

## 2P019 ベンゼン誘導体のラマンスペクトル:異常に強い低振動数スペクトル線の観測と解析

(東北大院理) ○ 磯貝悠美子・山北佳宏・大野公一

**[序]** 非共鳴ラマンスペクトルのバンド強度は、分子分極率の基準振動座標微分の大きさに支配され、一般に体積変化の大きい振動モードは強いラマン活性を示す。エチルベンゼンなどのアルキルベンゼン類やベンゼン誘導体のラマンスペクトルの低振動数領域には、異常に強いバンドが存在するが、同様のバンドは母体のベンゼン分子や側鎖に相当する分子にはまったく存在しない<sup>1,2)</sup>。これらの異常に強いバンドは、振動による体積変化が小さいにも拘らず、ベンゼン環の環呼吸振動モードに匹敵する強度を持つ。このことは振動に伴う骨格変形による電子分布の変化の他に、 $\sigma$ - $\pi$ 相互作用に由来する電子分布の変化が加わったことが原因であると考えられる。本研究では、いくつかのベンゼン誘導体についてラマンスペクトル測定を行い、側鎖の違いによるバンド強度を系統的に調べ、理論計算によって得られたスペクトルと比較して、特異なピークが低振動数領域に現れる理由について考察した。

**[実験方法]** 実験は、Renishaw 社製の In Via Raman microscopes と He-Ne レーザー (632.8 nm) を用いて行い、常温の液体状態におけるラマンスペクトルを得た。低振動数領域の測定には、約  $10\text{ cm}^{-1}$  まで測定可能な NExT フィルターを用いた。

**[計算方法]** 基準振動とラマン強度の計算は、Gaussian 98 プログラムにより B3LYP レベルで 6-31++G(d,p) 基底関数を用い、構造最適化には opt = tight を使用して行った。

**[結果・考察]** 図 1 (a),(b) にトリメチルフェニルシランの実測(Obs)及び計算(Calc) のラマンスペクトルをそれぞれ  $1650\text{ cm}^{-1}$  以下の領域について示す。br, bend, str, tor はそれぞれ、環呼吸振動、環と官能基間の変角と伸縮、及び CC 結合周りのねじれ振動を示している。トリメチルフェニルシランにおいて、低振動数領域に、ベンゼン環(図 1c) および側鎖(図 1d) に相当する分子単体のラマンスペクトルには存在しない変角振動モード (bend) とねじれ振動モード (tor) の強いピークが存在することが分かった。実測スペクトルでは  $0\text{ cm}^{-1}$  付近でレイリ

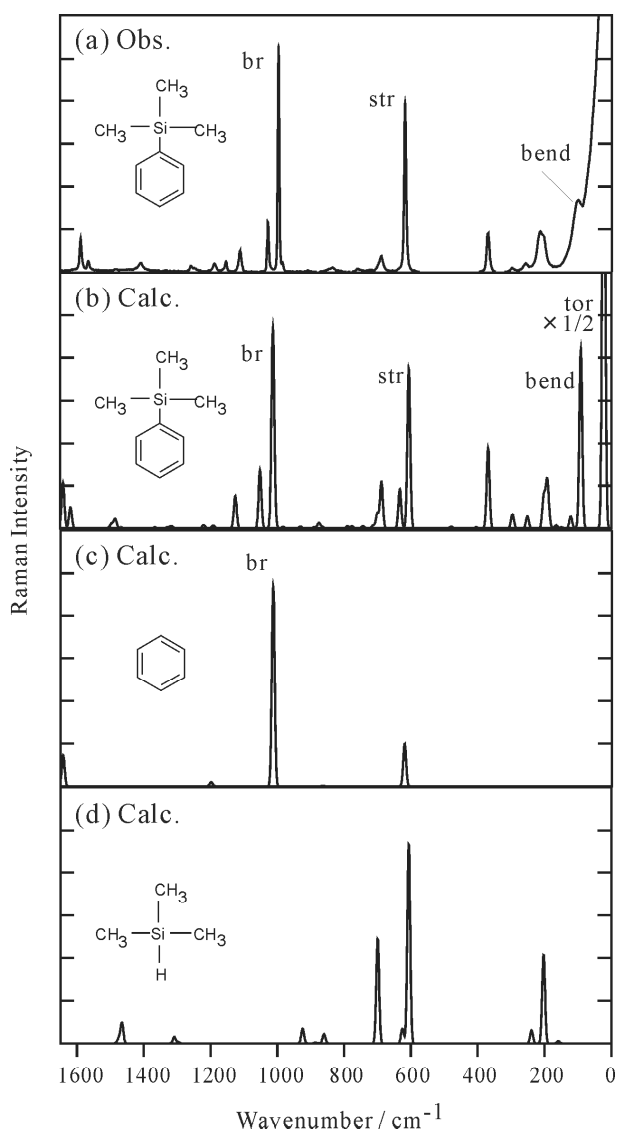


図 1. トリメチルフェニルシランの 632.8nm 励起の実測ラマンスペクトル(a)と計算ラマンスペクトル(b), ベンゼン(c),トリメチルシラン(d)の計算ラマンスペクトル

一光の裾や分子間振動による散乱が重なってしまい、ねじれ振動モードのピークは観測できなかった。低振動数領域の変角およびねじれ振動の体積変化が小さいにも拘らず、大きなラマン強度をもたらすのは、 $\sigma$ - $\pi$  共役のずれによる影響が関係していると考えられる。

これに対して、*N*-メチルアニリン (図 2)、チオアニソール (図 3) などの実測ラマンスペクトルでは、低振動数領域に大きなピークは存在しない。計算では、*N*-メチルアニリンの安定構造は側鎖とベンゼン環が同一平面上にある平面構造だけであるが、チオアニソールは側鎖とベンゼン環が垂直な構造もとることが分かった。それぞれの構造における計算ラマンスペクトルを図 3 (b)と(c)に示す。垂直構造の場合(図 3 c)、低振動数の変角振動モード(bend)は大きな強度を持つが、平面構造(図 3 b)では、変角振動モードは大きなピーク強度を持たない。エネルギー計算において平面構造のほうが安定であり、実際の分子は常温では平面構造をとっていると考えられるので、低振動数領域には強いピークは存在しない。もし、実際に垂直構造で存在していれば、低振動数領域に大きなピークを持つと考えられる。図 1 に示したトリメチルフェニルシランはトランス型であり、ベンゼン環の面に対し垂直な構造である。以上より、低振動数の変角振動モードが大きな強度を持つか持たないかは、コンホメーションの相違が関係していると考えられる。ベンゼン誘導体の低振動数の変角振動やねじれ振動は、振動による体積変化は小さいが、側鎖が垂直構造のときに大きなピーク強度を持つ。このようなコンホメーションによる低振動数領域のピーク強度の相違には、 $\sigma$ - $\pi$  相互作用がもたらす電子分布の変化が関係していると考えられる。垂直構造が平面構造よりピーク強度が大きいのは、垂直構造の方が  $\sigma$ - $\pi$  共役の程度が大きいことによると示唆される。

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

2) 磯貝悠美子, 山北佳宏, 大野公一, 分子構造総合討論会 2003, 4Pa057(2003) 京都.

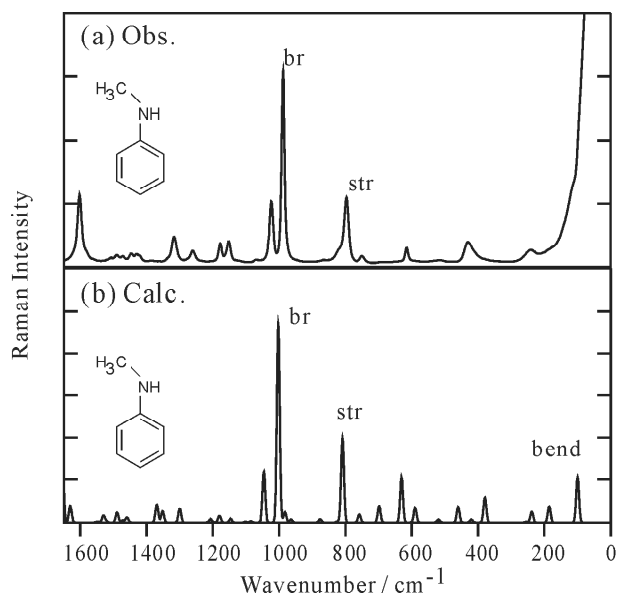


図 2. *N*-メチルアニリンのラマンスペクトル  
(a) Obs. (b) Calc.

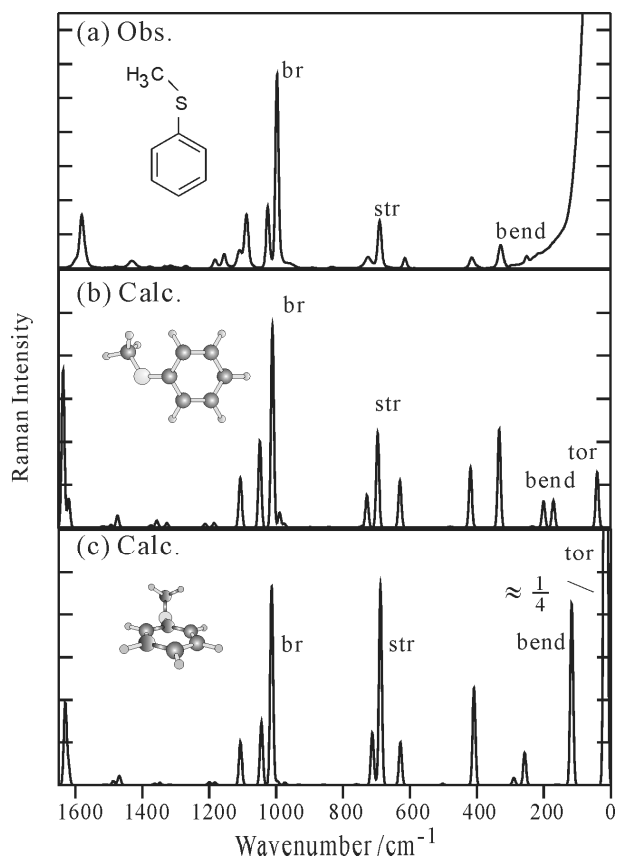


図 3. チオアニソールのラマンスペクトル(a) Obs.  
(b) Calc. 平面構造 (c) Calc. 垂直構造