

(埼大理¹・アルカディア研²) 藤森一希¹・坂本 章¹・田隅三生²

【序】トランス-ポリアセチレンの赤外吸収スペクトルには、約 1010 cm^{-1} に強い赤外吸収バンドが観測され、これは同位相 CH 面外変角振動に帰属されている。また、ラマンスペクトルにも約 1010 cm^{-1} に弱いラマンバンドが観測される。トランス-ポリアセチレンの最安定構造とされている平面構造には対称心が存在し、交互禁制律が成立するため、赤外活性なこのモードはラマン不活性でなければならない。したがって、このラマンバンドの由来はこれまで明らかになっていない。私達は、このラマンバンドの起源を、分子が捩れて対称性が低下するためにラマン活性となる同位相 CH 面外変角振動モードであると考えた。本研究ではこの作業仮説を検証するために、モデル分子として 1,3-ブタジエン、1,3,5-ヘキサトリエン、1,3,5,7-オクタテトラエン、1,3,5,7,9-デカペンタエン、1,3,5,7,9,11-ドデカヘキサエン、1,3,5,7,9,11,13-テトラデカヘptaエン、1,3,5,7,9,11,13,15-ヘキサデカオクタエンを選び、平面構造と捩れた構造について密度汎関数法を用いて振動スペクトルを計算し、ポリエン分子の CC 結合まわりの捩れと同位相 CH 面外変角振動のラマン強度について解析した。

【計算】密度汎関数計算は、PC(Pentium4 2.8 GHz または 2.4 GHz) 及び PC クラスター (PentiumIII 500 MHz × 4) [OS はともに RedHat Linux] 上で Gaussian98 プログラム(Rev.A.11.3 または Rev.A.7)を用いて行った。モデル分子について、まず平面構造での構造最適化及び振動計算を行った。次にそれぞれのモデル分子について、他の構造パラメータ - を変化させずに 1 つの C-C 単結合または C=C 二重結合まわりの二面角だけを 0° から 20° まで 4° ずつ変化させて、振動計算を行った。また、全ての CC 結合を同じ向きに捩った「らせん構造」(図 1a) と CC 結合の捩る向きを交互に入れ替えた「交互捩れ構造」(図 1b) についても振動計算を行った。この計算では、各 CC 結合まわりに分子を平面構造からの捩った時のエネルギー変化が約 0.1 kcal/mol となるよう、C-C 単結合まわりの捩れ角は 4.4° 、C=C 二重結合まわりの捩れ角は 2.4° とした。これらの計算は全て B3LYP/6-311+G** レベルで行った。

【結果と考察】(1) 分子の捩れにともなう平面構造からのエネルギー変化を比較すると、C-C 結合まわりで捩った場合の方が C=C 結合まわりで捩った場合よりもエネルギーの増加の割合が小さかった。このことからポリエン分子は C=C 結合よりも C-C 結合まわりに捩れやすいと考えられる。(2) どのモデル分子においても、中央の C-C 結合または C=C 結合まわりの二面角が 0° から大きくなるにしたがって、同位相 CH 面外変角振動モードのラマン強度は 0 から急激に增加了。(3) 同じ分子で比較した場合、捩る結合の位置が中央に近いほど、捩れに対する同位相 CH 面外変角振動モードのラマン強度の増加の割合は大きくなることが分かった。(4) 1 つの CC 結合まわり

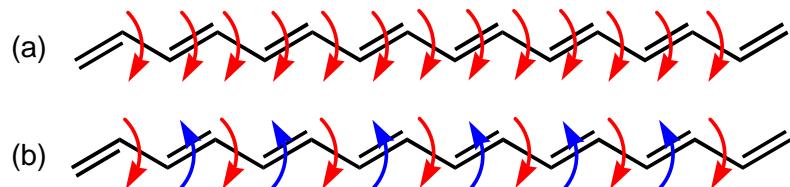


図 1 らせん構造(a)と交互捩れ構造(b)

りに分子を捩った場合には、同位相 CH 面外変角振動のラマン強度だけでなく、それ以外の CH 面外変角振動のラマン強度も増加する。(5)「らせん構造」や「交互捩れ構造」の計算ラマンスペクトル(図 2)では、平面構造では現れなかった約 1020 cm^{-1} に同位相 CH 面外変角振動に帰属されるラマンバンドが出現する。(6)「らせん構造」で比較すると、ポリエン分子の共役鎖が長くなるにつながって、同位相 CH 面外変角振動モードのラマン強度は大きく増加した(図 3)。(7) 1,3,5,7,9,11,13,15-ヘキサデカオクタエンの同位相 CH 面外変角振動モードのラマン強度は、「交互捩れ構造」に比べて、「らせん構造」において約 8 倍になった。他のモデル分子でも「交互捩れ構造」に比べて「らせん構造」の方が大きいラマン強度を示した。(8) 計算ラマンスペクトルをトランス-ポリアセチレンの実測ラマンスペクトル[1]と比較(図 2)すると、「らせん構造」での計算ラマンスペクトルは平面構造や「交互捩れ構造」での計算ラマンスペクトルよりも、ポリアセチレンの実測スペクトルとい一致を示した。(9)らせん構造での同位相 C-C 伸縮振動(約 1160 cm^{-1})のラマン強度と同位相 CH 面外変角振動のラマン強度の比を共役鎖長に対してプロットすると(図 3)，ほぼ直線になった。また、同位相 C=C 伸縮振動(約 1600 cm^{-1})のラマン強度と同位相 CH 面外変角振動のラマン強度の比を共役鎖長に対してプロットした場合(図 3)も、同様には直線となつた。これは同位相 C-C 伸縮振動や同位相 C=C 伸縮振動に比べて、同位相 CH 面外変角振動のラマン強度が、共役鎖長の増加に対しより大きく依存して増大することを示している。

これらのことからトランス-ポリアセチレンの構造は、極めて緩やかならせんを巻いている可能性があると考えられる。

[1] M. Fujiwara, H. Hamaguchi, and M. Tasumi, *Appl. Spectrosc.*, 40, 137 (1986).

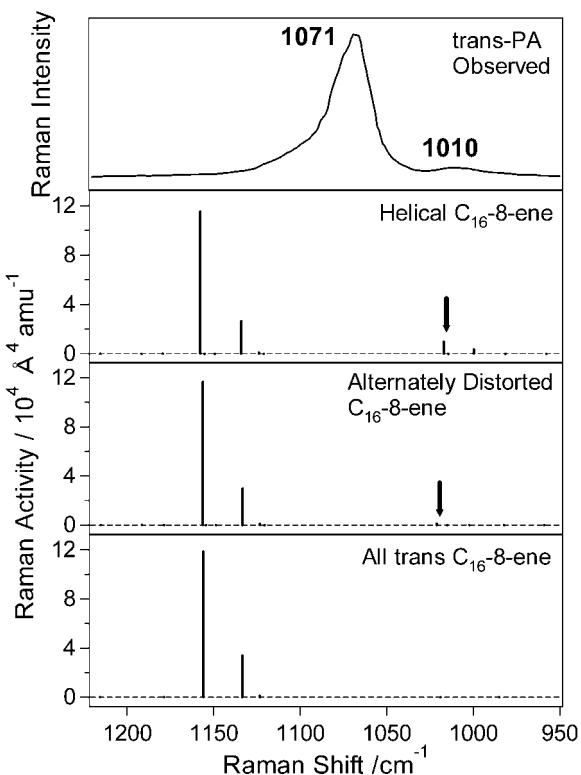


図 2 トランス-ポリアセチレンの実測ラマンスペクトルとモデル分子の計算ラマンスペクトル

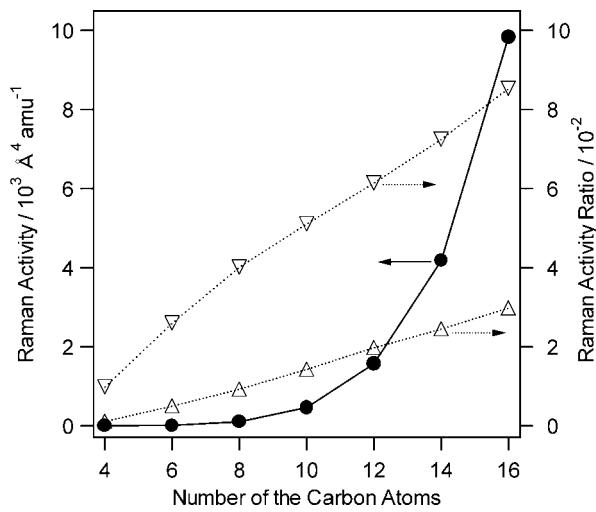


図 3 モデル分子のらせん構造での同位相 CH 面外変角振動のラマン強度の共役鎖長依存性(○)。同位相 CH 面外変角振動と同位相 C-C 伸縮振動のラマン強度の比と共役鎖長の関係(△)。同位相 CH 面外変角振動と同位相 C=C 伸縮振動のラマン強度の比と共役鎖長の関係(□)。