

ジメチルフェニルシラノールを含む水素結合クラスターの赤外分光

(北里大理) ○原田祥冴・堀内美美・石川春樹

Infrared spectroscopy of hydrogen-bonded clusters with dimethylphenylsilanol
(Kitasato Univ.) Shogo Harada, Fumi Horiuchi, Haruki Ishikawa

To investigate the microscopic nature of hydrogen bonded structures in silanols, fluorescence excitation (FE) and infrared (IR) spectroscopy of hydrogen-bonded clusters with dimethylphenylsilanol, DMPHSiOH, were performed. Since DMPHSiOH has one proton-donating and two accepting groups and also has a trans- and a gauche-conformations, complicated hydrogen-bonded structures with water and/or methanol are expected. As a result, the gauche conformer of the DMPHSiOH monomer and DMPHSiOH-H₂O and -CH₃OH 1:1 clusters are identified. In these 1:1 clusters, a bridge-like hydrogen-bonded structure was assigned, in which the OH group of the gauche conformer of DMPHSiOH acts as a proton-donor and the H₂O or CH₃OH molecule also forms a π -type hydrogen bond with the phenyl ring. In the case of the DMPHSiOH-CH₃OH case, a different type of the cluster was observed in the spectra. Details of this cluster are presented in the paper.

【序論】本研究で我々が着目したシラノール（以下 SiOH と表記する。）はアルコールのケイ素類似体で、Si 原子に直接 OH 基が結合したもので、ガラス表面に存在し撥水性などに関与している。その水素結合について固相や液相での赤外分光は盛んに行われてきたが、気相における赤外分光はほとんど行われていない。シラノールの OH 基は、Si-O-H 角が約 120° で、OH 伸縮振動波数が 3720 cm⁻¹ 程度であるなど、通常のアアルコールの OH 基と異なるので、シラノールの微視的水素結合構造を明らかにすべく、我々は、シラノールを含む気相水素結合クラスターについて赤外分光研究を行ってきた。以前の本研究会では、フェノールやアニソールなどとシラノールの水素結合クラスターの結果を報告した[1, 2]が、本研究ではジメチルフェニルシラノール (DMPHSiOH) に着目した。DMPHSiOH では OH 基が水素結合におけるプロトン受容体、供与体の両方として働く上に、Ph 基もプロトン受容体として働くので、H₂O や MeOH などのプロトン性溶媒と複雑な水素結合構造を形成するときたされる。また、DMPHSiOH には trans 体と gauche 体が存在する (Fig. 1) ので、その違いも興味を持たれる。そこで、本研究では DMPHSiOH 単量体と H₂O, MeOH との水素結合クラスターについて、赤外分光法を用いてその微視的水素結合の構造や性質を調べた。

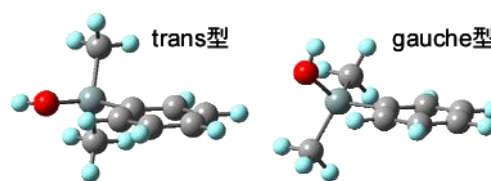


Fig. 1 DMPHSiOH 単量体の構造

【実験方法】本実験では超音速ジェット法を用いてクラスターを生成した。測定に必要な蒸気圧を得るために、DMPHSiOH は 50 °C 前後で、MeOH は -10°C, H₂O は室温で用いた。それぞれ He ガスと混合し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射した。生成したクラスターに対し、蛍光励起スペクトルを測定した。さらに、赤外 - 紫外 (IR-UV) 二重共鳴分光法を用いてクラスターの赤外スペクトル、ホールバーニングスペクトルの測定を行った。クラスターの最適化構造は CAM-B3LYP(D3BJ)/6-311++G(d,p) レベルの密度汎関数理論 (DFT) 計算で求めた。スケール因子は 0.9450 とした。

【結果・考察】 Fig. 2(a)に試料に DMPHSiOH と水を用いた場合の蛍光励起スペクトルを示した。37262 cm^{-1} の強いバンドを DMPHSiOH 単量体の 0-0 バンドと帰属した。37398 cm^{-1} に現れた約 20 cm^{-1} 間隔のプログレッションを伴うバンドを DMPHSiOH-H₂O 1:1 クラスターのバンドと帰属した。これらのバンドをプローブに用いて測定した赤外スペクトルを Fig. 3 に示す。単量体の赤外スペクトルには OH 伸縮振動バンドが 1 本しか現れないので、これだけでは trans 型か gauche 型かの帰属はできない。OH 伸縮振動領域の DMPHSiOH-H₂O 1:1 クラスターの赤外スペクトルには 3 本のバンドが現れた。DFT 計算で得られた 1:1 クラスターの最安定構造では Fig. 4 に示したように、水がプロトン受容体として DMPHSiOH の OH 基と σ 型水素結合、プロトン供与体として Ph 基と π 型水素結合をしており、DMPHSiOH は gauche 型になっていることがわかった。バンドパターンもよく再現性していることから、水との 1:1 クラスターの構造を Fig. 3(a) と帰属した。DFT 計算によると、CH 伸縮振動パターンは trans 型と gauche 型で違いが見られるが、単量体と 1:1 では違いがないことから、単量体と DMPHSiOH-H₂O 1:1 クラスターの CH 伸縮振動領域のスペクトル比較したところ、Fig. 3 のように良く一致することがわかった。したがって、単量体も gauche 型であると帰属した。次に DMPHSiOH とメタノールを用いた場合の測定を行った。蛍光励起スペクトルは Fig. 2(b) に示した。メタノールを用いると、水の場合とは異なり、単量体 0-0 バンドの低波数側にもバンドが現れた。この異性体と思われるバンドの帰属については講演で述べる予定である。

【参考文献】

- [1] 中山ら, 第 21 回分子分光研究会, L04 (2021).
- [2] 山口ら, 第 22 回分子分光研究会, L10 (2022).

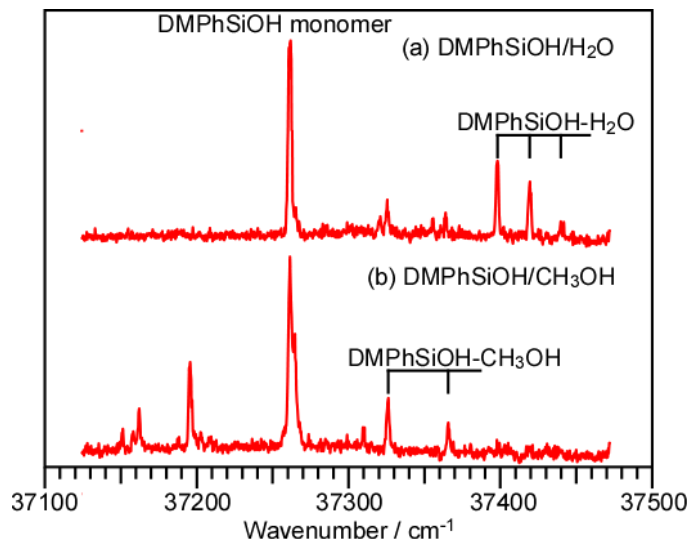


Fig. 2 (a) DMPHSiOH/H₂O, (b) DMPHSiOH/CH₃OH 系の蛍光励起スペクトル

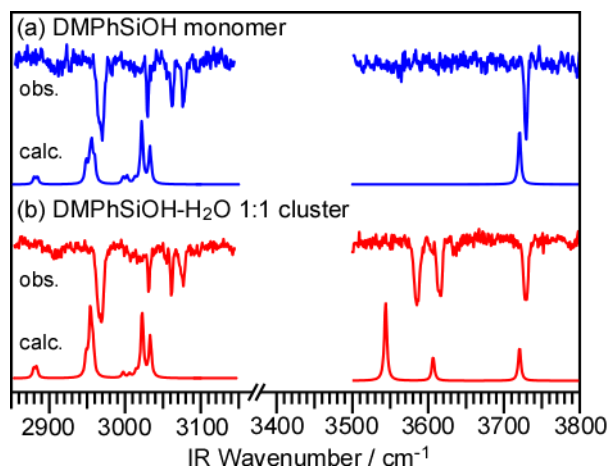


Fig. 3 (a) DMPHSiOH, (b) DMPHSiOH-H₂O の赤外スペクトル

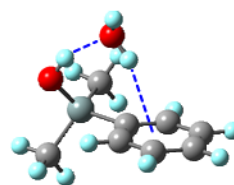


Fig. 4 DMPHSiOH-H₂O 1:1 クラスターの最適化構造