

-置換基とベンゼン環との σ - π 相互作用-

(東北大院理)○磯貝悠美子・山北佳宏・大野公一

[序] エチルベンゼンなどのアルキルベンゼン類では、ベンゼン分子や置換基に相当するアルカン分子では見られない強いラマンバンドが 300 cm^{-1} 以下の領域に見られる。これらの振動モードのラマンバンドは、配座異性体によってその強度に違いが見られる。このことは、アルキル基に生じる誘起双極子モーメントの大きさが、アルキル基の σ 軌道とフェニル基の π 軌道との相互作用(σ - π 相互作用)に関係することで説明できる^{1),2)}。

本研究では、アルキルベンゼン類のアルキル鎖のH原子をハロゲン原子に置き換えた場合とアルキル鎖のベンゼン環に隣接するC原子をヘテロ原子で置き換えた場合についてラマンスペクトル強度と σ - π 相互作用の関係を検討した。

[方法] ラマン強度の計算は、分極率を各基準座標方向に数値微分することによって求めた。基準振動計算及び分極率の計算は、Gaussian 98 プログラムを用い、B3LYP レベルで 6-31++G(d,p)基底関数を用いて行った。実測データは、Nd:YAG レーザーの 1064 nm 励起によるFT-ラマンスペクトルと 785 nm のLDレーザーによるラマンスペクトルを、どちらも常温の液体状態で測定することにより得た。

[結果・考察] 図1及び図2にベンゾトリクロリドとベンゾトリフルオリドの実測(Obs.)及び計算(Calc.)ラマンスペクトルをそれぞれ示す。縦軸は環呼吸振動モード(br)の強度を用いて規格化し、横軸はラマンシフトを波数で表し、 1070 cm^{-1} 以下の領域のみを示した。環呼吸振動モードは振動形と文献³⁾の帰属表を参考にして 1000 cm^{-1} 付近のモードを帰属した。実測スペクトルの 0 cm^{-1} 付近は、Rayleigh 線に由来する裾が重なっている(図中*印)。図において、6b、6a、10b、15、18a はベンゼン環由来の振動を、bend、str、tor、は、それぞれ、環と官能基の間の変角、伸縮、及び CC 結合軸周りのねじれ振動を、 CF_3 と CCl_3 はそれぞれ官能基の対称伸縮振動を表している。

ベンゾトリクロリドにおいて、 400 cm^{-1} 付近に CCl_3 対称伸縮振動による非常に強いバンドが現われている。これと類似の非常に強いラマンバンドは、四塩化炭素

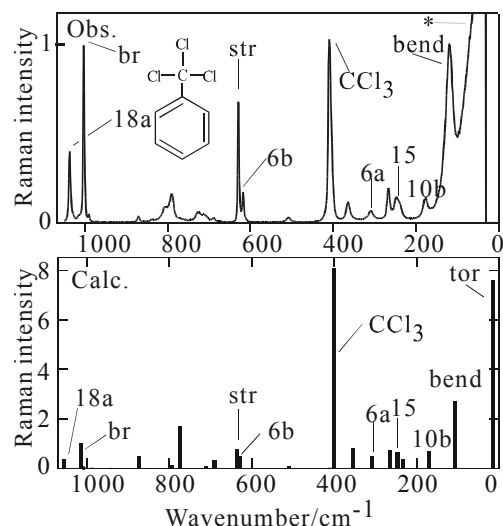


図1.ベンゾトリクロリドのラマンスペクトル

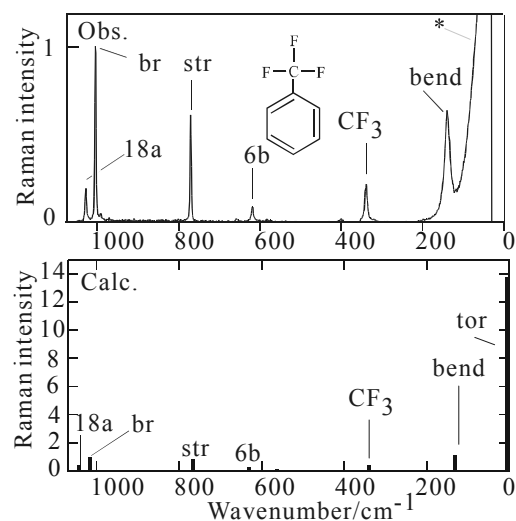


図2.ベンゾトリフルオリドのラマンスペクトル

(CCl_4)やクロロホルム(CHCl_3)でも観測された。これに対してベンゾトリフルオリドやフルオロホルム(CHF_3)では、 CF_3 バンドはそれほど大きなラマン強度を示さないことが分かった。以上により CCl_3 バンドのラマン強度の強さは、環と官能基との相互作用と直接関係なく C-Cl 伸縮振動に特有なものであることが分かった。一方、図 1 及び図 2 の 300 cm^{-1} 以下の変角(bend)及びねじれ(tor)モードは、環呼吸振動(br)よりもはるかに強いラマン強度を示している。ベンゾトリクロリドやベンゾトリフルオリドにおける tor のラマン強度はアルキルベンゼン類と比べて約 10 倍程度強くなっている。これは、ハロゲン原子 F や Cl の導入によって置換基の分極率が増大したためであると考えられる。

図 3 にイソプロピルベンゼンのラマンスペクトルを示す。アルキルベンゼン類のエチルベンゼン及びプロピルベンゼンにおいて、低振動数領域に環呼吸伸縮振動に匹敵する強いラマンバンドがアルキル基とベンゼン環との $\sigma-\pi$ 相互作用によって出現することが分かっており^{1),2)}、図 3 の結果から、イソプロピルベンゼンにおいても、低振動数領域に強いラマンバンドが現われることが分かった。

ラマン強度の大きさは、分極率の変化に依存するため、HOMO の影響を受けやすいと考えられる。図 4 の a) 及び b) に示すように、イソプロピルベンゼンの HOMO は、エチルベンゼンと同様に σ 軌道と π 軌道との相互作用を含んでいる。このため、アルキル基とベンゼン環との $\sigma-\pi$ 共役の程度が平衡構造からのずれに伴って大きく変化し、bend と tor に強いラマン強度が現われる。

エチルベンゼンのベンゼン環に隣接する C 原子をヘテロ原子に変えたものの例として、図 5 にアニソールのラマンスペクトルを示す。アニソールは、低振動数領域に強いラマンバンドを持たないことが分かった。

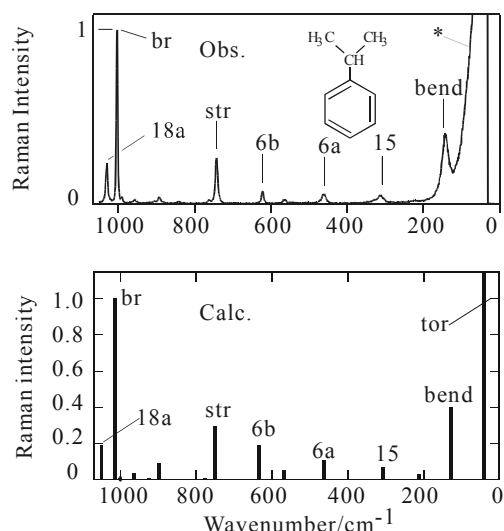


図 3. イソプロピルベンゼンのラマンスペクトル

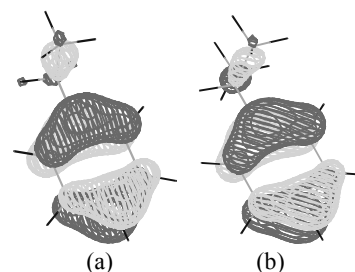


図 4. エチルベンゼン(a)、イソプロピルベンゼン(b)の HOMO

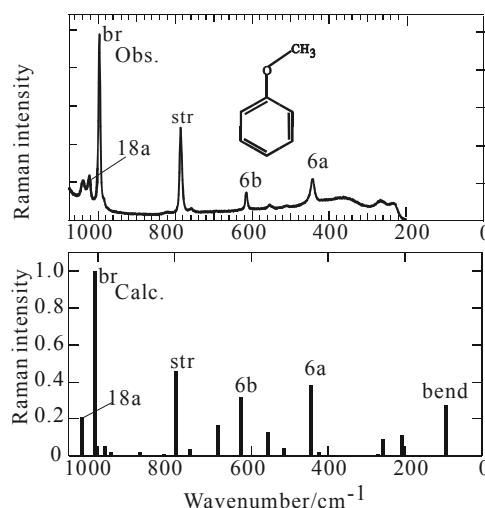


図 5. アニソールのラマンスペクトル

1) 大野公一, 木村迅, 山北佳宏, 分子構造総合討論会 2001, 3P071(2001) 札幌.

2) K. Ohno, J. Kimura, Y. Yamakita, *Chem. Phys. Lett.* **342** (2001) 207.

3) G. Varsány, *Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives*, London, 1974.