

## [2.2]パラシクロファンの低振動数モードのラマン強度における $\sigma$ - $\pi$ 相互作用の効果

<sup>1</sup>電通大院情報理工, <sup>2</sup>電通大情報理工, <sup>3</sup>東北大院理  
山北佳宏<sup>1</sup>, ○山口慶吾<sup>2</sup>, 大野公一<sup>3</sup>

### $\sigma$ - $\pi$ interaction effects in the Raman intensity of low-frequency modes of [2.2]paracyclophane

Yoshihiro Yamakita<sup>1</sup>, ○Keigo Yamaguchi<sup>2</sup>, Koichi Ohno<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications, Japan

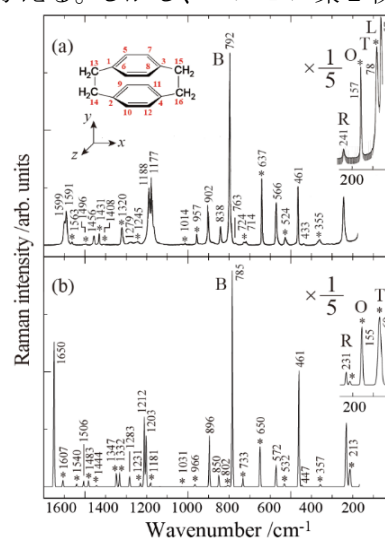
<sup>2</sup>School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications, Japan

<sup>3</sup>Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

**[Abstract]** [2.2]Paracyclophane (PCP) is the simplest cyclophane which possesses a structure of two benzene rings bridged by two alkyl chains. Non-totally symmetric modes of PCP in a low frequency region, out-of-plane bending mode (O, 155 cm<sup>-1</sup>) and torsion mode (T, 69 cm<sup>-1</sup>), display two to three times stronger Raman intensities than the breathing mode (B, 785 cm<sup>-1</sup>). On the other hand, the totally-symmetric ring-ring mode (R, 231 cm<sup>-1</sup>) shows significantly weak Raman intensity although the mode changes the distance between two benzene rings substantially. We studied the origin of the strong Raman activities of PCP. Raman intensities based on Placzek's polarizability theory were calculated at the B3LYP/6-31++G(d,p) level. The polarizability derivatives of modes O, T were analyzed using the natural charge distribution in a finite electric field in comparison with those of modes B, R. The dominating polarizability derivative components were explained by the changes of intramolecular dipole moments.

**[序]** 一般にラマン強度は、分子の体積変化の大きい振動で強くなる傾向が知られている。ベンゼンではいわゆる呼吸振動が最も強いラマンバンドを与える。しかし、ベンゼン環2枚がアルキル鎖で架橋された[2.2]パラシクロファン(PCP)では、低波数領域のアルキルねじれ振動 T と環の面外回転振動 O が、呼吸振動 B に比べ 2~3 倍も強いラマン強度を示すことが分かった。つまり、PCP では環どうしの距離が大きく変わる全対称振動 (R, B) よりも、環の回転やアルキル鎖がねじれる非全対称振動 (O, T) でラマン強度が強くなる傾向がある。本研究では、PCP のモード T, O のラマン強度が非常に強い原因を、 $\sigma$ - $\pi$  共役のような電子的相互作用[1]の観点から研究した。

**[実験・計算]** 室温にて Ar<sup>+</sup> レーザー (514.5 nm, 60 mW) を励起光とし、ダブルモノクロメーターによってラマンスペクトルを測定した。分極率近似に基づいた基準振動と構造最適化は B3LYP/6-31++G(d,p) レベルで計算し、同レベルで



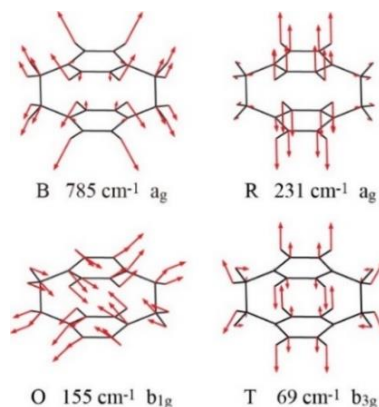
**Fig. 1.** Comparison between (a) observed and (b) calculated Raman spectra of PCP

ラマン強度を計算した。振動の振幅も考慮したうえで分極率微分から低波数領域でラマン強度が強くなる機構について考察した。体積変化を定量的に見積もるため、ファンデルワールス球による近似を用いた。

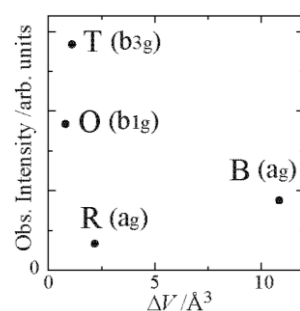
**【結果・考察】** PCP のラマンスペクトルを Fig. 1 に示す。図中のモード B, R, O, T は、強いラマン強度に関連しており、Fig. 2 にその基準座標を示す。実測ラマンスペクトルで、モード O は呼吸振動 B の 2.4 倍、モード T は 3 倍のラマン強度を示すことが分かった。Fig. 3 には、体積変化とラマン強度の関係を示す。非全対称振動の体積変化の微分係数  $dV/dq$  は対称性の制約でゼロとなるが、実際の電子の拡がりに近似できるファンデルワールス球[2]の動きを振幅に沿って考えるとこのように見積もられる。体積変化を、全対称振動のモード B と比較したとき、非全対称振動のモード T で 10%、モード O で 7%程度となる。

Table 1 の分極率微分では、O, T の分極率微分が非対角成分  $\Delta\alpha_{xy}$  と  $\Delta\alpha_{yz}$  でそれぞれ最大値を示し、呼吸振動 B の対角成分の最大値の 130%を超えることが分かる。分極率に対する電子的な効果は、各原子上の自然電荷分布で解析できる。Fig. 4 には電場で誘起される自然電荷を示す。モード O で分極率微分  $\Delta\alpha_{xy}$  が大きな負の値であるのは、渡環結合部分の  $\sigma$  軌道が Fig. 2 のように変形したとき、電場  $E_y$  印加時の誘起双極子モーメントの非対角成分  $\mu_x$  が変調される結果であると考えられる。

一方モード T で分極率微分  $\Delta\alpha_{yz}$  が大きな正の値を示すのは、環が  $x$  軸方向のまわりでねじれたとき (Fig. 2)、電場  $E_z$  印加時の環のアルキルと結合していない部分に由来する誘起双極子モーメント  $\mu_y$  が変化するためと説明できる。



**Fig. 2.** Calculated dimensionless normal coordinates  $q$ .

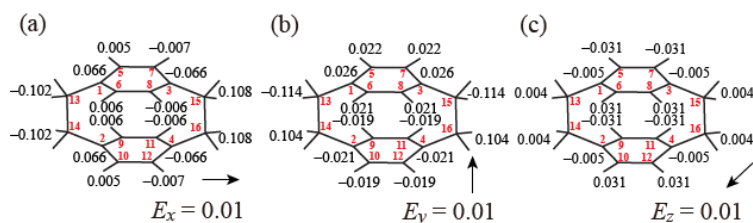


**Fig. 3.** Plots of observed Raman intensities.

**Table 1.** Calculated polarizability derivatives ( $\Delta\alpha_{ij}$ ) with respect to the unit variation in normal coordinates ( $\Delta q$ ) for B, R, O, and T modes

$\Delta\alpha_{ij}$ <sup>a</sup>	B (a <sub>g</sub> )	R (a <sub>g</sub> )	O (b <sub>1g</sub> )	T (b <sub>3g</sub> )
xx	<u>0.340</u>	0.116	0.000	0.000
xy	0.000	0.000	<u>-0.462</u>	0.000
xz	0.000	0.000	0.000	0.000
yy	0.334	<u>0.221</u>	0.000	0.000
yz	0.000	0.000	0.000	<u>0.470</u>
zz	0.173	0.135	0.000	0.000

<sup>a</sup> In units of  $4\pi\epsilon_0 a_0^2 (\text{u cm}^{-1})^{-1/2}$ . Largest values in modulus are underlined.



**Fig. 4.** Changes in atomic charge on carbon atoms by applying electric fields  $E_x, E_y, E_z = 0.01$ .

[1] K. Ohno, J. Kimura, Y. Yamakita, *Chem. Phys. Lett.* **342**, 207-219 (2001).

[2] Y. Yamakita, M. Yamauchi, K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **322** 189-198 (2000).