

1P062 同位元素置換トランス-スチルベン S_1 状態の計算ラマンスペクトルと非真性共鳴条件下での実測ラマンスペクトル

(埼玉大理¹・富士写真フィルム²・埼玉大³)

○田中文芸¹・河戸孝二²・坂本章¹・古屋和彦²・田隅三生³

【序】密度汎関数法や分子軌道法を用いて赤外・ラマンスペクトルを計算することは広く行われているが、ほとんどの場合基底状態の分子に限定されており、電子励起状態分子の過渡ラマンスペクトルを強度まで含めて量子化学計算で予測した報告はこれまでにほとんどない。我々はこれまでにトランス-スチルベン(tSB)の S_1 状態の過渡ラマンスペクトルを有限電場法を適用することで計算するとともに、非真性共鳴条件下で実測を行い比較・検討を行った[1]。また、振動スペクトルのバンドの帰属において、同位元素置換体の合成と測定は特に有用である。本研究では tSB のオレフィン水素二つを重水素で置換した同位元素置換体(tSB- d_2)、二つのベンゼン環の水素を全て重水素で置換した同位元素置換体(tSB- d_{10})、全ての水素を重水素で置換した同位元素置換体(tSB- d_{12})、オレフィン炭素を ^{13}C で置換した同位元素置換体(tSB- $^{13}\text{C}_2$)の合成を行い、それらの電子励起一重項 S_1 状態の過渡ラマンスペクトルを非真性共鳴条件下で測定するとともに、有限電場法を適用した CIS 計算に基づく計算ラマンスペクトルとの比較・検討を行うことを計画した。

【実験】 TiCl_4 を用いた還元カップリングにより、ベンズアルデヒド- d_1 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CDO}$)、ベンズアルデヒド- d_5 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CHO}$)、ベンズアルデヒド- d_6 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CDO}$)、ベンズアルデヒド- ^{13}C ($\text{C}_6\text{H}_5^{13}\text{CHO}$)から tSB- d_2 、tSB- d_{10} 、tSB- d_{12} 及び tSB- $^{13}\text{C}_2$ を合成した。tSB 及び同位元素置換体のヘキサン溶液を試料として、 S_1 状態の非真性共鳴条件下でのラマンスペクトルの測定を行った。ラマン励起光源には、チタンサファイア再生増幅器の基本波出力(波長:775 nm, パルス幅:約 2.1 ps, 繰り返し:1 kHz)を用いた。ポンプ光には、再生増幅器出力の第三高調波(波長:258 nm)を用いた。ラマン分光計には、CCD 検出器(1340 素子×400 素子)を取り付けたシングル分光器(焦点距離:320 mm)を用いた。

【計算】tSB と同位元素置換体の S_1 状態を対象として、 C_{2h} 対象を仮定した構造最適化および振動数計算を、Gaussian98 プログラムを用いて CIS/6-311+G(d,p) レベルで行った。計算振動数は、単一の因子 0.9126 を用いてスケールリング[2]を行った。ラマン強度を計算するために有限電場法[3]を適用し、ラマン散乱テンソルの計算には RASLD2 プログラム[4]を用いた。

【結果と考察】tSB- d_2 及び tSB- d_{10} の共鳴条件下[5]及び非真性共鳴条件下で測定した S_1 状態の過渡ラマンスペクトルと計算ラマンスペクトルをそれぞれ図 1 と図 2 に示す。非真性共鳴条件下で測定された過渡ラマンスペクトル(図 1b, 図 2b)に観測されているラマンバンドの波数は、すでに数多く報告されている共鳴条件下で測定された過渡ラマンスペクトル(図 1a, 図 2a) [5]において観測されているバンドの波数と比較的良好な一致を示した。計算ラマンスペクトル(図 1c, 図 2c)を非真性共鳴条件下のラマンスペクトル(図 1b, 図 2b)及び真性共鳴条件下でのスペクトル(図 1a, 図 2a)と比較すると、今のところ完全に帰属することはできないが、1700–1400 cm^{-1} 領域と 1300–950 cm^{-1} 領域の相対的な強度に関して、非真性共鳴ラマンスペクトル(図 1b, 図 2b)のほうが、計算ラマンスペクトルと良好な対応を示している。これは tSB のスペクトルの場合[1]と同様の結果であり、計算ラマンスペクトルが非共鳴条件下で測定されたラマンスペクトルに対応するため妥当な結果と言える。また、tSB の過渡ラマンスペクトルで 1236 cm^{-1} に観測されたバンドは、tSB- d_2 のスペクトル(図 1b)では 980 cm^{-1} に低

波数シフトし、tSB- d_{10} のスペクトル(図 2b, 1224 cm^{-1})ではシフトが小さいため、オレフィン水素面内変角振動に帰属される。計算スペクトルでは、それぞれ tSB- d_2 : 990 cm^{-1} (図 1c)と tSB- d_{10} : 1216 cm^{-1} (図 2c)に計算されており、強度については実測との一致が悪いものの、周波数については実測をよく再現している。tSB のスペクトルで 1173 cm^{-1} に観測されたバンドは、tSB- d_{10} のスペクトル(図 2b)では 848 cm^{-1} に低波数シフトし、tSB- d_2 のスペクトル(図 1b, 1167 cm^{-1})ではシフトが小さいため、ベンゼン環水素面内変角振動に帰属される。これらのバンドはそれぞれ tSB- d_{10} : 853 cm^{-1} (図 2c)と tSB- d_2 : 1179 cm^{-1} (図 1c)に計算されており、強度・周波数ともに実測との対応が比較的良好。しかしながら、tSB- d_2 の計算スペクトル(図 1c)では大きな強度を持つ 1626 cm^{-1} バンド(ベンゼン環 CC 伸縮, C-Ph 伸縮, ベンゼン環 CH 面内変角が主に混ざったモード)が非真性共鳴条件下(図 1b)でも観測されていないなど、問題点も残されている。同様の振動モードは tSB の場合にも計算では大きな強度を持っていたが、実測されていない[1]。これに対し、tSB- d_{10} の計算スペクトルでは大幅に強度が小さくなっている(図 2c, 1609 cm^{-1})。このことは、いずれの分子でも少し低波数側に大きな強度で計算される主に C=C 伸縮振動が寄与するバンド(図 1c では 1519 cm^{-1} , 図 2c では 1534 cm^{-1})とこの振動モードの混ざり方を tSB と tSB- d_2 では計算においてうまく表現できていないが、tSB- d_{10} ではベンゼン環に重水素がついたことにより混ざり方が少し変化し、比較的良好に表現できるようになり、実測に近づいたと考えられる。今後、tSB- d_{12} や tSB- $^{13}\text{C}_2$ の過渡ラマンスペクトルの測定も行い、計算スペクトルとの比較・検討をより精密に行う予定である。

[1] 坂本, 河戸, 古屋, 鳥居, 倉升, 松野, 田隅, 2003 年分子構造総合討論会(京都), 2Bp13. [2] H. Watanabe, Y. Okamoto, K. Furuya, A. Sakamoto, and M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 3318(2002). [3] A. Komornicki and J. W. McIver, *J. Chem. Phys.*, **70**, 2014 (1979). [4] H. Torii, A. Ishikawa, and M. Tasumi, *Chem. Phys. Lett.*, **413-414**, 73 (1997). [5] H. Hamaguchi, in *Sekigai Raman Shindo*, Vol. Nankodo, III, pp.11-19(1986).

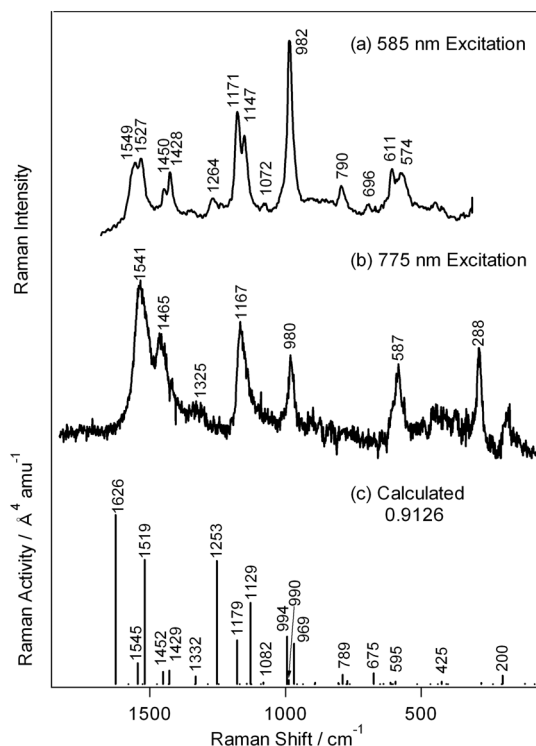


図 1 tSB- d_2 S_1 状態の共鳴(a), 非真性共鳴(b)及び計算(c)ラマンスペクトル

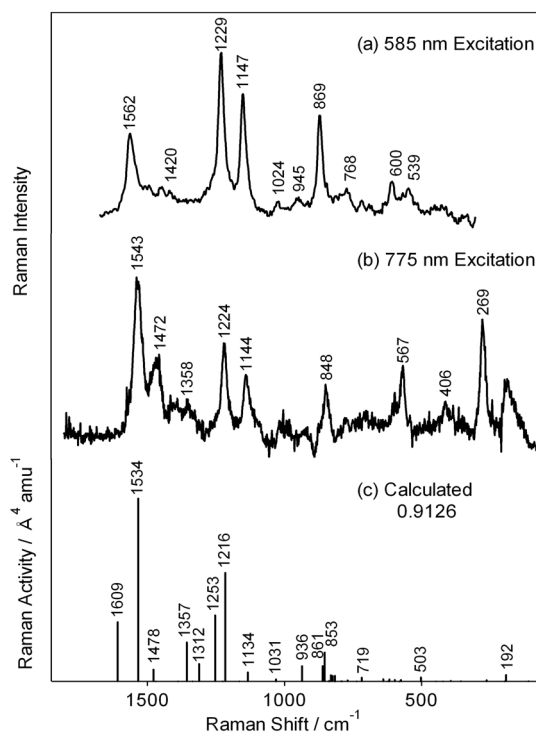


図 2 tSB- d_{10} S_1 状態の共鳴(a), 非真性共鳴(b)及び計算(c)ラマンスペクトル