

置換ベンゼン分子の環振動の硬さと柔らかさ

(アルカディア研¹・富士写真フィルム(株)足柄研²・埼大理³)

○田隅三生¹・古屋和彦²・河戸孝二²・坂本 章³

【序】先に、我々は重水素化ベンゼンの分子振動と振動スペクトルを研究し、従来知られていなかつたいくつかの点を明らかにした[1]。その要点は以下のとおりである。(1)ベンゼン環に最も特徴的な基準振動と考えられている呼吸振動(Breathing, BR)は、全ての重水素置換体に存在するわけではなく、向かい合う2本のCC結合の中点を通る2回軸を持つ分子にだけ存在する('2回軸規則')。(2)炭素原子が交互に外向きと内向きに動く振動(Doubly Trigonal, DT)とBRとには密接な関係があり、上記の2回軸を持たない分子には、BRとDTとが同位相と逆位相で組み合わさった2個の振動(Singly Trigonal, ST)が現れる。(3)上記の2回軸を持たない分子のラマンスペクトルにおいて1000 cm⁻¹付近に現れる2本のSTバンドのラマン強度は、各STに対するBRの寄与の大きさ(PEDでの)に比例している。

今回の研究では、上記の研究を発展させることを試みた。

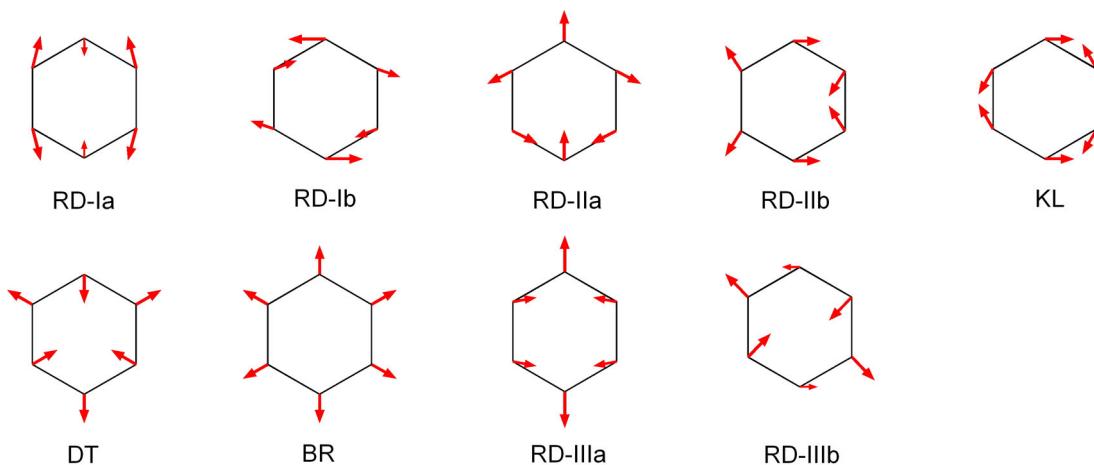
【目的】重水素置換体以外の一般的な置換ベンゼンにおいて、環振動がどのような形で現れるか(または典型的な形からどのように変形するか)を調べることを目的とした。換言すれば、置換基に依らずよく保存される振動('硬い振動')と他の振動と混ざり易い振動('柔らかい振動')を特定することを目的とした。

【方法】研究目的に適合した対象として全種類のクロロベンゼンを選んだ。これらについて密度汎関数法(B3LYP/6-311+G**)により基準振動波数、基準振動形、赤外吸収強度、ラマン強度を計算した。ベンゼンについては、実測の赤外・ラマンバンドの波数に合わせるために、单一のスケール因子0.9834を用いたが[1]、塩素原子が多くなるに従って、このスケール因子では不都合が生じるため、以下の議論には、スケールしない生の計算値を用いる。また、試料が入手可能な場合には、赤外及びラマンスペクトルを測定した。

【結果と解析】図に面内環振動の形を示す。ここに示した振動形はC₆Cl₆の基準振動について計算されたもので、C₆H₆の場合よりも環の振動が強調されている。全てが環の変形振動であるが、既に慣用名となっているケクレ振動(KL)、呼吸振動(BR)に加えて、上記の2重三角(DT)のほか、環変形(RD)I, II, IIIの名称を用いた。また、2重縮重振動については、面内垂直2回軸に対して対称なものにa、逆対称なものにbを付した。

C₆H₆、C₆H₅Cl、C₆H₄Cl₂(o-, m-, p-)、C₆H₃Cl₃(1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,5-)、C₆H₂Cl₄(1,2,3,4-, 1,2,3,5-, 1,2,4,5-)、C₆HCl₅、C₆Cl₆の13種の分子について計算された基準振動形と基準振動波数において、図示した環振動がどの程度保存されているかを調べ、保存されている場合には、その基準振動の波数範囲を調べた。その結果を以下に述べる。

(1) 環変形 RD-I 振動形は極めてよく保存され、波数範囲も1633–1538 cm⁻¹に収ま



り、硬い振動である。これは、従来からこの振動が置換ベンゼンの特性バンドを与えることが知られていることと一致している。Iaの方が Ibよりも高波数側にあることが多いが、逆の場合もある。 $1,2,4\text{-Cl}_3$ では、Iaと Ibの振動形の混合が起こる。

(2) 環変形 RD-II 振動形は、 $o\text{-Cl}_2$, $1,2,3,4\text{-Cl}_4$ で若干の乱れがあるほかは極めてよく保存される。硬い振動であるが、波数範囲はやや広く、 $1510 - 1351 \text{ cm}^{-1}$ である。IIaの方が IIbよりも高波数側にあることが多いが、 $1,2,4,5\text{-Cl}_4$ や Cl_5 では逆になる。

(3) ケクレ KL どの置換体でも振動形は一定しており、極めて硬い振動である。波数範囲も比較的狭く、 $1336 - 1251 \text{ cm}^{-1}$ である。

(4) 2重三角 DT C_6H_6 , C_6Cl_6 のほか、向かい合う2本のCC結合の中点を通る2回軸を持つ分子($o\text{-Cl}_2$, $p\text{-Cl}_2$, $1,2,3,4\text{-Cl}_4$, $1,2,4,5\text{-Cl}_4$)においては完全な形で現れる。この点では、重水素置換体において見出された前記の2回軸規則が生きている。ところが、不完全な形のものが $1,2,3\text{-Cl}_3$, $1,2,4\text{-Cl}_3$, $1,2,3,5\text{-Cl}_4$ で現れ、 Cl_5 には逆にほぼ完全な形のものがある。したがって、2回軸規則は必要十分なものとはいえないことが明らかとなった。DTは柔らかい振動に分類される。ただし、完全なものの波数範囲は $1090 - 1022 \text{ cm}^{-1}$ で狭い。

(5) 呼吸 BR 状況は2重三角 DTの場合と似ているが、更に柔らかい振動である。2回軸規則に合致している $o\text{-Cl}_2$, $1,2,3,4\text{-Cl}_4$ で BRは2個の振動に分裂している。また、2回軸規則から外れている $m\text{-Cl}_2$, $1,2,3\text{-Cl}_3$, $1,2,4\text{-Cl}_3$, $1,2,3,5\text{-Cl}_4$ に不完全な形のものがあり、 Cl_5 には逆に完全なものがある。完全な形のものの波数範囲も $1213 - 1011 \text{ cm}^{-1}$ で広い。

(6) 環変形 RD-III 振動形はよく保存されているので、硬い振動に分類される。しかし、波数範囲は非常に広く、 $877 - 622 \text{ cm}^{-1}$ である。IIIaと IIIbの波数の大小関係は一定しておらず、 $1,2,4\text{-Cl}_3$ では IIIa 815 cm^{-1} , IIIb 687 cm^{-1} であるのに対して、 $1,2,4,5\text{-Cl}_4$ では IIIa 696 cm^{-1} , IIIb 867 cm^{-1} と大きく逆転している。

以上を通じていえることは、2回軸規則は限定的にしか通用しないこと、当然のことながら置換基の質量が基準振動形と波数範囲に大きな影響を持っていることである。また、ベンゼン環に最も特徴的な振動であるBRが、実は柔らかい振動であることは強調するに値しよう。