトル中に現れている。A~Dで示したバンドをPhOH-TESクラスターの各異性体のものと帰属した。また、PhOH-H $_2$ Oクラ

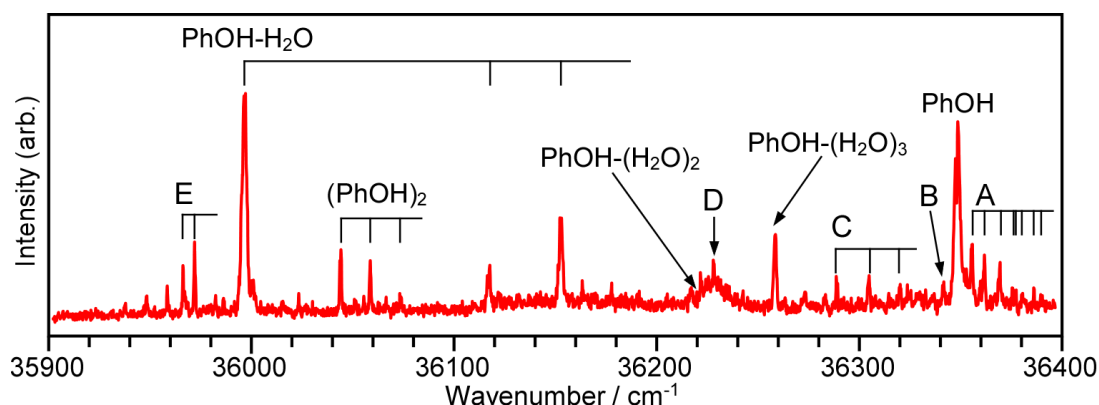


Figure 1. PhOH-Phenol 系の蛍光励起スペクトル

スターの 0-0 バンドの低波数側にも新たなクラスタのバンド E が現れている。詳細は講演で述べるが、これは PhOH-H₂O-TES の 3 成分クラスタのバンドと帰属された。これら A~D のバンドをプローブに用いてクラスタの IR スペクトルを測定した。その結果を Fig. 2 に示した。A~D クラスタの OH 伸縮振動数はすべて低波数シフトしていることから、これらのクラスタは二水素結合を形成していることが確認できた。A~C クラスタの電子遷移の 0-0 バンド位置と OH 伸縮振動数のシフトは既報の PhOH-DEMS 系クラスタ[1]と同程度であった。しかしながら、D クラスタのように大きく低波数シフトするクラスタは PhOH-Phenol で初めて見出された。Fig. 3 に M05-2X/6-31++G(d,p)レベルの DFT 計算で得られた PhOH-Phenol の構造を示した。A~C のクラスタは左の図のように Phenol が PhOH のフェニル基に張り出す形をとり、二水素結合だけでなく、分散力による安定化の寄与が大きいと考えられる。一方で D クラスタは、安定化エネルギーは小さいものの、フェニル基と Phenol の間の分散力による相互作用が弱く、二水素結合の寄与が大きいと考えられる。DFT 計算においても Fig. 3 の右の図のようにフェニル基と Phenol の空間的重なりが小さい局所安定構造があり、実測と同程度の OH 伸縮振動数のシフトを示す結果が得られている。

講演では、異性体の帰属や水を含んだ 3 成分クラスタの結果の詳細も併せて紹介する。

[1] H. Ishikawa *et al.* *J. Chem. Phys.* **123**, 224309 (2005).

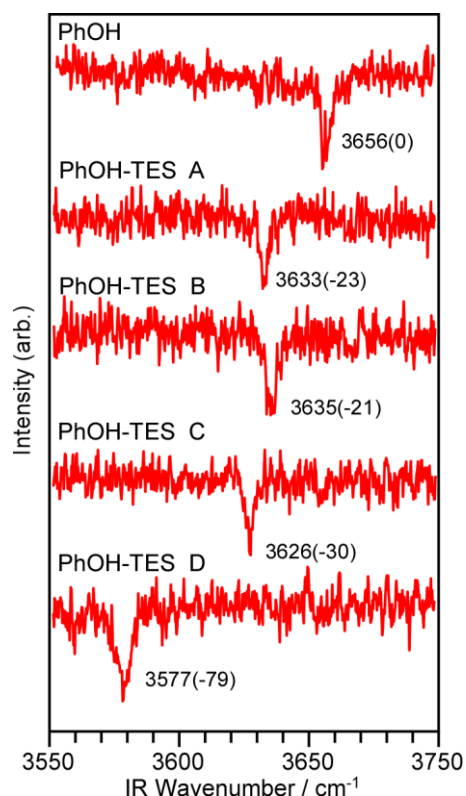


Figure 2. PhOH-Phenol の IR スペクトル
図中の数字は OH 伸縮振動数、括弧内は PhOH 単量体からのシフトを示す。

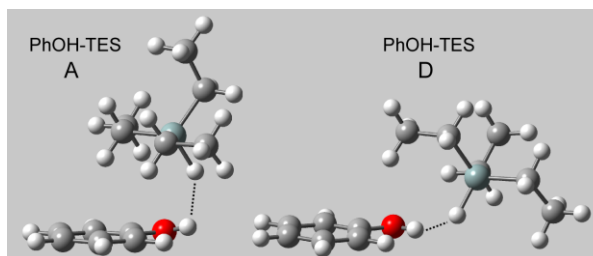


Figure 3. DFT 計算により得られた PhOH-Phenol クラスタの安定構造