

## 2P017 直鎖と折れ曲がったポリエン分子における"共役"と"電子吸収", "C=C 伸縮ラマン振動数"の関係

(埼玉大理<sup>1</sup>・埼玉大<sup>2</sup>) ○藤森一希<sup>1</sup>・坂本 章<sup>1</sup>・田隅三生<sup>2</sup>

【序】トランス-ポリアセチレンの共鳴ラマンスペクトルには顕著な励起波長依存性が見られるが、これは高分子中に存在する共役鎖長の異なるセグメントが共鳴効果によってそれぞれ観測されたと考えられている[1]。このような共役鎖長の異なるセグメントは一般に、シスC=C結合やs-シス結合などによって互いに共役できない状態で長いポリマー鎖を形成していると考えられてきた。本研究では、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>からC<sub>24</sub>H<sub>26</sub>までのポリエン分子を対象として、全トランス体と一つのC=C結合まわりに関してシス形にした分子、及び一つのC-C結合まわりに関してゴーシュ形またはシス形にした分子(C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>まで)について、電子吸収スペクトルとラマンスペクトルをそれぞれ時間依存と通常の密度汎関数法及びMP2法を用いて計算した。電子吸収波長と同位相C=C伸縮振動数を指標にして実測値と比較しながら、それぞれの異性体における共役について考察した。

【計算】分子軌道計算は自作のPC(Pentium4 2.8 GHz または 2.4 GHz)及びPC クラスタ(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。C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>からC<sub>24</sub>H<sub>26</sub>までのポリエン分子を各構造で構造最適化し、振動数計算及び電子励起エネルギーと振動子強度をB3LYP/6-311+G\*\*レベルで計算した。また、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>からC<sub>10</sub>H<sub>12</sub>までのポリエン分子の各構造について、構造最適化及び振動数計算をMP2/6-311+G\*\*レベルでも行った。

【結果と考察】(1)全トランス体において最も強い振動子強度を持つ電子励起エネルギーは、共役鎖が長くなるにしたがって長波長側にシフトした。また、振動子強度も共役鎖長の増加にともない大きくなった。この傾向は、実測と一致する。(2)全トランス体における同位相C=C伸縮振動数は、共役鎖が長くなるにしたがって低波数シフトし、実測の傾向[2]を再現した。またその強度も増大した。(3)C-C結合まわりに分子を振った時(図1)、中心に近いC-C結合ではs-ゴーシュ体に比べてs-シス体の方が安定となった。しかし、末端のC-C結合まわりに振れた構造ではs-ゴーシュ体の方がs-シス体よりも安定になる(一部の分子では、末端から二番目のC-C結合でも同じ傾向がみられる)。これは、1,3-ブタジエンの第2回転異性体がs-ゴーシュ体であること[3]と一致している。(4)一つのC-C結合まわりにゴーシュ形またはシス形にした分子では、最も強い振動子強度を持つ電子励起エネルギーはトランス体と比較して長波長側にシフトした。また、同位相C=C伸縮振動数はやや低波数シフトした(図2a)。この計算結果は、1,3-ブタジエンのs-トランス体とs-ゴーシュ体における実測の傾向[4]と一致している。(5)一つのC=C結合まわりにシス形にしたポリエン分子において計算された同位相C=C伸縮振動モード(図3)の振動数は、全トランス体に比べてわずかに高波数シフトした(図2b)。これは、レチナールの全トランス体及び様々なシス体における実測[5]と良い一致を示した。(6)中央のC=C結合まわりにシス形にしたポリエン分子では、2つのトランス共役鎖において逆位相となるC=C伸縮振動モード(図4)が存在した。この振動モードの振動数は、共役鎖長が約半分のポリエン分子の同位相C=C伸縮振動の振動数と比較的よい一致を示した。(7)中央のC=C二重結合まわりにシス形にしたポリエン分子では、最も強い振動子強度を持つ電子吸収(主にHOMO→LUMOが寄与)より短波長にトランス形よりも強度が増大する吸収が存在した。この短波長の電子吸収に寄与する主な分子軌道のCC結合の結合性と

非結合性を考慮すると、この電子遷移にともない図 5 に示した振動モードに比較的類似した構造変化が起こると予想される。よって、この短波長の吸収に電子共鳴すると図 5 に示したような C=C 伸縮振動モードのラマン強度が増大する可能性がある。

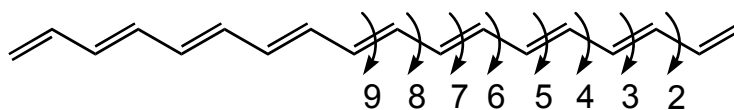


図 1 1,3,5,7,9,11,13,15,17-オクタデカノン(C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>)の構造と分子を振った C=C および C-C 結合

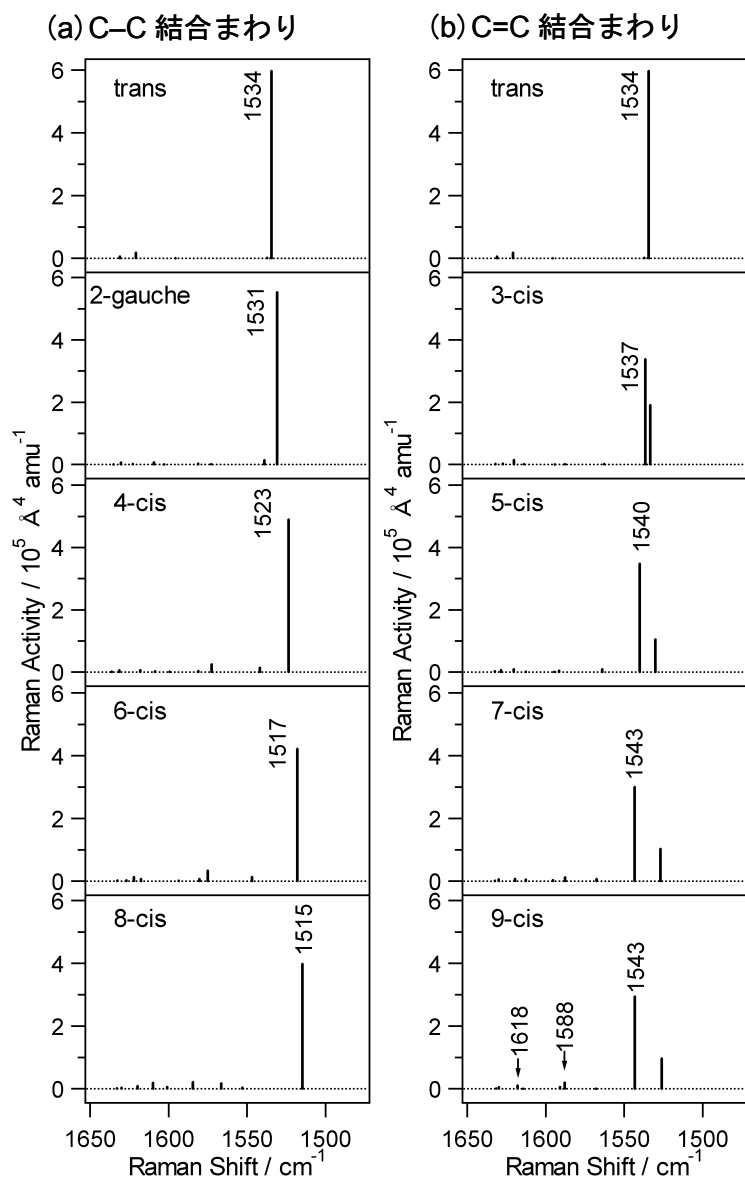


図 2 C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>において各 CC 結合まわりに分子を振った構造での計算ラマンスペクトル

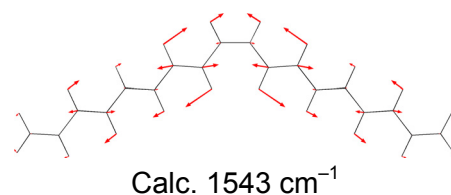


図 3 9-シス-C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>における同位相 C=C 伸縮振動

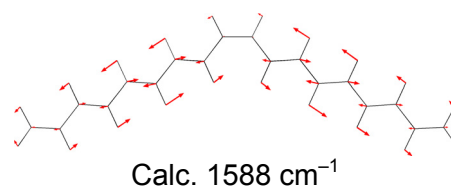


図 4 9-シス-C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>における逆位相 C=C 伸縮振動

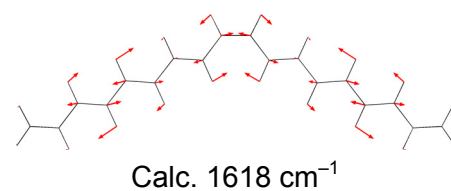


図 5 9-シス-C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>における短波長側の電子吸収と共鳴することで強度が増大する可能性がある振動形

- [1] I. Harada, Y. Furukawa, M. Tasumi, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Chem. Phys.*, **73**, 4746 (1980).  
 [2] I. Harada, M. Tasumi, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *Chem. Lett.*, 1441 (1978). [3] M. Tasumi, A. Sakamoto, T. Hieda, and H. Torii, "Handbook of Vibrational Spectroscopy", J. M. Chalmers and P. R. Griffiths, eds., John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, Vol. 3, p.1983 (2002). [4] M. E. Squillacote, R. S. Sheridan, O. L. Chapman, and F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3657 (1979). [5] H. Hamaguchi, H. Okamoto, M. Tasumi, Y. Mukai, and Y. Koyama, *Chem. Phys. Lett.*, **107**, 355 (1984).