

メチルカルコゲノベンゼン誘導体の分子内回転

(電通大院情報理工) ○山北 佳宏, 下川原 翔太, 小林 憲明

Intramolecular rotation in methylchalcogeno benzene analogues

(Univ. of Electro-Communications) ○Yoshihiro Yamakita, Shota Shimokawara, and Noriaki Kobayashi

【序】 α 位にヘテロ原子を有するベンゼン誘導体では、環と置換基との間に $n-\pi$ および $\sigma-\pi$ 相互作用が働く。これらは分子内回転の安定性に影響を及ぼすと考えられ、実験と計算[1]によって研究されてきた。本研究では、液相と気相の両面から分子内回転の安定性を調べることを目的とし、カルコゲン原子

であるO, S, Seを有するメチルカルコゲノベンゼン $C_6H_4XCH_3$ ($X=O, S, Se$)の分子内回転について、液相でのラマン分光と気相のレーザー分光を用いて研究を行った。カルコゲン原子は

2つの非共有電子対を n 軌道に持つため、メチルカルコゲノベンゼンでは、環とメチル基が単結合で結ばれた単純な分子内回転系となる(Fig. 1)。本研究ではさらに、パラ位に置換基 Y を有する $YC_6H_4XCH_3$ ($Y=NO_2, CN, H, CH_3, NH_2$)について量子化学計算を行い、ヘテロ原子 X の非結合性軌道 n_X とベンゼン環の π 電子分布の変化を調べた。

【実験と計算】ラマンスペクトルの測定には、低振動数領域の測定が可能な顕微ラマン分光器(JASCOおよびRenishaw)を用い、532.0 nmまたは632.8 nmの励起光を用いて測定した。気相のレーザー分光では、Arでシードしたセレンアニソール分子線に対して、 Nd^{3+} :YAGパルスレーザー(Continuum)の2倍波で励起した色素レーザー(Lumonics)の倍波を波長掃引しながら照射し、共鳴多光子イオン化で生じたイオンをWiley-McLaren型の加速電極で加速して質量選別したのちマイクロチャンネルプレート検出器(Photonis)で検出した。セレンアニソールは、富山大理化林直人准教授らにより、アルゴン雰囲気下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により合成された。

理論計算にはGaussian 03または09プログラムを用い、基準振動計算ならびに回転エネルギー計算にはB3LYP/ aug-cc-pVTZを主として用いた。また第一イオン化エネルギー(IE)の計算には外価グリーン関数法OVGFを用いた。さらに、多量体における分子内回転の安定性については、B3LYPのほか、分散力効果を取り入れた汎関数B2PLYPD, M06-2Xを採用し、6-31++G(d,p), 6-31++G(3df,2pd), aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZについて基底関数依存性を検証した。

【結果と考察】Fig. 2に、実測と計算で得られたセレンアニソールの非共鳴ラマンスペクトルを示す。実測のラマンスペクトル(a)は、平面構造**p**の計算結果(b)によく一致することが分かつ

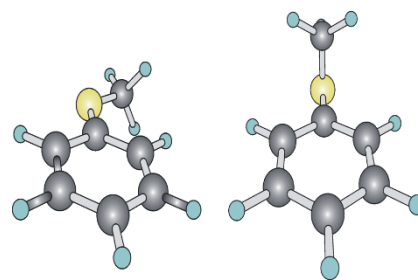


Fig. 1. Coplanar and vertical structures of methylchalcogenobenzene.

た。さらに平面構造 \mathbf{p} と垂直構造 \mathbf{v} の混合物としてスペクトルを合成し、一致度[2]を用いて定量的に評価すると、垂直構造が14%混ざった場合に最大の一致度 α_{\max} を示すことが分かった。また、平面構造が重なり合った2量体として得られた構造 \mathbf{p}_2 について一致度を計算すると、2量体で最も良い一致が得られた。

Table 1に示すように、平面構造と垂直構造の間のエネルギー差 $\Delta E = E(\mathbf{p}) - E(\mathbf{v})$ を計算すると、カルコゲン原子がO \rightarrow S \rightarrow Seと高周期元素になるにつれてその絶対値が顕著に小さくなってゆくことが分かる。これは、ベンゼン環炭素とヘテロ原子の結合距離 $r(\text{C}_{\text{ring}}-\text{X})$ が長くなっていくことから分かるように、 $\mathbf{n}-\pi$ あるいは $\sigma-\pi$ 相互作用を通じた環-メチル基相互作用が著しく減っていくことによるものと考えられる。とくに、 $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ の場合は ΔE が室温の $kT=2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ と同程度であることから、液体内では分子内回転が大振幅振動を通じて揺らいでいることが結論される。

さらに分子内回転の安定性を電子状態から調べるため、パラ位に電子吸引性の異なる置換基 Y を導入した分子について調べた。計算された ΔE は明らかに Y の電子吸引性と相関を示すことが分かった。自然結合軌道(NBO)解析から、これ相関はカルコゲン原子の非結合性軌道 \mathbf{n}_x と環の π 軌道の相互作用によるものと説明された。

Fig. 3には、分子線として冷却したセレノアニソールの共鳴2光子イオン化スペクトルを示す。チオアニソールの場合[3]と同様に、 34200 cm^{-1} 付近に0-0遷移に帰属されるピークが観測されたが、低振動数領域にねじれ振動の遷移は検出できなかった。

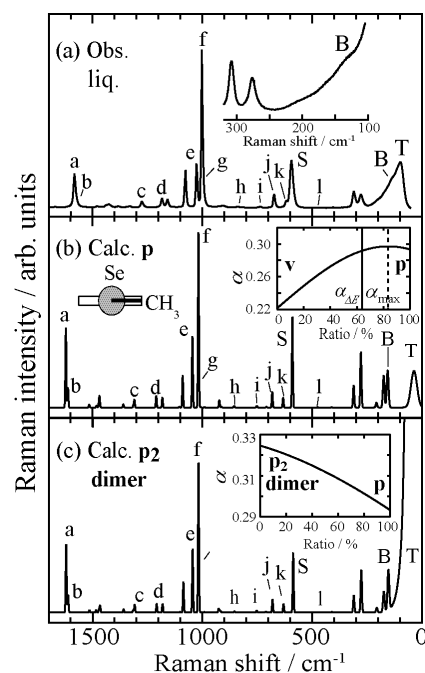


Fig. 2. Raman spectra of selenoanisole. (a) Observed and (b) calculated for coplanar structure \mathbf{p} and (c) dimer structure \mathbf{p}_2 .

Table 1. Conformational energy difference $\Delta E = E(\mathbf{p}) - E(\mathbf{v})$ (kJ mol^{-1}) and bond distances $\text{C}_{\text{ring}}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$; \AA) at B3LYP/aug-cc-pVTZ.

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SeCH}_3$
ΔE	-13.2	-4.7	-1.7
$r(\text{C}_{\text{ring}}-\text{X})$	1.364	1.777	1.925

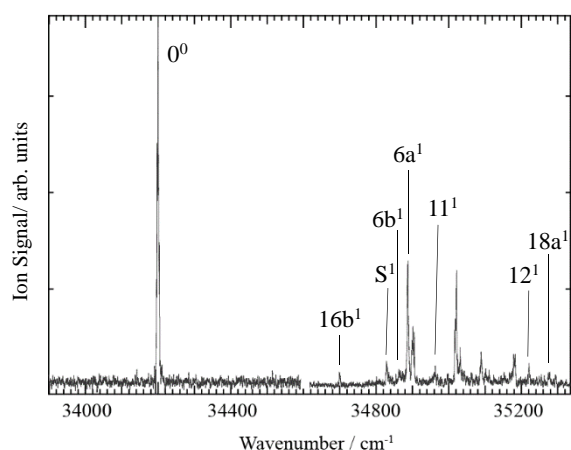


Fig. 3. Resonantly enhanced two-photon ionization (RE2PI) spectrum of selenoanisole.

[1] V. M. Bzhezovskii and E. G. Kapustin, *Russ. J. Org. Chem.* **38**, 564 (2002).

[2] Y. Yamakita, T. Okazaki, and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **112**, 12220 (2008).

[3] M. Nagasaka-Hoshino, T. Isozaki, T. Suzuki, T. Ichimura, and S. Kawauchi, *Chem. Phys. Lett.* **457**, 58 (2008).