

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, $\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r\Delta\bar{\sigma}_R + s\Delta\bar{\sigma}_S)$, 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 によって関連する。

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

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 $\Delta\bar{\sigma}_R^+$) で関連する湯川—都野式[4](2)が提案された。

$$-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^+\Delta\bar{\sigma}_R^+) \quad (2)$$

ただし、

$$\Delta\bar{\sigma}_R^+ = \sigma^+ - \sigma^0$$

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]。

$$-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^-\Delta\bar{\sigma}_R) \quad (2')$$

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。

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

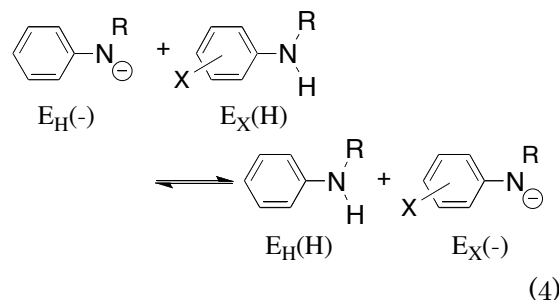
ここで、 σ^0 、 $\Delta\bar{\sigma}_R$ 、および $\Delta\bar{\sigma}_S$ は、それぞれ誘起効果、共鳴効果、およびサチュレーション効果の能力を表す置換基定数である。このように、カルバニオン種の安定性（および反応性）は環置換基の誘起効果、共鳴効果、および、サチュレーション効果に支配されることが明らかになった。式(3)が他のアニオン種においても成立するか検討することは、式(3)の一般性を確立する上で重要である。この観点から、本報告ではアニオン中心に窒素原子を有する N-置換フェニルアミノアニオン系を取り上げ、これらのアニオン種の安定性を決定する電子効果を明らかにし、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。

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

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			
	H	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
H	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。

Table 1. Continued.

Subst.	R	
	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
H	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

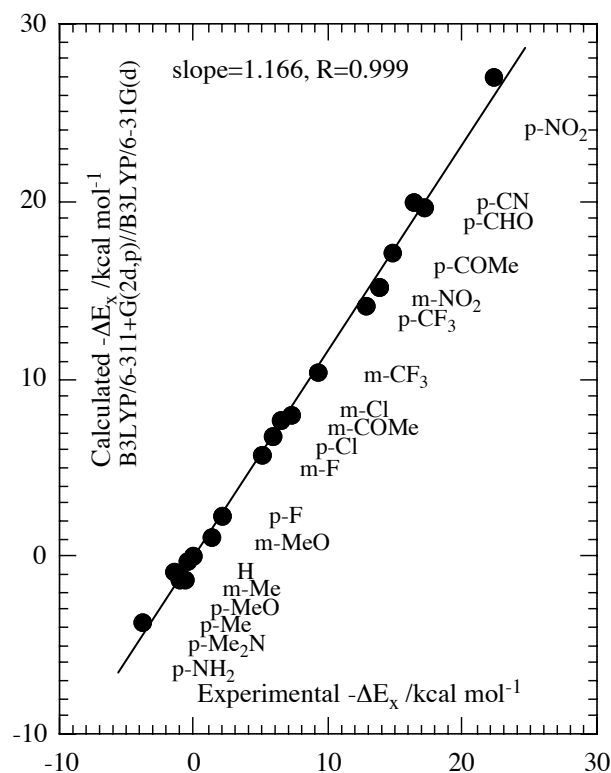
Fig. 1. Comparison of calculated ΔE_x and experimental.

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 $-\Delta E_{x,calc} = a \times -\Delta G_{x,exptl}$. 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して示している。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。この片影りは湯川一都野式(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.

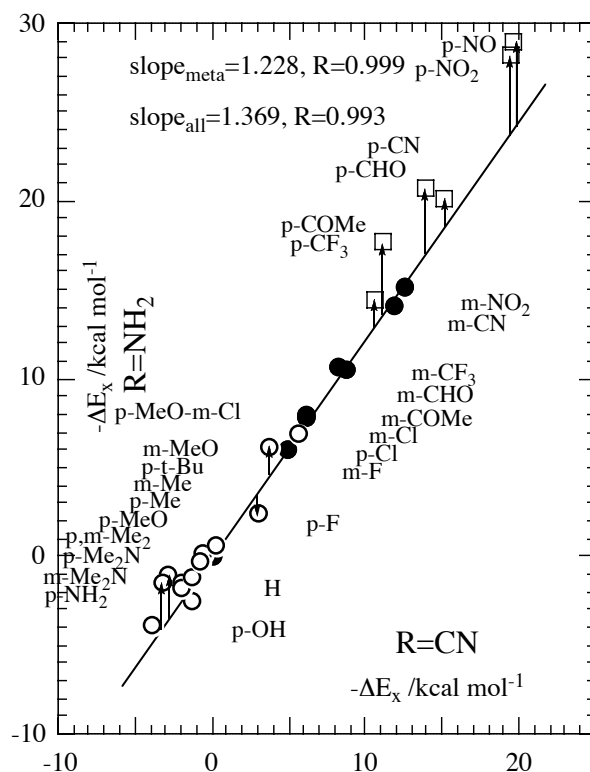
R	slope _{all} ^b	R ^c	slope _{meta} ^d	R ^c
H	1.327	0.993	1.213	1.000
NH ₂	1.369	0.993	1.228	0.999
OH	1.306	0.994	1.180	0.997
Me	1.238	0.994	1.154	0.999
CN	1	1	1	1
CF ₃	0.990	1.000	0.997	1.000

a) Calculated at the B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d). b) Determined by a linear regression of $-\Delta E_x(R) = \text{slope}_{all} \times -\Delta E_x(\text{CN})$ for all derivatives. c) Correlation coefficient. d) Determined by a linear regression of $-\Delta E_x(R) = \text{slope}_{meta} \times -\Delta E_x(\text{CN})$ 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、○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 基の上方への片影りは大きい。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=NH₂ 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も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 1.213、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影りを示し、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 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影りは R=NH₂ 系の 2/3 程度である一方、電子求引性置換体の片影りは R=NH₂ 系と

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

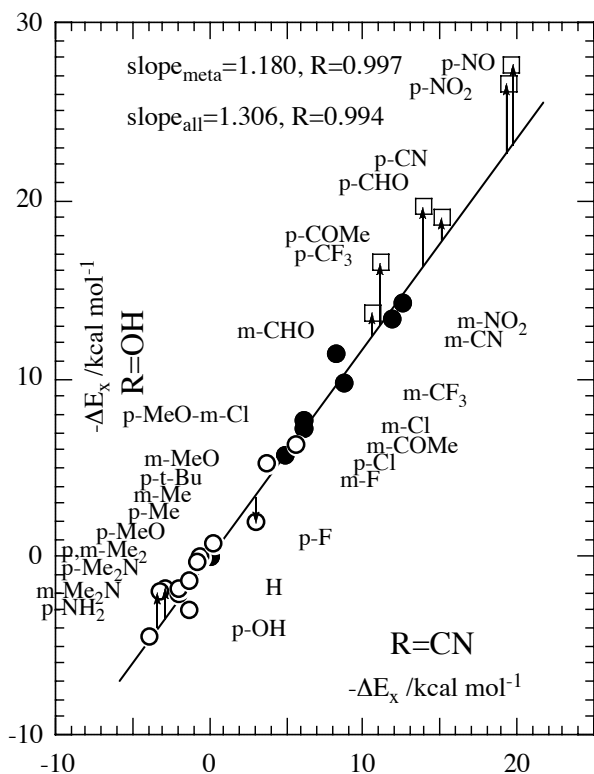


Fig. 3. Substituent effect of N-OH phenylamino anions.

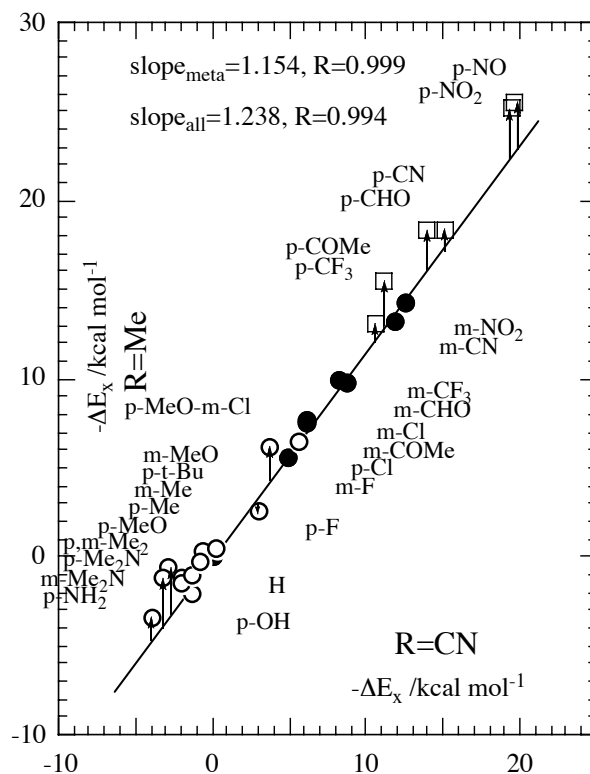


Fig. 5. Substituent effect of N-Me phenylamino anions.

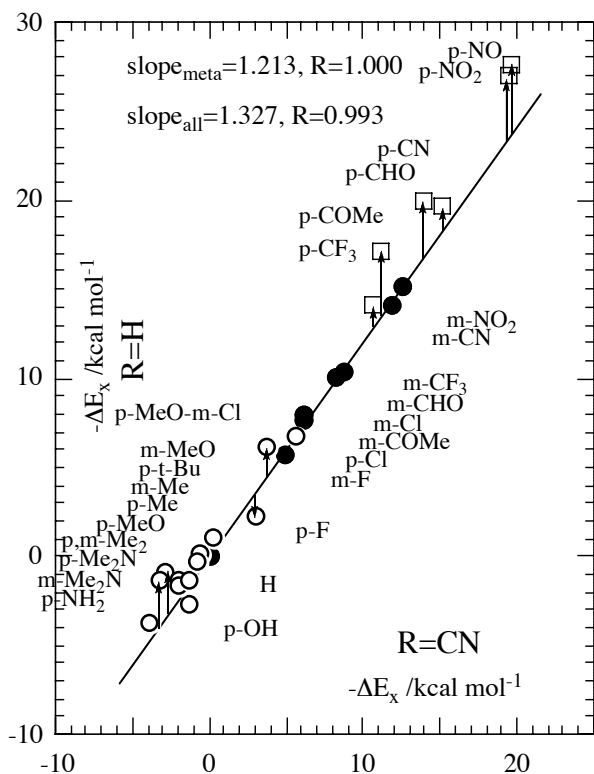
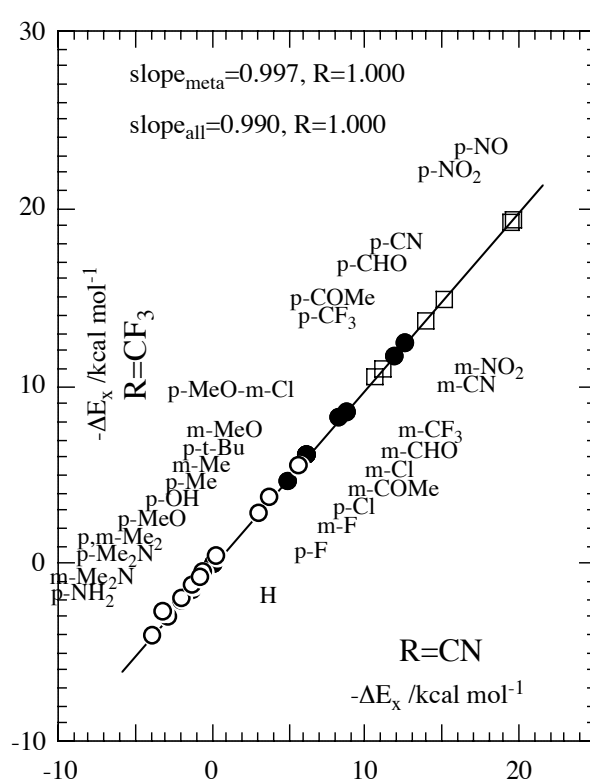


Fig. 4. Substituent effect of phenylamino anions.

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=NH₂ 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-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。

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-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
H	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 $[-\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R)} - [-\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R=CN)} = s \times \{[-\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R=H)} - [-\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R=CN)}\}$.

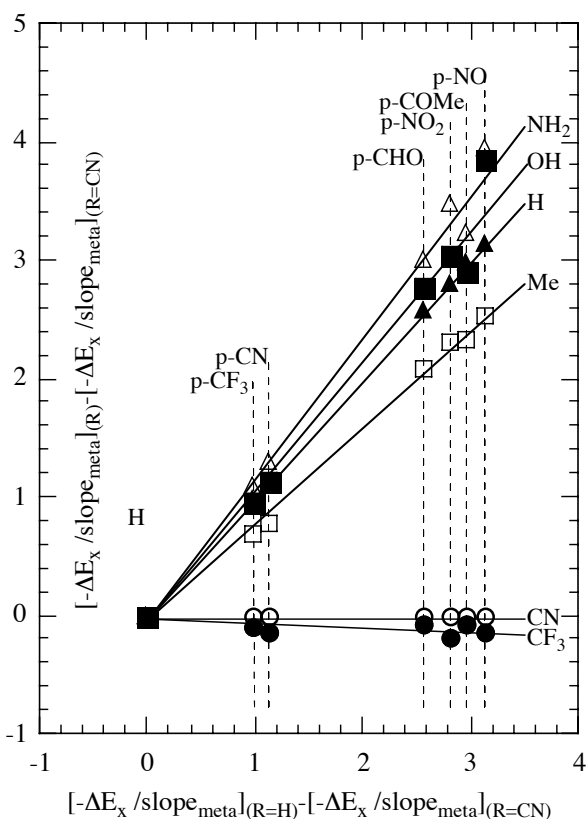


Fig. 7. Additive effects of para +R groups.

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、 $R=CF_3$ 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

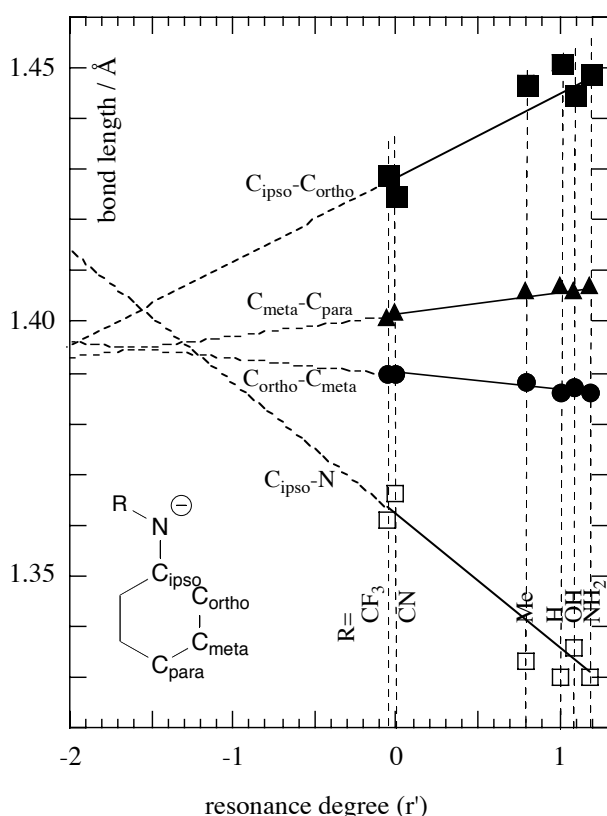


Fig. 8. Bond lengths vs. resonance degree (r').

すパラメータであるということを示している。こ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 1.395\AA 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 1.415\AA 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° 振じったアニリンの $C_{ipso}-N$ の結合距離 (1.419\AA , 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 体の電子供与性置換体について $[-\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R)} - [-\Delta E_X / slope_{meta}]_{(R=CN)}$ 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. 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、 $R=NH_2$ 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

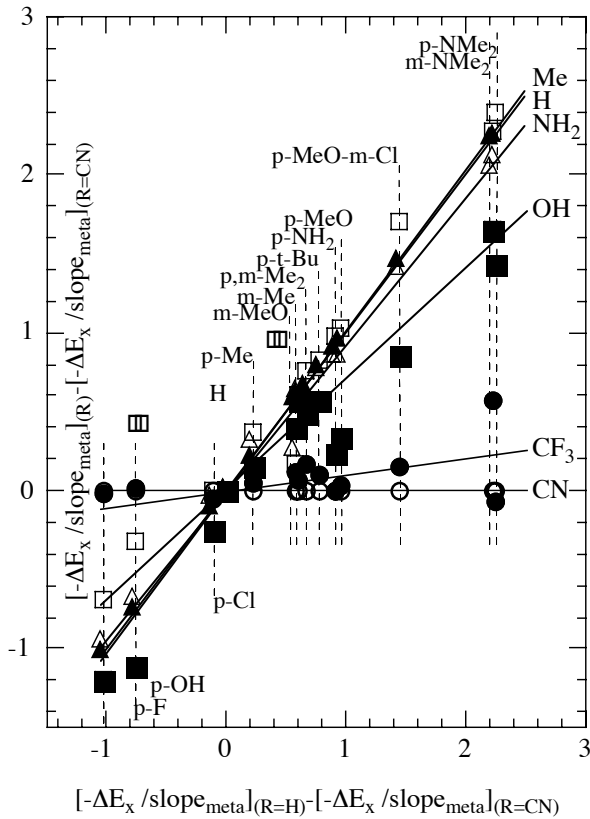
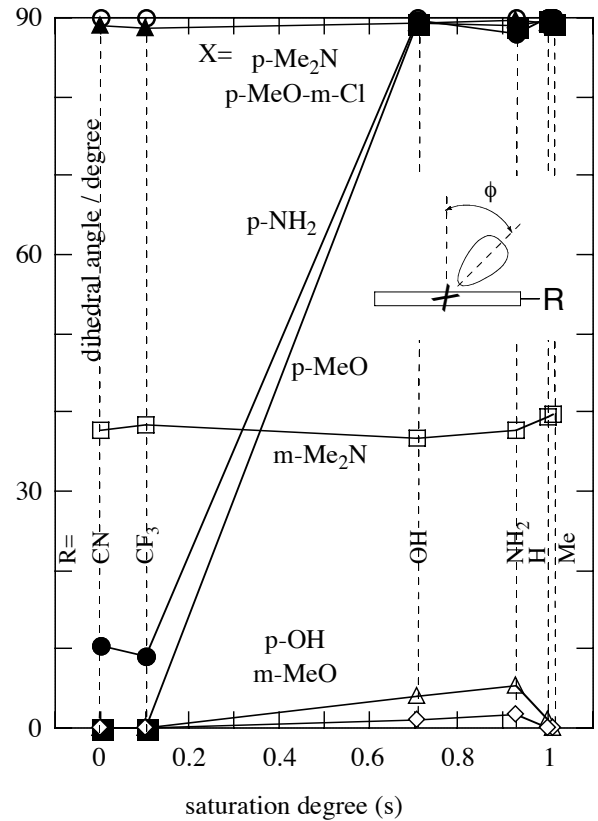


Fig. 9. Additive effects of ER groups.

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、 $\phi=90^\circ$ 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 ϕ を上記の解析で得られた 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 ϕ 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振じれていき、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

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

したとき $\phi=0.0^\circ$ (B3LYP/6-31G(d)レベル) であり、完全に共役する。したがって、環置換基の振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*-Me₂N 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.

- [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).