

チオアニソール誘導体の低振動数ラマンバンドにおける 分子内回転と π 軌道の相互作用の効果

(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、電子分布の広がり直接反映するラマン強度について、低振動数モードでのラマン強度に興味を持たれる。回転異性体をもつベンゼン誘導体では、置換基の σ 軌道とベンゼン環の π 軌道の相互作用がある垂直構造で低振動数モードのラマン強度は強く[1]、チオアニソール(TA)などの置換基が面内に存在する平面構造では σ - π 相互作用がなく低振動数モードのラマン強度が弱いことが報告されている[2]。そこで本研究では、これら2つの回転異性体が室温で安定に存在するTAの4位を5種類の置換基 $X = -\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$ で置換した場合について、ベンゼン環上の電子状態がラマンスペクトルと分子内回転にもたらす影響と原因について研究した。

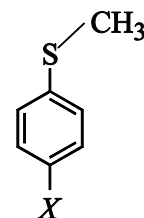


図1: 4-XTAの模式図

【計算】 すべての計算は Gaussian 03 プログラムを用い、ラマン強度・基準振動計算ならびに平面構造と垂直構造のエネルギー差の計算は B3LYP/6-31++G(d,p) レベルで行った。また第一イオン化エネルギー(IE)の計算には OGVF/6-31++G(d,p) を用いた。

【実験】 ラマンスペクトルの測定には Renishaw 社製顕微ラマン分光器を用い、He-Ne レーザーを励起光とした。低振動数領域の測定にはレイリー光カット用の Next フィルターを用いた。

【結果と考察】 電子吸引基の $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$ では $-\text{SCH}_3$ まわりの平面構造が最安定構造として計算され、その低振動数モードは弱いことが計算された[図2(a)]。図2(c)より固体では低振動数モードは格子振動(L)が観測されるが、置換基-環面外変角振動(B)と帰属されるバンドは弱いことが分かる。図2(d)は試料を 350 K に昇温し、液体で測定したものである。(c)と(d)を比較すると、低振動数領域の格子振動(L)と帰属したバンドが(d)では消失することが分かる。しかし、スペクトル全体で大きな変化はなく一致度(α)[3]を計算したところ固体、液体共に平面構造が支配的であることがわかった。これは計算された平面構造(p)と垂直構造(v)のエネルギー差

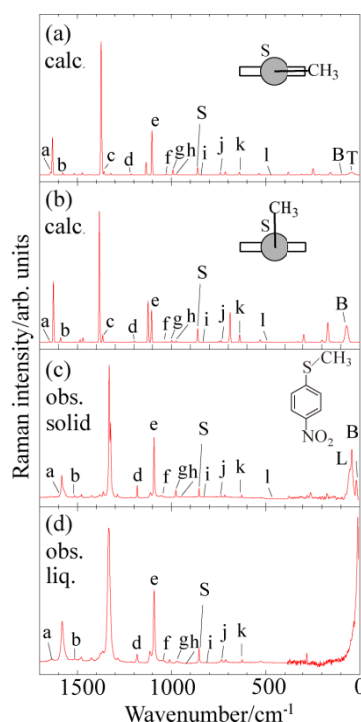


図2: 4- NO_2 TA の(a)平面構造、(b)垂直構造、(c)固体実測、(d)液体実測ラマンスペクトル

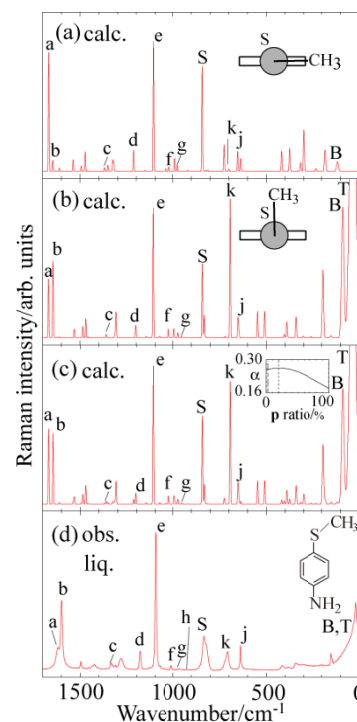


図3: 4- NH_2 TA の(a)平面構造、(b)垂直構造、(c)平面+垂直、(d)実測ラマンスペクトル

B: 置換基-環面外変角振動, T: 置換基-環ねじれ振動, S: 置換基-環伸縮振動
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: 環呼吸振動, f: 環 18a モード, g: 環 17a モード, h: 環 CH 面外(5), i:
環 CH 面外(10a), j: 環 6a モード, k: 環 6b モード, l: 環面外(16b)

$\Delta E_{p-v} = -10.6 \text{ kJmol}^{-1}$ からも支持される(図 4)。また CN についても同様の結果が得られた。

一方、電子供与基の $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$ では垂直構造が最安定構造と計算され、その低振動数モード(B, T)が強いことが示された[図 3(b)]。図 3(c)は液体中で平面構造と垂直構造が共存すると仮定した合成スペクトルである。このスペクトルについて実測との一致度(α)を計算したところ、 $\Delta E_{p-v} = 9.1 \text{ kJmol}^{-1}$ から得られる平面構造のボルツマン分布約 2%とほぼ同じ比率に極大を示すことが分かった。これらの置換基の違いによるコンフォメーションの安定性の違いは次のように説明される。

分子内回転に対する分子軌道のエネルギー準位の差を計算したところ、 ΔE_{p-v} と平面構造のIEとの間に図 4 に示すように直線関係が成り立つことが分かった。HOMO 以外の分子軌道エネルギーに対して同様に ΔE をプロットしても直線関係は得られないことから、コンフォメーションの安定性にはHOMOが

支配的であることが示唆される。各分子について平面構造でのIEを与えるHOMO軌道に注目したところ、図 5(a)のようにベンゼン環の π 軌道とS原子の非結合性軌道(n_s 軌道)が混合している軌道であることを示している。 n_s 軌道は結合に沿っていないので、平面構造でしか π 軌道と混合しえない。

そこで n_s 軌道の相互作用を見積もるために、図 5(b)に示す(i) n_s 軌道と(ii) π 軌道の軌道間相互作用について自然結合軌道(NBO)による解析を行った。また垂直構造でコンフォメーションの安定性に関与すると考えられる軌道間相互作用についても NBO による解析を行った。その結果、表 1 に示すように、平面構造の安定化に最も寄与する軌道間相互作用は、(I) π 軌道と n_s 軌道の軌道間相互作用($n_s-\pi$)であることが明らかとなった。これは2つの軌道間相互作用による安定化エネルギー $E(2)$ が、 $n_s-\pi$ の場合では、平面構造における他の軌道の関与する場合よりもはるかに大きいことから分かる。従ってHOMO軌道は n_s 軌道と π 軌道の線形結合で与えられることが分かる。

垂直構造の安定化に寄与する軌道は、(II) 置換基 S- CH_3 の σ_{SMc} 軌道と π 軌道との軌道間相互作用($\sigma_{\text{SMc}}-\pi$)、ならびに(III) n_s 軌道とベンゼン環の σ 軌道との軌道間相互作用($n_s-\sigma$)であることが分かった。これら(I)-(III)の軌道間相互作用により安定化するエネルギー $E(2)$ を比較すると表 1 のようになる。

平面構造でのみ起こる軌道間相互作用による安定化エネルギー(I)は、垂直構造でのみの軌道間相互作用による安定化エネルギーの和(II+III)よりも絶対値として大きい。従って、(I)の軌道間相

互作用が平面構造または垂直構造を決定する要因であることが分かった。

[1] Ohno, K; Kimura, J; Yamakita, Y. Chem. Phys. Lett. **342**, 207 (2001).

[2] Yamakita, Y; Isogai, Y; Ohno, K. J. Chem. Phys. **124**, 104301 (2006).

[3] Shinohara, H; Yamakita, Y; Ohno, K; J. Mol. Struct. **442**, 221 (1998).

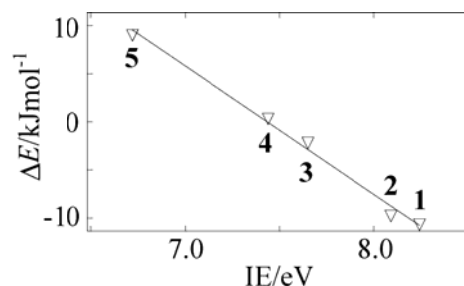


図 4: 平面構造の IE に対する平面構造と垂直構造の間のエネルギー差(ΔE)

1: $-\text{NO}_2$, 2: $-\text{CN}$, 3: $-\text{H}$, 4: $-\text{CH}_3$, 5: $-\text{NH}_2$

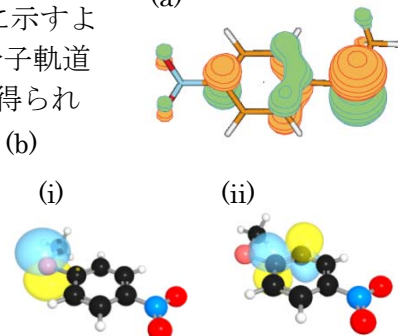


図 5: (a)平面構造の HOMO 軌道、(b)自然結合軌道(NBO)で表した(i) S 原子の n_s 軌道と(ii)ベンゼン環の π 軌道

表 1: 軌道間相互作用による安定化エネルギー $E(2)$

軌道間相互作用	$E(2)/\text{kcalmol}^{-1}$				
	$\text{NO}_2(1)$	$\text{CN}(2)$	$\text{H}(3)$	$\text{CH}_3(4)$	$\text{NH}_2(5)$
I: ($n_s-\pi$)	-21.4	-20.6	-18.7	-18.2	-16.8
II: ($\sigma_{\text{SMc}}-\pi$)	-2.3	-2.4	-2.6	-2.7	-3.0
III: ($n_s-\sigma$)	-9.0	-9.0	-8.8	-8.9	-9.0
II+III	-11.3	-11.4	-11.4	-11.6	-12.0