法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-07-27

フェニルアミノアニオン系の気相安定性に及 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)
23
(開始ページ / Start Page)

147

(終了ページ / End Page) 156

(発行年 / Year) 2010-06-01

(URL) https://doi.org/10.15002/00006924

フェニルアミノアニオン系の気相安定性に及ぼす置換基効果^[1]

Substituent Effects on the Gas Phase Stabilities

of Phenylamino 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, Yuho 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⁾ 九州大学先導物質化学研究所
 ³⁾ 大阪市立大学

Relative gas phase stabilities of ring substituted phenylamino anions were theoretically determined using proton transfer equilibria. Substituent effects of these anions were compared with one another to discuss what kinds of electronic effects are important to determine the gas phase stabilities. According to statistical analyses, the stabilities of phenylamino anions are found to be governed by three kinds of electronic effects: inductive, resonance, and saturation effects. It has become apparent that an extended Yukawa-Tsuno equation, $\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r\Delta \overline{\sigma_R} + s\Delta \overline{\sigma_S})$, is necessary in order to correlate the substituent effects of phenylamino anions as well as benzylic anions.

Keywords : Substituent Effect, Yukawa-Tsuno Equation, Phenylamino 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)[2]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[3](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。

$$-\Delta E_X = \rho \sigma \tag{1}$$

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

原稿受付 2010 年 3 月 12 日 発行 2010 年 6 月 1 日 Copyright © 2010 Hosei University および $\Delta \overline{\sigma}_R^+$)で相関する湯川一都野式[4](2)が提案された。

(2)

 $-\Delta E_{x} = \rho(\sigma^{0} + r^{+}\Delta \overline{\sigma}_{R}^{+})$

$$\Lambda \overline{\sigma}_{R}^{+} \equiv \sigma^{+} - \sigma^{0}$$

である[5,6]。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[7]および気相安定 性に及ぼす置換基効果[8]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ことを示唆する。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 [9,10]、湯川-都野式の妥当性、すなわち、カチオン 系の安定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[4]のに対して、対応するアニ オン系の湯川-都野式(2')の適用例は多くない [11-13]。

$$-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^- \Delta \overline{\sigma_R}) \tag{2'}$$

その理由としては、陰イオン種が溶媒の影響を大き く受けること[14]、および ICR 法による気相実験上 の技術的困難さが挙げられる。そのためアニオン系 の置換基効果解析にどのような相関式を適用すれば 良いかは長年にわたって明確になっていなかった。 この観点から、我々は理論計算を用いてベンジル位 アニオン系の気相安定性に及ぼす置換基効果を検討 した[15-16]。その結果、カルバニオン種では、気相 中の置換基効果が拡張湯川-都野式(3)によって相関 されることが明らかになった。

$$-\Delta E_x = \rho(\sigma^0 + r\Delta \overline{\sigma_R} + s\Delta \overline{\sigma_s}) \tag{3}$$

ここで、 σ^0 , $\Delta \sigma_R$, および $\Delta \sigma_S$ は、それぞれ誘起効 果、共鳴効果、およびサチュレーション効果の能力 を表す置換基定数である。このように、カルバニオ ン種の安定性(および反応性)は環置換基の誘起効 果、共鳴効果、および、サチュレーション効果に支 配されることが明らかになった。式(3)が他のアニオ ン種においても成立するか検討することは、式(3)の 一般性を確立する上で重要である。この観点から、 本報告ではアニオン中心に窒素原子を有する N-置 換フェニルアミノアニオン系を取り上げ、これらの アニオン種の安定性を決定する電子効果を明らかに し、置換基効果が式(3)によって相関されるか検討し 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[17]を用いて密度汎関数法 [18]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を有する環置換フェニルアミノ 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。

$$\Delta E_{\rm X} = E_{\rm H}({\rm H}) + E_{\rm X}(-) - E_{\rm H}(-) - E_{\rm X}({\rm H})$$
(5)

X として電子求引性の p-NO₂ 基から電子供与性の p-Me₂N 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)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 6 種類の一連のフェニルアミノ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[19]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[20]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。

全種類のフェニルアミノアニオン系の気相安定性 に及ぼす置換基効果をN-CN-フェニルアミノアニオ ン系の置換基効果と比較した。これらの比較から、 フェニルアミノ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、フェニルアミノアニオン系の気相安定性 に及ぼす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

Table 1. $-\Delta E_X^a$ in kcal mol⁻¹.

| Subst. | R | | | |
|---------------------|-------|-----------------|-------|-------|
| | Н | NH ₂ | OH | Me |
| p-NMe ₂ | -0.79 | -0.97 | -1.71 | -0.58 |
| p-NH ₂ | -3.70 | -3.82 | -4.38 | -3.42 |
| m-NMe ₂ | -1.26 | -1.50 | -1.89 | -1.14 |
| p-MeO | -1.31 | -1.46 | -1.99 | -1.15 |
| p-OH | -2.63 | -2.57 | -2.98 | -2.00 |
| p,m-Me ₂ | -1.67 | -1.74 | -1.82 | -1.48 |
| p-MeO-m-Cl | 6.21 | 6.22 | 5.35 | 6.21 |
| p-t-Bu | 0.23 | 0.23 | -0.01 | 0.28 |
| p-Me | -1.26 | -1.16 | -1.30 | -1.01 |
| m-MeO | 1.05 | 0.67 | 0.83 | 0.54 |
| m-Me | -0.28 | -0.25 | -0.30 | -0.25 |
| Н | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| p-F | 2.31 | 2.44 | 2.05 | 2.60 |
| p-Cl | 6.73 | 6.89 | 6.39 | 6.54 |
| m-F | 5.77 | 5.97 | 5.75 | 5.57 |
| m-Cl | 8.03 | 8.01 | 7.65 | 7.64 |
| m-CF ₃ | 10.39 | 10.50 | 9.82 | 9.85 |
| m-CHO | 10.13 | 10.64 | 11.45 | 9.93 |
| m-COMe | 7.64 | 7.84 | 7.28 | 7.54 |
| m-CN | 14.07 | 14.08 | 13.41 | 13.25 |
| m-NO ₂ | 15.13 | 15.20 | 14.27 | 14.22 |
| p-CF ₃ | 14.14 | 14.45 | 13.73 | 13.12 |
| p-CHO | 19.91 | 20.68 | 19.62 | 18.36 |
| p-COMe | 17.12 | 17.65 | 16.57 | 15.54 |
| p-CN | 19.66 | 20.11 | 19.14 | 18.31 |
| p-NO | 27.56 | 28.91 | 27.67 | 25.53 |
| p-NO ₂ | 27.08 | 28.24 | 26.62 | 25.18 |

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

6 種のフェニルアミノアニオンについて得られた B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)レベルの相対 気相安定性($-\Delta E_x$)をTable 1 に示す。

まず、計算レベルの妥当性を検証するため、フェ ニルアミノアニオン系 (R=H) の 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[21]とを比較した。結果を Fig. 1 および Table 2 に示す。B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)レベ ルの計算値を実験値に対してプロットすると Fig. 1 が得られた。プロットは 30kcal mol⁻¹ にわたって傾き 1.166 相関係数 R=0.999 の優れた直線相関を示す。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 て当該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 2)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、本報告では、この計算レベルで議論す る。

| Subst. | F | κ | |
|---------------------|-------|-----------------|--|
| | CN | CF ₃ | |
| p-NMe ₂ | -2.89 | -2.94 | |
| p-NH ₂ | -3.95 | -3.94 | |
| m-NMe ₂ | -3.26 | -2.67 | |
| p-MeO | -2.03 | -1.99 | |
| - p-OH | -1.41 | -1.38 | |
| p,m-Me ₂ | -2.04 | -1.86 | |
| p-MeO-m-Cl | 3.67 | 3.81 | |
| p-t-Bu | -0.58 | -0.48 | |
| p-Me | -1.25 | -1.20 | |
| m-MeO | 0.30 | 0.42 | |
| m-Me | -0.83 | -0.76 | |
| Н | 0.00 | 0.00 | |
| p-F | 2.94 | 2.91 | |
| p-Cl | 5.66 | 5.60 | |
| m-F | 4.86 | 4.65 | |
| m-Cl | 6.19 | 6.17 | |
| m-CF ₃ | 8.64 | 8.59 | |
| m-CHO | 8.20 | 8.31 | |
| m-COMe | 6.06 | 6.23 | |
| m-CN | 11.83 | 11.75 | |
| m-NO ₂ | 12.60 | 12.53 | |
| p-CF ₃ | 10.68 | 10.54 | |
| p-CHO | 13.84 | 13.72 | |
| p-COMe | 11.14 | 11.04 | |
| p-CN | 15.09 | 14.90 | |
| p-NO | 19.59 | 19.38 | |
| p-NO ₂ | 19.52 | 19.27 | |

Table 1. Continued.



Fig. 1. Comparison of calculated ΔE_x and experimental.

Table 2. Comparison of calculated ΔE_X and experimental ΔG_X^{a} .

| level | a ^b | R ^c | n ^d | | |
|-----------------------------------|------------------|----------------|----------------|--|--|
| B3LYP/6-31G(d)+ZPE(scaled 0.9804) | | | | | |
| | 1.216 | 0.997 | 19 | | |
| B3LYP/6-311 | +G(2d,p)//B3LYP/ | 6-31G(d) | | | |
| | 1.166 | 0.999 | 19 | | |

a) For phenylamino anions (R=H). Ref. 21. b) Comparisons were made by a linear regression of $-\Delta E_x \text{calc} = a \times -\Delta G_x \text{exptl}$. c) Correlation coefficients. d) Numbers of substituents included in the analyses.

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に及ぼす置換 基効果を N-CN-フェニルアミノアニオン (R=CN) 系に対して比較した。プロットを Fig. 2〜Fig. 6 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 3 に示す。

R=NH₂系の R=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 35kcal mol⁻¹にわたっ て傾き 1.369、相関係数 R=0.993 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 1.228、相関係数 R=0.999 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 R=NH₂系の方が R=CN 系と比較して約 1.2 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 5kcal mol⁻¹で ある。より不安定な R=NH₂系において共鳴安定化要 求が大きいためと考えられる。この片寄りは湯川– 都野式(2')の第2項に相当する。今回のフェニルアミ ノアニオン系の置換基効果でベンジル位アニオン

Table 3. Comparison of $-\Delta E_X^a$ of N-R anions with N-CN.

| R | slope _{all} ^b | R ^c | slope _{meta} d | R ^c | |
|-----------------|-----------------------------------|----------------|-------------------------|----------------|--|
| Н | 1.327 | 0.993 | 1.213 | 1.000 | |
| NH_2 | 1.369 | 0.993 | 1.228 | 0.999 | |
| OH | 1.306 | 0.994 | 1.180 | 0.997 | |
| Me | 1.238 | 0.994 | 1.154 | 0.999 | |
| CN | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| CF ₃ | 0.990 | 1.000 | 0.997 | 1.000 | |

a) Calculated at the B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d). b) Determined by a linear regression of $-\Delta E_X(R) = \text{slope}_{all} \times -\Delta E_X(CN)$ for all derivatives. c) Correlation coefficient. d) Determined by a linear regression of $-\Delta E_X(R) = \text{slope}_{meta} \times -\Delta E_X(CN)$ for H, m-F, m-Cl, m-COMe, m-CHO, m-CF₃, m-CN, and m-NO₂ derivatives. [15]と同様に特徴的なことは、〇で示した電子供与 性置換体 (p-NH₂ $\sim p$ -Cl) のプロットの多くもメタ相 関線から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 基の上方への片寄り は大きい。その大きさは p-Me₂N 体で約 3kcal 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。

R=OH 系の **R=CN** 系に対するプロットを Fig. 3 に 示す。本系についても **R=NH**₂系と同様のプロットが 観測された。

R=H 系の R=CN 系に対するプロットを Fig. 4 に示 す。本系についても、R=NH₂系と同様に全置換体に わたるプロットよりも \oplus で示したメタ置換体のプロ ットで傾き 1.213、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。〇で示 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 3kcal mol⁻¹であった。このように本系のプロットは R=NH₂ 系と同様の傾向を示した。詳細に検討すると、パラ 電子求引性置換体の片寄りは R=NH₂系と



Fig. 2. Substituent effect of N-NH₂ phenylamino anions.



Fig. 3. Substituent effect of N-OH phenylamino anions.



Fig. 4. Substituent effect of phenylamino anions.



Fig. 5. Substituent effect of N-Me phenylamino anions.



Fig. 6. Substituent effect of N-CF₃ phenylamino anions.

同程度であり、これらの付加効果は互いに独立であ ることが明らかになった。

R=Me 系の **R=CN** 系に対するプロットを Fig. 5 に 示す。本系についても **R=NH**₂系と同様のプロットが 観測された。

R=CF₃系の R=CN 系に対するプロットを Fig. 6 に 示す。●で示したメタ置換体のプロットで傾き 0.990、 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 $p-\pi$ -電子求引性置換体のプロットも〇で示し 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。

3.3 フェニルアミノ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 R=CN 系に対して比較してきた。これらの比較から フェニルアミノ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)パラ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。

各フェニルアミノ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. 6中●で示し たH, m-F, m-Cl, m-COMe, m-CHO, m-CF₃, m-CN, お よび m-NO,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体のパ ラ電子求引性置換体について $[-\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R)} - [-\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R=CN)}$ 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R=CN系に対して比較した際のメタ相関線の 傾き(Table 3)である。この項は各置換体の共鳴効 果の大きさが R=CN 体に比べてどれだけ大きいかを 表す。得ら れ た 値 を $[-\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R=H)} - [-\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R=CN)}$ に対 してプロットしFig.7に示した。また、解析結果を Table 4 に示した。R=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

Table 4. Analyses of additive effects in para +R and ER groups.

| R | r' ^a | SD^b | s ^c | SD^b |
|-----------------|-----------------|--------|----------------|--------|
| Н | 1 | 0 | 1 | 0 |
| NH ₂ | 1.187 | 0.171 | 0.926 | 0.090 |
| OH | 1.092 | 0.236 | 0.710 | 0.267 |
| Me | 0.797 | 0.069 | 1.012 | 0.220 |
| CN | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CF ₃ | -0.048 | 0.062 | 0.101 | 0.141 |

a) Determined by a linear regression of $[-\Delta E_X/slope_{meta}]_{(R)} - [-\Delta E_X/slope_{meta}]_{(R=CN)} = r' \times \{[-\Delta E_X/slope_{meta}]_{(R=H)} - [-\Delta E_X/slope_{meta}]_{(R=CN)}\}$. b) Residual standard deviation. c) Determined by a linear regression of $[-\Delta E_X/slope_{meta}]_{(R)} - [-\Delta E_X/slope_{meta}]_{(R=CN)} = s \times \{[-\Delta E_X/slope_{meta}]_{(R=H)} - [-\Delta E_X/slope_{meta}]_{(R=CN)}\}$.



Fig. 7. Additive effects of *para* +R groups.

定化能を有する。メタ置換体のプロットは原点の近 傍に集まり、共鳴には寄与しなかった。各系の共鳴 効果と R=H 系の共鳴効果を比較したプロット(Fig. 7)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 ことを示す。R=NH₂系では傾き 1.187、標準偏差 SD=0.171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 R=H 系に比べ て 1.2 倍大きいことを示唆する。共鳴安定化の度合 いは、R=OH 系、R=H 系(傾き 1)、R=Me 系の順に 小さくなる。さらに共鳴安定化の度合いは連続的に 変化し、R=CF₃系で R=CN 系(傾き 0)と同程度ま で変化した。以上の結果は、これらの置換体に対し て湯川—都野式(2')が成立し、共鳴要求度(r値)は Fig. 7 の相関線の傾き(Table 4 の r')に相当するこ とを示唆する。

各フェニルアミノアニオン系の無置換体(X=H) のいくつかの結合距離を、上の解析で得られた各系 の傾き(Table 4 の r')に対してプロットした(Fig. 8)。 C_{ipso} -N はイプソ位の炭素原子とアニオン中心の窒素 原子との結合距離を表す。また、 C_{ipso} - C_{ortho} , C_{ortho} - C_{meta} 、 および C_{meta} - C_{para} は、それぞれイプソ位とオルト位、 オルト位とメタ位、およびメタ位とパラ位の結合距 離を表す。各結合距離に関して優れた直線相関が見 られる。 C_{ipso} -N は r'値の増加に伴って大きく減少し た。 C_{ipso} - C_{ortho} と C_{meta} - C_{para} は r'値と共に増加するが、 その度合いは C_{ipso} - C_{ortho} の方が大きい。反対に C_{ortho} - C_{meta} は r'値の増加に伴って減少した。これらの 結合距離の変化は、共鳴理論から予想される変化と 一致する。この事実は、r'値がアニオン中心とベン ゼン環との直接共鳴相互作用の度合いを表



Fig. 8. Bond lengths vs. resonance degree (r').

れらの相関線を反対方向に延長すると、ベンゼン環 内の各結合は r'=-2.0 のとき 1.395Å に収束する。こ れは摂動のないベンゼンの炭素-炭素結合の距離に 等しい。同時に、C_{ipso}-N は 1.415Å になる。これは、 窒素原子上の非共有電子対がベンゼン環と共役しな いように、アミノ基を 90° 捩じったアニリンの C_{ipso}-N の結合距離 (1.419Å, B3LYP/6-31G(d)) に等し い。このことは、r'=-2.0 に位置するフェニルアミノ アニオン系が直接共鳴寄与のない極限のアニオン系 であることを意味している。また、仮の基準系とし て用いた R=CN系では、強い電子求引性基である CN 基の導入にも関わらず、陰電荷の芳香環への非局在 化があることが示唆される。このことは、本アニオ ンの共平面構造からも裏付けられる。 次に、各ベンジル位アニオンの各置換体の電子供

すパラメータであるということを支持している。こ

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. 6 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 体 に い 換 T $[-\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R)} - [-\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R=CN)}$ 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R=CN体に比べてどれだけ大きいかを表す。得ら れ た 値 な $[-\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R=H)} - [-\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R=CN)}$ に対 してプロットしFig.9を得た。また、解析結果はTable 4 に示した。R=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, 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 R=H系と 比較したプロット (Fig. 9) 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ことを示す。 R=Me 系では傾き 1.012、標準偏差 SD=0.220 の良い 直線相関が見られる。安定化の度合いは、R=Me系、 R=H 系、R=NH₂系、R=OH 系の順に小さくなり、 **R=CF**₃系を経て **R=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 および p-OH 置換基が示す電子効果である。これら の置換基の導入によって全アニオン系が不安定化し







Fig. 10. Dihedral angles vs. saturation degree (s).

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。

非共有電子対を有する環置換基に関して、置換基 とベンゼン環のなす角度(φ)は、置換基上の非共 有電子対とベンゼンπ系の共役の度合いを示す尺度 と考えられる。すなわち、 $\phi=0^{\circ}$ のとき置換基はベン ゼン環と最大に共役し、φ=90°のとき置換基とベン ゼン環との間に共役はない。いくつかの電子供与性 置換基について ø を上の解析で得られた s 値に対し てプロットし Fig. 10 を得た。p-Me₂N および p-MeO-m-Clでは、すべてのフェニルアミノアニオン 系でφは約 90°を示し、環置換基とベンゼン環との 共役はない。m-Me₂N では、すべてのアニオン系で 々は約40°を示し、共役は中程度に阻害されている。 p-OH および m-MeO では、 φ は約 0°であり、ベンゼ ン環と完全に共役している。p-NH₂および p-MeO で は、s 値の増加に伴って置換基は捩じれていき、共 役の度合いは変化した。これらすべての環置換基 (p-Me₂N, m-Me₂N, p-MeO-m-Cl, p-MeO, p-NH₂, m-MeO, および p-OH) は、ベンゼン (C₆H₆) に置換 したとき φ =0.0°(B3LYP/6-31G(d)レベル)であり、 完全に共役する。したがって、環置換基の捩じれに よって置換基からベンゼン環へ電子が移動すること を阻害することが、s値に反映される本付加的電子 効果の要因の一つになっていると考えられる。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妥当であ る。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 4 の傾き (r'および s)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 フェニルアミノ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(2')にサチュレーショ ン効果を評価する項を加えた拡張湯川-都野式(3) が必要であることを示唆する。

4. まとめ

本研究では、種々の環置換フェニルアミノアニオ 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、フェニルアミノ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、フェニルアミノ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。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(3)によって 定量的な解析をおこなうことができる。このように、 フェニルアミノアニオン系の置換基効果は、前回報 告したベンジル位アニオン系の置換基効果[15]と同 様の傾向を示した。しかしながら、フェニルアミノ アニオン系とベンジル位アニオン系の置換基効果を 詳細に比較するとわずかに異なる点が見られる。例 えば、フェニルアミノアニオン系では m-Me₂N 基の サチュレーション能力は p-Me₂N 基と同等(Fig. 9) であるが、ベンジル位アニオン系では m-Me₅N 基< p-Me₂N 基である。また、p-OH 基のサチュレーショ ン能力には特に大きな差異が認められる。両系の原 系(中性基質)側の置換基効果が互いに異なること が理由の一つとして考えられる。今後、アニオン側 と原系側に分離した取扱を行い、詳細に検討するこ とが必要であろう。また、Fig. 7 および Fig. 9 に見ら れるように、今回検討した6種類のアニオン系は共 鳴効果およびサチュレーション効果が大きいか小さ いかの2種類に場合分けすることができ、それらの 中間に位置する系が存在しない。今後、それらの系 を追加して統計上の信頼性を増すことが必要である。 今後、より高い理論レベルを用いて、上記2点を考 慮した詳細な検討を行い、アニオン系一般に適用出 来る直線自由エネルギー関係則を確立する予定であ る。

謝辞

本研究を遂行するにあたって、計算技術上の様々 なアドバイスをいただいたミュンヘン大学 (Department of Chemistry, LMU Munich)のジプセ ヘンドリック教授(Prof. Dr. Hendrik Zipse)および 博士課程のマリヤシン ボリス君(Boris Maryasin) に感謝いたします。

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、松川豊先生、 寺脇由紀先生に感謝申し上げます。

参考文献

[1]中田和秀,藤尾瑞枝,西本吉助,都野雄甫,日本

化学会第90春季年会(2010),発表予定.

- [2]J. Shorter, In Correlation Analysis in Chemistry, Chapman NB, Shorter J (eds), Plenum Press: New York, 119 (1978).
- [3]L. P. Hamett, "Physical Organic Chemistry" 2nd ed., Chapter 11, McGrawHill (1970).
- [4](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).
- [5] H. C. Brown, Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 1913-1917.
- [6](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).
- [7]See references in Ref, [9].
- [8]See references in Ref. [9].
- [9](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).
- [10]K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, J. Phys. Org. Chem. 16, 323-335 (2003).
- [11] M. Yoshioka, K. Hamamoto, T. Kubota, Bull. Chem. Soc. Jpn. 35, 1723-1728 (1962).
- [12]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).
- [13](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.
- [14]M. Fujio, R. T. McIver Jr., and R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc. 103, 4017-4029 (1981).
- [15]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 22巻(2009).
- [16]K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, J. *Phys. Org. Chem.* submitted.

Copyright ${\mathbb C}$ 2010 Hosei University

- [17]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).
- [18](a) P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., 136, B864 (1964).
 (b) W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., 140, A1133 (1965).

[19]A. D. Becke. J. Chem. Phys. 98, 5648-5652 (1993).

- [20](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).
- [21]R. W. Taft and R. D. Topsom, Prog. Phys. Org. Chem., 16, 1-85 (1987).