法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-09-01

フェニル酢酸の気相酸性度に及ぼす置換基効 果

都野, 雄甫 / NISHIMOTO, Kichisuke / 西本, 吉助 / 中田, 和秀 / 藤尾, 瑞枝 / FUJIO, Mizue / TSUNO, Yuho / 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)
27
(開始ページ / Start Page)
78
(終了ページ / End Page)
87
(発行年 / Year)
2013
(URL)
https://doi.org/10.15002/00008996

フェニル酢酸の気相酸性度に及ぼす置換基効果^[1]

Substituent Effects on the Gas-Phase Acidities

of Phenylacetic Acids

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 acidities of ring-substituted phenylacetic acids were theoretically determined using proton transfer equilibria. Substituent effects of this system were compared with those on the gas-phase acidities of benzoic acids. It was shown that the gas-phase acidities of phenylacetic acids are governed by three kinds of electronic effects: the inductive, resonance, and saturation effects, and the through-conjugation in phenylacetate anions is slightly larger than that in benzoate anions. Following substituent effect analysis with an extended Yukawa-Tsuno equation, $\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^- \Delta \overline{\sigma_R} + s \Delta \overline{\sigma_S})$, confirms the above results giving an excellent linear correlation. Conformational analyses show that the slightly larger through-conjugation in phenylacetate anions can be attributed to the hyperconjugation between acetate moiety and benzene π -electron system.

Keywords : Substituent Effect, Yukawa-Tsuno Equation, Gas-Phase Acidity, Phenylacetic Acid, 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)の予測(または解析)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。

$$-\Delta E_{\chi} = \rho \sigma \tag{1}$$

ここで、置換基定数(σ)は、安息香酸の水中の酸 性度から決定された置換基定数である。単回帰によ って得られた定数 ρ 値によってイオン種(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

原稿受付 2013 年 3 月 9 日 発行 2013 年 6 月 30 日 Copyright © 2013 Hosei University 効果は1種類ではないので,一般的に式(1)による相関精度は低く,定性的な議論に留まる。

カチオンの安定性(または反応性)に及ぼす置換 基効果解析では、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 $\Delta \overline{\sigma}_R^+$)で安定性(または反応性)を相関する湯川— 都野式^[4](2)が精度良く用いられる。

$$-\Delta E_{\chi} = \rho(\sigma^{0} + r^{+}\Delta \overline{\sigma}_{R}^{+})$$
⁽²⁾

ここで、基準置換基定数(σ^{0})は、フェニル酢酸の水中の酸性度から決定された置換基定数である。^[5] また、共鳴置換基定数($\Delta \sigma_{R}^{\sigma}$)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^[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(3)の適用例は多くない。^[9-11]

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

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,我々はベンジル位アニオン系^[14-15], フェニルアミドアニオン系^[16-17],および,フェノキ シドアニオン^[18-19]の相対気相安定性を,プロトン移 動平衡を用いて理論的に決定した。そして,得られ た置換基効果を互いに比較し,どのような電子効果 がアニオンの安定性に寄与しているかを検討してき た。その結果,これらアニオンの気相安定性は,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ており,それらの置換基効果 は,式(3)にサチュレーション項を加えた3変数から なる拡張湯川-都野式(4)によって相関されること が明らかになった。

$$-\Delta E_x = \rho(\sigma^0 + r^- \Delta \overline{\sigma}_R + s \Delta \overline{\sigma}_S)$$
(4)

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。式(4)を実際に運用するた めには、上記置換基定数(σ^0 、 $\Delta \sigma_R$ 、および $\Delta \sigma_s$) を決定することが必要であり、そのためには、それ ら置換基定数を決定するための基準系を探索するこ とが必要である。

そこで,前報告では,環置換安息香酸の気相酸性 度(換言すれば,環置換ベンゾエートアニオンの相 対気相安定性)をプロトン移動平衡(5)を用いて理論 的に計算し,置換基効果を決定した。^[20]



得られた置換基効果を他のアニオン系と比較すると ともに、ベンジルアニオンと α,α -ジシアノベンジル アニオンから暫定的に決定した置換基定数を用いて 式(4)による置換基効果解析を行った。その結果、本 系が本質的にアニオン系であるとともに、r-値に反 映される共鳴の度合いおよびs値に反映されるサチ ュレーションの度合いが共に小さいことが示された。 したがって、ベンゾエートアニオン系は、式(4)の σ^{0} 値の基準系となりうることが明らかになった。

本報告では、アニオン系として溶液中では σ^0 の基 準系であるフェニル酢酸の気相酸性度を取り上げ、 置換基効果を理論的に決定した。得られた置換基効 果を他のアニオン系と比較するとともに、式(4)によ る拡張湯川-都野解析をおこなった。フェニルアセ テートアニオンは、ベンゾエートアニオンのアニオ ン部位と芳香環との間にメチレン基(-CH₂-)を導入 した構造で直接共役のない系と考えられており、ベ ンゾエートアニオン系よりもより小さい r^- 値およ びs値を与えることが期待される。本系の σ^0 値の 基準系としての妥当性を議論した。

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、本研究に関する構造最適化計算は、すべて Gaussian09^[21]または Gaussian03^[22]プログラムを用い ておこなった。計算レベルは、種々のアニオンにつ いてデータが利用可能であるとともに実験値を精度 良く再現する B3LYP/6-311+G(2d,p)^[23]レベルの密度 汎関数法^[24]を採用した。最適化計算の後、同レベル の振動計算を行って安定構造であることを確認した。 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、最も安定なコンホメーションのエ ネルギーをその後の解析に使用した。

環置換フェニル酢酸の相対気相酸性度(換言すれば,環置換フェニルアセテートアニオンの相対気相 安定性)は,Wibergの手法に習い^[25],式(6)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 は構造最適化計算で得られた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(7)で与えられる。

 $\Delta E_{\rm X} = E_{\rm H}({\rm H}) + E_{\rm X}({\rm -}) - E_{\rm H}({\rm -}) - E_{\rm X}({\rm H})$ (7)

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酸性度を算出する ことにより,気相酸性度に及ぼす置換基効果を決定 した。

得られたフェニル酢酸の気相酸性度に及ぼす置換 基効果を安息香酸の気相酸性度に及ぼす置換基効果 と比較した。また、本系の ΔE_x に式(4)を適用して解 析し、本系にはたらく共鳴効果およびサチュレーシ ョン効果を定量的に検討した。

また, 拡張湯川―都野解析の結果得られた r⁻ 値の

大きさについて詳細に検 討するため、アセテート部 位をベンゼン環と共平面 に固定して最適化したフ ェニルアセテートアニオ ンについても置換基効果 を決定した。そのアニオン は、Fig. 1 において $4CC_7C_1C_2 = 0^{\circ}$ に相当する。



Fig. 1. Atom numbering of phenylacetate anions.

結果および考察

3.1 相対気相酸性度

得られたフェニル酢酸の相対気相酸性度 $(-\Delta E_X)$ を Table 1 に示した。完全最適化系 1 および共平面 固定系 2 ともに, *p*-NO₂ 体から *p*-NMe₂ 体までの約 13~15kcal mol⁻¹ にわたって酸性度が変化している。 これは,安息香酸 (ベンゾエートアニオン)の 18kcal mol^{-1 [20]}に比べてやや小さな変化である。酸性度は, 1 および 2 ともに多くの置換体で非常に近い値をと

Table 1. Relative acidities $(-\Delta E_x)$ of phenylacetic acid.^a

Substituents ^b	1 ^c	2 ^d
p-NMe ₂	-2.81	-2.81
$p-NH_2$	-2.46	-2.43
<i>m</i> -NMe ₂	-1.40	-1.18
p-MeO ⁻	-1.10	-0.75
$p,m-Me_2$	-1.26	-1.17
p-MeO-m-Cl	2.30	2.73
<i>p-t</i> -Bu	-0.44	-0.41
<i>p</i> -Me	-0.81	-0.77
<i>m</i> -MeO	1.17	1.50
<i>m</i> -Me	-0.50	-0.39
Н	0.00	0.00
p-Cl	4.08	4.08
<i>m</i> -F	3.17	3.10
<i>m</i> -Cl	4.11	4.17
<i>m</i> -CF ₃	6.24	6.18
m-CHO	6.70	6.58
<i>m</i> -COMe	6.08	6.21
<i>m</i> -CN	8.70	8.64
$m-NO_2$	9.64	9.60
p-CF ₃	6.95	6.51
p-CHO	8.11	7.28
<i>p</i> -COMe	6.32	5.70
<i>p</i> -CN	9.79	9.09
<i>p</i> -NO	11.39	9.53
$p-NO_2$	11.83	10.36

a) Determined at the B3LYP/6-311+G(2d,p) level in unit of kcal mol⁻¹.

b) Ring substituents (X).

c) Fully optimized phenylacetate anions.

d) Phenylacetate anions of which $\angle CC_7C_1C_2 = 0.0^\circ$.

っているが, *p*-NO₂体等の*p*-π-電子求引性置換体で1 が2に比べてわずかに大きい値をとっている。

3.2 置換基効果の比較

Table 1 に示した完全最適化系 1 のフェニルアセテ ートアニオンの相対気相安定性($-\Delta E_X$)を対応す るフェノキシドアニオン^[18-19]およびベンゾエートア ニオン^[20]の相対気相安定性($-\Delta E_X$)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。

フェニルアセテートアニオンの $-\Delta E_X$ のフェノキ シドアニオンの $-\Delta E_X$ に対するプロット (Fig. 2) で は、p-NO₂体から p-NMe₂体までの約 15kcal mol⁻¹に わたって傾き 0.507 の直線相関が見られるが、相関 係数は R=0.984 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 0.619、相関係数 R=0.994 の良い直線相関が 成立している。フェノキシドアニオンが α 位にイオ



Fig. 2. Plots of $-\Delta E_X$ of phenylacetic acids against those of phenoxide anions.



Fig. 3. Plots of $-\Delta E_x$ of phenylacetic acids against those of benzoate anions.

ン中心をもつ一方で、フェニルアセテートアニオン はより遠い γ 位にイオン中心をもつため、置換基効 果が減少し、傾きが1から大きく減少したと考えら れる。□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 p-NO 体で約 4.3 kcal mol⁻¹である。フェニルアセテートアニオンにおいて 直接共役の度合いがフェノキシドアニオンと比較し て非常に小さいためと考えられる。本フェニルアセ テートアニオンのプロットで他のアニオン系[1420]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) のプロットもサチュレーション効 果のためメタ相関線から下方への片寄りを示すこと である。その大きさは p-NMe2体で約 2.0 kcal mol⁻¹ である。

フェニルアセテートアニオンの $-\Delta E_x$ のベンゾエ ートアニオンの $-\Delta E_x$ に対するプロット (Fig. 3) で は、p-NO₂体から p-NMe₂体までの約 15kcal mol⁻¹に わたって傾き 0.865, 相関係数 R=0.994 の直線相関が 得られる。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 0.838、相関係数 R=0.999 の優れた直線相関が成立している。ベンゾ エートアニオンがβ位にイオン中心をもつ一方で, フェニルアセテートアニオンはより遠いγ位にイオ ン中心をもつため、置換基効果が減少し、傾きが1 からわずかに減少したと考えられる。□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上方へ片寄りを示している。そ の大きさは p-NO 体で約 1.6 kcal mol⁻¹である。フェ ニルアセテートアニオンの直接共役の度合いは、ベ ンゾエートアニオンと比較してわずかに大きいと考 えられる。○で示した電子供与性置換体(p-NH₂~ p-Cl)のプロットも、メタ相関線からわずかに上方 へ片寄りを示している。その大きさは p-Me₂N 体で 約1.6 kcal mol⁻¹である。フェニルアセテートアニオ ンのサチュレーション効果はベンゾエートアニオン に比較してわずかに大きいと考えられる。

以上,フェニルアセテートアニオンの気相安定性 に及ぼす置換基効果をフェノキシドアニオンおよび ベンゾエートアニオンの気相安定性に及ぼす置換基 効果と比較した。その結果,フェニル酢酸の相対気 相酸性度,すなわち,フェニルアセテートアニオン の相対気相安定性は,ベンジル位アニオン系^[14-15], フェニルアミドアニオン系^[16-17],フェノキシドアニ オン^[18-19],および,ベンゾエートアニオンと同様, (1)全置換基が有する誘起効果,(2)*p*-π-電子求引性置 換基が有する共鳴効果,(3)電子供与性置換基側に見 られるサチュレーション効果の3種類の電子効果に 支配されており,本系が本質的にアニオン系である ことが示唆された。また,比較した3種類のアニオ ン系に関して,直接共役およびサチュレーションの 度合いは,共に,フェノキシドアニオンが非常に大 きく,フェニルアセテートアニオン,ベンゾエート アニオンの順に小さくなることが明らかになった。

3.3 拡張湯川 – 都野式による解析

フェニルアセテートアニオンの共鳴効果およびサ チュレーション効果の度合いを定量的に見積るため、 得られたフェニル酢酸の相対気相安定性($-\Delta E_X$) を,拡張湯川—都野式(4)に対して適用し、置換基効 果解析をおこなった。重回帰分析の結果、式(7)が得 られた。また、対応する拡張湯川—都野プロットを Fig. 4 に示した。

 $-\Delta E_x = 13.2(\sigma^0 + 0.26 \ \Delta \overline{\sigma_R} + 0.46 \Delta \overline{\sigma_S})$ (7)

この解析で使用した置換基定数^[26]に関して、 σ^{0} は、前節において共鳴効果およびサチュレーション効果 がともにフェニルアセテートアニオンよりも小さい ことが示唆されたベンゾエートアニオンの気相安定 性から決定した。また、 σ^{-} は、溶液中で σ^{-} 基準系 となっているフェノキシドアニオンの気相安定性か ら決定した。 $\Delta \sigma_{R}$ および $\Delta \sigma_{S}$ は、それぞれ $p-\pi$ -電 子求引性置換基および電子供与性基に関して、 $\sigma^{-}-\sigma^{0}$ によって決定したものである。

Fig. 4 において, $p - \pi$ -電子求引性置換基 (p-NO, p-NO₂,p-CN,p-CHO,p-COMe, およびp-CF₃)の $\sigma^- \tau^-$ ロットは、〇で表されており、重回帰によって得ら れた相関線から大きく右に片寄っている。対応する $\sigma^0 \tau^-$ ロットは、●で表されており、相関線から左に 片寄っている。□で表されたみかけの $\sigma^- \tau^-$ レークトは、 ●の σ^0 と〇の σ^- を0.26:0.74 に内分した点であり、 このとき最も良い相関線を与えている。また、電子 供与性置換基については、□で表されたみかけの σ^- プロットは●の σ^0 と〇の σ^- を0.46:0.54 に内分し た点であり、このとき最も良い相関線を与えている。 解析の結果、式(7)に示したとおり、 $\rho = 13.21, r^- =$ 0.26, s = 0.46、相関係数 R = 0.999、標準偏差 SD =





0.33のすぐれた直線相関が得られた。

得られたr⁻値およびs値についてまとめると,Fig. 5のようになる。まず、共鳴の度合いを表すr⁻値は 0.26 が得られ、フェノキシドアニオンの1(定義) およびベンゾエートアニオンの 0 (定義) の中間の 値をとっている。フェノキシドアニオンは、アニオ ン中心を α 位に有するため、アニオン中心と $p-\pi$ -電子求引性置換基が直接共役することが可能である。 一方, ベンゾエートアニオンでは, アニオン中心を β 位に有するため、アニオン中心とp- π -電子求引性 置換基が直接共役することができない。今回、置換 基効果を検討したフェニルアセテートアニオンは, アニオン中心を γ 位に有するため、ベンゾエートア ニオンと同様,アニオン中心と p-π-電子求引性置換 基が直接共役することができず,r⁻値は0が予想さ れた。しかしながら, Fig. 5 に示すとおり, フェニ ルアセテートアニオンのr⁻値は0.26が得られ,わず かに直接共役による安定化が寄与していることを示 唆している。また, s 値は 0.46 が得られ, r⁻ 値と同 様,フェノキシドアニオンの1(定義)およびベン ゾエートアニオンの0(定義)の中間の値をとって いる。このことは、フェニルアセテートアニオンで は、ベンゾエートアニオンと比較して、アニオン中 心がベンゼン環から構造式上は遠くに位置している



Fig. 5. Continuous spectrum of the resonance and saturation effects.

にも関わらず,アニオン部位がベンゼン環に関与す る度合いが大きいことを示している。

フェニルアセテートアニオンにおけるアニオン中 心と p-π-電子求引性置換基との直接共役の由来を 検討するため,アセテート部位をベンゼン環と共平 面に固定して最適化したフェニルアセテートアニオ ン(2)についても気相安定性に及ぼす置換基効果を 決定し(Table 1), 拡張湯川-都野解析を行った。結 果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 において、*p*-π-電子求引 性置換基 (p-NO, p-NO₂, p-CN, p-CHO, p-COMe, およ び p-CF₃) に関して最も良い相関を与える□で表さ れたみかけの σ プロットは、 \oplus の σ ⁰の上に重なって おり、相関線は σ^0 の上を通っている。また、電子供 与性置換基については、□で表されたみかけの σプ ロットは $\bigcirc \sigma^0 \geq \bigcirc \sigma^- \varepsilon 0.53 : 0.47$ に内分して 得た場合に最も良い相関線を与えている。解析の結 果, $\rho = 13.14$, $r^- = 0.00$, s = 0.53, 相関係数 R = 0.998, 標準偏差 SD = 0.40 のすぐれた直線相関が得られた。 このように共平面系では, r⁻=0.00 を与え, ベンゾ エートアニオンと同様、アニオン部位とベンゼン環 との間に直接共役が存在しないことが示された。し たがって,完全最適化したフェニルアセテートアニ オンで有意のr⁻値(0.26)を示すのは、アセテート 部位がベンゼン環から立ち上がった構造をとってお り,アセテート部位とベンゼンπ電子系が超共役を おこなっているためと考えられる。



3.4 コンホメーションの検討

無置換および *p*-NO₂フェニル酢酸の最適化構造を Fig. 7 に,それらに対応するアニオンの最適化構造 を Fig. 8 に,アセテート部位をベンゼン環と共平面 に固定した無置換および *p*-NO₂フェニルアセテート アニオンの最適化構造を Fig. 9 に,*p*-Me₂N および *m*-Me₂N フェニルアセテートアニオンの最適化構造 を Fig. 10 に,それぞれ示した。これらの図中,角度 以外の数値は結合距離を Å 単位で表したものである。

Fig. 7 に示したように, 無置換フェニル酢酸のベンゼン環の結合距離は 1.390Å~1.396Å であり, ベンゼンの炭素間結合距離(1.392Å^[27]) に等しい。C₁-C₇および C₇-COOH の結合距離は, それぞれ 1.518Å および 1.515Å で典型的な C-C 単結合の値を示す。したがって, カルボキシル基とベンゼン環との間に顕著な相互作用は認められない。また, *p*-NO₂ フェニル酢酸についても同様な結果が得られており,中性基質の置換基効果が全体の置換基効果に寄与する割合は小さいことが示唆される。一方, Fig. 8 に示したように, 無置換フェニルアセテートアニオンのベンゼン環の結合距離は 1.390Å~1.403Å であり, キノイド構造の寄与がみられる。C₁-C₇の結合距離は



Fig. 8. Optimized structures of phenylacetate anions.

Fig. 10. Optimized structures of *p*- and *m*-Me₂N-phenylacetate anions.

1.500Å で対応するフェニル酢酸の C₁-C₇に比べて短 くなっている。C7-COO(-)の結合距離は 1.588Å で対 応するフェニル酢酸の C₇-COOH に比べて長くなっ ている。この事実は、カルボキシラート部位のベン ゼン環への関与を示している。また, p-NO, フェニ ルアセテートアニオンの結合距離は、無置換体と比 べてより顕著な構造変化を示しており、アニオンの 置換基効果が全体の置換基効果に寄与する割合が大 きいことを示唆している。また、LC₁C₇C について は、無置換体の 114.6°から p-NO2体の 112.7°へと減 少している。同時に, ∠CC₇C₁C₇については, 63.1° から 69.1°へ増大している。このような、アニオンに おけるコンホメーションの変化は, p-NO, 体のよう な p-π-電子求引性基において、カルボキシラート部 位の超共役をとおした環置換基との直接共役が存在 することを示唆する。Fig. 9 に示したように, 無置 換共平面固定アニオンにおいては, ベンゼン環の結 合距離は1.391Å~1.401Åであり, 完全最適化アニオ ンと比較して弱められているが、わずかにキノイド 構造の寄与がみられる。一方, C₁-C₇の結合距離は 1.516Å で対応する完全最適化アニオンの C₁-C₇に比 べて長くなっている。C7-COO(-)の結合距離は1.567Å で対応する完全最適化アニオンの C7-COO(-)に比べ て短くなっている。また、対応する p-NO,体の結合 距離の変化も同様である。これらの事実は、共平面 固定アニオンにおいて、カルボキシラート部位のベ ンゼン環への関与がその構造上小さいことを示して いる。*p*-NO₂基の結合距離は、C₄-N 結合で 1.457Å で あり,対応する完全最適化アニオンの C₄-N 結合より も長い。また, N-O 結合は 1.232~1.233Å であり, 対応する完全最適化アニオンのN-O結合よりも短い。 この事実は、共平面固定アニオンにおいて、超共役 に由来するアニオン部位とベンゼンπ電子系との直 接共役が存在せず, ベンゾエートアニオンと同様に r⁻=0.00 であることを支持する。同時に,完全最適 化アニオンにおいて,超共役に由来する直接共役の ため, r⁻ 値が 0.26 まで増大したことを支持している。

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。フェニルアセテートア ニオンについて最適化構造を検討したところ、多く の置換基は $\phi=0^{\circ}$ である一方、Me₂N体で置換基が少 しねじれていることが明らかになった。Fig. 10 に示 したように *p*-Me₂N 基で*φ*=36.3°, *m*-Me₂N 基で*φ* =26.1°のねじれがみられた。対応する中性基質(フ ェニル酢酸)では,全ての置換体で*φ*=0°であり,環 置換基はベンゼン環と完全に共役していることが明 らかになった。アニオン種の電子供与性置換基が, *para* 位 *meta* 位を問わず,ベンゼン環に対してねじ れたコンホメーションをとることは,他のアニオン 系^[14-20]でも観測されている。この事実は,アニオン 系の電子供与性置換体で観測される付加的な電子効 果が,アニオン種にはたらくサチュレーション効果 であることを支持している。また,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。

4. まとめ

多様な環置換基を導入したフェニル酢酸の相対気 相酸性度、すなわち、フェニルアセテートアニオン の相対気相安定性をプロトン移動平衡を用いて B3LYP/6-311+G(2d,p)レベルの密度汎関数法で決定 した。得られた置換基効果を種々のアニオン系の気 相安定性に及ぼす置換基効果と比較した。その結果, 本系の酸性度は、他のアニオン系と同様、環置換基 からの誘起効果, 共鳴効果, および, サチュレーシ ョン効果に支配されており,本系が本質的にアニオ ン系であることが明らかになった。実際に式(4)によ る拡張湯川-都野解析をおこなったところ, r⁻= 0.26 および s = 0.46 が高精度で得られた。本アニオ ン系のr⁻ 値=0.26 は、ベンゾエートアニオンのr⁻ 値 =0(定義)よりも有意に大きく、アニオン部位がべ ンゼン環に関与していることが明らかになった。共 平面固定アニオンの置換基効果解析およびコンホメ ーションの検討から、フェニルアセテートアニオン においてアニオン部位とベンゼンπ電子系との間に 超共役が存在し、アニオン中心と p-π-電子求引性置 換基との間に直接共役がもたらされることが明らか になった。

今回の拡張湯川-都野解析に用いた置換基定数に 関しては、フェノキシドアニオンおよびベンゾエー トアニオンの気相安定性から得られた値を基準系と して決定し、それぞれの系をr=1.00,s=1.00 およ びr=0.00,s=0.00 として使用した。メチレン基の 介在により、構造式上はアニオン中心とp- π -電子求 引性置換基との間に直接共役がなく、 σ ⁰基準系とし て理想的と思われたフェニルアセテートアニオンの

安定性(すなわちフェニル酢酸の酸性度)に関して, 気相中では直接共役の寄与が観測された。気相では, アニオン中心との直接共鳴相互作用の無いベンゾエ ート系が r⁻=0.00の基準系として適切であると考え られる。

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,宮崎誠先生 に感謝申し上げます。

置換基効果解析に関して,多くの助言をいただき ました九州大学先導物質化学研究所の三島正章先生 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93春季年会(2013).
- [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]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,24, 101-109(2011).
- [19]K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, J. Phys. Org. Chem., 26, 115-123 (2013).
- [20]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,26, 105-112 (2012).
- [21]Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J.

R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, 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, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

- [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) P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., 136, B864 (1964).
 (b) W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, A1133 (1965).
- [25]K. B. Wiberg, J. Org. Chem., 47, 4787-4794 (2002).

Copyright © 2013 Hosei University

[26]Unpublished results in this laboratory.[27]At the B3LYP/6-311+G(2d,p) level of theory.