

# セレンアニソールの分子内回転に及ぼす 2 量化と 分子内相互作用の効果

(電通大院情理工) 小林憲明、山北佳宏

## Effects of dimerization and intramolecular interaction on rotational isomers of selenoanisole

(The Univ. of Electro-Communications) Noriaki Kobayashi, Yoshihiro Yamakita

**【序】**  $\alpha$ 位にヘテロ原子を有するベンゼン誘導体では、ベンゼン環と置換基との間の  $n$ - $\pi$ 相互作用が働き、分子内回転の安定性に対して支配的な役割をすると考えられている。本研究では、ベンゼン環の $\pi$ 電子分布の変化と Se の非結合性軌道  $n_{Se}$ に着目し、パラ位に置換基  $X$  を導入したセレンアニソール置換体(4-XSA)を対象とした。ただし  $X$  は、電子供与性の小さい順に  $X = NO_2$ (**1**),  $CN$ (**2**),  $H$ (**3**),  $CH_3$ (**4**),  $NH_2$ (**5**)である。これらの分子について、孤立条件での分子内回転の安定性を決定したうえで、液体状態でのラマンスペクトルと紫外可視吸収スペクトルの実験から液相での分子間相互作用を研究した。

**【実験と計算】** 実験で用いたセレンアニソール **3** は、ジメチルホルムアミド中でベンゼンセレンオールに水酸化カリウムとヨウ化メチルを順に加えることで合成したものをを用いた。ラマンスペクトルは低振動数測定に適した顕微ラマン分光計(励起光 532 nm、波数分解能  $3\text{ cm}^{-1}$ ) を用いて後方散乱の配置で測定した。計算では、B3LYP/6-31++G(d,p)や B2PLYPD レベルをもとに最適化構造でラマンスペクトル等を計算し、MP2~4、CCSD(T)、B2PLYPD、M06-2X のレベルでエネルギー計算をおこなった。紫外可視吸収スペクトルは時間依存密度汎関数理論で計算した。

**【結果と考察】** Table 1 に示すように、構造最適化の結果、**1,2** では  $SeCH_3$  基が環の面内にある平面構造(**p**)、**3~5** では面外にある垂直構造(**v**)が最安定と計算された。両者のエネルギー差 $\Delta E$  [ $\Delta E = E(\mathbf{p}) - E(\mathbf{v})$ ]は、電子供与性が増すと(**1**→**5**)、平面構造から垂直構造へ安定性が変わることを示している。つまり、置換基の電子供与性が大きいほど垂直構造が安定となる。この傾向は、分子軌道エネルギーと自然軌道解析から  $n_{Se}$ - $\pi$ 相互作用に由来することが示された。また、 $\Delta E$  の絶対値は size-consistent な計算法と分散力を考慮した DFT 計算で小さくなっていることが見てとれる(Table 1)。

Fig. 1 では、**3** の実測ラマンスペクトルを垂直構造(**3v**)と平面構造(**3p**)の計算結果と比較している。計算では、垂直構造においてのみ低振動数領域にねじれ振動(T)と面外変角振動(B)が強いラマン強度が得られている。一方、実測の低振動数領域には強いバンドは現れず分子間振動が観測されている事実は、液相中の分子間相互作用が低振動数モードに影響を与えることを示している。つまり、液相では分子間相互作用の結果、平面構造と垂直構造の安定性が孤立条件とは異なると言える。そこで、ラマン強度から平面構造と垂直構造の割合を求めるアプローチを式(1)により実行した。

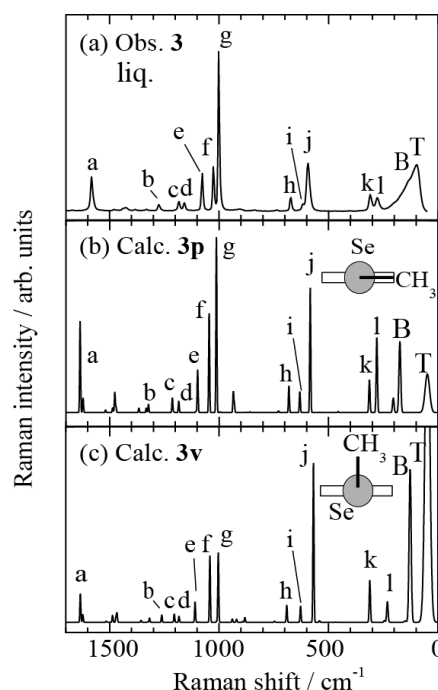


Fig. 1. Observed Raman spectra of **3** (a) and calculated Raman spectra in (b) the coplanar EQ structure and (c) the EQ vertical structure at room temperature.

$$\sigma(x) = \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[ x \log \left( \frac{I_i^{\text{calc A}}}{I_i^{\text{obs}}} \right) - x b^{\text{A}} + (1-x) \log \left( \frac{I_i^{\text{calc B}}}{I_i^{\text{obs}}} \right) - (1-x) b^{\text{B}} \right] \right\},$$

$$b^{\text{A(B)}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \log \left[ \frac{I_i^{\text{calc A (calc B)}}}{I_i^{\text{obs}}} \right], \quad \alpha(x) = \frac{1}{e^{\sigma(x)}}. \quad (1)$$

ここで一致度  $\alpha(x)$  は、成分 A と成分 B の存在比  $x:1-x$  の関数である。 $I_i$  は  $i$  番目のモードの強度、 $n$  はモードの総数を意味する。式(1)を用いると、実測スペクトルから  $\alpha(x)$  が最大となる  $x$  を求めることができる。

Fig. 2 に示すように、**3** についての実測から求めた一致度  $\alpha(x)$  は最大値  $\alpha_{\text{max}}$  で **3p:3v=78:22** を示し、平面構造が支配的に存在していることに対応する。しかし、この結果は孤立条件での  $\Delta E$  (Table 1, **3**) から見積もられる **3p:3v=13:87** とは逆の傾向である。同様に、液相の紫外可視吸収スペクトルでも **3p** が安定となる結果が確認される。

Fig. 3 に実測した紫外可視吸収スペクトルを計算結果と比較して示す。実測の 272 nm と 245 nm のピークは、**3p** の計算で強い振動子強度を与える 260 nm の  $n-\pi^*$  遷移と 242 nm の  $\pi-\pi^*$  遷移に帰属できる。**3v** についての計算結果は実測と一致しない。したがって、紫外可視吸収スペクトルも **3p** が安定であることを裏付けている。

これらの気相と異なる分子内回転の安定性は、液相で **3** が 2 量体構造を形成していると考えたと説明できる。Fig. 4 に B2PLYPD レベルで構造最適化した 2 量体の構造を示す。最も安定な 2 量体構造(a)では、平面構造 **3p** の 2 分子の置換基同士が anti-parallel な構造を形成している。これは孤立条件の最安定構造と比較して  $-72.2 \text{ kJmol}^{-1}$  も安定化していると B2PLYPD レベルで計算される(B3LYP では  $-27.4 \text{ kJmol}^{-1}$ )。安定化の 1 つの要因は、分子間での軌道の非局在化である。他の 2 量体構造(b),(c)でも安定化がやはり得られ、2 量体内に平面構造 **3p** がある。これらの結果から、液相では 2 量体内の **3p** 構造が寄与していることがわかった。本研究で示した一致度によるアプローチは、孤立条件から液相での分子内回転状態を考察するために有用な手法と言える。

Table 1. Energy differences ( $\Delta E/\text{kJmol}^{-1}$ ) of 4-substituted selenoanisoles.

	1	2	3	4	5
coplanar (p)	EQ	EQ	EQ	EQ	TS
vertical (v)	TS	TS	EQ	EQ	EQ
B3LYP/6-31++G(d,p)	-22.4	-16.2	5.1	9.2	29.3
MP2/6-31++G(d,p)	-3.8	-5.3	9.0	11.9	28.3
MP3/6-31++G(d,p)	-0.1	2.6	9.1	12.2	27.1
MP4/6-31++G(d,p)	-8.3	-8.4	8.8	11.9	31.5
CCSD(T)/6-31++G(d,p)	-6.7	-5.7	9.0	12.2	31.6
B2PLYPD/6-31++G(d,p)	-9.0	-7.2	8.6	5.2	23.7
M06-2X/6-31++G(d,p)	-5.1	-1.3	4.5	12.7	15.7

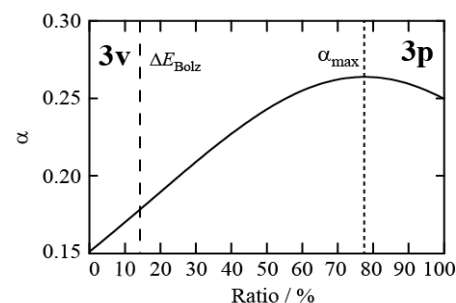


Fig. 2. Accordance factor  $\alpha$  as a function of the ratio of coplanar structure.

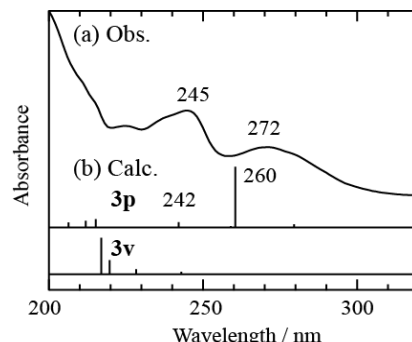


Fig. 3. (a) Observed and (b) calculated ultraviolet-visible spectra of selenoanisole (**3**).

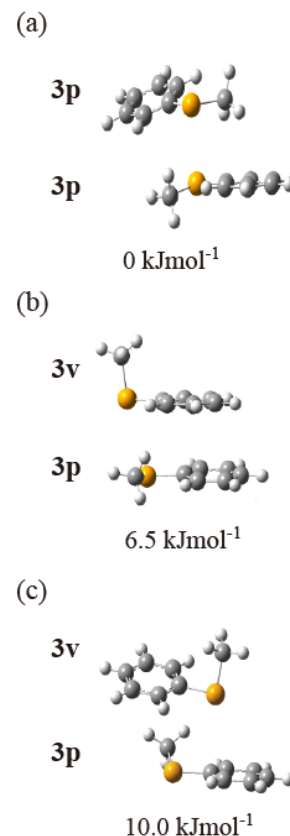


Fig. 4. Calculated structures of selenoanisole dimers at the B2PLYPD level. (a) **p+p** anti-parallel form, (b) **v+p** parallel form, (c) **v+p** anti-parallel form.