

フェノール-シクロヘキサクラスタの赤外分光 (2) — 量子化学計算に基づく相互作用の解析 —

(北里大理) 高平勇輝・○石川春樹

Infrared spectroscopy of phenol-cyclohexane clusters:
Analysis of the interaction based on quantum chemical calculation
(Kitasato Univ.) Yuki Takahira, Haruki Ishikawa

To analyze the interaction between phenol and cyclohexane in the phenol-cyclohexane clusters, we have performed quantum chemical calculations. The optimized cluster structures obtained well reproduced the OH stretching vibration wavenumbers observed in our study. In addition to the structural optimization and vibrational analysis, natural bond orbital analysis was carried out to examine the charge-transfer type interaction between the proton-donor and acceptor in the cluster. Detailed results are presented in the paper.

【序論】 重要な分子間相互作用の1つである水素結合の微視的性質を明らかにするために、これまで種々の気相水素結合クラスターを対象とした赤外分光研究が数多く行われてきた。OH伸縮振動バンドの低波数シフトは水素結合の強さを反映しており、近年では量子化学計算における自然結合軌道(NBO)解析による検討が良く用いられている[1]。NBO解析では、分子軌道間の電荷移動型相互作用の2次補正エネルギーが得られる。水素結合をすると、プロトン受容部の分子軌道からOH基の判別合成軌道への電荷移動した状態の寄与が増すため、OH伸縮振動バンドが低波数シフトすると解釈されている。多くの系で、低波数シフトと2次補正エネルギーの間に良い相関があることが報告されている。これまで、プロトン受容部の非共有結合(*n*)軌道や二重結合などの π 軌道からの電荷移動相互作用が検討されている。我々は、フェノール-シクロヘキサン(PhOH-(*c*-C₆H₁₂)_{*n*})クラスターにおいて、弱いながらも水素結合型の相互作用が働いていることを見出した[2]。このフェノールとシクロヘキサンの間に働く相互作用について、量子化学計算に基づいた検討を行ったのでこれを報告する。

【量子化学計算】 PhOH-(*c*-C₆H₁₂)_{*n*} クラスターの構造最適化やNBO解析は、Gaussian 16プログラムを用いて密度汎関数理論(DFT)計算により行った。汎関数には分散相互作用の補正を含んだM05-2XやCam-B3LYP(D3BJ)を、基底関数には6-311++G(d,p)を用いた。ほぼ同じ結果が得られたので、ここでは振動数の再現性が良いM05-2Xの結果を述べる。水素結合強度の依存性を調べるために、PhOHと他の水素結合クラスターについても計算を行った。

【結果】 実験結果については、先に当研究室の高平が発表しているので、Table 1にS₁-S₀遷移の0-0バンドおよびOH伸縮バンドの低波数シフト、結合エネルギーをまとめた。

Table 1 PhOH/*c*-C₆H₁₂系クラスターの分光定数とDFT計算による結合エネルギー (cm⁻¹単位)

cluster	$\tilde{\nu}_{0-0}$ ($\Delta\tilde{\nu}_{0-0}$) ^a	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$) ^a	結合エネルギー ^a
PhOH- <i>c</i> -C ₆ H ₁₂	36320 (-29)	3649 (-7) ^b	727
PhOH-(<i>c</i> -C ₆ H ₁₂) ₂	36226 (-123)	3628 (-28) ^b	858
PhOH-H ₂ O- <i>c</i> -C ₆ H ₁₂	35950 (-46)	3732 (-12) ^c , 3496 (-26) ^b	1134

a: シフト、結合エネルギーについてはPhOH-(*c*-C₆H₁₂)_{*n*} (*n* = 1, 2) はPhOH単量体を、PhOH-H₂O-*c*-C₆H₁₂ はPhOH-H₂Oを基準にした。

b: PhOHのOH伸縮振動, c: H₂Oの逆対称OH伸縮振動

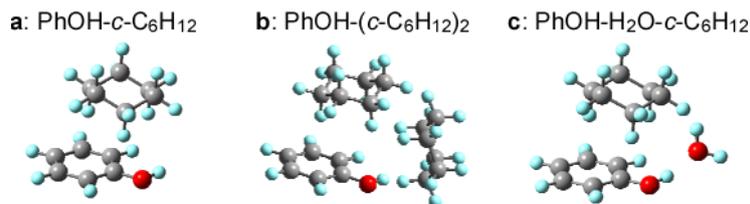


Fig. 1 PhOH/ *c*-C₆H₁₂系クラスターの最安定構造

Fig. 1にはDFT計算で得られたクラスターの最安定を示した。PhOH-*c*-C₆H₁₂ 1:1 クラスターでは、PhOHのOH伸縮振動バンドが7 cm⁻¹の低波数シフトを示した。この値は、分散相互作用でPhOHの環上に乗った形で結合しているPhOH-Ar [3]や-CH₄ [4]の1-2 cm⁻¹のシフトに比べるとかなり大きい。軌道間の相互作用を確認したが、フェノールのOH反結合性軌道への電荷移動型相互作用は認められなかった。PhOH-Arや-CH₄ではArやCH₄がベンゼン環の中心付近に位置しているが、*c*-C₆H₁₂ではOH基のO原子に被さるように位置しているため、O原子の電荷分布に影響を与え、その結果低波数シフトが大きくなったものと考えられる。PhOH-H₂O-*c*-C₆H₁₂クラスターでも同様の結果であったが、構造を見るとPhOH-H₂OではH₂OのO原子がPhOHの面内にあるのに対し、PhOH-H₂O-*c*-C₆H₁₂クラスターでは、*c*-C₆H₁₂側に少し引っ張られる形になっている。今回我々が注目したPhOH-(*c*-C₆H₁₂)₂では、PhOH-*c*-C₆H₁₂の構造に加えPhOHのOH基の先*c*-C₆H₁₂が結合した構造をとっており、*c*-C₆H₁₂がプロトン受容体として働いている可能性が構造から示唆される。現在NBO解析を進めており、講演ではPhOH-(*c*-C₆H₁₂)₂におけるPhOHと*c*-C₆H₁₂の間の相互作用について考察する。

【参考文献】

- [1] Reed, *et al. Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).
- [2] 高平, 石川 第23回分子分光研究会 (2023).
- [3] Ishiuchi, *et al. J. Chem. Phys.* **127**, 114307 (2007).
- [4] Miyazaki, *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 110 (2014).