

N'-フェニルグアニジニウムイオンの気相安定性に及ぼす置換基効果

都野, 雄甫 / FUJIO, Mizue / 藤尾, 瑞枝 / 中田, 和秀 /
ジール, ハンス・ウルリッヒ / SIEHL, Hans-Ullrich / 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)

29

(開始ページ / Start Page)

12

(終了ページ / End Page)

21

(発行年 / Year)

2015-04-01

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00012057>

N'-フェニルグアニジニウムイオンの気相安定性に及ぼす置換基効果

Substituent Effects on Gas-Phase Stabilities

of N'-Phenylguanidinium Ions

中田 和秀¹⁾ ハンス・ウルリッヒ・ジール²⁾ 藤尾 瑞枝³⁾ 都野 雄甫³⁾

Kazuhide Nakata, Hans-Ullrich Siehl, Mizue Fujio, (the late) Yuho Tsuno

¹⁾ 法政大学 経営学部／自然科学センター

²⁾ ウルム大学 有機化学研究所 I

³⁾ 九州大学 先導物質化学研究所

Relative gas-phase stabilities of ring-substituted N'-phenylguanidinium ions were theoretically determined using isodesmic reactions, and the substituent effects were analyzed by the Yukawa-Tsuno equation: $-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^+ \Delta \bar{\sigma}_R^+)$. The r^+ value was -0.15 for planarly fixed N'-phenylguanidinium ions. A slightly larger r^+ value (-0.04) was found for fully optimized N'-phenylguanidinium ions in which the guanidinium moiety is orthogonal to the benzene ring. This increase was attributed to the through-resonance between cationic center and *para* -R groups which operates through the hyperconjugation between the benzene π -electron system and the side chain. This mechanism was supported by NBO analyses.

Keywords : Substituent Effect, N'-Phenylguanidinium Ion, Yukawa-Tsuno Equation, DFT Calculation

1. はじめに

直線自由エネルギー関係則 (LFER)^[1]は、過渡的な化学種の構造を推定するための重要な手段の一つである。芳香族カチオン系の安定性や反応速度に及ぼす置換基効果解析では、湯川-都野式(1)^[2]が精度良く用いられる。

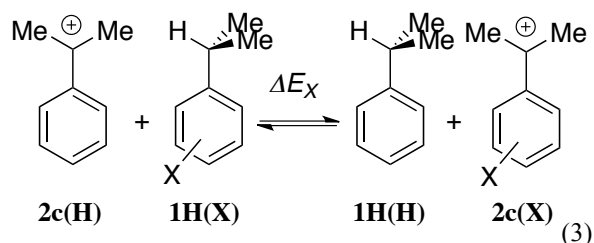
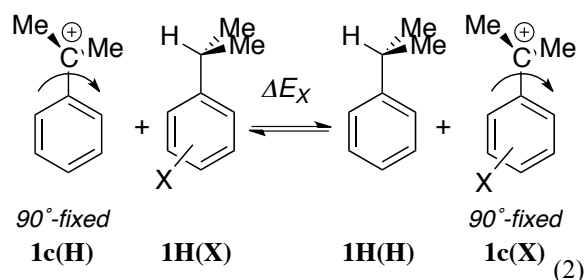
$$-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^+ \Delta \bar{\sigma}_R^+) \quad (1)$$

基準置換基定数 (σ^0)^[3]は、カチオン中心と環置換基との π 軌道を通した相互作用 (直接共鳴) を全く含まない環置換基の電子的能力を表す。共鳴置換基定数 ($\Delta \bar{\sigma}_R^+$) は、環置換基の直接共鳴による安定化の能力を数値化したものであり、直接共鳴の大きな σ^+ ^[4] から σ^0 を減じることによって決定されている。実験的および理論的な研究から、解析の結果得られる共鳴要求度 (r^+ 値) は、各カチオン系におけ

る直接共鳴の度合いを表す反応定数であることが証明された^[5]。

また、式(1)は理論計算によっても再現されることが明らかになった^[6]。すなわち、 σ^0 および σ^+ 基準系として 90° 固定 α, α -ジメチルベンジルカチオン (1c) および α, α -ジメチルベンジルカチオン (2c) のヒドリド移動平衡 (式(2)および(3)) をそれぞれ採用して各置換基定数を決定した。そして理論計算によって決定した種々のカチオン系の気相安定性に及ぼす置換基効果を、これら置換基定数を用いて式(1)によって解析したところ、全ての例で優れた直線相関が観測された。 r^+ 値は各カチオン系に固有な値を示し、直接共鳴は各カチオン系で特有な度合いを有することが確認された。

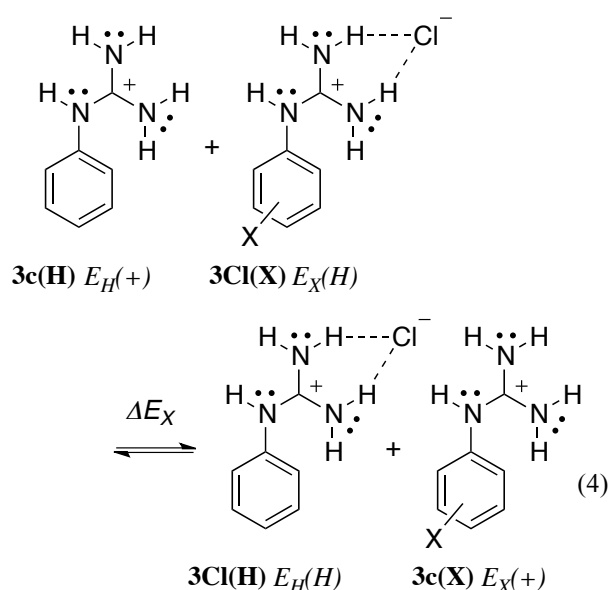
この r^+ 値により中間体や遷移状態の構造を精度良く解明することができる。また、 r^+ 値が直接共鳴の



度合いを表す反応定数であることを考えれば、理論計算によって決定された置換基効果を式(1)で解析することにより、 π 軌道を通した正電荷の分布を定量的に予測することができると期待される。本研究では、N'-フェニルグアニジニウムイオン (**3c**) を取り上げ、気相安定性に及ぼす置換基効果を式(1)を用いて理論的に解析した。カチオン **3c** はイオン液体の基本骨格の一種類であるグアニジニウムイオンを骨格内に含んでおり、本イオン液体の電荷分布に関する基礎的な情報が得られると期待される。

2. 方法

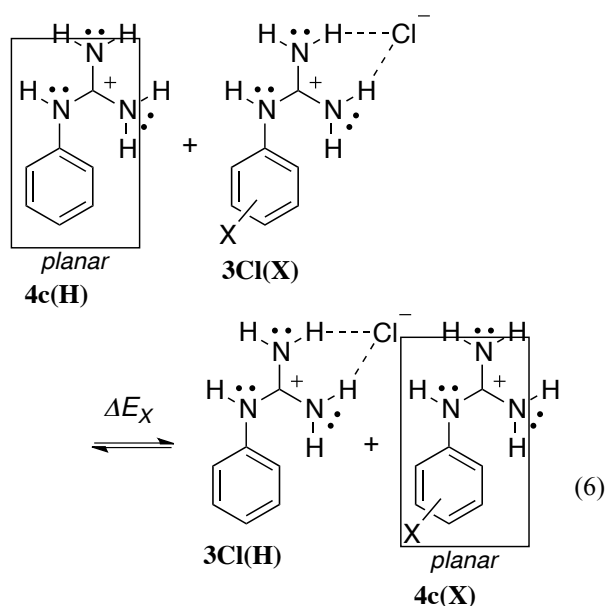
環置換 N'-フェニルグアニジニウムイオン (**3c(X)**) の相対総合気相安定性 (Total Stabilization Energy:



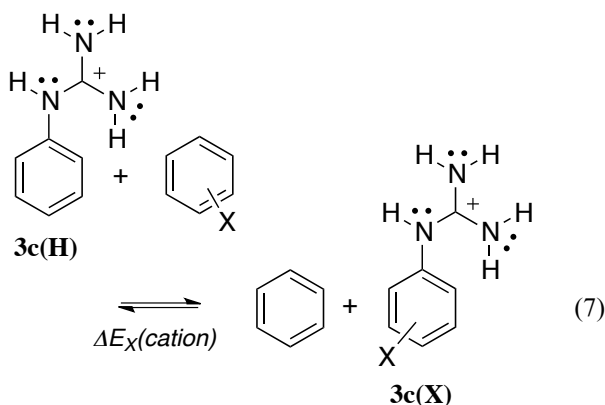
TSE) は、対応する無置換体 (**3c(H)**) とのクロリド移動平衡(4)のエネルギー差 (ΔE_X) として決定した。X は環置換基を表す。環置換基としては、電子供与性の *p*-Me₂N 基から電気求引性の *p*-NO₂ まで、電子的に多様な 27 種類の官能基を導入した。式中の *E* は各化学種のエネルギーを表す。**3c(X)** の TSE は下式で与えられる。

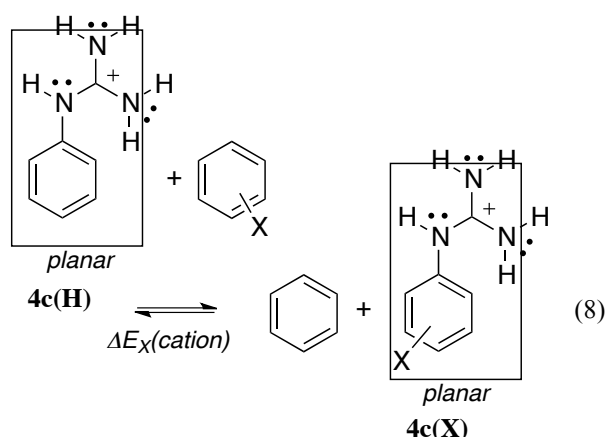
$$\Delta E_X = E_H(H) + E_X(+) - E_H(+) - E_X(H) \quad (5)$$

各化学種の構造は、B3LYP/6-311+G(2d,p)^[7]レベルのDFT 計算^[8]によって最適化した。得られた構造は、振動計算によって安定構造である事を確認した。全ての可能なコンホメーションについて最適化計算を行い、最も安定なエネルギー *E* を安定性の決定に使用した。得られた *r*⁺ 値について詳細に検討するため、ベンゼン環とグアニジニウム部位を共平面に固定した環置換平面フェニルグアニジニウムイオン (**4c(X)**) についても TSE を式(6)を利用して決定した。



また、中性基質であるクロリド (**3Cl**) の置換基効果に与える影響を検討するため、中性基質の影響を取





り除いた **3c** および **4c** の相対カチオン気相安定性 (Cation Stabilization Energy: CSE) を式(7)および(8)を利用して決定した。式(7)および(8)では、中性基質をベンゼンとして置換基効果を決定している。

これらの理論計算は、法政大学情報メディア教育研究センターおよびウルム大学の計算機上にインストールされた Gaussian 09 プログラム^[9]を利用して実行した。

得られた置換基効果は、式(1)によって解析した。なお、置換基定数は文献記載の方法^[6]によって B3LYP/6-311+G(2d,p) レベルで決定したものを使用した。

また、 r^+ 値に反映される直接共鳴の作用機構について検討するため NBO 解析^[10-12]を行った。

3. 結果および考察

3.1 構造と安定性

無置換カチオン **3c(H)** および **4c(H)**、および、対応する中性基質であるクロリド (**3Cl(H)**) の最適化構造を Fig. 1 に示す。

完全に最適化した **3c(H)** では、カチオン中心の C_8 とそれに接続する 3 個の窒素原子 (N_7 , N_9 , および N_{10}) 間の平均結合距離は $1.335\text{\AA}$ であり、メチルアミンの C-N 結合 ($1.466\text{\AA}$) と比較して顕著に短くなっている。この事実は、正電荷が共役によって N 原子に非局在化していることを示している。グアニジニウム部位はベンゼン環に対してほぼ直交 (87.9°) している。後述するように共平面カチオン **4c** では、グアニジニウム部位とベンゼン環との間に立体反発が存在する。また、環置換基として電子供与性基を導入すると二面角はより大きくなり、電子求引性基を導入すると小さくなる。例えば、*p*-Me₂N 体 (**3c(p-Me₂N)**) で二面角は 89.4° , *p*-NO₂ 体 (**3c(p-NO₂)**) で 73.3° であ

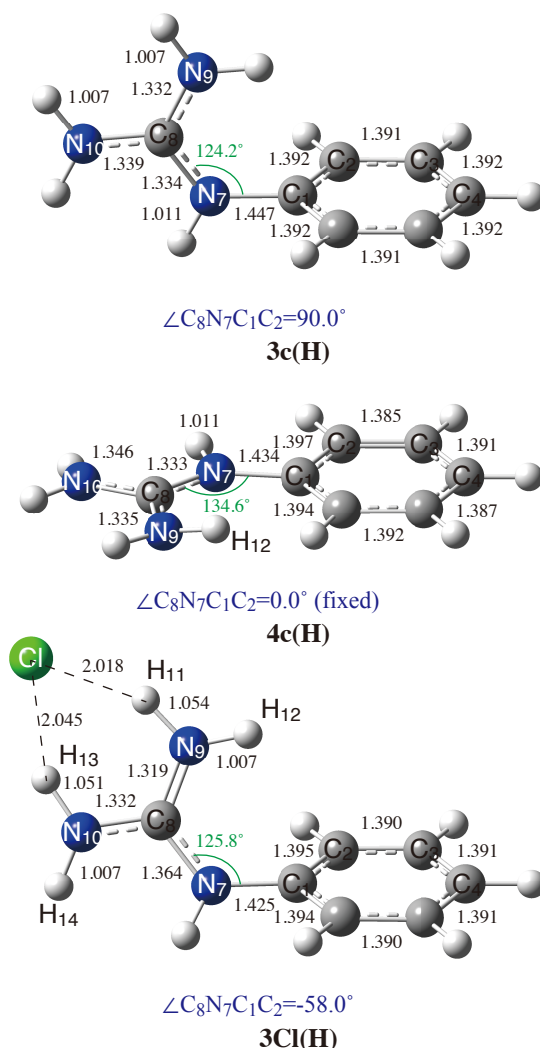


図 1. 環無置換 N'-フェニルグアニジニウムイオンの構造。

Fig. 1. Structures of ring-unsubstituted N'-phenylguanidinium ions.

る。この事実は、ベンゼン π 系と N_7 - C_8 結合間の超共役が関与するカチオンの安定化効果が働いていることを示唆している。これら立体反発および超共役による安定化効果が、 N_7 とベンゼン環との共鳴相互作用よりも重要であるため、**3c** の構造はグアニジニウム部位がベンゼン環に対して顕著にねじれた構造をとっていると考えられる。ベンゼン環内の C-C 結合距離は同一の値を示し、両部位間の共役が顕著でないことを示している。

平面に固定した **4c(H)** では、C-N 平均結合距離は $1.338\text{\AA}$ を示し、**3c(H)** と同様、正電荷の N 原子への非局在化を示している。 $\angle C8-N7-C1 = 134.6^\circ$ であり、典型的な sp^2 混成軌道の結合角 (120°) と比べて大きくなっている。また、ベンゼン環内の C-C 結合距離

は、わずかに不規則な結合交代を示している。これらは、グアニジニウム部位とベンゼン環との立体反発によるものと考えられる。また、両部位間の共役が小さいことを示している。

クロリド基質 **3Cl(H)** では、塩素原子 (Cl) とアミノ基上の水素原子 (H_{11} および H_{13}) が水素結合を形成しており、Cl と C_8 との間に共有結合を持つような構造は見いだせなかった。この水素結合のため、 N_9-H_{11} および $N_{10}-H_{13}$ の結合距離は $1.053\text{\AA}$ を示し、 N_9-H_{12} および $N_{10}-H_{14}$ の $1.007\text{\AA}$ より顕著に大きい。また、**3Cl(H)** における C_8-N_9 および C_8-N_{10} の結合距離は、対応する **3c(H)** よりも小さくなっており、 N_7-C_8 の結合距離は大きくなっている。この事は、正電荷が塩素原子上へも非局在化していることを示す。一方で **3Cl(H)** における N_7-C_8 の結合距離はメチルアミンの C-N 結合よりも短く、 C_8 上に未だに相当量の正電荷が分布していることを示している。また、**3Cl(H)** のグアニジニウム部位はベンゼン環に対してねじれて (58.0°) いる。**3c** と同様、環置換基として電子供与性基を導入するとこの二面角はより大きくなり、電子求引性基を導入すると小さくなる。例えば、**3Cl(p-Me₂N)** で二面角は 84.5° 、**3Cl(p-NO₂)** で 23.4° である。これらの事実は、**3c** の TSE に及ぼす置換基効果には、カチオン自身の置換基効果だけでなく中

性基質 (クロリド) の置換基効果も有意に含まれている可能性を示唆している。

1c~**4c** の無置換体の相対気相安定性をクロリド移動平衡およびヒドリド移動平衡を用いて B3LYP/6-311+G(2d,p) レベルで決定した (Fig. 2)。**2c(H)** は **1c(H)** に比べて 20 kcal mol^{-1} 安定であり、**2c(H)** における正電荷のベンゼン環への非局在化が重要であることを示している。ヒドリド移動平衡で評価した場合、**3c(H)** は **2c(H)** に比べて 47 kcal mol^{-1} 安定である。カチオン中心に結合した3個の電気陰性度の大きなN原子に正電荷が共役によって非局在化したことが大きな安定化をもたらしたと考えられる。クロリド移動平衡で評価した場合、安定化効果は 22 kcal mol^{-1} まで低下する。この事実も、**3c(H)** の TSE に及ぼす置換基効果に中性基質 (クロリド) の効果が有意に含まれる可能性を示唆している。平面

表 1. 相対気相安定性 ($-\Delta E_X$).^a

Table 1. Relative gas-phase stabilities ($-\Delta E_X$).^a

Substituents ^b	TSE ^c		CSE ^d	
	3c^e	4c^f	3c^g	4c^h
<i>p</i> -Me ₂ N	5.12	4.19	7.13	6.20
<i>p</i> -NH ₂	3.64	2.42	4.85	3.64
<i>m</i> -Me ₂ N	3.34	3.52	5.48	5.66
<i>p</i> -MeO	2.23	1.41	2.66	1.83
<i>p</i> -OH	1.23	0.33	1.18	0.28
<i>p,m</i> -Me ₂	2.06	2.23	2.97	3.14
<i>p</i> -MeO- <i>m</i> -Cl	0.77	0.08	-0.24	-0.93
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	1.85	1.89	2.53	2.57
<i>p</i> -Me	1.27	1.17	1.70	1.60
<i>m</i> -MeO	1.45	2.00	2.07	2.62
<i>m</i> -Me	0.91	1.10	1.43	1.62
H	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>p</i> -F	-1.40	-2.12	-2.92	-3.64
<i>p</i> -Cl	-1.66	-1.95	-3.23	-3.52
<i>m</i> -F	-2.11	-1.84	-3.48	-3.21
<i>m</i> -Cl	-1.94	-1.84	-3.49	-3.39
<i>m</i> -CF ₃	-3.34	-3.06	-5.54	-5.26
<i>m</i> -CHO	-2.41	-0.69	-4.09	-2.37
<i>m</i> -COMe	-0.82	1.14	-1.72	0.24
<i>m</i> -CN	-4.93	-4.65	-8.09	-7.80
<i>m</i> -NO ₂	-5.33	-4.12	-8.72	-7.51
<i>p</i> -CF ₃	-3.98	-3.73	-5.93	-5.68
<i>p</i> -CHO	-4.09	-3.41	-5.48	-4.80
<i>p</i> -COMe	-2.57	-1.90	-3.43	-2.75
<i>p</i> -CN	-5.70	-5.29	-8.34	-7.93
<i>p</i> -NO	-5.83	-4.98	-7.67	-6.83
<i>p</i> -NO ₂	-6.64	-6.03	-9.42	-8.81

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

b) Ring substituents (X).

c) Total stabilization energy. See text.

d) Cation stabilization energy. See text.

e) Estimated with Eq. (4).

f) Estimated with Eq. (6).

g) Estimated with Eq. (7).

h) Estimated with Eq. (8).

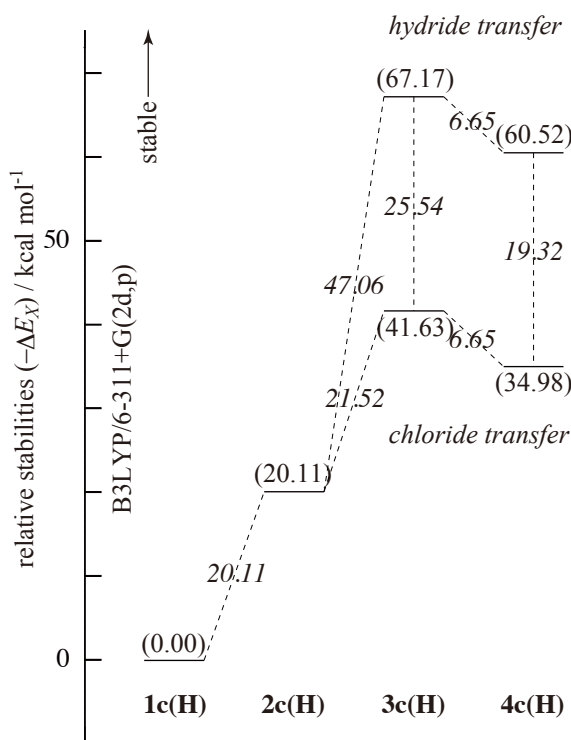


図 2. 環無置換カチオンの相対気相安定性.

Fig. 2. Relative gas-phase stabilities of ring-unsubstituted cations.

に固定した **4c(H)** では、平面カチオン構造に働く立体反発のため、**3c(H)** に比べて 7 kcal mol⁻¹ 不安定化している。

式(4)および(6)を利用して決定した TSE, および、式(7)および(8)を利用して決定した CSE を Table 1 にまとめた。

カチオンは、電子供与性基の導入により安定化し、例えば *p*-Me₂N 基の導入により約 4~7 kcal mol⁻¹ の安定化を示した。また、電子求引性基の導入により不安定化し、例えば *p*-NO₂ 基の導入により 6~9 kcal mol⁻¹ の不安定化を示した。TSE および CSE 共に、完全に最適化してグアニジニウム部位とベンゼン環が直交している **3c** の置換基効果が **4c** よりもやや大きい。TSE は CSE よりも小さい。TSE では、カチオンの置換基効果が中性基質の置換基効果によって相殺されるためと考えられる。

3.2 置換基効果解析

3c および **4c** の TSE および CSE に及ぼす置換基効果を式(1)によって解析した。結果を Table 2 にまとめた。対応するプロットは Fig. 3~10 にまとめた。

表 2. 置換基効果解析の結果.^a
Table 2. Results of substituent effects analyses.^a

equilibria ^b	ρ	r^+	R^c	SD ^d	n^e
TSE					
4	-7.51	0.09	0.995	0.35	27
6	-6.71	-0.06	0.977	0.65	27
4 ^f	-7.60	0.08	0.995	0.35	24
6 ^f	-7.11	-0.09	0.995	0.31	24
CSE					
7	-11.48	-0.04	1.000	0.12	27
8	-10.68	-0.14	0.993	0.55	27
7 ^f	-11.46	-0.04	1.000	0.12	24
8 ^f	-10.97	-0.15	0.998	0.31	24

a) By means of Yukawa-Tsuno Eq. (1).

b) Refer to the number of Eq. in the text.

c) Correlation coefficient.

d) Standard deviation.

e) Number of substituents involved in the analysis.

f) The *m*-CHO, *m*-COMe, and *m*-NO₂ derivatives were excluded in the analysis.

3.2.1 TSE に及ぼす置換基効果解析

3c の TSE に関する湯川-都野プロットを Fig. 3 に示す。白丸(○)で示した σ^+ プロットは、重回帰によって得られた相関線から大きく左に片寄っている。対応する σ^0 プロットは、黒丸(●)で表されており、ほぼ相関線上に位置している。パラ-R 基 (*p*-Me₂N,

p-NH₂, *p*-MeO, *p,m*-Me₂, *p-t*-Bu, *p*-Me, *p*-OH, *p*-MeO-*m*-Cl, *p*-F および *p*-Cl) については、白い四角(□)で表されたみかけの σ プロットを線分●—○を 0.09 : 0.91 に内分して決定した場合に最も良い相関線を与えた。その結果、 $\rho = -7.51$, $r^+ = 0.09$, $R = 0.995$, $SD = 0.35$ のすぐれた直線相関が得られた。

4c の TSE に関する湯川-都野プロットを Fig. 4 に示す。置換基効果解析の結果、 $\rho = -6.71$, $r^+ = -0.06$, $R = 0.977$, $SD = 0.65$ の直線相関を得た。このプロットでは、*m*-CHO, *m*-COMe, および *m*-NO₂ 体のプロットが相関線から顕著なずれを示している。これらのカチオン (**4c(m-CHO)**, **4c(m-COMe)**, および **4c(m-NO₂)**) では、メタ置換基内の酸素原子が隣接するオルト位の水素およびグアニジニウム部位の N₉-H₁₂ の近傍に位置している。そのため、これらの部位同士の静電相互作用または軌道相互作用によって付加的な安定化が加わったものと考えられる。本安定化の詳細な機構に関しては今後の研究課題である。

N'-フェニルグアニジニウムイオンの電荷の分布状況を置換基効果解析から詳細に検討するためには、このような付加的な効果を排除して置換基効果を検討する必要がある。そこで、**4c(m-CHO)**, **4c(m-COMe)**, および **4c(m-NO₂)**を除いた 24 種類の置換体を用いて置換基効果を再検討した。**3c** および **4c** のこれら 24 置換体の TSE に関する湯川-都野プロットを Fig. 5 および 6 に示す。**3c** では $\rho = -7.60$, $r^+ = 0.08$, $R = 0.995$, $SD = 0.35$, **4c** では $\rho = -7.11$, $r^+ = -0.09$, $R = 0.995$, $SD = 0.31$ のいずれも優れた直線相関が観測された。**3c** では、Fig. 3 において *m*-CHO, *m*-COMe, および *m*-NO₂ 体のプロットは相関線上に位置していたため、これらのプロットを除いても相関精度に差は見られない。**4c** では、相関精度が増し、**3c** と同程度の優れた直線相関を与えた。結果として、**3c** および **4c** の TSE に関する r^+ 値として 0.08 および -0.09 がそれぞれ得られた。

N'-フェニルグアニジニウムイオンの共鳴構造は Fig. 11 のように表される。カチオン中心の正電荷(a)は、共役により隣接する N 原子上に移動できる(b)。しかしながら、オクテット則に反するため、正電荷が共役によりベンゼン環上に移動した構造(c~e)をとることはできない。そのため、ベンゼン、N₇, および C₈ の π 軌道全てが互いに平行になっている **4c** に於いても、 r^+ 値は極めて小さな値を示したと考えられる。**3c** に於いては、グアニジニウム部位とベンゼン環は直交しているため、N₇ および C₈ の π 軌道とベンゼン π 電子系との直接共役は存在しない。そ

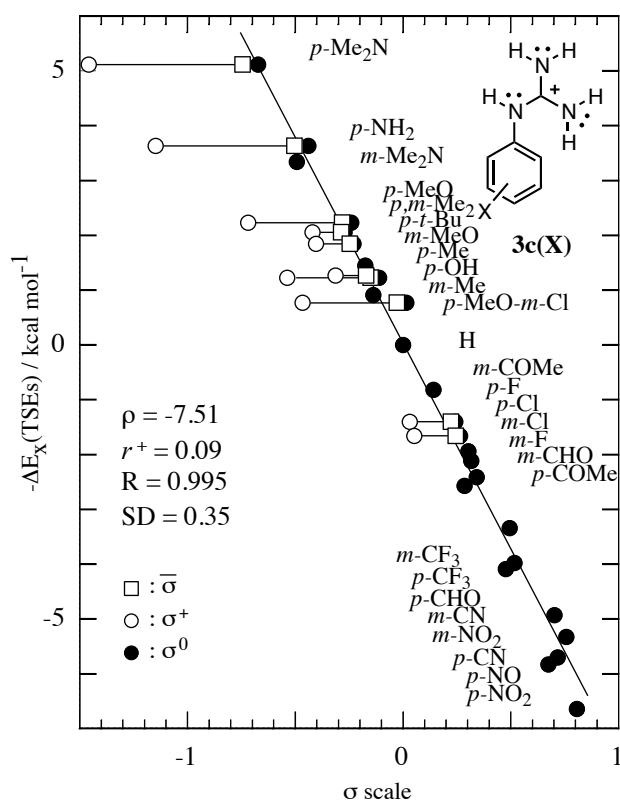


図 3. 式 (4) の $-\Delta E_X$ に関する湯川 - 都野プロット .
Fig. 3. The Y-T plots on $-\Delta E_X$ of Eq. (4).

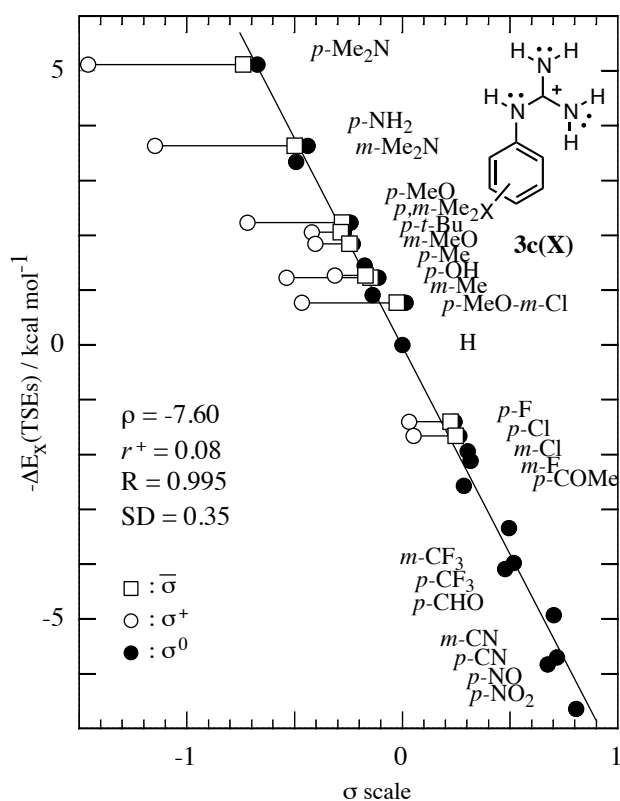


図 5. 式 (4) の $-\Delta E_X$ に関する湯川 - 都野プロット .
Fig. 5. The Y-T plots on $-\Delta E_X$ of Eq. (4).

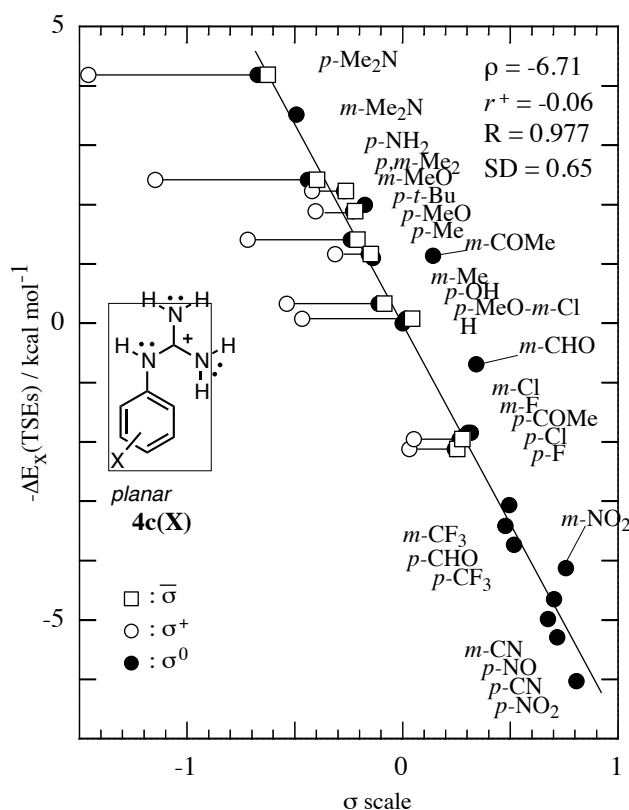


図 4. 式 (6) の $-\Delta E_X$ に関する湯川 - 都野プロット .
Fig. 4. The Y-T plots on $-\Delta E_X$ of Eq. (6).

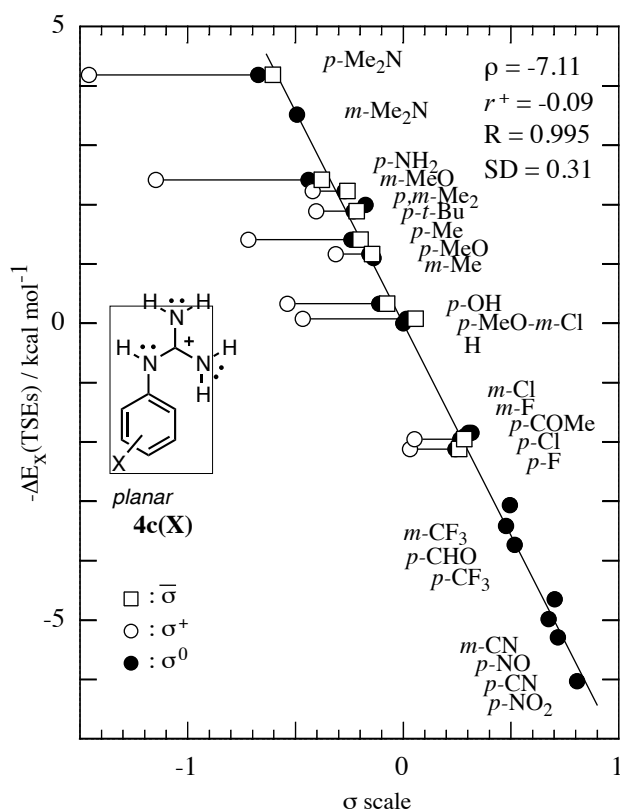


図 6. 式 (6) の $-\Delta E_X$ に関する湯川 - 都野プロット .
Fig. 6. The Y-T plots on $-\Delta E_X$ of Eq. (6).

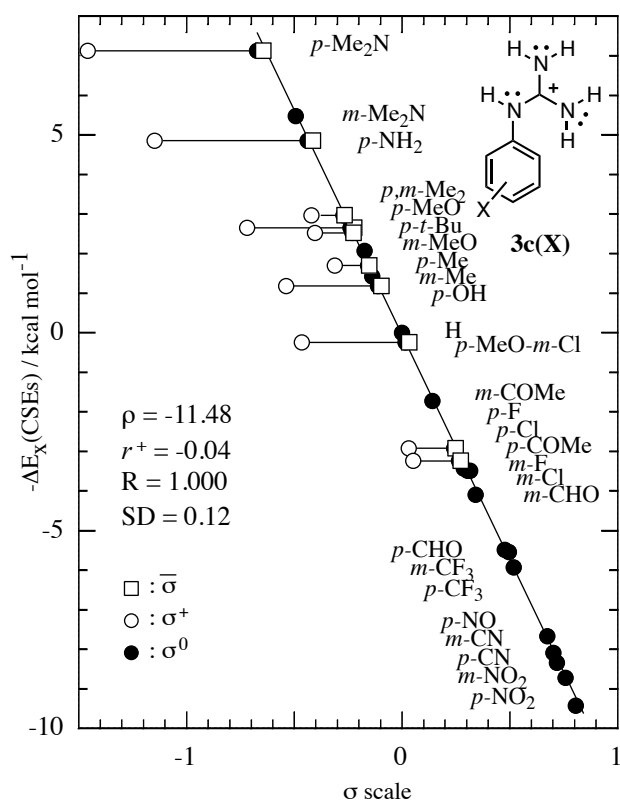


図 7. 式 (7) の $-\Delta E_X$ に関する湯川 - 都野プロット .
Fig. 7. The Y-T plots on $-\Delta E_X$ of Eq. (7).

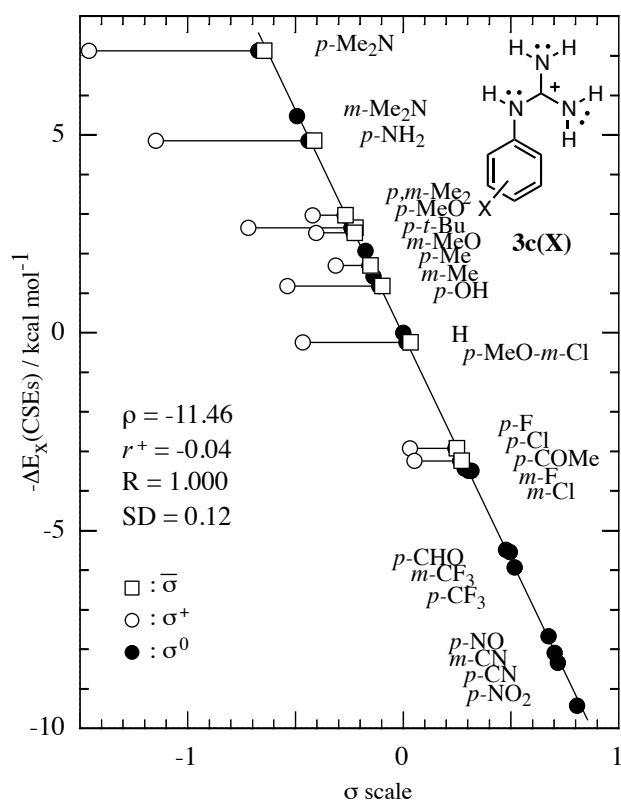


図 9. 式 (7) の $-\Delta E_X$ に関する湯川 - 都野プロット .
Fig. 9. The Y-T plots on $-\Delta E_X$ of Eq. (7).

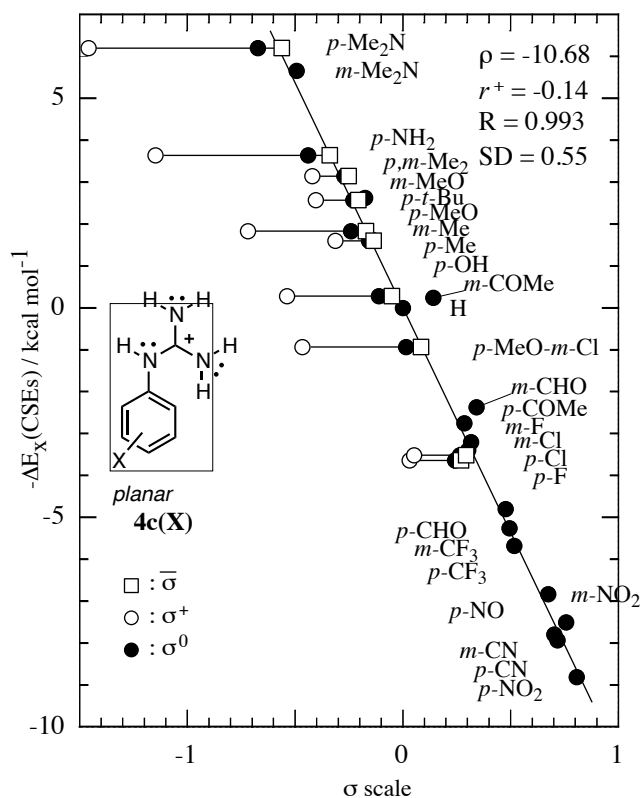


図 8. 式 (8) の $-\Delta E_X$ に関する湯川 - 都野プロット .
Fig. 8. The Y-T plots on $-\Delta E_X$ of Eq. (8).

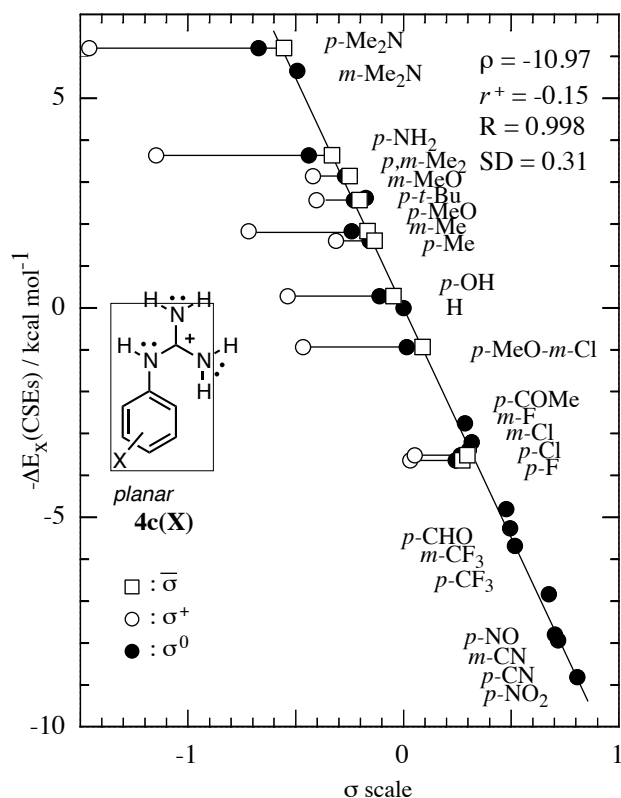


図 10. 式 (8) の $-\Delta E_X$ に関する湯川 - 都野プロット .
Fig. 10. The Y-T plots on $-\Delta E_X$ of Eq. (8).

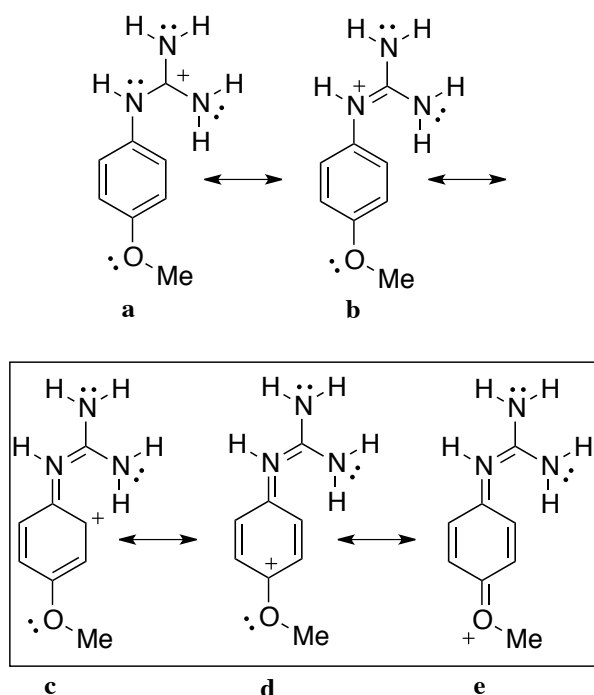


図11. **3c(p-MeO)**の極限構造式.

Fig. 11. Canonical structures of **3c(p-MeO)**.

れにもかかわらず、僅かではあるが **4c** よりも大きな r^+ 値を示したことは、**3c** においてベンゼン π 電子系と $N-C_8$ 結合間の超共役が関与する直接共鳴が働いていることを示唆している。

3.2.2 CSE に及ぼす置換基効果解析

前節で議論したように、中性基質（クロリド）の構造とエネルギーの検討から、TSE に中性基質の効果が相当量含まれている可能性が示された。そこで、**3c** および **4c** の CSE に関する置換基効果を検討した。**3c** の CSE に及ぼす置換基効果を式(1)で解析したところ、Fig. 7 に示すように $\rho = -11.48$, $r^+ = -0.04$, $R = 1.000$, $SD = 0.12$ の優れた直線相関を得た。また、**4c** の CSE に及ぼす置換基効果を式(1)で解析したところ、Fig. 8 に示すように $\rho = -10.68$, $r^+ = -0.14$, $R = 0.993$, $SD = 0.55$ の直線相関が得られた。このプロットに於いても *m*-CHO, *m*-COMe, および *m*-NO₂ 体のプロットが相関線から顕著なずれを示したため、これらの置換体を除いて再び置換基効果を解析した。これらの3種類の置換体を除いた、**3c** および **4c** の CSE に及ぼす置換基効果の解析結果を Fig. 9 および 10 に示す。**3c** では $\rho = -11.46$, $r^+ = -0.04$, $R = 1.000$, $SD = 0.12$, **4c** では $\rho = -10.97$, $r^+ = -0.15$, $R = 0.998$, $SD =$

0.31 のいずれも優れた直線相関が観測された。結果として、**3c** および **4c** の CSE に関する r^+ 値として -0.04 および -0.15 がそれぞれ得られた。

3.3 共鳴要求度

Table 2 に示されたように、TSE は CSE よりも絶対値で小さな ρ 値を与えた。クロリド (**3Cl**) は、イオン結合のために C_8 が正電荷を帯びているため、その置換基効果はカチオンに類似していると考えられる。そのため、TSE は、カチオンの置換基効果 (CSE) がクロリド (**3Cl**) の置換基効果によって相殺され、絶対値で小さな ρ 値を与えたと考えられる。 r^+ 値に関しては、CSE の方が TSE よりもわずかに (約 0.1) 小さな値を与えた。カチオン性のクロリド (**3Cl**) 自身の r^+ 値が 0 よりも小さな値をとるためと考えられる。得られた CSE に関する r^+ 値に関してまとめると Fig. 12 のようになる。 σ^0 基準系の **1c** は $r^+ = 0$ (定

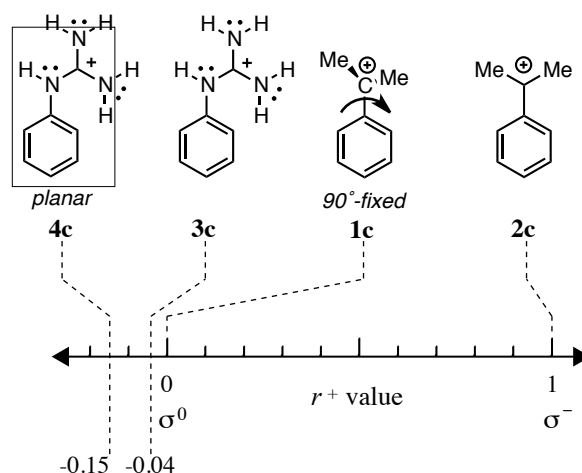


図 12. 共鳴要求度の連続的变化.

Fig. 12. Continuous spectrum of through resonance.

義) をとり、 σ^+ 基準系の **2c** は $r^+ = 1$ (定義) をとる。他のカチオン系はそれぞれ各系に特有な r^+ 値を示す。**3c** は、 σ^0 基準系の **1c** ($r^+ = 0$) よりもわずかに小さい r^+ 値 (-0.04) を示した。また、**4c** は **3c** よりもさらに小さい r^+ (-0.15) 値を示した。この事実は、平面の **4c** においてカチオン中心とパラ-R 基との間に直接共鳴が極めて小さいことを示す。また、**3c** および **1c** において、わずかではあるが直接共鳴が作用していることを示している。この直接共鳴の作用機構を明らかにするため NBO 解析を行った。

3.4 NBO 解析

NBO 解析により, **3c(H)** の種々の NBO 同士の軌道相互作用 (donor-acceptor interaction) を検討した。 r^+ 値の変動に関連すると考えられる相互作用を Fig. 13 に示した。 C_1-C_6 の結合性 π 軌道 (NBO 16) から N_7-H の反結合性 σ 軌道 (NBO 53) への電子供与は, $4.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ と見積もられた。 C_1-C_6 の結合性 π 軌道 (NBO 16) から N_7-C_{14} の反結合性 σ 軌道 (NBO 54) への電子供与は, $3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ と見積もられた。同様の相互作用は, **1c** でも観測され, ベンゼン π 電子系の結合性 π 軌道からカチオン中心と α 位の炭素原子を結ぶ 2 つの炭素-炭素反結合性 σ 結合への電子供与は, 4.64 および $4.50 \text{ kcal mol}^{-1}$ と見積もられる。これらの事実は, **3c** および **1c** において, 超共役を通したパラ-R 基とカチオン中心との直接共鳴が働いていることを示唆している。また, 直接共鳴の無い σ^0 の基準系としては **4c** がより適切であることを示している。カチオン系に於ける最適な σ^0 基準系の検討は将来の課題である。

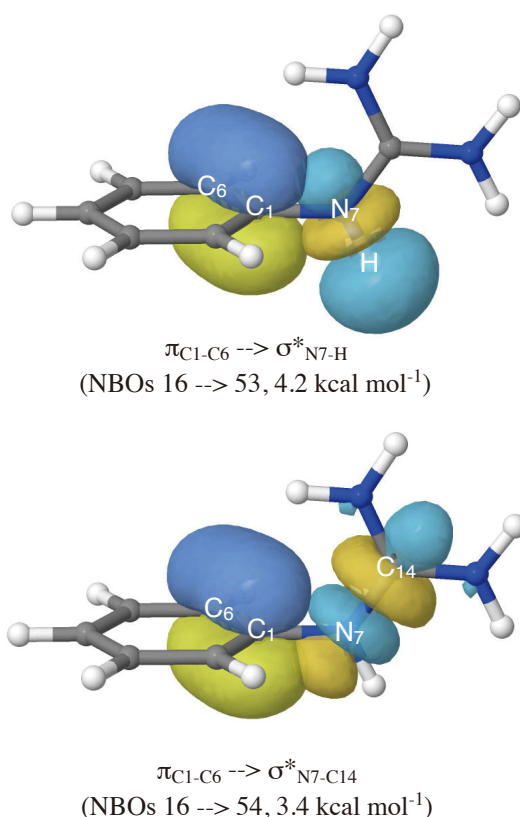


図 13. N'-フェニルグアニジニウムイオン **3c(H)** における NBO 軌道のドナー・アクセプター相互作用。

Fig. 13. Donor-acceptor interactions of NBOs in N'-phenylguanidinium ion **3c(H)**.

4. まとめ

環置換 N'-フェニルグアニジニウムイオン (**3c**) および平面に固定した環置換 N'-フェニルグアニジニウムイオン (**4c**) の相対総合気相安定性 (TSE) をクロリド移動平衡を利用して理論的に決定した。また, 対応する相対カチオン気相安定性 (CSE) を中性基質にベンゼンを用いることにより同様に決定した。得られた置換基効果を湯川-都野式によって解析した。CSE に関する r^+ 値は, TSE に関する r^+ 値よりもわずかに小さい値を与えた。中性基質であるクロリドの r^+ 値が 0 よりも小さな値をとるためであると考えられる。CSE に関する r^+ 値は, **3c** で -0.04 , **4c** で -0.15 を与えた。**4c** では, カチオン性の p 軌道がベンゼン π 電子系は平行しているものの, 正電荷が共役によってベンゼン環に非局在化するようなルイス構造を描くことはできない。そのため, 直接共鳴が存在せず, r^+ 値は極めて小さな値を示したと考えられる。また, ベンゼン環と側鎖が直交している **3c** (および **1c**) の r^+ 値は, **4c** の r^+ 値よりも約 0.1 大きく, **3c** において超共役を通した直接共鳴が働いていることが示唆された。これらの軌道相互作用は, NBO 解析によって裏付けられた。以上のように **3c** では, グアニジニウム部位とベンゼン環が直交しており, 超共役を通した直接共鳴による正電荷の非局在化がわずかに観測された。

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, 藤井聡一郎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端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] J. Shorter, In *Correlation Analysis in Chemistry*, Chapman NB, Shorter J (eds), Plenum Press: New York, 119 (1978).
- [2] (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).
- [3] (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).
- [4] H. C. Brown and Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1913 (1957).
- [5] (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).
- [6] K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, *J. Phys. Org. Chem.* **16**, 323-335 (2003).
- [7] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648-5652 (1993).
- [8] (a) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964). (b) W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [9] 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.
- [10] NBO 6.0. Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Landis, C. R.; Weinhold F. (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2013); <http://nbo6.chem.wisc.edu/>
- [11] Weinhold, F.; Landis C. R. *Discovering Chemistry with Natural Bond Orbitals*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [12] Weinhold, F.; Landis C. R. *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge, New Jersey, 2012.