

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 Tsuno¹⁾ 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 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, $\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^-\Delta\bar{\sigma}_R + s\Delta\bar{\sigma}_S)$, 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。

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

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

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 $\Delta\bar{\sigma}_R^+$) で安定性 (または反応性) を相関する湯川—都野式^[4](2)が精度良く用いられる。

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

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 ($\Delta\bar{\sigma}_R^+$) 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(3)の適用例は多くない。^[9-11]

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

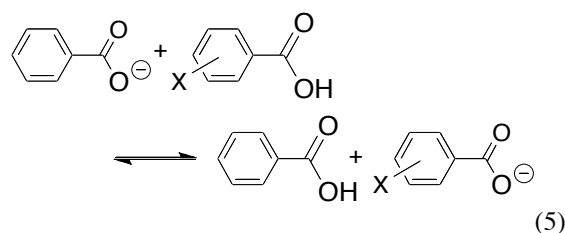
その理由としては、陰イオン種が溶媒の影響を大きく受けること^[12]、および ICR 法による気相実験上の技術的困難さが挙げられる。そのため気相中のアニオン系の置換基効果解析にどのような相関式を適用すれば良いかは長年にわたって明確にすることができなかった。近年、計算機化学の発展^[13]に伴ってイオン種の気相安定性を精度良く計算することができるようになってきた。

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。

$$-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^-\Delta\bar{\sigma}_R + s\Delta\bar{\sigma}_S) \quad (4)$$

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。式(4)を実際に運用するためには、上記置換基定数 (σ^0 、 $\Delta\bar{\sigma}_R$ 、および $\Delta\bar{\sigma}_S$) 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。

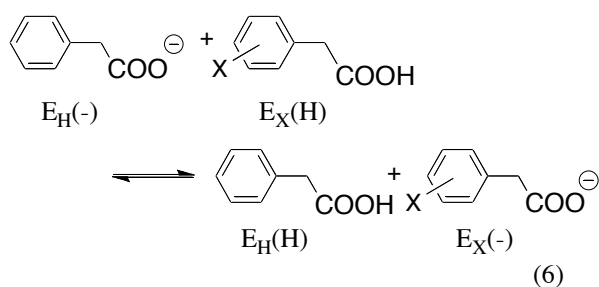
2. 方法

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。

$$\Delta E_X = E_H(H) + E_X(-) - E_H(-) - E_X(H) \quad (7)$$

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 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 $\angle \text{CC}_7\text{C}_1\text{C}_2 = 0^\circ$ に相当する。

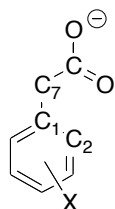


Fig. 1. Atom numbering of phenylacetate anions.

3. 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** とともに, $p\text{-NO}_2$ 体から $p\text{-NMe}_2$ 体までの約 13~15 kcal 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 18 kcal 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
<i>p</i> -NMe ₂	-2.81	-2.81
<i>p</i> -NH ₂	-2.46	-2.43
<i>m</i> -NMe ₂	-1.40	-1.18
<i>p</i> -MeO	-1.10	-0.75
<i>p,m</i> -Me ₂	-1.26	-1.17
<i>p</i> -MeO- <i>m</i> -Cl	2.30	2.73
<i>p</i> - <i>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
H	0.00	0.00
<i>p</i> -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
<i>m</i> -CHO	6.70	6.58
<i>m</i> -COMe	6.08	6.21
<i>m</i> -CN	8.70	8.64
<i>m</i> -NO ₂	9.64	9.60
<i>p</i> -CF ₃	6.95	6.51
<i>p</i> -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
<i>p</i> -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 $\angle \text{CC}_7\text{C}_1\text{C}_2 = 0.0^\circ$.

っているが, $p\text{-NO}_2$ 体等の $p\text{-}\pi$ -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, $p\text{-NO}_2$ 体から $p\text{-NMe}_2$ 体までの約 15 kcal 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

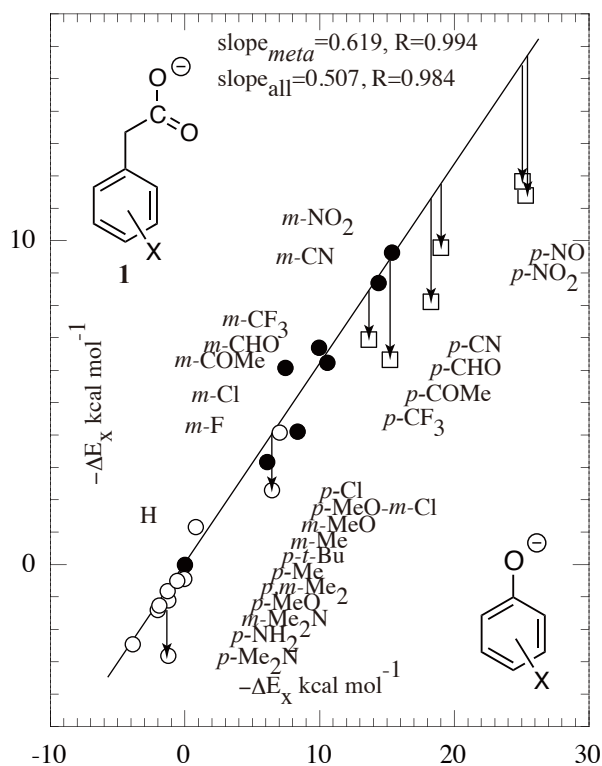


Fig. 2. Plots of $-\Delta E_X$ of phenylacetic acids against those of phenoxide anions.

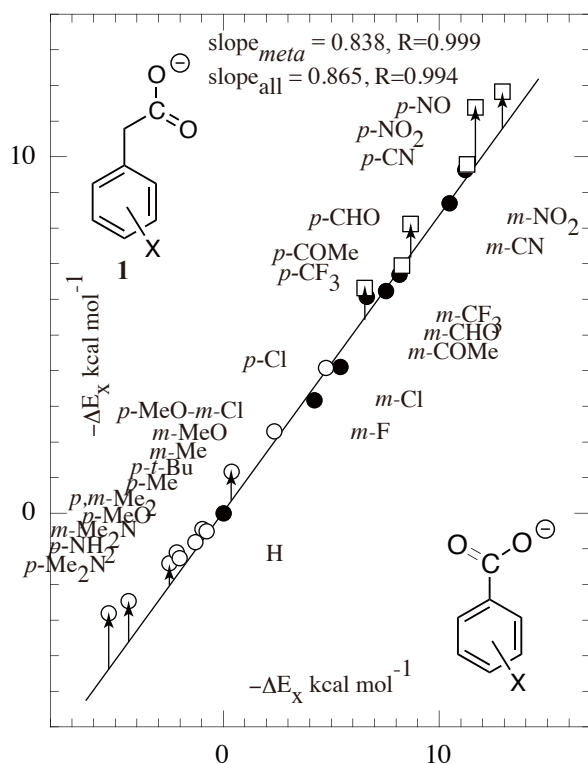


Fig. 3. Plots of $-\Delta E_X$ of phenylacetic acids against those of benzoate anions.

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して示している。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^[14-20]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するのである。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 15 kcal 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して示している。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して示している。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と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。

$$-\Delta E_X = 13.2(\sigma^0 + 0.26 \Delta\bar{\sigma}_R + 0.46\Delta\bar{\sigma}_S) \quad (7)$$

この解析で使用した置換基数^[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。 $\Delta\bar{\sigma}_R$ および $\Delta\bar{\sigma}_S$ は, それぞれ *p*- π -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*- π -電子求引性置換基 (*p*-NO₂, *p*-CN, *p*-CHO, *p*-COMe, および *p*-CF₃) の σ^- プロットは, ○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 σ^0 プロットは, ●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 σ プロットは, ●の σ^0 と○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○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 $SD =$

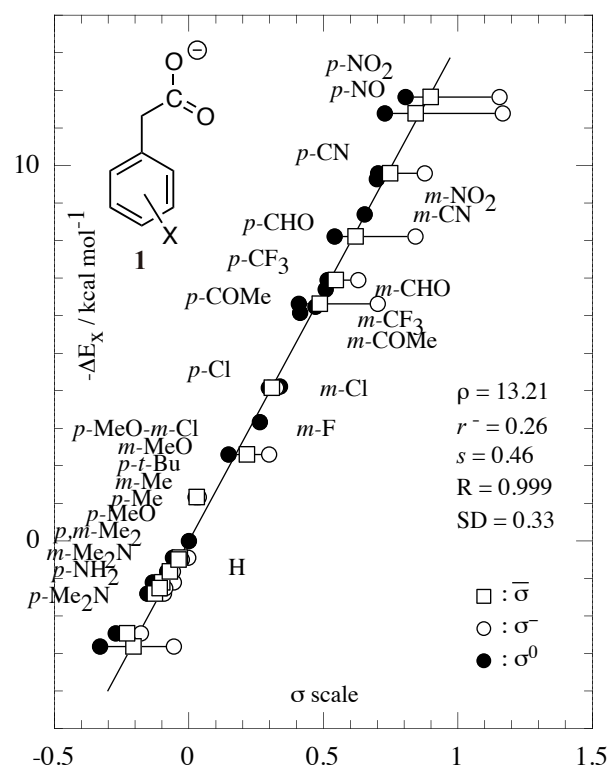


Fig. 4. Extended Y-T plots of $-\Delta E_X$ of phenylacetic acids.

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*- π -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

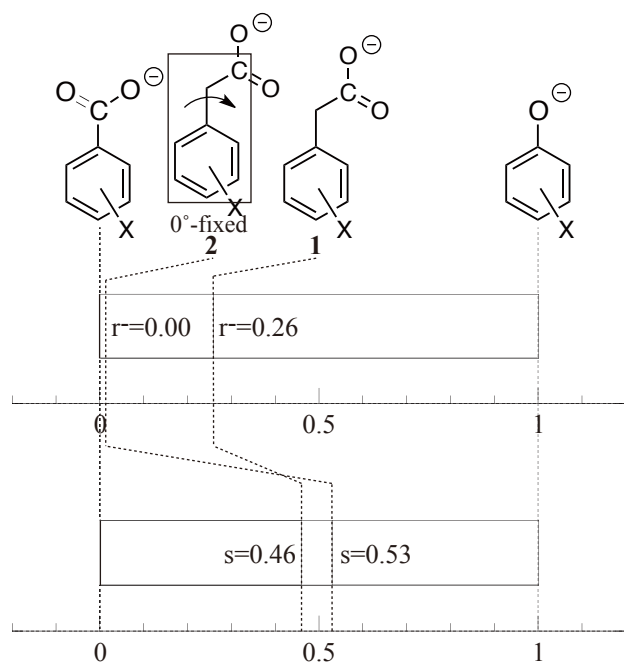


Fig. 5. Continuous spectrum of the resonance and saturation effects.

にも関わらず、アニオン部位がベンゼン環に参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、●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●の σ^0 と○の σ^- を 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。

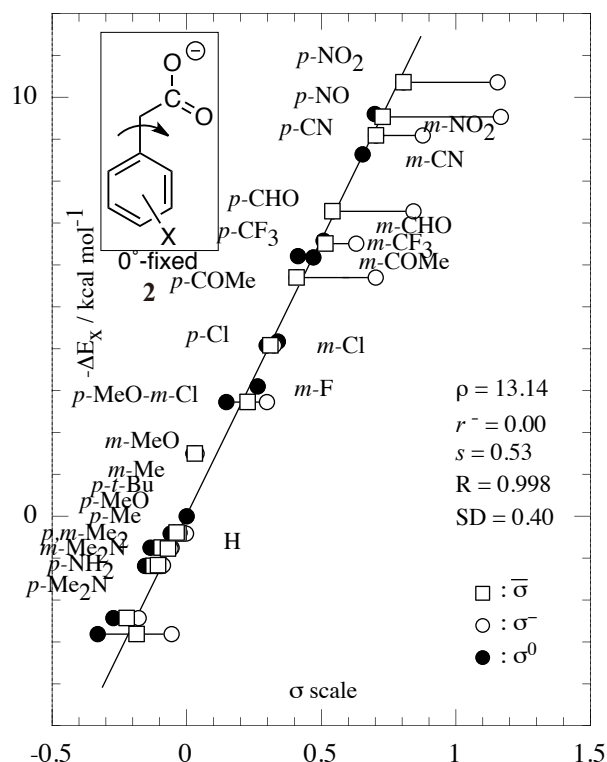


Fig. 6. Extended Y-T plots of $-\Delta E_X$ of 0°-fixed phenylacetic acids.

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

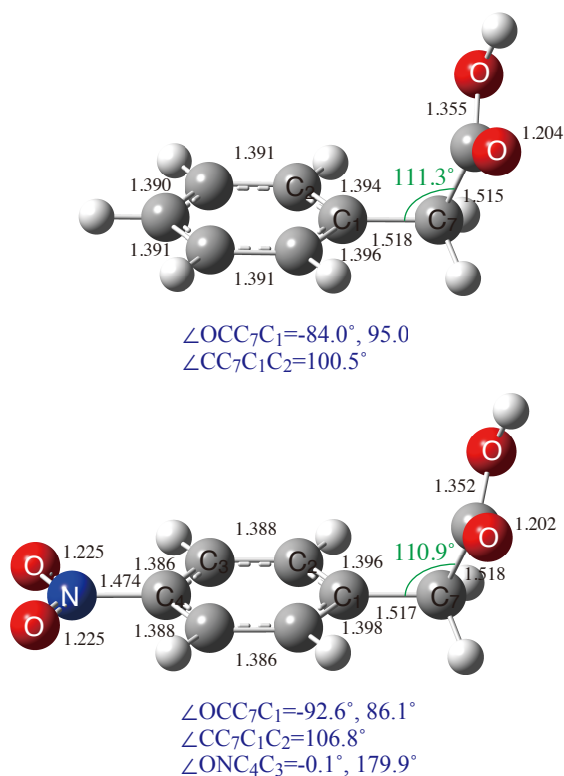


Fig. 7. Optimized structures of phenylacetic acids.

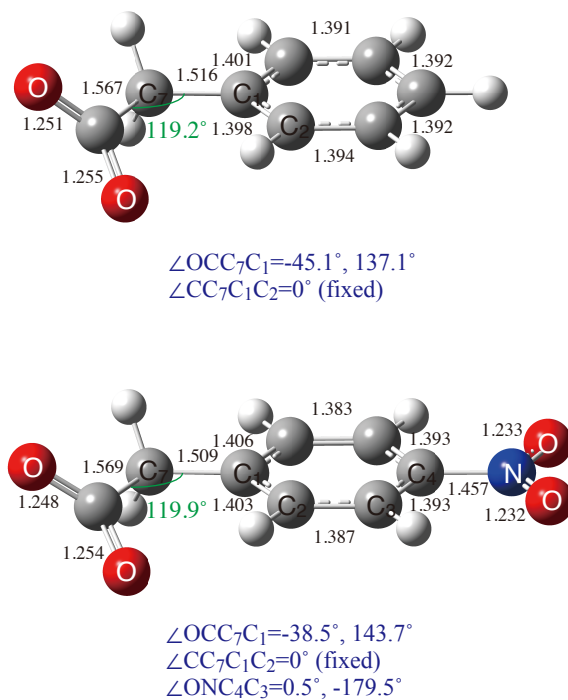
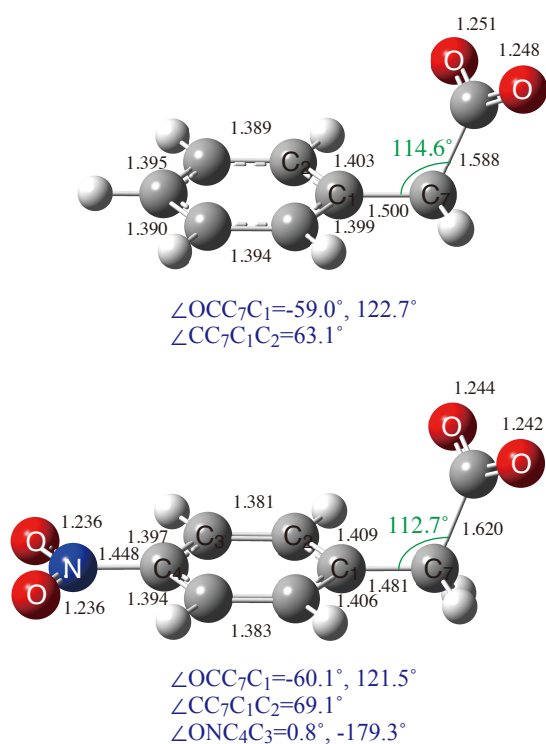
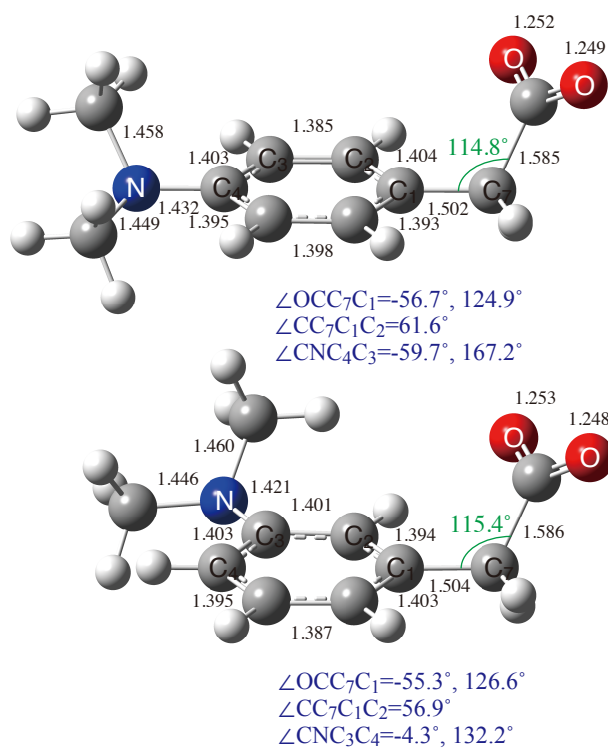
Fig. 9. Optimized structures of 0° -fixed phenylacetate anions.

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*-NO₂ 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、∠C₁C₇C 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、∠CC₇C₁C₂ 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*-NO₂ 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*-NO₂ 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 $\phi = 36.3^\circ$ 、*m*-Me₂N 基で $\phi = 26.1^\circ$ 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 $\phi = 0^\circ$ 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、環置換基のね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、アニオン部位がベ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).
- [26]Unpublished results in this laboratory.
- [27]At the B3LYP/6-311+G(2d,p) level of theory.