

ベンジル位アニオンの気相安定性に及ぼす置換基効果

藤尾, 瑞枝 / 都野, 雄甫 / NISHIMOTO, Kichisuke / 中田, 和秀 / FUJIO, Mizue / TSUNO, Yuho / 西本, 吉助 / NAKATA, Kazuhide

(出版者 / Publisher)

法政大学情報メディア教育研究センター

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学情報メディア教育研究センター研究報告

(巻 / Volume)

22

(開始ページ / Start Page)

77

(終了ページ / End Page)

89

(発行年 / Year)

2009-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00003999>

ベンジル位アニオンの気相安定性に及ぼす置換基効果^[1-8]

Substituent Effects on the Gas Phase Stabilities of Benzylic Anions

中田 和秀¹⁾ 藤尾 瑞枝²⁾ 西本 吉助³⁾ 都野 雄甫²⁾
Kazuhide Nakata, Mizue Fujio, Kichisuke Nishimoto, Yuhō Tsuno

¹⁾ 法政大学自然科学センター／経営学部市場経営学科

²⁾ 九州大学先端物質化学研究所

³⁾ 大阪市立大学

Relative gas phase stabilities of ring substituted benzylic anions were theoretically determined using proton transfer equilibria. Substituent effects of these benzylic anions were compared with one another to discuss what kind of electronic effects are important to determine the gas phase stabilities. According to statistical analyses, saturation effect was found to be influential in addition to inductive and resonance effects. The third term should be added to the conventional Yukawa-Tsuno equation in order to correlate the stabilities of benzylic anions.

Keyword : Substituent Effect, Yukawa-Tsuno Equation, Benzylic Anion, DFT Calculation

1. はじめに

直線自由エネルギー関係則 (LFER: Linear Free Energy Relationship) [9]は芳香族有機化合物の安定性 (または反応機構) の解析および予測に有用な手法である。

初期のハメット則[10](1)では、環置換基がイオン中心 (または反応中心) に及ぼす電子効果を1組の置換基定数 σ によって相関する。

$$\Delta E_X = \rho\sigma \quad (1)$$

単回帰によって得られた定数 ρ によってイオン種 (または遷移状態) の構造や性質を推定することができる。しかしながら、実際の化学種の安定化に寄与する電子効果は1種類ではないので、式(1)による相関精度は低く、定性的な議論に留まる。

カチオン性の遷移状態を経由する多くの反応の速度に及ぼす置換基効果の検討から、環置換基の電子効果を誘起効果と共鳴効果の2組の置換基定数 (σ^0 および $\Delta\sigma_R^+$) で相関する湯川-都野式[11](2)が提案された。

$$\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^+\Delta\sigma_R^+) \quad (2)$$

ただし、

$$\Delta\sigma_R^+ = \sigma^+ - \sigma^0$$

である[12]。

多くのベンジル位カチオン系のソルボリシス速度に及ぼす置換基効果[13]および気相安定性に及ぼす置換基効果[14]が、湯川-都野式によって解析され、優れた相関を与えた。この事実は、重回帰の結果得られる定数 ρ および r の精度が高く、イオン種 (または遷移状態) の構造や性質について定量的な情報を提供するというを示唆する。この結果は理論計算によっても再現することが確認され[15,16]、湯川-都野式の妥当性、すなわち、カチオン系の安定

原稿受付 2009年3月13日

発行 2009年3月31日

法政大学情報メディア教育研究センター

化に寄与する電子効果が誘起効果と共鳴効果の2種類から構成されることが確認された。

多くのカチオン系の置換基効果解析で式(2)が精度良く使用されている[11]のに対して、対応するアニオン系の湯川-都野式(3)の適用例は多くない[17,18]。

$$\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^-\Delta\bar{\sigma}_R) \quad (3)$$

ただし、

$$\bar{\Delta\sigma}_R \equiv \sigma^- - \sigma^0$$

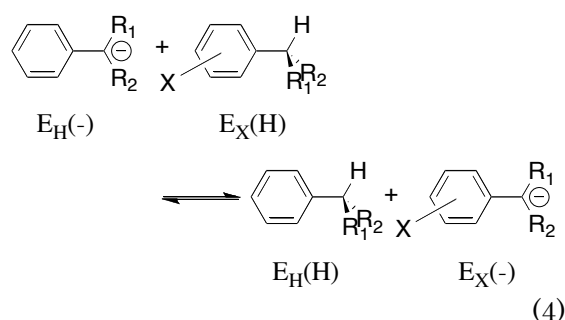
アニオン系の基準となる σ^- 置換基定数は、フェノールおよびアニリンの水中の酸性度から決定されている[10]が、両系の置換基効果は必ずしも一致しないことが知られている[18a]。また、陰イオン種は溶媒の影響を大きく受けることが知られている[18b,19]。そのため陰イオン種の安定性に寄与する本質的な電子効果に加えて溶媒効果が関与することになり、系統的な解析を困難にしている。我々は、溶媒の環置換基に対する特異的な溶媒和が置換基効果に重要な役割を演じていることを明らかにした[20]。さらに、溶媒の関与しない気相安定性の測定では、陽イオン種が電子衝撃(EI)により容易に生成するのに対して、陰イオン種を発生させるためには化学イオン化(CI)の手法をとらなければならない、測定の際に技術的な困難さが増す。これらがアニオン種の置換基効果に関して式(3)が適用された事例が多くない理由であろう。このような、実験上の困難が常に伴うアニオン系の検討には、理論的なアプローチが最適である。近年、理論化学の発展に伴って、種々の化学種のエネルギーが精度良く求められるようになった。この観点から、密度汎関数法(DFT)[21]を用いてアニオン系の本質的な構造-安定性の関係則を明らかにすることを目的として研究を行った。本研究では、 α 位に電子的に多様な置換基を導入した一連のベンジル位アニオンについて気相安定性に及ぼす置換基効果を理論計算によって導き、これらの系の気相安定性に寄与する電子効果について検討した。アニオン系の置換基効果を相関するためにどのような関係則が必要か検討した。

2. 方法

すべての理論計算は、法政大学情報メディア教育研究センターのラボラトリに設置されたシステム上で行われた。

また、本研究に関する理論計算はすべて Gaussian03 プログラム[22]を用いて密度汎関数法[21]により行われた。ある化学種について複数のコンホメーションが存在する場合には、すべてのコンホメーションについて構造を最適化し、振動計算を行って安定構造であることを確認した。その上で最も安定なコンホメーションのエネルギーを解析に使用した。

α 置換基として R_1 および R_2 を有する環置換ベンジル位アニオンの相対気相安定性は、式(4)のプロトン移動平衡のエネルギー差(ΔE_X)として決定した。



X は環置換基を表し、E は各化学種のエネルギーを表す。本系のエネルギー差 (ΔE_X) は式(5)で与えられる。

$$\Delta E_X = E_H(H) + E_X(-) - E_H(-) - E_X(H) \quad (5)$$

X として電子求引性の $p\text{-NO}_2$ 基から電子供与性の $p\text{-Me}_2\text{N}$ 基まで電子的に多様な 27 種の環置換基を導入し、各置換体に関して相対気相安定性を算出することにより、気相安定性に及ぼす置換基効果を決定した。さらに、 α 置換基 (R_1 および R_2) についても電子的に異なった他の置換基に置き換えて計算し、最終的に 15 種類の一連のベンジル位アニオン系について置換基効果を決定した。

各化学種のエネルギー(E)を得るためには、B3LYP/6-31G(d)レベル[23]で構造を最適化しエネルギーを得た。さらに同レベルで振動計算を行って 0.9804 でスケール[24]された零点エネルギーで補正した。この手法を B3LYP/6-31G(d) + ZPE (scaled 0.9804)とする。また、B3LYP/6-31G(d)レベルの構造に B3LYP/6-311+G(2d,p)レベルの一点計算を行ってエネルギーを算出した。この手法を B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)とする。

上記二種類の計算方法で得た気相安定性は、まず比較可能な実験値と比較し、計算レベルの妥当性を

検証した。

全種類のベンジル位アニオン系の気相安定性及び置換基効果を α, α -ジシアノベンジルアニオン系の置換基効果と比較した。これらの比較から、ベンジル位アニオンの安定化にどのような電子効果が関与しているか定性的に検討した。

その後、それら電子効果の重要性について定量的に解析し、ベンジル位アニオン系の気相安定性及び置換基効果を記述するために必要な理論式について検討した。

3. 結果および考察

3.1 計算値と実験値の比較

15種のベンジル位アニオンについて得られたB3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)レベルの ΔE_X をTable 1に示す。

まず、計算レベルの妥当性を検証するため、B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)レベルおよびB3LYP/6-31G(d) + ZPE (scaled 0.9804)レベルの計算値と対応する実験値[25,26]とを比較した。結果をFig. 1およびTable 2-3に示す。B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)レベルの計算値は、 $R_1, R_2 = H, H, H, CN$ 、および CN, CN いずれの系も実験値を精度良く再現している(Table 2)。実験値に対するプロットはいずれも傾き1.1~1.2であり、 α 置換基による差異は認められない。これら3系の全置換体について $R_1, R_2 = CN, CN$ 系のH体に対する相対安定性を計算し、実験値に対してFig. 1にプロットした。80kcal mol⁻¹にわたって相関係数 $R=0.999$ の優れた直線相関を示す。詳細に検討すると、 $R_1, R_2 = H, CN$ 系のm-F体のプロットのみ相関線から約3kcal mol⁻¹上方へずれている。それに対してH,H系のm-F体のプロットは相関線上に乗っている。後述する種々の系の置換基効果同士の比較では、m-F体を含む8個の置換体のプロットは互いに直線相関が見られる。このことからH,CN系のm-F体の気相安定性に関しては実験値を見直す必要があるかもしれない。しかしながらTable 1に示すようにm-F体を除いて実験値と比較した場合もわずかに相関精度が向上しただけであった。以上の事実から、本レベルの計算は実際のアニオンの気相安定性を精度良く再現しているといえる。また、気相実験においてアニオンが実際に生成してい

ることを確認することができた。B3LYP/6-31G(d) + ZPE (scaled 0.9804)レベル (Table 3) の計算値も同様の結果を与えた。実験値との比較からB3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)レベルの方がわずかに良い結果を与えたため、本論文では、これ以降、この計算レベルで議論する。

3.2 各系の置換基効果の比較

Table 1に示した各系の気相安定性及び置換基効果をCN,CN系に対して比較した。プロットをFig. 2~Fig. 15に示す。各プロットの傾きを単回帰で求めた結果およびそれらの相関係数はTable 4に示す。

H,H系のCN,CN系に対するプロットをFig. 2に示す。p-NO体からp-NH₂体の40kcal mol⁻¹にわたって傾き1.628、相関係数 $R=0.984$ の良い直線相関が見られる。詳細に検討すると、●で示したH, m-F, m-Cl, m-COMe, m-CHO, m-CF₃, m-CN, およびm-NO₂の8個の置換体について、傾き1.428、相関係数 $R=1.000$ の優れた直線相関が成立している。これらメタ置換基からの誘起効果は、より不安定なH,H系の方がCN,CN系と比較して約1.4倍程度大きいといえる。□で示したp- π -電子求引性置換体 (p-NO, p-NO₂, p-CN, p-CHO, p-COMe, およびp-CF₃体) のプロットは、このメタ相関線から上方への大きな片寄りを示している。その大きさはp-NO体で約10kcal mol⁻¹である。より不安定なH,H系において共鳴安定化要求が大きいと考えられる。この片寄りは湯川-都野式(3)の第2項に相当する。今回のベンジル位アニオン系の置換基効果で特徴的なことは、○で示した電子供与性置換体 (p-NH₂~p-Cl) のプロットの多くもメタ相関線から上方へ片寄りを示すことである。特に、p-Me₂N基, m-Me₂N基, およびp-MeO-m-Cl基の片寄りは大きい。その大きさはp-Me₂N体で約5kcal mol⁻¹である。また、p-F置換体のプロットはメタ相関線から下方へ逸脱している。

NH₂,OH系, Me,Me系, NH₂,H系, およびMe,H系のCN,CN系に対するプロットをそれぞれFig. 3~6に示す。これらの系についてもH,H系と同様のプロットが観測された。

F,F系のCN,CN系に対するプロットをFig. 7に示す。本系についてもp-NO体からp-NH₂体まで約

Table 1. ΔE_X^{a} in kcal mol⁻¹.

Subst.	R ₁ , R ₂			
	H,H	NH ₂ ,OH	Me,Me	NH ₂ ,H
p-NMe ₂	-2.63	-3.54	-2.66	-3.07
p-NH ₂	-5.75	-6.12	-5.71	-6.08
m-NMe ₂	-1.25	-1.29	-1.22	-1.42
p-MeO	-3.02	-3.10	-2.93	-3.28
p-OH	-4.22	-3.77	-4.08	-4.43
p,m-Me ₂	-2.14	-2.20	-2.07	-2.24
p-MeO-m-Cl	4.68	4.08	4.55	4.61
p-t-Bu	-0.07	-0.32	-0.07	-0.12
p-Me	-1.78	-1.64	-1.64	-1.79
m-MeO	0.97	1.16	1.03	0.93
m-Me	-0.09	-0.18	-0.04	-0.07
H	0.00	0.00	0.00	0.00
p-F	0.94	1.53	1.12	0.93
p-Cl	6.76	6.41	6.71	6.80
m-F	6.27	6.00	6.11	6.55
m-Cl	8.44	7.85	8.16	8.56
m-CF ₃	11.10	10.67	10.77	11.11
m-CHO	11.11	11.50	11.16	11.67
m-COMe	8.08	8.35	7.86	8.33
m-CN	14.92	14.42	14.57	15.09
m-NO ₂	16.04	15.98	15.61	16.49
p-CF ₃	16.67	16.70	16.22	16.86
p-CHO	25.04	26.25	24.57	25.40
p-COMe	21.67	22.72	21.27	21.78
p-CN	23.36	23.82	22.89	23.59
p-NO	35.19	37.70	35.04	35.99
p-NO ₂	33.75	35.88	33.59	34.23

a) Calculated at the B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d).

Table 1. Continued.

Subst.	R ₁ , R ₂			
	Me,H	F,F	H,F	Cl,Cl
p-NMe ₂	-2.63	-4.96	-3.90	-5.30
p-NH ₂	-5.74	-6.51	-6.77	-5.99
m-NMe ₂	-1.24	-2.26	-1.71	-2.50
p-MeO	-2.98	-3.55	-3.53	-3.71
p-OH	-4.19	-2.95	-4.71	-3.10
p,m-Me ₂	-2.06	-2.51	-2.57	-2.40
p-MeO-m-Cl	4.72	2.92	4.22	2.44
p-t-Bu	0.03	-0.99	-0.34	-0.85
p-Me	-1.69	-1.75	-2.00	-1.66
m-MeO	1.09	0.58	1.00	0.21
m-Me	-0.03	-0.59	-0.22	-0.70
H	0.00	0.00	0.00	0.00
p-F	0.99	2.09	0.91	1.93
p-Cl	6.77	5.76	6.85	5.66
m-F	6.37	5.50	6.58	5.30
m-Cl	8.39	7.06	8.62	6.74
m-CF ₃	11.13	9.73	11.53	9.13
m-CHO	11.60	10.04	11.45	9.21
m-COMe	8.32	7.42	7.83	6.75
m-CN	14.94	13.29	15.40	12.70
m-NO ₂	16.40	14.37	16.69	13.44
p-CF ₃	16.61	13.92	17.44	13.52
p-CHO	25.21	22.89	26.27	20.59
p-COMe	21.73	19.06	22.67	17.10
p-CN	23.30	20.78	24.37	19.85
p-NO	35.55	34.15	36.94	29.83
p-NO ₂	33.88	32.36	35.24	28.68

Table 1. Continued.

Subst.	R ₁ , R ₂			
	H,Cl	CF ₃ ,H	CF ₃ ,Me	H,CN
p-NMe ₂	-4.55	-4.35	-3.99	-4.29
p-NH ₂	-7.06	-6.33	-5.99	-6.12
m-NMe ₂	-1.71	-2.12	-1.86	-2.61
p-MeO	-3.87	-3.56	-3.24	-3.47
p-OH	-4.72	-3.65	-3.25	-3.38
p,m-Me ₂	-2.56	-2.36	-2.12	-2.32
p-MeO-m-Cl	3.50	2.96	3.24	2.74
p-t-Bu	-0.57	-0.79	-0.44	-0.77
p-Me	-1.99	-1.77	-1.50	-1.68
m-MeO	1.14	0.89	0.99	0.57
m-Me	-0.36	-0.62	-0.46	-0.62
H	0.00	0.00	0.00	0.00
p-F	1.11	1.55	1.79	1.74
p-Cl	6.48	5.72	5.89	5.65
m-F	6.40	5.42	5.55	5.23
m-Cl	8.21	6.97	7.09	6.74
m-CF ₃	11.10	9.66	9.53	9.27
m-CHO	11.14	9.46	9.59	9.01
m-COMe	7.86	7.06	7.33	6.61
m-CN	14.92	13.01	12.99	12.68
m-NO ₂	16.15	14.10	13.95	13.62
p-CF ₃	16.24	13.17	13.13	12.64
p-CHO	24.19	19.20	18.78	18.08
p-COMe	20.60	15.97	15.77	14.98
p-CN	22.77	18.81	18.66	18.08
p-NO	34.06	27.33	27.03	25.90
p-NO ₂	32.42	26.03	25.89	24.90

Table 1. Continued.

Subst.	R ₁ , R ₂		
	CF ₃ ,CN	CF ₃ ,CF ₃	CN,CN
p-NMe ₂	-5.39	-5.30	-5.54
p-NH ₂	-5.61	-5.35	-5.54
m-NMe ₂	-3.09	-2.78	-3.62
p-MeO	-3.42	-3.22	-3.33
p-OH	-2.76	-2.54	-2.62
p,m-Me ₂	-2.41	-2.35	-2.55
p-MeO-m-Cl	1.34	1.71	1.17
p-t-Bu	-1.08	-0.98	-1.22
p-Me	-1.66	-1.63	-1.68
m-MeO	0.16	0.22	-0.06
m-Me	-0.83	-0.82	-0.92
H	0.00	0.00	0.00
p-F	2.04	2.14	2.21
p-Cl	4.99	5.01	4.97
m-F	4.75	4.64	4.65
m-Cl	5.65	5.75	5.42
m-CF ₃	7.91	8.09	7.73
m-CHO	8.03	8.26	7.68
m-COMe	6.01	6.40	5.71
m-CN	11.10	11.12	10.72
m-NO ₂	11.66	11.80	11.18
p-CF ₃	10.64	10.63	10.40
p-CHO	14.08	14.22	13.52
p-COMe	11.26	11.35	10.64
p-CN	15.16	15.21	14.84
p-NO	20.31	20.55	19.52
p-NO ₂	19.86	20.03	19.21

Table 2. Comparison of calculated ΔE_x 's^a and experimental^b.

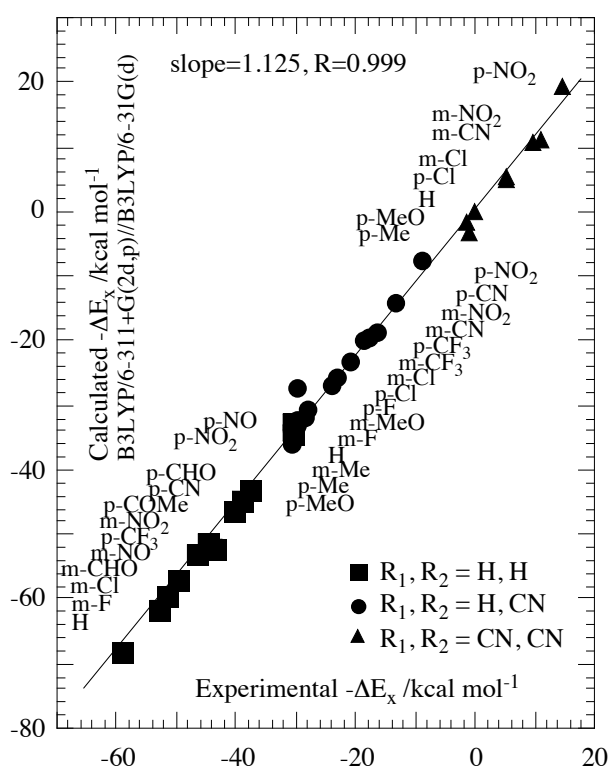
R_1, R_2	a ^c	R ^d	n ^e
全ての置換体を相関に含めた場合			
all ^f	1.125	0.999	35
H, H	1.172	0.999	12
H, CN	1.121	0.988	15
CN, CN	1.144	0.989	8
R ₁ , R ₂ =H, CN の m-F を除いた場合			
all ^f	1.131	0.999	34
H, CN	1.120	0.996	14

a) Calculated at the B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d) level. b) Ref. 25 and Ref. 26. c) Comparisons were made by a linear regression of $\Delta E_{x,calc} = a \times \Delta G_{x,exptl}$. d) Correlation coefficients. e) Numbers of substituents included in the analyses. f) Determined by the proton transfer reaction of $C_6H_5-C(-)(CN)_2 + X-C_6H_4-C-R_1R_2H \rightleftharpoons C_6H_5-C(CN)_2H + X-C_6H_4-C(-)R_1R_2$.

Table 3. Comparison of calculated ΔE_x 's^a and experimental^b.

R_1, R_2	a ^c	R ^d	n ^e
全ての置換体を相関に含めた場合			
all ^f	1.187	0.999	35
H, H	1.212	0.999	12
H, CN	1.146	0.991	15
CN, CN	1.179	0.993	8
R ₁ , R ₂ =H, CN の m-F を除いた場合			
all ^f	1.194	0.999	34
H, CN	1.146	0.998	12

a) Calculated at the B3LYP/6-31G(d) + ZPE level. b) Ref. 25 and Ref. 26. c) Comparisons were made by a linear regression of $\Delta E_{x,calc} = a \times \Delta G_{x,exptl}$. d) Correlation coefficients. e) Numbers of substituents included in the analyses. f) Determined by the proton transfer reaction of $C_6H_5-C(-)(CN)_2 + X-C_6H_4-C-R_1R_2H \rightleftharpoons C_6H_5-C(CN)_2H + X-C_6H_4-C(-)R_1R_2$.

Fig. 1. Comparison of calculated ΔE_x and experimental.

40kcal mol⁻¹のエネルギー差があるが、全置換体ではなく、●で示したメタ置換体に関して傾き 1.270、相関係数 R=1.000 の優れた直線相関が存在する。□で示した p-π-電子求引性置換体のプロットは、H,H 体のプロットと同様、メタ相関線から大きく上方へ片

寄りを示している。その大きさは p-NO 体で約 10kcal mol⁻¹であり、H,H 体と同程度である。一方、○で示した電子供与性置換体 (p-NH₂~p-Cl) のプロットも H,H 体の時と同様にメタ相関線からのずれを示すが、その大きさは p-Me₂N 体で約 2kcal mol⁻¹であり大きくない。この事実、電子求引性置換体側と電子供与性置換体側のメタ相関線からのずれが互いに独立な挙動であることを示している。

H,F 系、Cl,Cl 系、および H,Cl 系の CN,CN 系に対するプロットをそれぞれ Fig. 8~10 に示す。これらの系についても F,F 系と同様のプロットが観測された。

CF₃,H 系の CN,CN 系に対するプロットを Fig. 11 に示す。本系についても、H,H 系と同様に全置換体にわたるプロットよりも●で示したメタ置換体のプロットで傾き 1.238、相関係数 R=1.000 の優れた直線相関を示した。□で示した p-π-電子求引性置換体のプロットはメタ相関線から上方に片寄りを示し、その大きさは p-NO 体で約 3kcal mol⁻¹であった。○で示した電子供与性置換体のプロットはメタ相関線からのずれを示し、その大きさは p-Me₂N 体で約 2kcal mol⁻¹であった。本系のプロットは H,H 系と同様の傾向を示すが、その度合いは H,H 系の半分程度であった。

CF₃,Me 系および H,CN 系の CN,CN 系に対するプロットをそれぞれ Fig. 12~13 に示す。これらの系についても CF₃,H 系と同様のプロットが観測された。

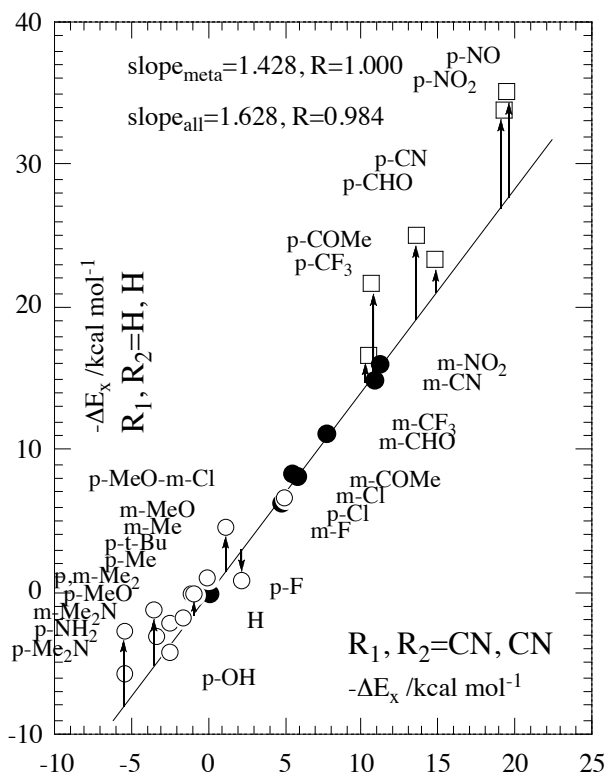
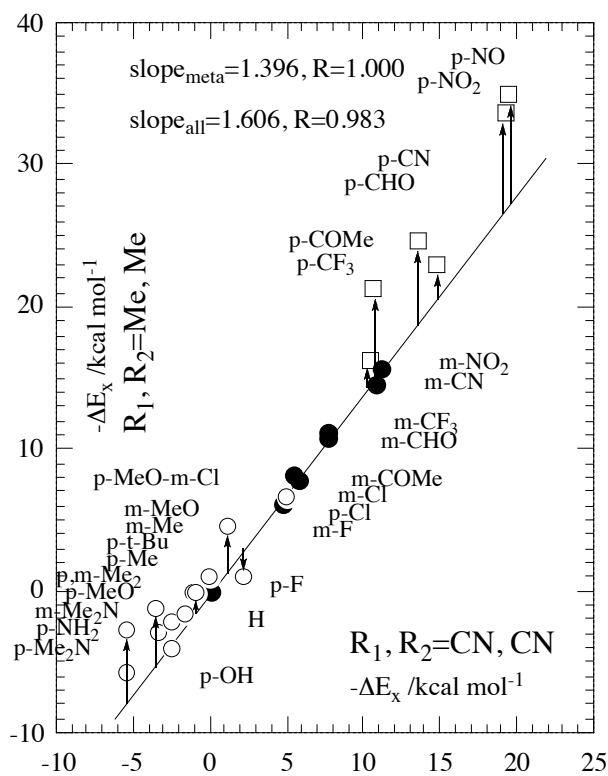
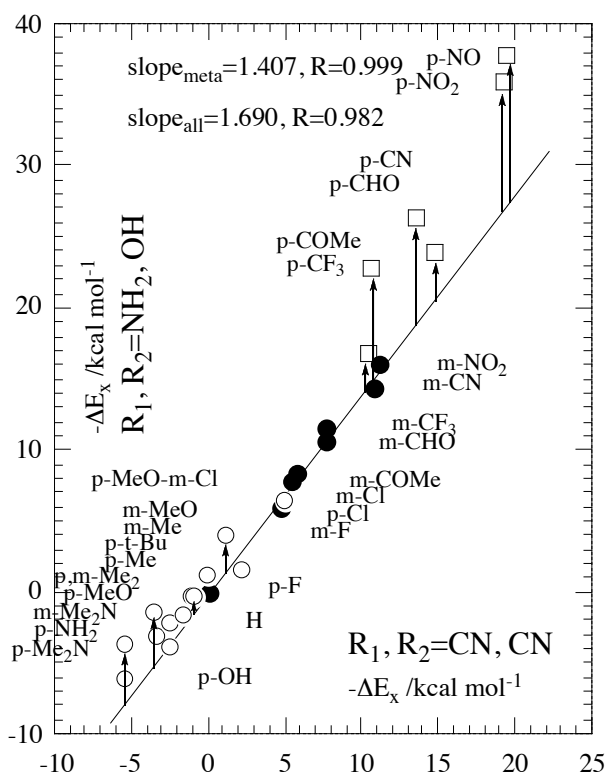
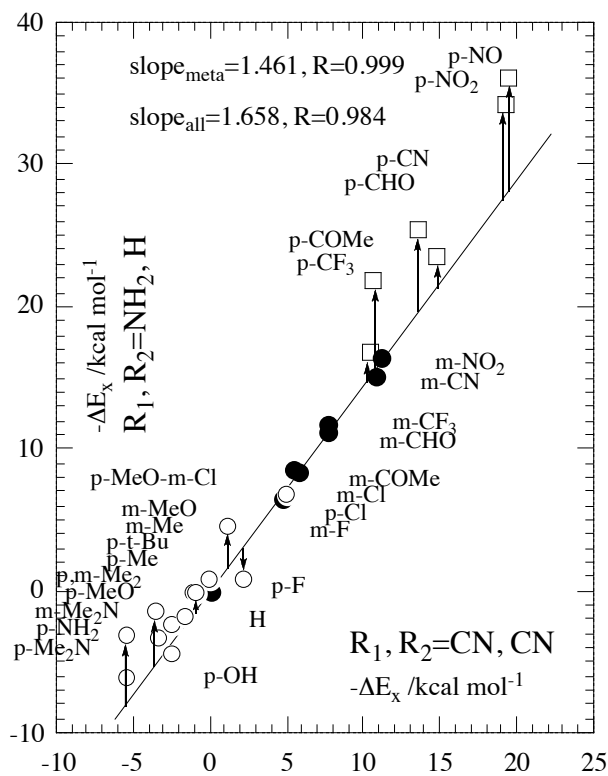
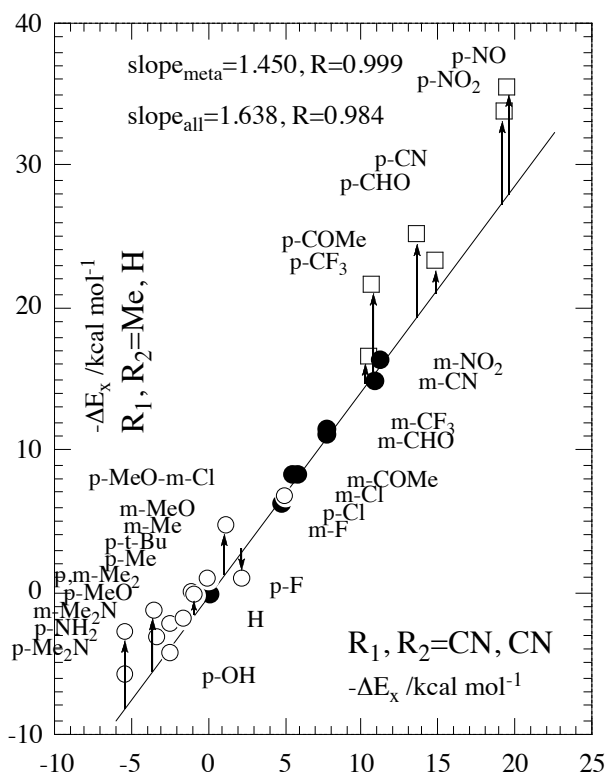
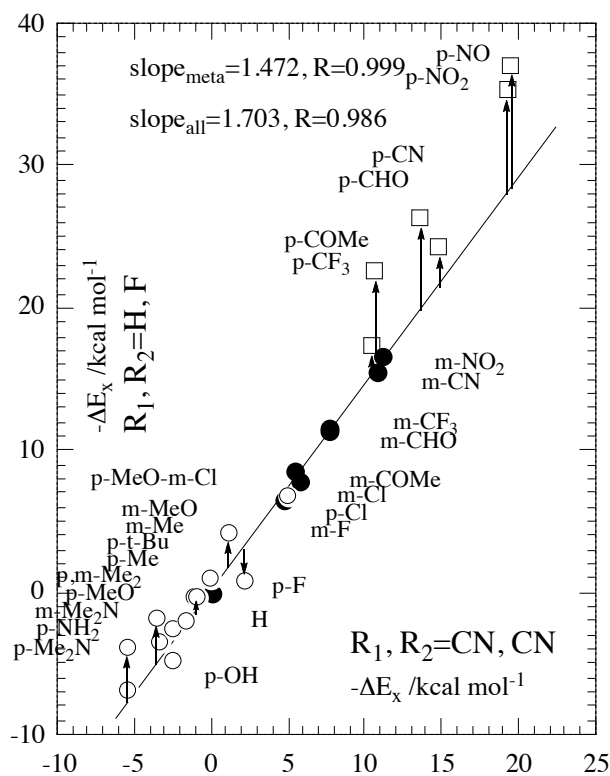
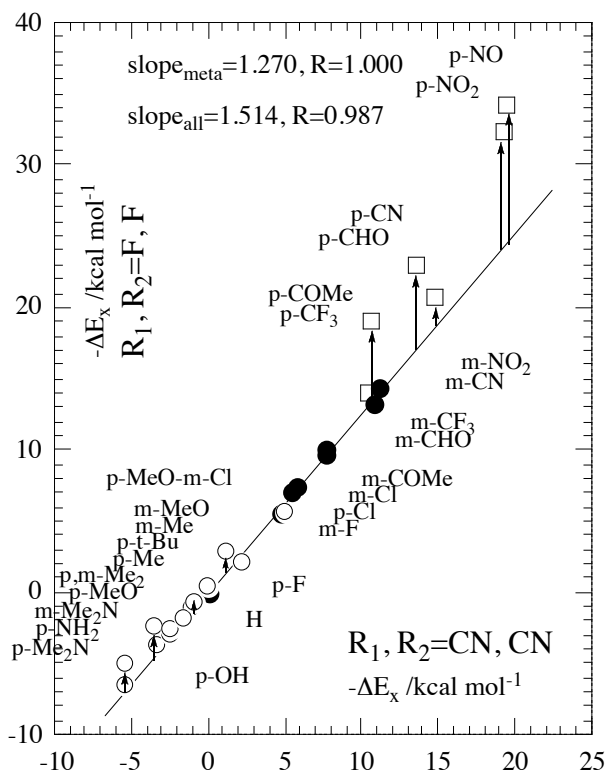
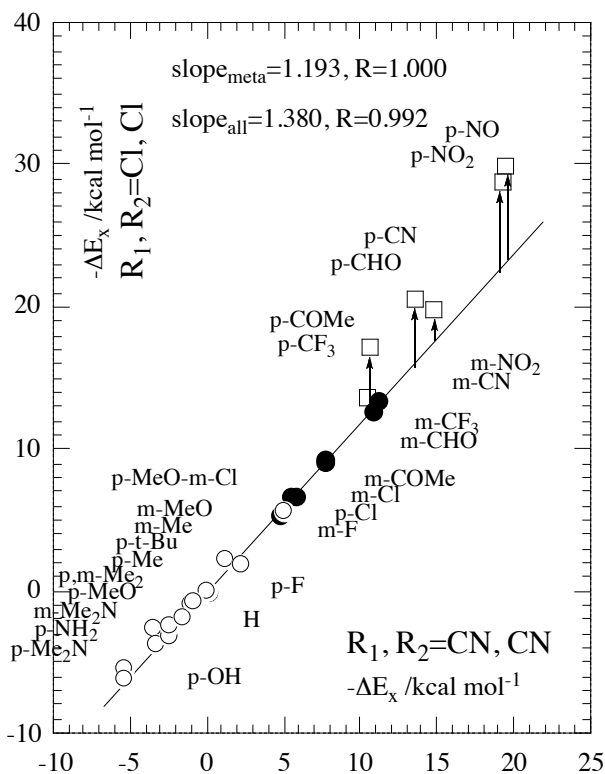
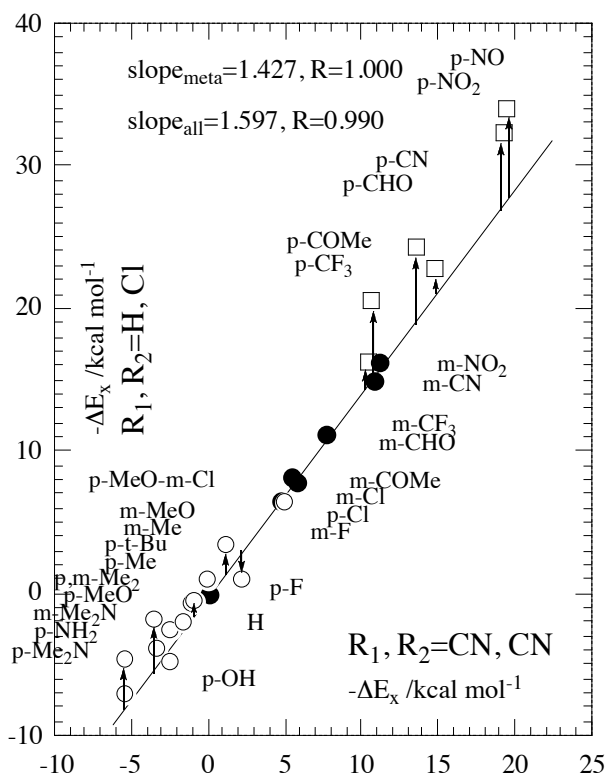
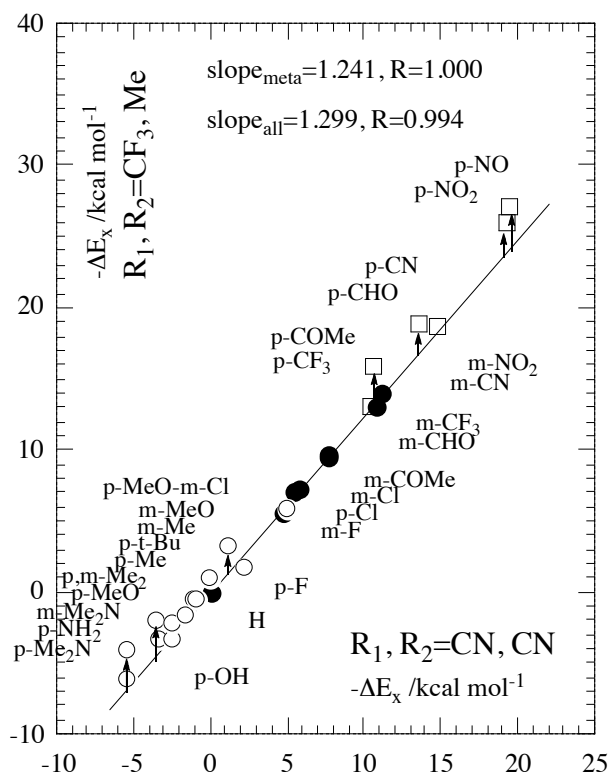
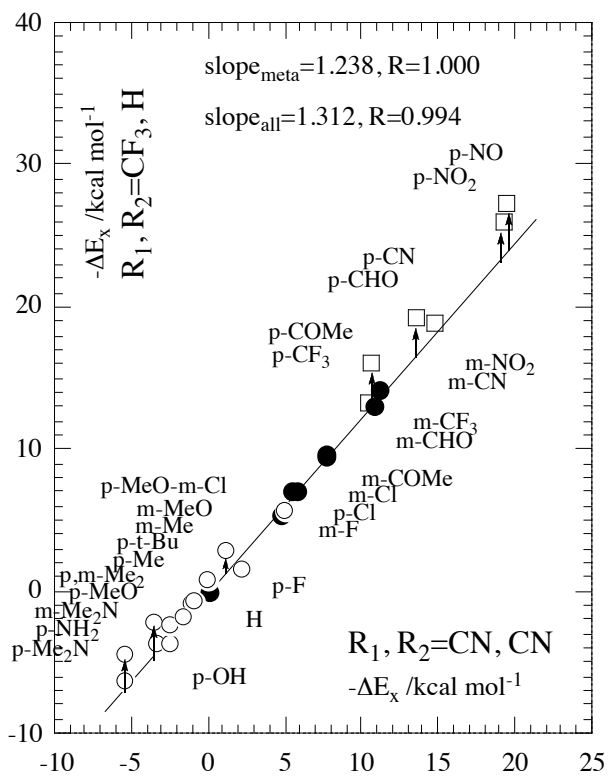
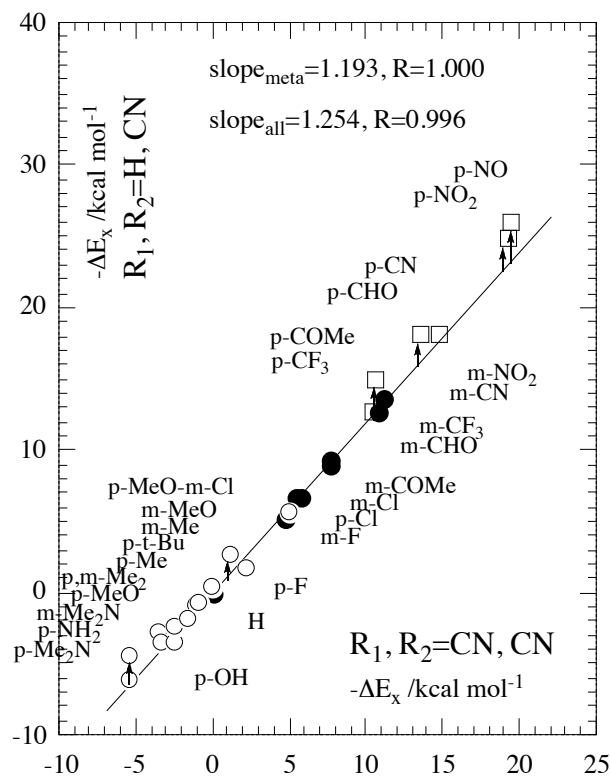


Fig. 2. Substituent effect of benzyl anions.

Fig. 4. Substituent effect of α,α -di-Me₂-benzyl anions.Fig. 3. Substituent effect of α -NH₂- α -OHbenzyl anions.Fig. 5. Substituent effect of α -NH₂-benzyl anions.

Fig. 6. Substituent effect of α -Me-benzyl anions.Fig. 8. Substituent effect of α -F-benzyl anions.Fig. 7. Substituent effect of α,α -di-F₂-benzyl anions.Fig. 9. Substituent effect of α,α -di-Cl₂-benzyl anions.

Fig. 10. Substituent effect of α -Cl-benzyl anions.Fig. 12. Substituent effect of α -CF₃- α -Me-benzyl anions.Fig. 11. Substituent effect of α -CF₃-benzyl anions.Fig. 13. Substituent effect of α -CN-benzyl anions.

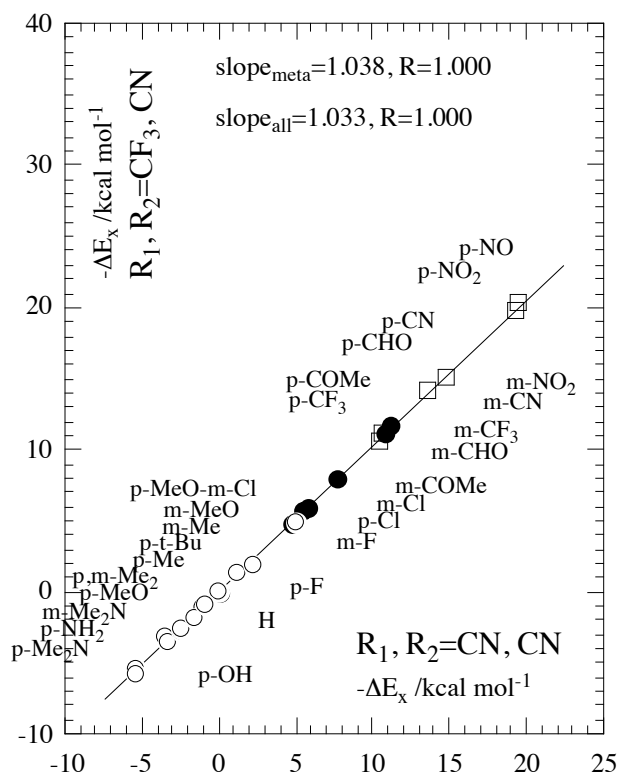


Fig. 14. Substituent effect of α -CF₃- α -CN-benzyl anions.

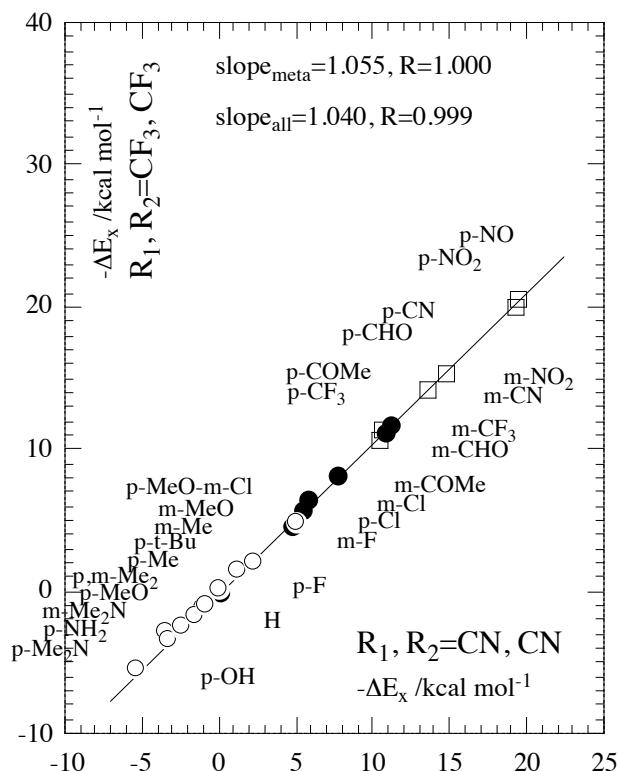


Fig. 15. Substituent effect of α,α -di-CF₃-benzyl anions.

Table 4. Comparison of ΔE_X 's^a of R₁,R₂ systems with CN,CN.

R ₁ , R ₂	slope _{all} ^b	R ^c	slope _{meta} ^d	R ^c
H,H	1.628	0.984	1.428	1.000
NH ₂ ,OH	1.690	0.982	1.407	0.999
Me,Me	1.606	0.983	1.396	1.000
NH ₂ ,H	1.658	0.984	1.461	0.999
Me,H	1.638	0.984	1.450	0.999
F,F	1.514	0.987	1.270	1.000
H,F	1.703	0.986	1.472	0.999
Cl,Cl	1.380	0.992	1.193	1.000
H,Cl	1.597	0.990	1.427	1.000
CF ₃ ,H	1.312	0.994	1.238	1.000
CF ₃ ,Me	1.299	0.994	1.241	1.000
H,CN	1.254	0.996	1.193	1.000
CF ₃ ,CN	1.033	1.000	1.038	1.000
CF ₃ ,CF ₃	1.040	0.999	1.055	1.000
CN,CN	1	1	1	1

a) Calculated at the B3LYP/6-311+G(2d,p)/B3LYP/6-31G(d).
 b) Determined by a linear regression of $\Delta E_X(R_1,R_2) = \text{slope}_{\text{all}} \times \Delta E_X(\text{CN,CN})$ for all derivatives. c) Correlation coefficient.
 d) Determined by a linear regression of $\Delta E_X(R_1,R_2) = \text{slope}_{\text{meta}} \times \Delta E_X(\text{CN,CN})$ for H, m-F, m-Cl, m-COMe, m-CHO, m-CF₃, m-CN, and m-NO₂ derivatives.

CF₃,CN系のCN,CN系に対するプロットを Fig. 14 に示す。●で示したメタ置換体のプロットで傾き 1.038、相関係数 R=1.000 の優れた直線相関を示した。同時に全置換体にわたって同等の直線相関が得られた。α置換基のCN基とCF₃基とが同等の電子効果を有するため両系の気相安定性が等しくなり、同等の置換基効果を示したと考えられる。そのため、□で示した p-π-電子求引性置換体のプロットも○で示した電子供与性置換体のプロットもメタ相関線上に乗っている。

CF₃,CF₃系のCN,CN系に対するプロットを Fig. 15 に示す。この系についても CF₃,CN系と同様のプロットが観測された。

3.3 ベンジル位アニオンの気相安定性を支配する電子効果

これまで各系の気相安定性に及ぼす置換基効果を CN,CN系に対して比較してきた。これらの比較からベンジル位アニオン系の気相安定性を支配する置換基の電子効果には、(1)全置換基が有する誘起効果、(2)p-π-電子求引性置換基の共鳴効果、(3)電子供与性置換基側に見られる付加的な電子効果の計3種類が存在することが定性的に明らかになった。以下では、

置換基の全電子効果を各電子効果へ分離抽出することを試み、定量的にこれらの電子効果を取扱うことができるかを検討する。

各ベンジル位アニオンの各置換体の共鳴寄与の大きさを抽出するため、Fig. 2～Fig. 15 中●で示した H, m-F, m-Cl, m-COMe, m-CHO, m-CF₃, m-CN, および m-NO₂ のメタ置換体、および、□で示した p-NO, p-NO₂, p-CN, p-CHO, p-COMe, および p-CF₃ 体の p- π -電子求引性置換体について $[\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R1,R2)} - [\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R1,R2=CN,CN)}$ を計算した。 $slope_{meta}$ は各系の気相安定性に及ぼす置換基効果を CN,CN 系に対して比較した際のメタ相関線の傾き (Table 4) である。この項は各置換体の共鳴効果の大きさが CN,CN 体に比べてどれだけ大きいかを表す。得られた値を、 $[\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R1,R2=H,H)} - [\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R1,R2=CN,CN)}$ に対してプロットし Fig. 16 に示した。また、解析結果を Table 5 に示した。H,H 系において、環置換基の共鳴安定化能は p-NO, p-COMe, p-NO₂, および p-CHO で大きい。また、p-CN および p-CF₃ はわずかに共鳴安定化能を有する。メタ置換体のプロットは

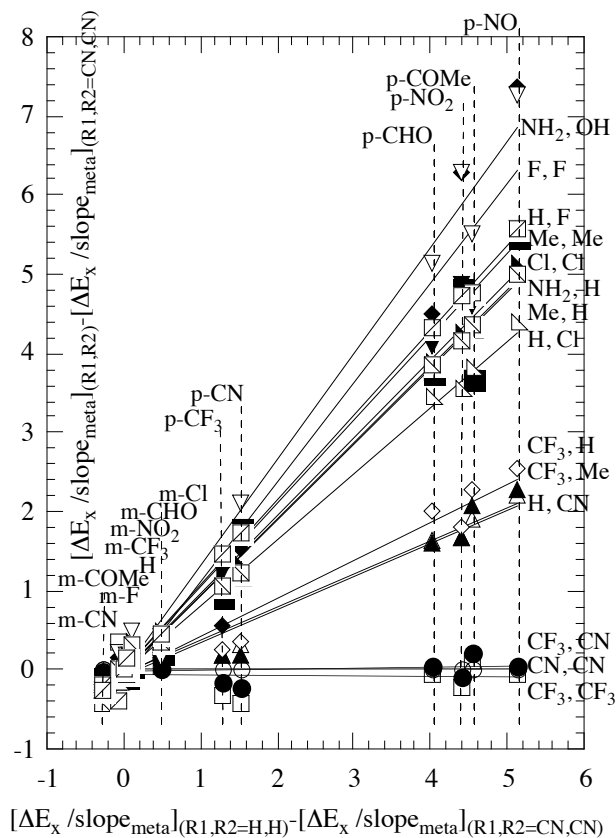


Fig. 16. Additive effects of +R groups in benzylic anions.

原点の近傍に集まっており、共鳴には寄与していない。各系の共鳴効果と H,H 系の共鳴効果を比較したプロット (Fig. 16) では、各系について良い直線相関が見られた。この事実は、各環置換基が独自の共鳴安定化能力を有し、その共鳴安定化の度合いは各系で独自に定まる事を示す。NH₂,OH 系では傾き 1.344, 相関係数 R=0.994 の良い直線相関が見られる。この事実は、本系における共鳴安定化の度合いが H,H 系に比べて大きいことを示唆する。共鳴安定化の度合いは、F,F 系、H,F 系の順に小さくなり、Me,Me 系および Cl,Cl 系で H,H 系 (傾き 1) と同程度の値を取る。さらに共鳴安定化の度合いは連続的に変化し、CF₃,CN 系および CF₃,CF₃ 系で CN,CN 系 (傾き 0) と同程度まで変化した。

ベンジルアニオンについて p-NO₂ および p-CHO 体の最適化構造を無置換体と比較した (Fig. 17)。全ての置換体で α 位の 2 個の水素原子とアニオン中心の炭素原子 (C₇) はベンゼン環と同一平面上に位置しておりアニオン中心とベンゼン環との共役を示唆している。さらに、p-NO₂ および p-CHO 基を構成する

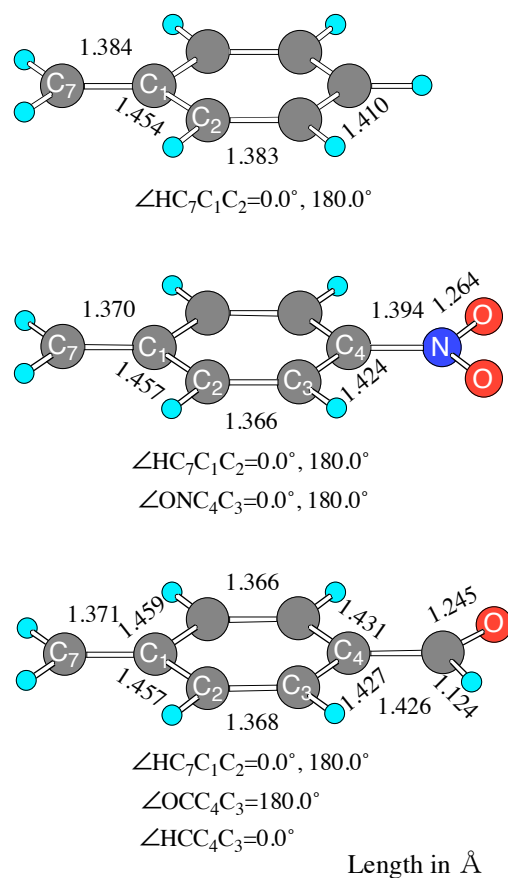


Fig. 17. Optimized structures of unsubstituted, p-NO₂, and p-CHO-benzylic anions.

全ての原子もベンゼン環と同一平面上に位置しており、アニオン中心とこれらの置換基との共役を示唆している。また、無置換体で見られるキノイド構造の寄与は、p-NO₂およびp-CHO体でさらに顕著になっている。これらの構造は、p-π-電子求引性置換基の直接共鳴安定化を支持している。他の全てのベンジル位アニオンでもこれらの置換体において同様の構造が見られた。以上の結果は、これらの置換体に対して湯川—都野式(3)が成立することを示唆する。

次に、各ベンジル位アニオンの各置換体の電子供与性基側に働く付加的な電子効果の大きさを抽出するため、Fig. 2~Fig. 15中●で示したH, m-F, m-Cl, m-COMe, m-CHO, m-CF₃, m-CN, およびm-NO₂のメタ置換体、および、○で示したp-Me₂N, m-Me₂N, p-MeO-m-Cl, p-NH₂, p-MeO, p-t-Bu, p,m-Me₂, m-Me, m-MeO, p-Me, p-Cl, およびp-OH体の電子供与性置換体について $[\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R1,R2)} - [\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R1,R2=CN,CN)}$ を計算した。この項は各置換体の付加的電子効果の大きさがCN,CN体に比べてどれだけ大きいかを表す。得られた値を、 $[\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R1,R2=H,H)} - [\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R1,R2=CN,CN)}$

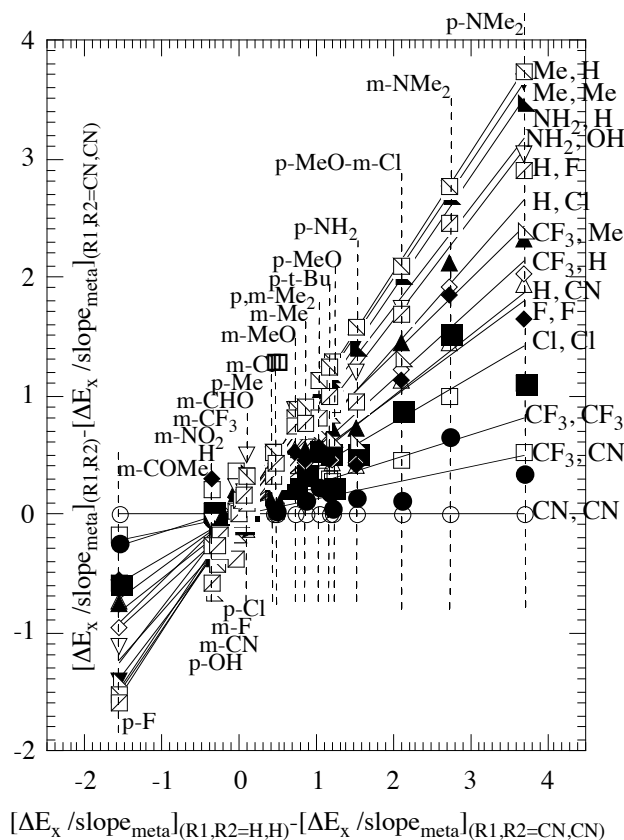
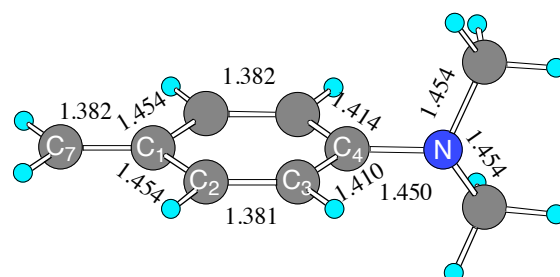


Fig. 18. Additive effects of -R groups in benzylic anions.

に対してプロットし Fig. 18 を得た。また、解析結果は Table 5 に示した。H,H系において、環置換基の付加的電子効果は p-Me₂N, m-Me₂N, および p-MeO-m-Cl で大きい。また、p-MeO から m-MeO はわずかに本電子効果を有する。p-Me, p-Cl, p-OH, およびメタ置換体のプロットは原点の近傍に集まっており、本電子効果には寄与していない。各系の付加的電子効果をH,H系と比較したプロット (Fig. 18) では、各系について良い直線相関が見られた。この事実は、各環置換基が本電子効果による独自の (見かけの) 安定化能力を有し、その度合いは各系で独自に定まる事を示す。Me,H系では傾き 1.007、相関係数 R=0.998 の良い直線相関が見られる。安定化の度合いは、Me,Me系、NH₂,H系の順に小さくなり、CF₃,CF₃



$$\angle HC_7C_1C_2 = 0.0^\circ, 180.0^\circ$$

$$\angle CNC_4C_3 = 64.9^\circ, -64.9^\circ$$

Length in Å

Fig. 19. Optimized structures of p-Me₂N-benzyl anions.

Table 5. Analyses of additive effects for +R and -R groups.^a

R ₁ , R ₂	slope(+R) ^b	R ^c	slope(-R) ^d	R ^c
H,H	1	1	1	1
NH ₂ ,OH	1.344	0.994	0.847	0.980
Me,Me	1.059	0.998	0.976	0.998
NH ₂ ,H	0.966	0.998	0.955	0.997
Me,H	0.961	0.998	1.007	0.998
F,F	1.261	0.974	0.481	0.935
H,F	1.075	0.999	0.853	0.989
Cl,Cl	0.989	0.989	0.385	0.944
H,Cl	0.836	0.999	0.739	0.967
CF ₃ ,H	0.482	0.984	0.589	0.969
CF ₃ ,Me	0.423	0.978	0.639	0.978
H,CN	0.418	0.985	0.514	0.978
CF ₃ ,CN	0.014	0.252	0.134	0.836
CF ₃ ,CF ₃	0.008	0.079	0.205	0.813
CN,CN	0		0	

a) Calculated at the B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d).
 b) Determined by a linear regression of $[\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R1,R2)} - [\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R1,R2=CN,CN)} = slope(+R) \times \{[\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R1,R2=H,H)} - [\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R1,R2=CN,CN)}\}$.
 c) Correlation coefficient.
 d) Determined by a linear regression of $[\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R1,R2)} - [\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R1,R2=CN,CN)} = slope(-R) \times \{[\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R1,R2=H,H)} - [\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R1,R2=CN,CN)}\}$.

系、CF₃CN 系を経て CN,CN 系 (傾き 0) まで連続的に変化した。なお、本電子効果に関して特筆すべきは p-F 置換基が示す電子効果である。p-F 置換基の導入によって全アニオン系が不安定化しており、その度合いは他の置換基による安定化の度合いと連動している。このような追加的な電子効果によって置換体が不安定化する例は他に知られていない。次に、今回観測された付加的電子効果とはどのような効果かを検討した。まず、かさ高い p-t-Bu 体での本電子効果の寄与は顕著でない (Fig. 18)。したがってポーラライザビリティによる効果は否定される。次に、p-Me₂N-ベンジルアニオンの構造を Fig. 19 に示す。

α 位の 2 個の水素原子とアニオン中心の炭素原子 (C₇) はベンゼン環と同一平面上に位置しておりアニオン中心とベンゼン環との共役を示唆している一方で、p-Me₂N 基のメチル基はベンゼン環の上下につき出した構造を採っている。置換基の構造から、芳香環の π 軌道と p-Me₂N 基の非共有電子対のなす角度は 90° と見積ることができ、p-Me₂N 基とベンゼン環の間では共役がないことを示唆している。また、同様に m-Me₂N, p-MeO-m-Cl, p-NH₂, p-MeO 体でも芳香環の π 軌道と置換基の p 軌道のなす角度は 39.8°, 87.4°, 90.0°, および 89.7° と見積られ、これらの置換基も芳香環と共役していないことを示唆している。これらの事実は、ベンジルアニオン (H,H 系) においてアニオン中心の電荷が芳香環上に大きく非局在化していることを示している。それに対して、ジシアノベンジルアニオン (CN,CN 系) の p-Me₂N, m-Me₂N, p-MeO-m-Cl, p-NH₂, p-MeO 体における芳香環の π 軌道と置換基の p 軌道のなす角度は、それぞれ 46.3°, 3.8°, 86.3°, 1.5°, および 0.0° と見積られ、置換基と芳香環の共役の度合いが H,H 系に比べて増加している。この事実は、CN,CN 系に於いて陰電荷の芳香環への非局在化が H,H 系に比べて小さいことを示している。本電子効果が、誘起効果に加えて付加的に働き、かつ、誘起効果とは逆の効果を示すことを考え合わせると、本効果はサチュレーションと考えることが適切である。各アニオン系に働く前述の共鳴効果および本サチュレーション効果の度合いは Table 5 に傾きとしてまとめられているように互いに独立である。したがってベンジル位アニオンの気相安定性に及ぼす置換基効果解析には、湯川—都野式(3)にサチュレーション効果を表す第 3 項が必要

であることを示唆する。すなわち、

$$\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^-\Delta\bar{\sigma}_R + s\Delta\bar{\sigma}_S) \quad (6)$$

ただし、 $\Delta\bar{\sigma}_S$ は各置換基がもつサチュレーション効果の基準値であり、 s は解析の結果得られる各アニオン系におけるサチュレーション効果の度合いを表す定数である。本式(6)で使用する置換基定数は、今後、計算レベルを上げると共に置換基数を増やして検討し、正確な値を決定する予定である。

4. まとめ

本研究では、種々の環置換ベンジル位アニオンの相対気相安定性を DFT 計算によって求め、各系の置換基効果を決定した。置換基効果を互いに比較し、ベンジル位アニオン系の安定性を支配する環置換基からの電子効果について検討した。その結果、ベンジル位アニオンの気相安定性には誘起効果、共鳴効果、およびサチュレーション効果の 3 種類の電子効果が関与していることが明らかになった。そのため、これらの系の相関には従来の湯川—都野式に付加的な項を追加した拡張湯川—都野式によって定量的な解析をおこなうことが出来る。今後、解析に必要な置換基定数を正確に決定する予定である。

謝辞

計算機およびソフトウェアの使用に関して、多くのサポートをしていただきました法政大学情報メディア教育研究センターの常盤祐司先生、石田則道先生、松川豊先生に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, and Y. Tsuno, 19th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (2008).
- [2] 中田和秀, 藤尾瑞枝, 西本吉助, 都野雄甫, 第 19 回基礎有機化学討論会 (2008) .
- [3] 中田和秀, 藤尾瑞枝, 西本吉助, 都野雄甫, 第 31 回情報化学討論会 (2008) .
- [4] 中田和秀, 藤尾瑞枝, 西本吉助, 都野雄甫, 日本化学会第 89 春季年会 (2009), 発表予定.
- [5] 中田和秀, 藤尾瑞枝, 西本吉助, 都野雄甫, 法政大学情報メディア教育研究センター研究報告, 第

- 2 2 卷 (2009) .
- [6]K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, and Y. Tsuno, The 12th European Symposium on Organic Reactivity (2009), 発表予定.
- [7]K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, and Y. Tsuno, Journal of Physical Organic Chemistry (2009), 投稿予定.
- [8]K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, and Y. Tsuno, 11th International Conference on Correlation and Modelling in Chemistry (2010), 発表予定.
- [9]J. Shorter, In *Correlation Analysis in Chemistry*, Chapman NB, Shorter J (eds), Plenum Press: New York, 119 (1978).
- [10]L. P. Hamett, "Physical Organic Chemistry" 2nd ed., Chapter 11, McGrawHill (1970).
- [11](a) Y. Tsuno and M. Fujio, *Chem. Soc. Rev.*, **25**, 129-139 (1996). (b) Y. Tsuno and M. Fujio, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **32**, 267-385 (1999).
- [12](a) Y. Yukawa and Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **32**, 971 (1959). (b) Y. Yukawa, Y. Tsuno, and M. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 2274 (1966). (c) H. C. Brown and Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1913 (1957).
- [13]See references in Ref, [15].
- [14]See references in Ref. [15].
- [15](a) K. Nakata, M. Fujio, Y. Saeki, M. Mishima, Y. Tsuno, and K. Nishimoto, *J. Phys. Org. Chem.* **9**, 561-572 (1996). (b) K. Nakata, M. Fujio, Y. Saeki, M. Mishima, Y. Tsuno, and K. Nishimoto, *J. Phys. Org. Chem.* **9**, 573-582 (1996). (c) K. Nakata, M. Fujio, M. Mishima, Y. Tsuno, K. Nishimoto, *J. Phys. Org. Chem.* **11**, 857-870 (1998). (d) 中田和秀, 中島弘一, 太田九二, 藤尾瑞枝, 三島正章, 都野雄甫, 西本吉助, 法政大学計算科学研究センター研究報告, **11**, 37-41 (1998).
- [16]K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, *J. Phys. Org. Chem.* **16**, 323-335 (2003).
- [17]都野雄甫, 理論有機化学 (反応編) 第4章, 湯川泰秀編, 化学同人, 63-98 (1974).
- [18](a) 都野雄甫, 「芳香族誘導体の置換基効果の再検討」, 文部省科学研究費一般研究(B) 昭和54年度研究成果報告書. (b) 都野雄甫, 「気相を基準にした反応性と置換基効果に対する溶媒効果の研究」, 文部省科学研究費一般研究(A) 昭和57年度研究成果報告書.
- [19]M. Fujio, R. T. McIver Jr., and R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4017-4029 (1981).
- [20]中田和秀、藤尾瑞枝、西本吉助、都野雄甫, 法政大学自然科学センター紀要 Vol. 1, pp.2-28 (2004).
- [21](a) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964). (b) W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [22]Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
- [23]A. D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648-5652 (1993).
- [24](a) J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, D. DeFrees, J. S. Binkley, M. J. Frisch, R. F. Whiteside, R. F. Hout, W. J. Hehre, *Int. J. Quantum Chem., Symp.* **15**, 269-278 (1981). (b) J. A. Pople, A. P. Scott, M. W. Wong, L. Radom, *Israel J. Chem.* **33**, 345-350 (1993). (c) J. C. W. Bauschlicher, H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **103**, 1788-1791 (1995).
- [25]I. A. Koppel, J. Koppel, V. Pihl, I. Leito, M. Mishima, V. M. Vlasov, L. M. Yagupolskii, and R. W. Taft, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 1125-1133.
- [26]R. W. Taft and R. D. Topsom, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **16**, 1-85 (1987).