

カルコゲノアニソールの分子内回転における n- π 相互作用と電子相関

(電通大院情報理工) ○柯 浩泰・山北 佳宏

The n- π interactions and electron correlations in intramolecular rotation of chalcogenoanisole
(Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications)

○Kotai Ka, Yoshihiro Yamakita

In this study, we investigated the effect of electron correlation on intramolecular rotation. We calculated the rotational potential barrier $\Delta E = E(\text{vertical}) - E(\text{planar})$ of chalcogenoanisole $\text{C}_6\text{H}_5\text{XCH}_3$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$) around the dihedral angle between C_6H_5 and XCH_3 groups by using the CASSCF and CASPT2 methods. Upon conformational change, the orbital energy of HOMO and HOMO-2 in the planar form change significantly due to the n- π interaction. The CASPT2 calculations involving 5 orbitals and 6 electrons describing n- π interaction predict that ΔE decreases as $\text{X} = \text{O} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Se}$, and that the vertical conformer is the most stable in the case of $\text{X}=\text{Se}$. The results are consistent with the previous experimental PIES and calculations.
Keywords: n- π Interaction; Rotational Potential Barrier; Electron Correlation; Chalcogenoanisole; Nonbonding Orbital

カルコゲノアニソール $\text{C}_6\text{H}_5\text{XCH}_3$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$) の平面構造と垂直構造は、それぞれ n- π 相互作用と σ - π 相互作用によって安定化していると考えられる。これらの分子内回転の安定性はこれまでに研究されてきたが、いまだ $\text{X}=\text{Se}$ については明らかになっていない。本研究では、これらのカルコゲノアニソールを対象に分子内回転に対する電子相関の影響を研究した。Fig. 1 は C_6H_5 基と XCH_3 基の二面角 τ を回転させた時の、 $\text{X}=\text{Se}$ の軌道エネルギーの変化である。3 分子とも平面構造における HOMO と HOMO-2 の軌道エネルギーが大きく変化した。 $\text{X}=\text{Se}$ の HOMO (ϕ_{42}) から HOMO-2 (ϕ_{40}) は、平面構造で $n_{\text{Se}}-\pi_2, \pi_3, \pi_2+n_{\text{Se}}$ 、垂直構造で $n_{\text{Se}}, \pi_3-\sigma_{\text{SeC}}, \pi_2$ の性質があり、n- π 相互作用が変化していることがわかる。3 分子の回転ポテンシャル障壁 $\Delta E = E(\text{vertical}) - E(\text{planar})$ を、n- π 軌道の関係する HOMO を含めた 5 軌道と 6 電子を active space に取り入れた CASSCF, CASPT2 法を用いて計算した。Table 1 に示すように CASPT2 法では $\text{X}=\text{O} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Se}$ となるにつれて ΔE は小さくなり、 $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ は平面構造が安定、 $\text{X}=\text{Se}$ は垂直構造が安定という結果が得られた。これは実測および計算 PIES¹⁾での結論と一致している。

1) Y. Ishiguro, Y. Yamakita, and N. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.* **2020**, 754, 137653.

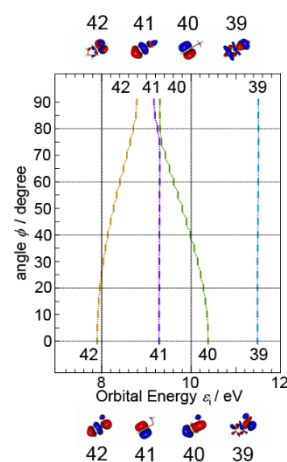


Fig. 1. Changes in Orbital Energy of selenoanisole

Table 1. Rotational Potential ΔE (kJmol^{-1}) of CASPT2, CASSCF/cc-pVTZ and B3LYP/6-31++G(d,p)¹⁾.

	CASPT2	CASSCF	B3LYP
anisole	12.31	10.00	12.45
thioanisole	2.24	1.80	2.09
selenoanisole	-0.53	2.29	-5.13