

VCD 強度の振動分光学的解析

(東農工大院 BASE*, 放送大院**) 新佐依子*, 中田宗隆*, 濱田嘉昭**

【序】これまで我々は、光学活性分子の振動円偏光二色性 (vibrational circular dichroism, VCD) スペクトルを、分子の振動と関連づけて説明することを試みてきた。以前には、各原子の平衡位置における磁気双極子モーメントの変化率を求めることにより、(S)-(+)-2-butanol の VCD スペクトルの特徴がうまく説明できることを示した¹。しかし、その特徴を、分子の振動と十分に関連づけることまではできなかった。そこで、今回我々は VCD スペクトルの向きおよび強度に深く関係する rotational strength を局所対称座標で表し、各振動モードのカップリングの寄与についての解析を行った。

【実験】(S)-(+)-2-butanol の 2000-900 cm^{-1} の領域の IR および VCD スペクトルを測定した。溶媒には CS_2 を用いた。IR は neat から 0.002 M までの間のさまざまな濃度について、また、VCD は neat, 0.1 M, 0.01 M の 3 つのサンプルについて、それぞれ測定を行った。VCD の測定では、S/N をあげるために、積算時間は neat および 0.1 M は 2 時間、0.01 M は 4.5 時間とした。走査回数は 1 分間あたり約 50 回である。窓材には BaF_2 を使い、分解能は 4 cm^{-1} に設定し、室温で測定した。

【理論計算】(S)-(+)-2-butanol には 9 種類の回転異性体が存在する。このうち、 $\text{C}^3\text{C}^2\text{OH}$ によって定義される二面角が 180° のものを t, $+60^\circ$ のものを g^+ , -60° のものを g^- と名づけた (図 1)。 $\text{C}^4\text{C}^3\text{C}^2\text{O}$ で定義される二面角によって、これらはそれぞれ、さらに 3 種類に区別できる。本研究では Gaussian98 を使い、すべての回転異性体について B3LYP/6-31++G** のレベルで計算を行って IR および VCD スペクトルを予測した。また、計算から得られたエネルギー値をもとに室温における各回転異性体の存在比を求め、それらから分子全体の IR および VCD スペクトルを予測した。

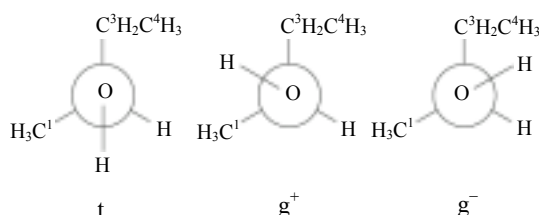


図 1. (S)-(+)-2-butanol の回転異性体

【結果と考察】(S)-(+)-2-butanol の希薄溶液の VCD スペクトルでは、neat のものでは見られなかった強いバンドが 2 本現れる。これらとともに、OH 変角振動と他の振動の混ざったモードに帰属することができる。(S)-(+)-2-butanol の各回転異性体の計算スペクトルを図 2 に示す。実測の 2 本に対応するバンドのうち、高波数側のものを band-I, 低波数側のものを band-II と呼ぶことにする。band-I および-II は、C-O 結合軸回りの二面角によって 3 つのタイプに分けられる。 g^- -form では band-I が下向きで強く、 g^+ -form では band-II が下向きで強い。また、t-form では 2 本とも弱い。我々は、これらの特徴を、振動モードとの関連で説明することを試みる。

CD スペクトルを特徴づける量として dipole strength と rotational strength の二つがある。このうち、CD スペクトルの向きや強度に関係するのは rotational strength である。 $\nu = 0 \rightarrow 1$ の振動遷移の場合、 k 番目の基準振動に対応する rotational strength は、

$$R_k = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial Q_k} \right) \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial P_k} \right) \quad (1)$$

と表すことができる。ただし, $\boldsymbol{\mu}$ = electric dipole moment, \mathbf{m} = magnetic dipole moment である。分子振動についての解析を行う場合, 局所対称座標を用いるのが便利である。局所対称座標 S は基準座標 Q と, 次のように関係づけられる。

$$S = L_s Q \quad (2)$$

この関係を使うと, k 番目の基準振動に対する rotational strength は,

$$R_k = \frac{\hbar}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial S_i} \cdot L_{s_i,k} \right) \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial S_j} \cdot L_{s_j,k} \right) \quad (3)$$

となる。ここで次の関係を定義する。

$$R_k^{ij} = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial S_i} \cdot L_{s_i,k} \right) \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial S_j} \cdot L_{s_j,k} \right) \quad (4)$$

$$R_k(S_i, S_j) = R_k^{ij} + R_k^{ji} - \delta_{ij} R_k^{ii} \quad (5)$$

δ_{ij} はクロネッカーのデルタである。式 (5) で表される $R_k(S_i, S_j)$ は k 番目の基準振動の rotational strength に対する, 2つの振動モード S_i と S_j のカップリングの寄与を表す。我々は, (S)-(+)-2-butanol の band-I および band-II について $R_k(S_i, S_j)$ を計算し, それぞれの rotational strength に対する各振動モードのカップリングの寄与を検討した。

(S)-(+)-2-butanol の g^- -conformer では, H-C¹-C²-O-H の 5 原子が同一平面上にある。potential energy distribution (PED) 解析の結果, 上記の面に対して対称な振動モードと逆対称な振動モードの双方に帰属された (図 3)。さらに, これらの対称な振動モードと逆対称な振動モードのカップリングでは, $R_k(S_i, S_j)$ の絶対値が有意に大きいことがわかった。一方 g^- -conformer の band-II は, 上述の面に対して対称な振動モードのみに帰属され, 逆対称な振動モードはほとんど寄与していない。この場合, $R_k(S_i, S_j)$ の絶対値は小さな値しか持たない。このことは, 点群 C_s における $\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial S_i}$ と $\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial S_j}$ の対称性から理解できる。

同様のことは t- および g^+ -conformer についても確認され, 局所対称面に対して対称な振動モードと逆対称な振動モードのカップリングが rotational strength, したがって, VCD スペクトルに対して大きく寄与することがわかった。

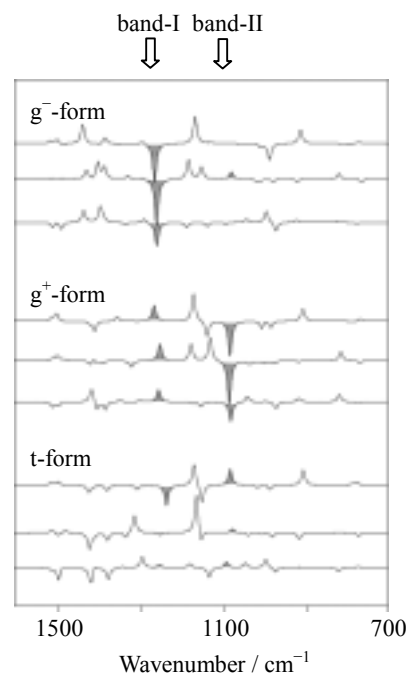


図 2. (S)-(+)-2-butanol の各 conformer の計算スペクトル

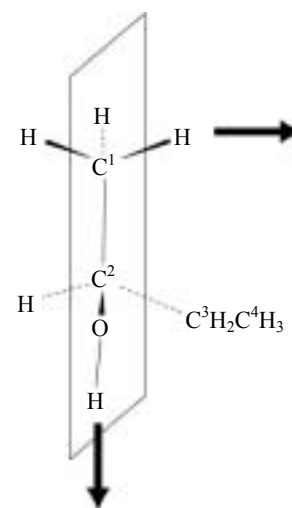


図 3. 対称振動と逆対称振動のカップリング