

ベンゼン誘導体の低振動数モードのラマン強度と σ - π 相互作用

(東北大院理) ○岡崎 智洋、山北 佳宏、大野 公一

【序】ベンゼン誘導体では、 200 cm^{-1} 以下に置換基と環の間の変角振動と分子内回転振動が存在する。一般に低振動数モードは大振幅振動であり、振動する際に大きな電子状態の変化が予想される。特に、電子分布の広がりを直接反映するラマン強度について、低振動数モードでの特徴に興味を持たれる。分極率の基準振動座標微分の大きさに支配される非共鳴ラマンスペクトルのバンド強度は、体積変化の大きい全対称振動で大きくなると一般に言われている。Si原子を含む化合物では、環の π 電子と置換基の σ 電子の相互作用が起こることが電子遷移の吸収スペクトルによる研究で報告されている[1]。置換基の大振幅振動のラマン強度はこのような相互作用を反映すると期待されるが[2]、ラマン強度について σ - π 相互作用の観点から研究されたことはほとんどなかった。そこで本研究では、チオアニソールなどのヘテロ原子を含む置換基を持つベンゼン誘導体について低振動数モードについて研究を行った。

【計算】ラマン強度は分極率微分テンソルから考察することができるが、分極率近似において分子軌道ごとの寄与を計算することができれば、 σ - π 相互作用をあらわに考慮することができる。そこで、分子内の電荷分布を自然に表現することのできる、自然結合軌道(NBO)を用いることに興味を持たれる。本研究では有限電場差分法を採用し、微小電場と原子変位によって誘起される電気双極子モーメントを計算し、2階微分として得られる分極率微分テンソルからラマン強度を計算した。基準振動とラマン強度の計算はGaussian03プログラムを用い、主としてB3LYP汎関数と6-31++G(d,p)基底関数を用いて行った。

【結果と考察】チオアニソール(TA)の安定構造には平面構造(TA0)と垂直構造(TA90)があることがわかっており[3]、図1に示すチオアニソールのラマンスペクトルでは(a)の平面構造と(b)の垂直構造において、 200 cm^{-1} 以下の低振動数モードのバンドB,Tに大きな違いが見られる。ただし、ここでは温度因子をガウシアンバンド幅に比例するようにコンボルトしてある。面外変角とねじれ振動に対応するバンドB,Tは全対称振動でないにもかかわらず、(b)で全対称の呼吸振動モードfに近い強度を示す。

表1に(b)の垂直構造の振動のモードについて、

原子のファンデルワース面で分子の体積を近似した場合の体積変化率の相対値を示す。体積変化率の大きいバンドl, S, e, fでは図1(b)においてラマン強度が強く出ていることがわかる。しかし、B, Tは体積変化率が小さく計算される。

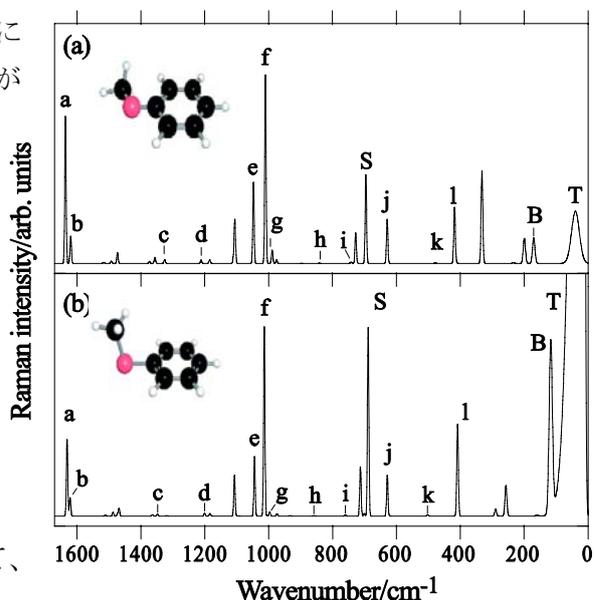


図1. チオアニソールの(a)平面構造と(b)垂直構造の計算ラマンスペクトル。S:置換基-環伸縮振動、B:置換基-環変角振動、T:置換基-環ねじれ振動、a:環8aモード、b:環8bモード、c:Kekuléモード(14)、d:環CH面内変角、e:環18aモード、f:環呼吸振動、g:環C-H面外(5)、h:環CH面外(10a)、i:環CH面外(11)、j:環6b、k:環面外(16b)、l:環6aモード

したがって、電
子の電場に対す
る感受性として、
体積以外の原因
が考えられる。
平面構造では

表 1. 垂直型のチオアニソールの振動数(ν)と体積変化(ΔV)

Mode	ν/cm^{-1}	$\Delta V/\%$	Mode	ν/cm^{-1}	$\Delta V/\%$	Mode	ν/cm^{-1}	$\Delta V/\%$
T	15.2	0.7	S	688.2	5.4	e	1044.1	4.2
B	116.6	0.6	i	759.7	2.1	d	1200.1	0.8
l	408.4	2.8	h	857.8	2.1	c	1347.9	1.4
k	502.2	1.7	g	996.4	1.2	b	1621.3	1.6
j	628.5	0.9	f	1013.5	7.0	a	1630.9	0.5

B,T ともに強度が弱いことも考
慮にいれると、垂直構造では
S-C の σ 軌道と、C=C の π 軌道
が相互作用をしていること
が原因の一つであると考察
できる。

このことに関して図 2, 3
のベンゾトリフロリド(BTF)、
ベンゾトリクロリド(BTC)で
も同様の結果が得られる。つ
まり、低振動数モード B,T が図
1(b)のチオアニソールの垂直構

造と同様に強いラマン強度を
示すことが分かる。BTF, BTC

の場合は、置換基が 3 回対称性を有してい
るため、常に面外方向に α 原子から伸びる σ
結合が存在し、垂直構造のチオアニソール
と同様の σ - π 相互作用を示していると推測
される。

実際に σ - π 相互作用が起こっていることを調べるため、さらに自然結合軌道(NBO)を用いた
表現で垂直構造の S-C の σ 軌道または S の非結合性軌道(LP)と、C=C の π 軌道との非局在化相
互作用を作為的に除去しエネルギー計算を行ったところ、表 2 に示す結果が得られた。チオ
アニソール平面構造と垂直構造のエネルギー差は-2.36 kJ/mol で平面構造の方が低いエネルギ
ーとなる。しかし、上記の非局在化相互作用を除去すると、平面構造とのエネルギー差に対
して相対的に垂直構造のチオアニソールはエネルギーが高くなり不安定化する。つまり、チ
オアニソールの垂直構造を安定化する要因として特に S-C(σ)軌道と C=C(π)軌道との相互作用
が実際に起こっていることが分かる。

参考文献

- [1] H.Ishikawa et al., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6220 (2002).
- [2] K. Ohno, J. Kimura, and Y. Yamakita, *Chem. Phys. Lett.* **342**, 207 (2001).
- [3] Y. Yamakita, Y. Isogai, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **124**, 104301 (2006).

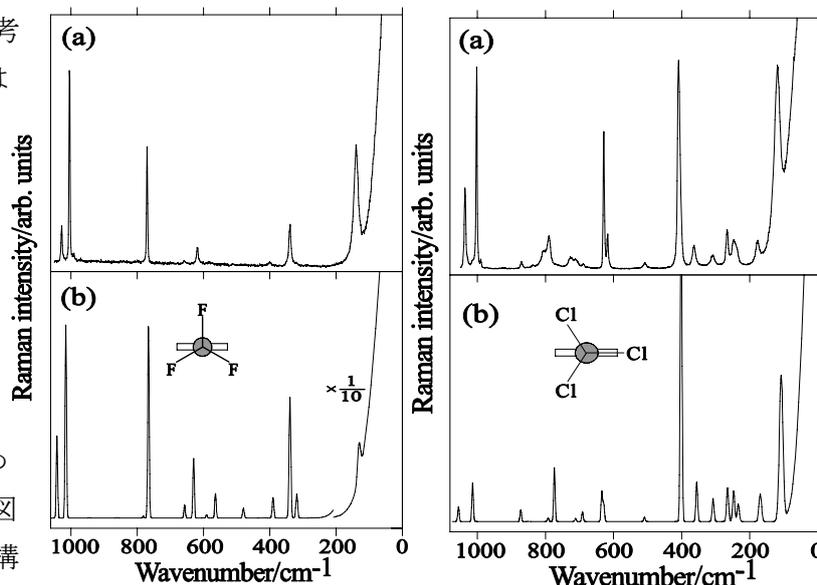


図 2. ベンゾトリフロリドの垂直構
造の(a)実測および(b)計算ラマン
スペクトル

図 3. ベンゾトリクロリドの平
面構造の実測および(b) 計算ラ
マンスペクトル

表 2. 垂直構造のチオアニソールの σ - π 相互作用を除いた
場合のエネルギー変化 ΔE

	TA0-TA90	S-C(σ)	S(LP)
$\Delta E/\text{kJmol}^{-1}$	-2.4	16.9	8.3