

フェノキシドイ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)

24

(開始ページ / Start Page)

100

(終了ページ / End Page)

108

(発行年 / Year)

2011-06-01

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00007311>

フェノキシドイオンの気相安定性に及ぼす置換基効果^[1]

Substituent Effects on the Gas Phase Stabilities of Phenoxide Ions

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⁾ 九州大学先端物質化学研究所

³⁾ 大阪市立大学

Relative gas phase stabilities of ring substituted phenoxide ions were theoretically determined using proton transfer equilibria. Substituent effects of this anionic system were compared with those of benzylic anions to discuss what kinds of electronic effects are decisive to the gas phase stabilities. According to statistical analyses, the stabilities of phenoxide ions were 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 phenoxide ions as well as other anionic systems.

Keywords : Substituent Effect, Yukawa-Tsuno Equation, Phenoxide Ion, 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。

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

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。

その後、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に分離し、2組

の置換基定数 (σ^0 および $\Delta\bar{\sigma}_R^+$) で安定性 (または反応性) を相関する湯川—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、基準置換基定数 (σ^0) は誘起効果を定量化した置換基定数である。[5]また、共鳴置換基定数 ($\Delta\bar{\sigma}_R^+$) は共鳴効果を定量化するために Brown らの σ^+ [6]から σ^0 を減じることによって定義されている。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および気相安定性に及ぼす置換基効果が、湯川—都野式によって解析され、優れた相関を与えた。[4]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[7-8]、湯川—都野式の妥当性、すなわち、カチオン性化学種の安定性が誘起効果と共鳴効果の2種類の電子効果に支配されてい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。[9-11]

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

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[12]、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。そのため気相中の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することができなかった。近年、計算機化学の発展[13]に伴ってイオン種の気相安定性を精度良く計算することができるようになってきた。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[14-15]およびフェニルアミノアニオン系[16-17]の気相安定性に及ぼす置換基効果を検討した。その結果、上記アニオン種に関して、気相中の置換基効果は拡張湯川-都野式(3)によって相関されることが明らかになった。

$$-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^-\Delta\sigma_R^- + s\Delta\sigma_S^-) \quad (3)$$

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、カルバニオン種およびアミノアニオン種の安定性（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うえで重要である。この観点から、本報告ではアニオン中心に酸素原子を有するフェノキシドイオンを取り上げ、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。

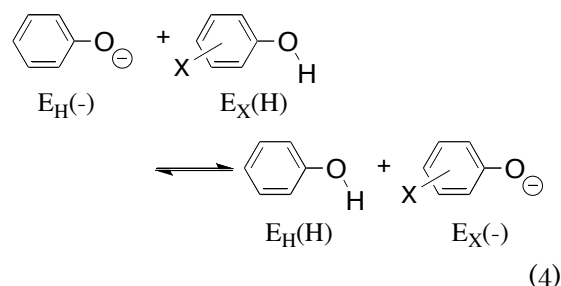
2. 方法

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[18]を用いて分子軌道法[13a]または密度汎関数法[19]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。

環置換フェノキシドイ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 25 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。

各化学種のエネルギー(E)を得るために、構造を RHF/6-31G(d), [20] B3LYP/6-31G(d), [21] B3LYP/6-31+G(d,p), および B3LYP/6-311+G(2d,p) レベルで最適化してエネルギーを得た。その後、それぞれのレベルで振動数計算を行い、虚数の振動数をもつ基準振動が無いことから最小エネルギー構造であることを確認するとともに、得られた零点エネルギー (ZPE) を加えることによってエネルギーを補正した。その際、RHF/6-31G(d) および B3LYP/6-31G(d) レベルでは ZPE をそれぞれ 0.8929 および 0.9804 でスケールした。[22]他の計算レベルではスケール因子は適用していない。また、RHF/6-31G(d) レベルの最適化構造を用いて MP2/6-31G(d) [23] および B3LYP/6-31G(d) レベルで一点計算を行って電子相関を考慮した。

上記の計算方法で得た相対気相安定性は、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。

フェノキシドイオンの気相安定性に及ぼす置換基効果を α, α -ジシアノベンジルアニオン系およびベンジルアニオン系の置換基効果[15]と比較した。これらの比較から、フェノキシドイ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、それら電子効果について定量的に解析し、フェノキシドイオン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

8種類の理論レベルでフェノキシドイオンの相対気相安定性 ($-\Delta E_X$) を決定し、対応する実験値 ($-\Delta G_X$) とともに Table 1 に示した。また、各理論レベルの妥当性を検証するため、各理論レベルで得られた $-\Delta E_X$ を実験値 $-\Delta G_X$ と単回帰によって比較し、結果を Table 2 にまとめた。

RHF/6-31G(d) + ZPE (scaled 0.8929)レベルの計算は、実験値に対して相関係数 $R = 0.994$ 、標準偏差 $SD = 1.38$ の直線相関を与え、電子相関を考慮した他

の理論レベルと比較して再現性は最も劣っている。基底関数に diffuse 関数を導入した B3LYP/6-31+G(d,p)および B3LYP/6-311+G(2d,p)に関連した4つの理論レベルは、すべて相関係数 $R \geq 0.998$ 、標準偏差 $SD < 0.8$ を与え、実験値に対する良い再現性を示した。それら4つの理論レベルの中では B3LYP/6-311+G(2d,p)のより高度な基底関数を導入した理論レベルで相関係数 $R \geq 0.999$ 、標準偏差 $SD < 0.7$ を与え、より良い再現性を示した。また、零点エネルギー (ZPE) による補正を行うほうが良い再現性を示した。

Fig. 1 に B3LYP/6-311+G(2d,p)レベルでの計算値 ($-\Delta E_X$) の対応する実験値 ($-\Delta G_X$) に対するプロットを示した。プロットは約 30 kcal mol^{-1} にわたって傾き $\text{slope} = 1.164$ 、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、

Table 1. Relative stabilities ($-\Delta E_X$) of phenoxide ions.^a

Subst. ^b	theoretical level ^c								exptl. ^d
	A	B	C	D	E	F	G	H	
<i>p</i> -NMe ₂	1.23	1.60	1.25	0.54	-1.09	-0.77	-1.24	-0.96	-2.1
<i>p</i> -NH ₂	-2.35	-3.29	-4.12	-3.70	-3.98	-4.08	-3.88	-3.99	-3.3
<i>m</i> -NMe ₂	0.59	0.48	-0.21	-1.02	-2.11	-2.00	-2.03	-1.98	-1.2
<i>p</i> -MeO	0.28	0.46	-0.36	-0.31	-1.32	-1.07	-1.24	-1.10	-1.2
<i>p,m</i> -Me ₂	-0.90	-0.75	-0.61	-0.62	-2.06	-1.76	-1.90	-1.78	NA
<i>p</i> -MeO- <i>m</i> -Cl	8.98	9.76	9.77	8.56	6.36	6.51	6.46	6.51	NA
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	0.64	1.40	1.35	1.34	-0.11	0.01	-0.06	0.03	0.6
<i>p</i> -Me	-0.78	-0.29	-0.24	-0.26	-1.38	-1.27	-1.29	-1.20	-1.1
<i>m</i> -MeO	2.14	1.37	1.13	1.24	0.78	0.81	0.79	0.77	1.1
<i>m</i> -Me	-0.10	-0.26	-0.23	-0.26	-0.68	-0.70	-0.58	-0.59	-0.4
H	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
<i>p</i> -Cl	8.93	8.00	8.44	8.48	6.86	6.69	7.02	6.82	5.9
<i>m</i> -F	7.20	6.21	5.61	5.68	6.30	6.20	6.11	6.00	5.3
<i>m</i> -Cl	9.76	9.36	9.69	9.78	8.30	8.16	8.36	8.22	7.1
<i>m</i> -CF ₃	10.39	11.15	10.31	10.37	10.82	10.73	10.57	10.45	9.6
<i>m</i> -CHO	9.01	10.32	10.43	10.53	10.00	9.84	9.94	9.72	8.5
<i>m</i> -COMe	6.97	8.20	8.07	8.21	7.53	7.38	7.46	7.30	6.5
<i>m</i> -CN	14.93	15.57	15.32	15.37	14.23	14.00	14.37	14.09	13.0
<i>m</i> -NO ₂	16.30	16.63	16.42	16.58	15.60	15.43	15.37	15.13	14.4
<i>p</i> -CF ₃	14.21	13.79	13.57	13.69	13.94	13.89	13.66	13.59	11.9
<i>p</i> -CHO	18.35	17.49	19.30	19.26	18.29	17.86	18.27	17.79	15.8
<i>p</i> -COMe	15.72	14.94	16.42	16.42	15.22	14.92	15.23	14.87	13.3
<i>p</i> -CN	21.06	19.25	20.59	20.51	18.88	18.47	19.00	18.53	16.6
<i>p</i> -NO	23.31	24.42	26.01	25.89	25.56	24.86	25.30	24.56	20.2
<i>p</i> -NO ₂	27.12	24.00	26.30	26.32	25.53	25.00	25.05	24.48	20.9

a) In unit of kcal mol^{-1} .

b) Ring substituents.

c) A: RHF/6-31G(d) + ZPE (scaled 0.8929).

B: MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d) + ZPE (scaled 0.8929).

C: B3LYP/6-31G(d)//RHF/6-31G(d) + ZPE (scaled 0.8929).

D: B3LYP/6-31G(d) + ZPE (scaled 0.9804).

E: B3LYP/6-31+G(d,p)

F: B3LYP/6-31+G(d,p) + ZPE

G: B3LYP/6-311+G(2d,p)

H: B3LYP/6-311+G(2d,p) + ZPE

d) Experimental ΔG from Ref. 12 and Ref. 24.

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

theoretical level ^b	a ^c	R ^d	SD ^e	n ^f
A	1.194	0.994	1.38	23
B	1.163	0.995	1.18	23
C	1.222	0.996	1.16	23
D	1.224	0.997	1.01	23
E	1.173	0.998	0.72	23
F	1.150	0.998	0.69	23
G	1.164	0.999	0.66	23
H	1.138	0.999	0.63	23

a) Ref. 12 and Ref. 24. b) See footnote in Table 1. c) Comparisons were made by a linear regression of $-\Delta E_{X,\text{calc}} = a \times -\Delta G_{X,\text{exptl}}$. d) Correlation coefficients. e) Standard deviation. f) Numbers of substituents included in the analyses.

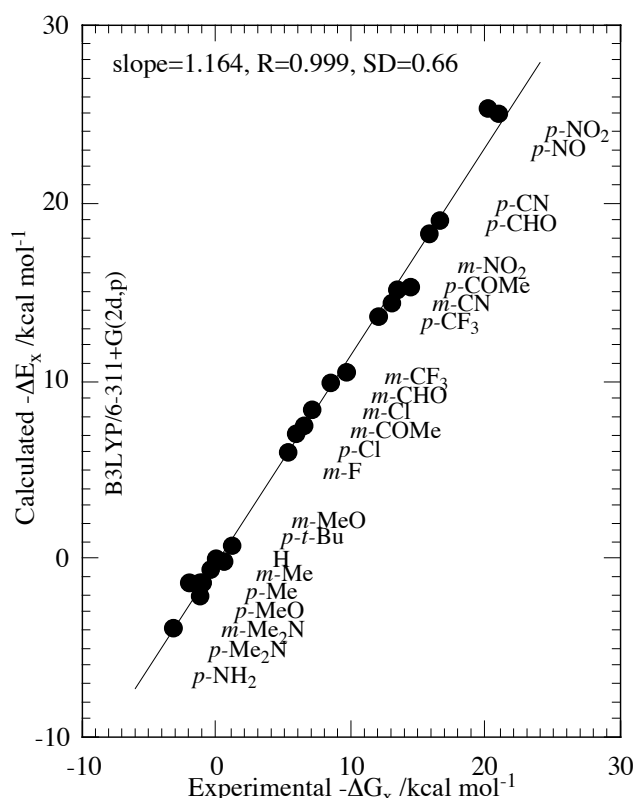


Fig. 1. Comparison of calculated and experimental stabilities of phenoxide ions.

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。本レベル (B3LYP/6-311+G(2d,p)レベル) が、実験値を精度良く再現できること、および、ベンジル位アニオン系[15]やフェニルアミノアニオン系[17]など他のアニオン系の安定性も本レベルで計算されており比較が容易であることから、本報告では B3LYP/6-311+G(2d,p)レベルの計算値を用いて以下の議論をおこなう。

3.2 フェノキシドイオンの置換基効果

Table 1 に示したフェノキシドイオンの B3LYP/6-311+G(2d,p)レベルの相対気相安定性 ($-\Delta E_X$) を対応する α,α -ジシアノベンジルアニオンおよびベンジルアニオンの $-\Delta E_X$ [15]と比較した。プロット、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、それぞれ Fig. 2 および Fig. 3 に示した。

フェノキシドイオンの $-\Delta E_X$ の α,α -ジシアノベンジルアニオンの $-\Delta E_X$ に対するプロット (Fig. 2) では、 p -NO 体から p -NH₂ 体までの約 30 kcal mol⁻¹ にわたって傾き 1.288 の直線相関が見られるが、相関係数は $R=0.985$ と直線性は良くない。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 1.357、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、より不安定なフェノキシドイオンの方が α,α -ジシアノベンジルアニオンと比較して約 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わずかに下方へ片寄りを示している。その大きさは p -NO 体で約 1.5 kcal mol⁻¹ である。 α,α -ジシアノベンジルアニオンにおいて共鳴安定化要求がわずかに大きいためと考えられる。この片寄り湯川-都野式(2')の第 2 項に相当する。本フェノキシドイオンのプロットで他のアニオン系[14-17]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サチュレーション効果のため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 6 kcal mol⁻¹ である。

フェノキシドイオンの $-\Delta E_X$ のベンジルアニオンの $-\Delta E_X$ に対するプロット (Fig. 3) では、 p -NO 体から p -NH₂ 体までの約 25 kcal mol⁻¹ にわたって傾き 0.784 の直線相関が見られるが、相関係数は $R=0.992$ と直線性は良くない。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 0.952、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、より安定なフェノキシドイオンの方がベンジルアニオンと比較してわずかに小さいといえる。□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大きく下方へ片寄りを示している。その大きさは

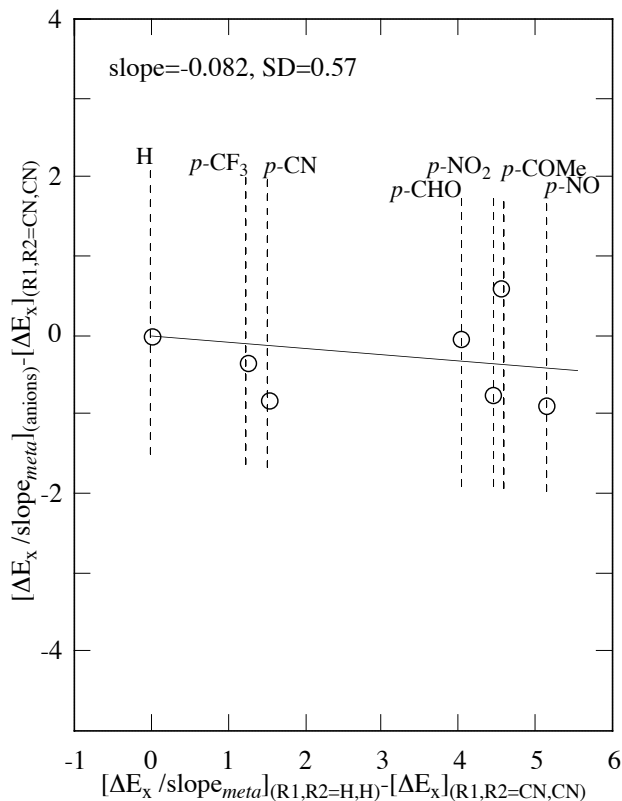
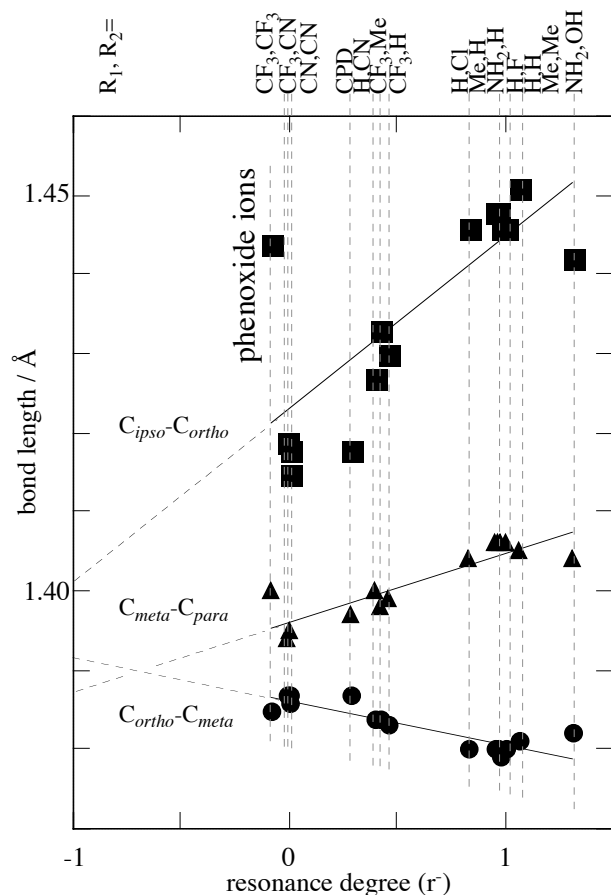


Fig. 4. Additive effects of +R groups.

Fig. 5. Bond lengths vs. resonance degree (r).

湯川—都野式(2')によって定量的に取り扱うことができることを意味する。また、相関線の傾きとして得られる共鳴要求度 (r) は 0 であり、フェノキシドイオンにおける共鳴安定化の度合いは α, α -ジシアノベンジルアニオンと同程度に小さいことが示唆される。

フェノキシドイオンおよびベンジル位アニオン系の無置換体 ($X = H$) のいくつかの結合距離を、上の解析およびベンジル位アニオン系における同様の解析[15]で得られた傾き ($\text{slope} = r$) に対してプロットした (Fig. 5)。 $C_{ipso}-C_{ortho}$ 、 $C_{ortho}-C_{meta}$ 、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。ベンジル位アニオン系に関しては、以前報告したように、[14-15] $C_{ipso}-C_{ortho}$ 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ている。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。フェノキシドイオンの $C_{meta}-C_{para}$ および $C_{ortho}-C_{meta}$ のプロットは、ベンジル位アニオン系の相関線上に位置している。この事実は、 r 値がアニオン種によらず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していることを示唆している。 $C_{ipso}-C_{ortho}$ のプロットのみは顕著に相関線からズレているが、これは α 置換基の有無による立体効果と考えられる。各結合距離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 $r = -1.0$ のとき $1.39\text{\AA} \sim 1.40\text{\AA}$ に収束する。これは摂動の無いベンゼンの炭素—炭素結合の距離に等しい。この事は、 $r = -1.0$ に位置するアニオンが直接共鳴寄与の無い極限のアニオン系であることを意味している。本解析で共鳴相互作用の小さい側の基準として用いた α, α -ジシアノベンジルアニオンは強い電子求引性置換基の 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を示す。[14-15] また、同等の r 値を示したフェノキシドイオンも同程度の非局在化があることが示唆される。

次に、フェノキシドイオンの各置換体の電子供与性基側に働くサチュレーション効果の大きさを抽出するため、Fig. 2—Fig. 3 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 $[-\Delta E_x / \text{slope}_{meta}]_{(anions)}$ -

$[-\Delta E_X]_{(R_1,R_2=CN,CN)}$ を計算した。この項は各置換体のサチュレーション効果の大きさが α,α -ジシアノベンジルアニオンに比べてどれだけ大きいかを表す。得られた値を、 $[-\Delta E_X / \text{slope}_{meta}]_{(R_1,R_2=H,H)} - [-\Delta E_X]_{(R_1,R_2=CN,CN)}$ に対してプロットし Fig. 6 を得た。 $R_1,R_2 = H,H$ において、サチュレーション効果は $p\text{-Me}_2\text{N}$, $m\text{-Me}_2\text{N}$, および $p\text{-MeO-}m\text{-Cl}$ 基で大きい。また、 $p\text{-NH}_2$ 基- $p,m\text{-Me}_2$ 基はわずかに本電子効果を有する。 $m\text{-Me}$ 基- $p\text{-Cl}$ 基のプロットは原点の近傍に集まっており、本電子効果にはほとんど寄与しない。[14-15]フェノキシドイオンのサチュレーション効果を $R_1,R_2 = H,H$ と比較したプロット (Fig. 6) では、傾き $\text{slope} = 1.220$ 、標準偏差 $\text{SD} = 0.66$ の良い直線相関が見られた。この事実は、フェノキシドイオンおよびベンジル位アニオン系の $-\Delta E_X$ に寄与するサチュレーション効果が、第3項を加えた拡張湯川-都野式(3)によって定量的に取り扱うことができることを意味する。また、相関線の傾きとして得られるサチュレーションの度合い(s)は1.220であり、フェノキシドイオンにおけるサチュレーションの度合いはベンジルアニオンと比較して1.2倍程度大きいことが示唆される。なお、Fig. 6 のプロットにおいて $m\text{-Me}_2\text{N}$ 体の相関線からの逸脱が顕著である。これは α 置換基を持たないフェノキシドイオンの立

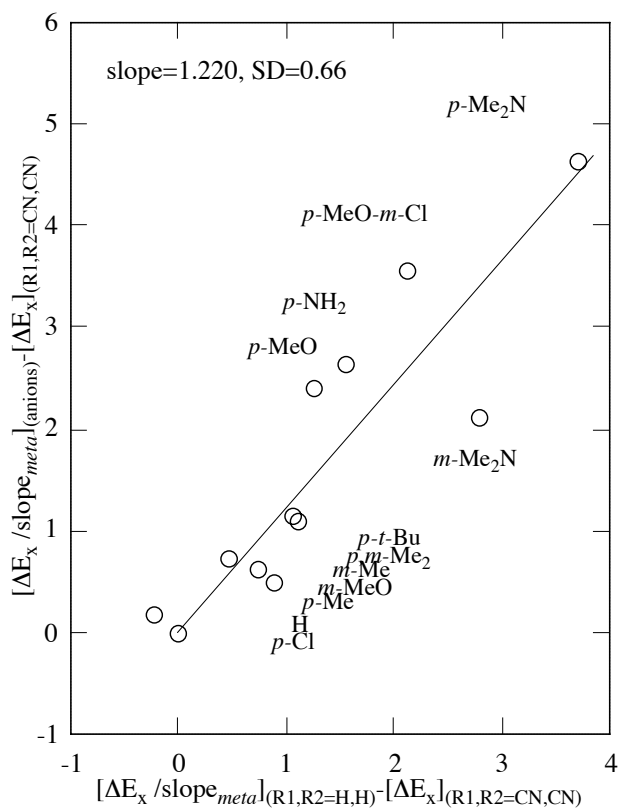


Fig. 6. Additive effects of -R groups.

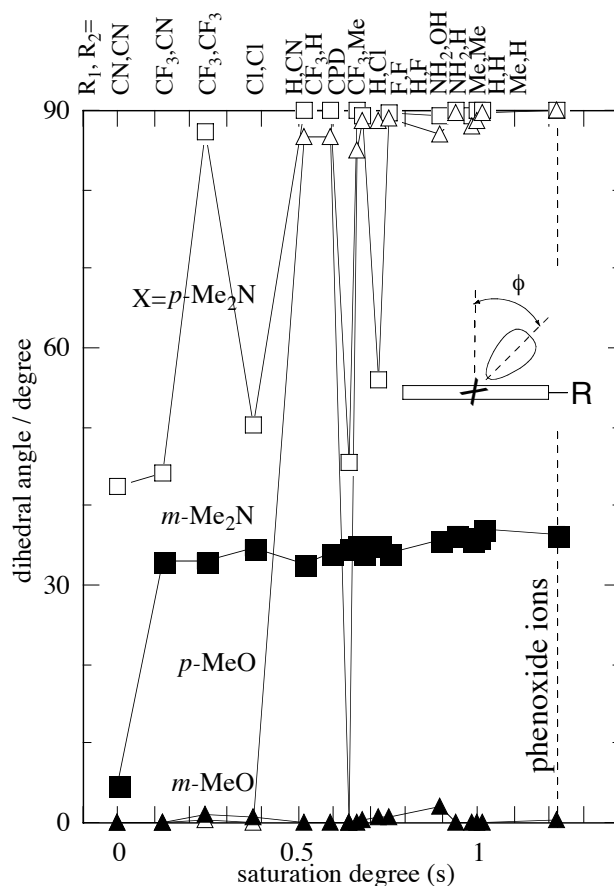


Fig. 7. Plots of dihedral angles (ϕ) against s.

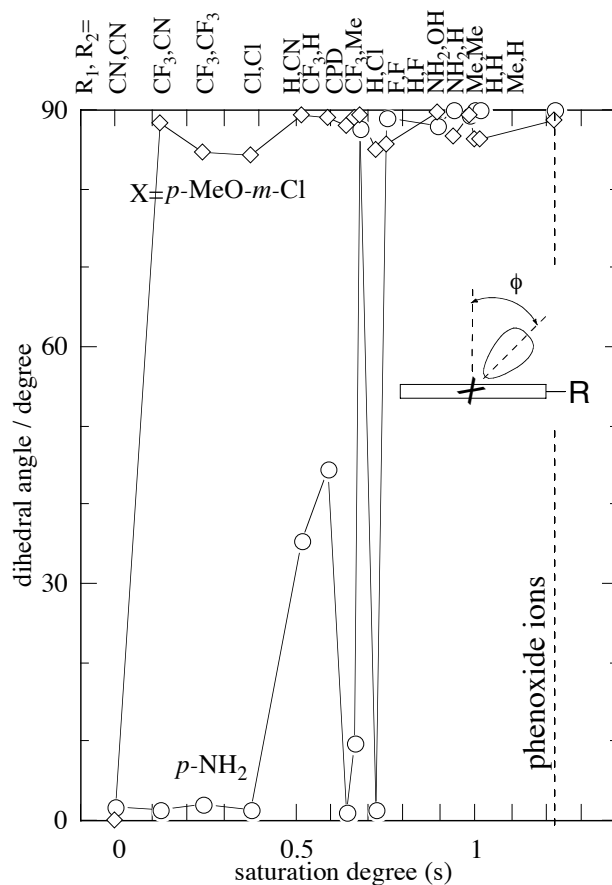


Fig. 8. Plots of dihedral angles (ϕ) against s.

体的な構造に由来するものと考えられる。

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無い。フェノキシドイオンおよびベンジル位アニオン系[15]について、最適化された電子供与性置換基の ϕ をサチュレーションに関する解析で得られた傾き(slope = s)と比較し、サチュレーション効果と環置換基の関連について検討した。プロットを Fig. 7～Fig. 8 に示す。 p -Me₂N 基、 p -MeO- m -Cl 基、 p -MeO 基、および p -NH₂ 基では、s 値の増加に伴って環置換基は振じれていく傾向が見られ、フェノキシドイオンでは ϕ = 約 90° と環置換基とベンゼン環との共役はみられない。 m -Me₂N 基では、ほとんどのアニオン系で ϕ は 30° ～ 40° を示し、共役は中程度に阻害されている。 m -MeO 基では、 ϕ は常に約 0° であり、ベンゼン環と完全に共役している。これら全ての環置換基 (p -Me₂N, m -Me₂N, p -MeO- m -Cl, p -MeO, p -NH₂, および m -MeO) は、ベンゼン (C₆H₆) に置換したとき $\phi = 0.0^\circ$ (B3LYP/6-311+G(2d,p)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事が、s 値に反映されるサチュレーション効果の要因の一つになっていると考えられる。種々のベンジル位アニオン系[14-15]および今回検討したフェノキシドイオンについて、共鳴効果 (r) およびサチュレーション効果 (s) の度合いは互いに独立の変化を示す。また、フェニルアミノアニオン系の置換基効果もベンジル位アニオン系と同等に取り扱われることが知られている。[17]これらの事実は、ベンジル位アニオン系、フェニルアミノアニオン系、およびフェノキシドイオンを含む全てのアニオン系に関して、気相安定性に及ぼす置換基効果が、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)によって必要十分に記述されることを示唆している。

4. まとめ

本研究では、環置換フェノキシドイオンの相対気相安定性を DFT 計算によって求め、置換基効果を決した。得られた置換基効果に対応する種々のベンジル位アニオン系の置換基効果と比較し、フェノキ

シドイオンの安定性を支配する環置換基の電子効果について検討した。その結果、フェノキシドイオンの気相安定性は、ベンジル位アニオン系と同様に誘起効果、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。定量的な解析の結果、これまで検討してきたベンジル位アニオン系[14-15]およびフェニルアミノアニオン系[16-17]だけでなくフェノキシドイオンの気相安定性の相関も従来の湯川—都野式(3)によって定量的な解析をおこなうことが出来ることが明らかになった。

m -Me₂N 基に関してはフェノキシドイオンとベンジル位アニオン系とでわずかにサチュレーション効果が異なる。この点はより詳細に検討する必要がある。

今後、さらに検討するアニオン種を拡大し、拡張湯川—都野式(3)に一般に適用出来る置換基定数を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、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 91 春季年会 (2011) .
- [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](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).
- [6]H. C. Brown and Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1913 (1957).
- [7](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).
- [8] K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, *J. Phys. Org. Chem.*, **16**, 323-335 (2003).
- [9] (a) M. Yoshioka, K. Hamamoto, T. Kubota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **35**, 1723-1728 (1962). (b) Y. Tsuno, M. Fujio, Y. Takai, Y. Yukawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1519-1529 (1972). (c) M. Fujio, M. Mishima, Y. Tsuno, Y. Yukawa, Y. Takai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2127-2133 (1975). (d) Y. Tsuno, M. Fujio, Y. Yukawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 3324-3329 (1975). (e) M. Fujio, Y. Tsuno, Y. Yukawa, and Y. Takai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 3330-3336 (1975).
- [10] 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).
- [11] (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.
- [12] (a) M. Fujio, R. T. McIver Jr., and R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4017-4029 (1981). (b) 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. 3-28 (2004).
- [13] (a) W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. Pople, "AB INITIO MOLECULAR ORBITAL THEORY", Wiley-Interscience (1986). (b) "The Challenge of d and f Electrons", Ed. D. R. Salahub and M. C. Zerner, ACS, Washington, D. C. (1989). (c) R. G. Parr and W. Yang, "Density-functional theory of atoms and molecules", Oxford Univ. Press, Oxford (1989).
- [14] 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, **22**, 77-89 (2009).
- [15] K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, *J. Phys. Org. Chem.*, **23**, 1057-1065 (2010).
- [16] 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, **23**, 147-156 (2010).
- [17] K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, to be published.
- [18] 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).
- [19] (a) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964). (b) W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [20] H. B. Schlegel, *J. Comp. Chem.*, **3**, 214-218 (1982).
- [21] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648-5652 (1993).
- [22] (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).
- [23] C. Moller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618-622 (1934)
- [24] M. Mishima, R. R. McIver, Jr., R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2717-2718 (1984).