

ベンゾエートアニオンの気相安定性に及ぼす 置換基効果の二面角依存性

藤尾, 瑞枝 / FUJIO, Mizue / NAKATA, Kazuhide / 中田, 和秀

(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)

30

(開始ページ / Start Page)

27

(終了ページ / End Page)

35

(発行年 / Year)

2016-04-01

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00013426>

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 の二面角依存性

Dihedral-Angle Dependence of the Substituent Effects on the Gas-Phase Stabilities of Benzoate Anions

中田 和秀¹⁾ 藤尾 瑞枝²⁾
Kazuhide Nakata and Mizue Fujio

¹⁾ 法政大学 自然科学センター／経営学部

²⁾ 九州大学 先導物質化学研究所

Relative gas-phase stabilities of ring-substituted benzoate anions, of which the dihedral angle ϕ between the benzene ring and the COO^- planes was fixed, were computationally determined utilizingisodesmic reactions. The energies of respective species involved in the reactions were calculated by B3LYP/6-311+G(2d,p) level of theory. The ϕ was varied from 0° to 90° by steps of 10° . Obtained 10 kinds of substituent effects were analyzed by an extended Yukawa-Tsuno equation: $-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^- \Delta\bar{\sigma}_R + s\Delta\bar{\sigma}_S)$. Resultant r^- value increased from -0.03 ($\phi=0^\circ$) to 0.38 ($\phi=90^\circ$) with the increase of the ϕ . To reveal the mechanism of the through-resonance in benzoate anions, NBO analyses were performed. It has become apparent that the donation of electrons from the lone pairs on the O atoms to the benzene π -electron system is crucial to the through-resonance in twisted benzoate anions.

Keywords : Substituent Effect, Benzoate Anion, Extended Yukawa-Tsuno Equation, DFT calculation, NBO Analysis

1. はじめに

直線自由エネルギー関係則^[1-3]は、ベンゼン誘導体イオンの安定性および反応性の予測に有用な手法である。近年、我々は、有機アニオン種の気相安定性に及ぼす置換基効果を解析する目的で、三変数からなる拡張湯川-都野式を提案した。^[4-13]

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

基準置換基定数 (σ^0) は、付加的な電子効果を含まない、全ての置換基が持つ基本的な電子的能力を表す置換基定数である。^[3]共鳴置換基定数 ($\Delta\bar{\sigma}_R$) およびサチュレーション置換基定数 ($\Delta\bar{\sigma}_S$) は、それぞれ、付加的な直接共鳴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り、 σ^- から σ^0 を減じることによって定義されている。解析の結果得られる r^- 値および s 値は、各イオンの直接共鳴およびサチュレーションの割合を表す定数である。これまで種々のアニオン系 (ベンジル位アニオン系,^[4-5] フェニルアミドアニオン系,^[6] フェノキシドアニオン,^[7-8] ベンゾエートアニオン,^[9-10] フェニルアセテートアニオン,^[10-11] マイゼンハイマー錯体,^[12] および、フェニルアニオン^[13]) に式(1)を適用し、全ての場合で高精度に直線相関が成立することが確認された。

液相実験系において、 σ^- 基準系はフェノールの水中の酸性度、すなわち、フェノキシドアニオンの水中の安定性を使用し、 σ^0 基準系はフェニル酢酸の水中の酸性度、すなわち、フェニルアセテートア

ニオンの水中の安定性を使用している。^[3]式(1)は溶媒効果を含まない気相中の直線自由エネルギー関係則であるため、置換基定数は溶媒効果を含んではならない。そのため、 σ^- の基準系として実験系に対応するフェノキシドアニオンの気相安定性が使用されている。一方、 σ^0 基準系としては実験系で使用されているフェニルアセテートアニオンではなくベンゾエートアニオンの気相安定性が使用されている。^[10]

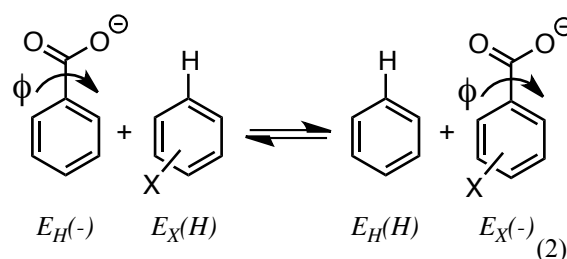
σ^0 基準系としてフェニルアセテートアニオンが使用されないのは、本系の式(1)を用いた置換基効果解析においてベンゾエートアニオンより有意に大きな r^- 値($r^- = 0.35$)が観測されたためである。フェニルアセテートアニオンにおいて側鎖のC-C結合はベンゼン環平面に対して 63.1° の角度をなしている。側鎖のC-C結合をベンゼン環と共平面に固定するとベンゾエートアニオンと同等の小さな r^- 値($r^- = 0.00$)を与えた。フェニルアセテートアニオンにおいて側鎖とベンゼン π 電子系が何らかの軌道相互作用を行い、それを通して有意な直接共鳴を発現することが示唆された。一方、ベンゾエートアニオンでは側鎖のCOO平面はベンゼン環と共平面に最適化され小さな r^- 値($r^- = 0$: 定義)を示すが、 90° に固定して置換基効果を解析すると有意な r^- 値($r^- = 0.38$)が観測された。 90° 固定ベンゾエートアニオンでは、COO部位とベンゼン π 電子系の軌道相互作用を通じた直接共鳴が示唆された。^[10]

これらの事実はベンジル位アニオンのようにベンゼン環に隣接する α 位にアニオン中心を持たなくても、アニオン中心とベンゼン環が直接共鳴を行うことを示している。そのような直接共鳴によるアニオンの安定化のメカニズムを詳細に検討することは、式(1)の r^- 値の理解だけでなく、有機アニオン種の安定化の機構に関する基礎的な知見をもたらすという点で重要である。この観点から、本研究ではCOO部位のベンゼン環に対する角度を多様に固定したベンゾエートアニオンを取り上げ、置換基効果を詳細に検討した。得られた r^- 値、各種構造指標、およびNBO解析の結果等から直接共鳴のメカニズムについて詳細に検討した。

2. 方法

COO部位とベンゼン環平面がなす二面角(ϕ)を固定した環置換ベンゾエートアニオン($1a(X, \phi)$)の対応する環無置換アニオン($1a(H, \phi)$)に対する相対気相安定性は、式(2)で表される等電子反応のエネ

ルギー差(ΔE_X)として決定した。



本論文では、化学種を示す数字の後にアルファベットの **a** を加えてアニオン種であることを明示した。また、それに続く括弧内に環置換基の名称 (**X**) および二面角 (ϕ) を必要に応じて付加した。式(2)において、 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(3)で与えられる。

$$\Delta E_X = E_H(H) + E_X(-) - E_H(-) - E_X(H) \quad (3)$$

各化学種の構造最適化計算は、すべて Gaussian 09 プログラム^[14]を用いて実行し、計算結果の分子構造の表示には GaussView を用いた。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) レベルの密度汎関数法を採用した。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(E)を式(3)の計算に使用した。これらの計算および分子構造表示は、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アプリケーションサーバ上で行われた。

環置換基 (**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、置換基効果を決定した。二面角は $0^\circ \sim 90^\circ$ まで 10° 刻みで変化させ、合計で 10 種類の置換基効果を得た。得られた置換基効果は拡張湯川-都野式(1)によって解析した。なお、置換基定数は文献記載の方法^[15]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。

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^[16-18]を行った。

3. 結果および考察

3.1 構造と安定性

環無置換アニオンは C_2 対称を示した。例として $1a(H)$, $1a(H, \phi=30^\circ)$, $1a(H, \phi=60^\circ)$, および, $1a(H, \phi=90^\circ)$ の構造を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。原子の付番については Fig. 1 に表示した。また, 式(3)によって求めた全てのアニオンの相対気相安定性 ($-\Delta E_x$) は Table 1 および Table 2 にまとめた。表中では数字が正に大きいほど安定であることを示す。表内には無置換体 $1a(H, \phi)$ の $1a(H)$ に対する安定性も括弧内に加えてある。

無置換体 $1a(H)$ の二面角を固定しない完全最適化計算は共平面構造 ($\phi=0.0^\circ$) を与えた。ベンゼン環内の結合距離に関して, 結合 C^1-C^2 が最も長く, C^3-C^4 , C^2-C^3 の順に短くなっていく。ベンゼンのように全ての $C-C$ 結合が同じ結合距離を示さないのは, 側鎖の $C=O$ 結合とベンゼン環との共鳴が主な原因であると考えられる。二面角 ϕ を大きくするにつれて C^1-C^2 はより長くなる。 C^3-C^4 はほぼ一定の長さを維持する一方で, C^2-C^3 は短くなっていく。また, C^1-C^7 の結合距離は ϕ の増加に伴って単調に減少した。このような結合距離の変化はベンジル位アニオンの r 値の変化に伴う結合距離の変化に類似している。この事は, 二面角固定ベンゾエートアニオン系 ($1a(\phi)$) において ϕ が大きいほど直接共鳴(アニオン中心とベン

ゼン π 電子系との π 軌道の相互作用) が大きくなる事を示唆している。

$1a(H, \phi)$ の安定性は二面角 ϕ の増大に伴って単調に減少し, $1a(H, \phi=90^\circ)$ は $\phi=0^\circ$ の $1a(H)$ に対して $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ 不安定であった。対応する安息香酸 ($1n(H)$) の二面角を変化させたところ, $1a(H, \phi)$ と同様, ϕ の増大に伴って安定性は減少し共平面体 ($1n(H, \phi=0^\circ)$) と直交体 ($1n(H, \phi=90^\circ)$) とで $6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ の差を示した。 $1a(H, \phi)$ および $1n(H, \phi)$ 共に共平面構造が安定であるのは, 両化学種共に $C=O$ 結合とベンゼン環との共鳴エネルギーが安定化に大きく寄与しているからであると考えられる。 $1a(H, \phi=90^\circ)$ では上述の直接共鳴による安定化が働いているため $1n(H, \phi=90^\circ)$ よりも安定化し, $1a(H, \phi)$ における共平面体と直交体とのエネルギー差が $1n(H, \phi)$ よりも小さくなったと考えられる。

無置換体の $1a(H)$ に電子求引性基を導入するとアニオンは安定化していき, $p\text{-NO}_2$ 体で $10.90 \text{ kcal mol}^{-1}$ 安定化した。反対に電子供与性基を導入すると不安定化していき, $p\text{-Me}_2\text{N}$ 体で $2.32 \text{ kcal mol}^{-1}$ 不安定化した。二面角 ϕ の増大に伴って, これら安定化および不安定化の大きさは単調に増大した。 $1a(H, \phi=90^\circ)$ では, $p\text{-NO}_2$ 体の導入で $12.71 \text{ kcal mol}^{-1}$ 安定化し, $p\text{-Me}_2\text{N}$ 体の導入で $3.59 \text{ kcal mol}^{-1}$ 不安定化した。

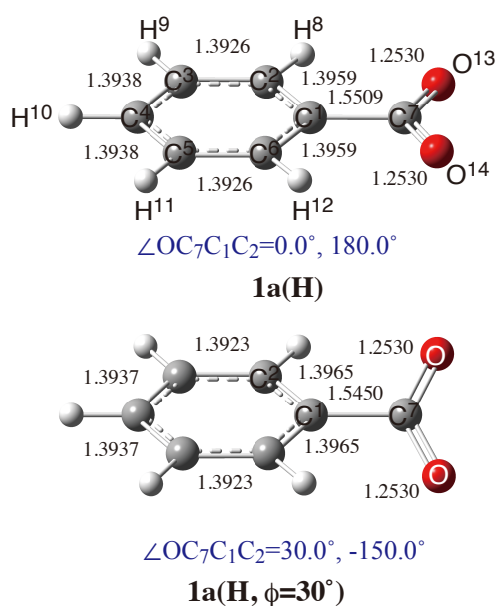


図 1. ベンゾエートアニオンの構造 (1).

Fig. 1. Structures of benzoate anions.

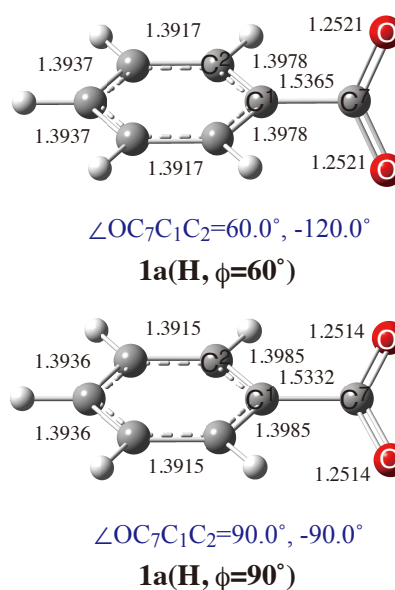


図 2. ベンゾエートアニオンの構造 (2).

Fig. 2. Structures of benzoate anions.

表 1. $\mathbf{1a}(\phi)$ の相対気相安定性($-\Delta E_x$).^a
Table 1. Relative gas-phase stabilities of $\mathbf{1a}(\phi)$ ($-\Delta E_x$).^a

| Substituents ^b | $\phi^c / ^\circ$ | | | | |
|-----------------------------|-------------------|---------|---------|---------|---------|
| | 0 ^d | 10 | 20 | 30 | 40 |
| <i>p</i> -Me ₂ N | -2.32 | -2.39 | -2.43 | -2.52 | -2.98 |
| <i>p</i> -NH ₂ | -1.96 | -2.06 | -2.15 | -2.29 | -2.45 |
| <i>m</i> -Me ₂ N | -1.82 | -1.72 | -1.71 | -1.71 | -1.72 |
| <i>p</i> -MeO | -0.64 | -0.66 | -0.73 | -0.84 | -0.97 |
| <i>p,m</i> -Me ₂ | -1.24 | -1.24 | -1.25 | -1.27 | -1.28 |
| <i>p</i> -MeO- <i>m</i> -Cl | 3.01 | 2.98 | 2.92 | 2.78 | 2.63 |
| <i>p-t</i> -Bu | -0.31 | -0.31 | -0.31 | -0.32 | -0.32 |
| <i>p</i> -Me | -0.68 | -0.70 | -0.72 | -0.74 | -0.77 |
| <i>m</i> -MeO | 0.81 | 0.79 | 0.75 | 0.69 | 0.63 |
| <i>m</i> -Me | -0.57 | -0.57 | -0.57 | -0.56 | -0.54 |
| H ^e | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | (0) | (-0.14) | (-0.53) | (-1.10) | (-1.78) |
| <i>p</i> -Cl | 4.44 | 4.43 | 4.39 | 4.35 | 4.30 |
| <i>m</i> -F | 3.38 | 3.37 | 3.36 | 3.35 | 3.35 |
| <i>m</i> -Cl | 4.47 | 4.46 | 4.44 | 4.42 | 4.42 |
| <i>m</i> -CF ₃ | 6.47 | 6.46 | 6.44 | 6.42 | 6.41 |
| <i>m</i> -CHO | 7.33 | 7.32 | 7.27 | 7.22 | 7.16 |
| <i>m</i> -COMe | 6.33 | 6.31 | 6.26 | 6.18 | 6.09 |
| <i>m</i> -CN | 8.93 | 8.92 | 8.90 | 8.87 | 8.86 |
| <i>m</i> -NO ₂ | 9.48 | 9.48 | 9.47 | 9.47 | 9.48 |
| <i>p</i> -CF ₃ | 6.99 | 6.99 | 7.02 | 7.08 | 7.17 |
| <i>p</i> -CHO | 7.31 | 7.36 | 7.50 | 7.72 | 7.99 |
| <i>p</i> -COMe | 5.58 | 5.63 | 5.75 | 5.94 | 6.17 |
| <i>p</i> -CN | 9.73 | 9.75 | 9.81 | 9.91 | 10.04 |
| <i>p</i> -NO | 9.79 | 9.89 | 10.15 | 10.53 | 10.97 |
| <i>p</i> -NO ₂ | 10.90 | 10.96 | 11.13 | 11.38 | 11.69 |

a) Determined as the energy differences of the isodesmic reactions of ϕ° -fixed Ph-COO(-) + Ar-H = Ph-H + ϕ° -fixed Ar-COO(-) at the B3LYP/6-311+G(2d,p) level in unit of kcal mol⁻¹.

b) Ring substituents (X).

c) Dihedral angle between the benzene ring plane and COO(-) plane.

d) Data taken from Ref. 10.

e) Numbers in parentheses are the stabilities of $\mathbf{1a}(\mathbf{H},\phi)$ relative to $\mathbf{1a}(\mathbf{H})$.

3.2 置換基効果解析

$\mathbf{1a}(\phi)$ の相対気相安定性 ($-\Delta E_x$) に及ぼす置換基効果を式(1)によって解析した。結果を Table 3 にまとめた。また, $\mathbf{1a}(\mathbf{X})$, $\mathbf{1a}(\mathbf{X}, \phi=30^\circ)$, $\mathbf{1a}(\mathbf{X}, \phi=60^\circ)$, および, $\mathbf{1a}(\mathbf{X}, \phi=90^\circ)$ の湯川-都野プロットを Fig. 3-6 に図示した。

Fig. 3 において, パラ+R 置換基 (*p*-NO, *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, (□に重なっているため見えにくい) ほぼ相関線上に位置している。□で表されたみかけの σ プロットは, ●の σ^0 と○の σ^- を -0.03 : 1.03 に外分した点であり, このとき最も良い

表 2. $\mathbf{1a}(\phi)$ の相対気相安定性($-\Delta E_x$).^a
Table 2. Relative gas-phase stabilities of $\mathbf{1a}(\phi)$ ($-\Delta E_x$).^a

| Substituents ^b | $\phi^c / ^\circ$ | | | | |
|-----------------------------|-------------------|---------|---------|---------|-----------------|
| | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 ^d |
| <i>p</i> -Me ₂ N | -3.14 | -3.29 | -2.88 | -3.50 | -3.59 |
| <i>p</i> -NH ₂ | -2.64 | -2.81 | -2.95 | -3.04 | -3.07 |
| <i>m</i> -Me ₂ N | -1.75 | -1.79 | -1.84 | -1.88 | -2.17 |
| <i>p</i> -MeO | -1.11 | -1.25 | -1.38 | -1.45 | -1.47 |
| <i>p,m</i> -Me ₂ | -1.30 | -1.31 | -1.34 | -1.35 | -1.35 |
| <i>p</i> -MeO- <i>m</i> -Cl | 2.48 | 2.35 | 2.21 | 2.15 | 2.13 |
| <i>p-t</i> -Bu | -0.33 | -0.34 | -0.35 | -0.35 | -0.37 |
| <i>p</i> -Me | -0.80 | -0.84 | -0.86 | -0.89 | -0.89 |
| <i>m</i> -MeO | 0.57 | 0.51 | 0.47 | 0.44 | 0.44 |
| <i>m</i> -Me | -0.53 | -0.51 | -0.50 | -0.48 | -0.48 |
| H ^e | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | (-2.47) | (-3.08) | (-3.55) | (-3.85) | (-3.94) |
| <i>p</i> -Cl | 4.26 | 4.23 | 4.20 | 4.19 | 4.19 |
| <i>m</i> -F | 3.37 | 3.39 | 3.41 | 3.43 | 3.44 |
| <i>m</i> -Cl | 4.43 | 4.45 | 4.45 | 4.47 | 4.48 |
| <i>m</i> -CF ₃ | 6.41 | 6.41 | 6.41 | 6.42 | 6.42 |
| <i>m</i> -CHO | 7.12 | 7.08 | 7.04 | 7.02 | 7.01 |
| <i>m</i> -COMe | 6.00 | 5.91 | 5.84 | 5.78 | 5.76 |
| <i>m</i> -CN | 8.86 | 8.88 | 8.88 | 8.89 | 8.90 |
| <i>m</i> -NO ₂ | 9.51 | 9.53 | 9.54 | 9.55 | 9.56 |
| <i>p</i> -CF ₃ | 7.27 | 7.37 | 7.46 | 7.51 | 7.53 |
| <i>p</i> -CHO | 8.26 | 8.51 | 8.70 | 8.82 | 8.86 |
| <i>p</i> -COMe | 6.41 | 6.63 | 6.80 | 6.92 | 6.96 |
| <i>p</i> -CN | 10.19 | 10.33 | 10.45 | 10.52 | 10.55 |
| <i>p</i> -NO | 11.40 | 11.78 | 12.06 | 12.23 | 12.29 |
| <i>p</i> -NO ₂ | 12.01 | 12.29 | 12.52 | 12.66 | 12.71 |

a) Determined as the energy differences of the isodesmic reactions of ϕ° -fixed Ph-COO(-) + Ar-H = Ph-H + ϕ° -fixed Ar-COO(-) at the B3LYP/6-311+G(2d,p) level in unit of kcal mol⁻¹.

b) Ring substituents (X).

c) Dihedral angle between the benzene ring plane and COO(-) plane.

d) Data taken from Ref. 10.

e) Numbers in parentheses are the stabilities of $\mathbf{1a}(\mathbf{H},\phi)$ relative to $\mathbf{1a}(\mathbf{H})$.

表 3. $\mathbf{1a}(\phi)$ の $-\Delta E_x$ に関する湯川-都野プロット.^a
Table 3. Results of Y-T analyses on the $-\Delta E_x$ of $\mathbf{1a}(\phi)$.^a

| system | ρ | r^- | s | R ^b | SD ^c |
|--------------------------------|--------|-------|------|----------------|-----------------|
| $\mathbf{1a}^d$ | 13.74 | -0.03 | 0.66 | 0.999 | 0.33 |
| $\mathbf{1a}(\phi=10^\circ)$ | 13.73 | -0.01 | 0.64 | 0.999 | 0.31 |
| $\mathbf{1a}(\phi=20^\circ)$ | 13.68 | 0.03 | 0.62 | 0.999 | 0.29 |
| $\mathbf{1a}(\phi=30^\circ)$ | 13.62 | 0.10 | 0.58 | 0.999 | 0.26 |
| $\mathbf{1a}(\phi=40^\circ)$ | 13.59 | 0.17 | 0.47 | 0.999 | 0.24 |
| $\mathbf{1a}(\phi=50^\circ)$ | 13.58 | 0.24 | 0.41 | 0.999 | 0.21 |
| $\mathbf{1a}(\phi=60^\circ)$ | 13.57 | 0.30 | 0.36 | 1.000 | 0.19 |
| $\mathbf{1a}(\phi=70^\circ)$ | 13.54 | 0.35 | 0.39 | 1.000 | 0.18 |
| $\mathbf{1a}(\phi=80^\circ)$ | 13.57 | 0.38 | 0.27 | 1.000 | 0.16 |
| $\mathbf{1a}(\phi=90^\circ)^d$ | 13.59 | 0.38 | 0.24 | 1.000 | 0.17 |

a) ΔE_x s were determined as the energy differences of the isodesmic reactions of ϕ° -fixed Ph-COO(-) + Ar-H = Ph-H + ϕ° -fixed Ar-COO(-) at the B3LYP/6-311+G(2d,p) level. Substituent effects were analyzed by an extended Yukawa-Tsuno Eq. (1).

b) Correlation coefficients.

c) Standard deviations.

d) Data taken from Ref. 10.

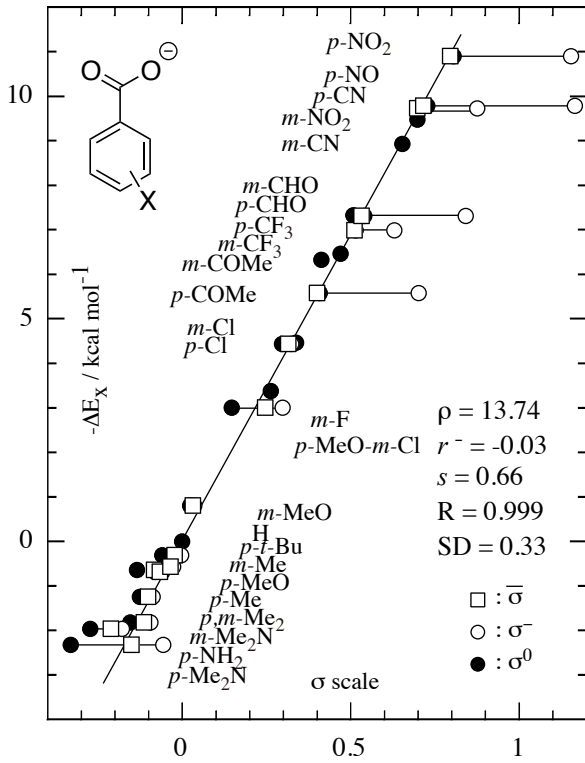


図3. ベンゾエートアニオンの $-\Delta E_X$ に関する湯川-都野(Y-T)プロット.

Fig. 3. Extended Y-T plots for $-\Delta E_X$ of benzoate anions.

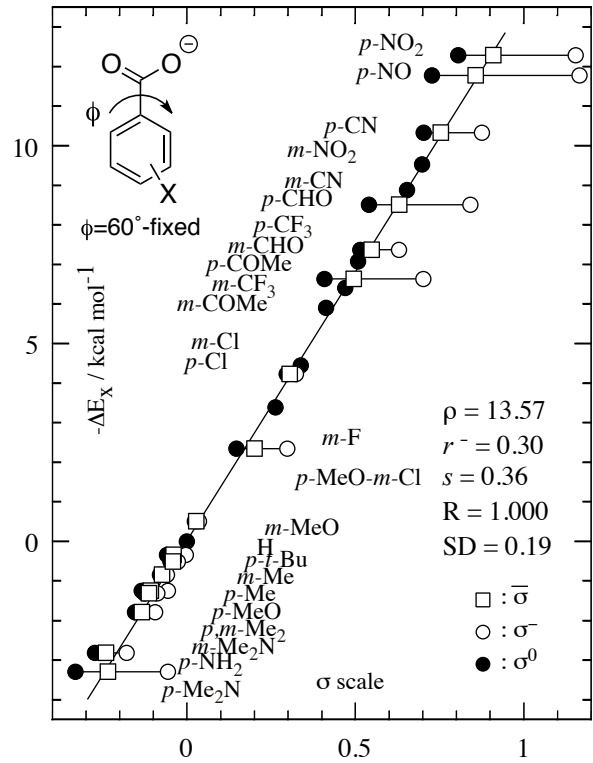


図5. 60°固定ベンゾエートアニオンの $-\Delta E_X$ に関する湯川-都野(Y-T)プロット.

Fig. 5. Extended Y-T plots for $-\Delta E_X$ of 60°-fixed benzoate anions.

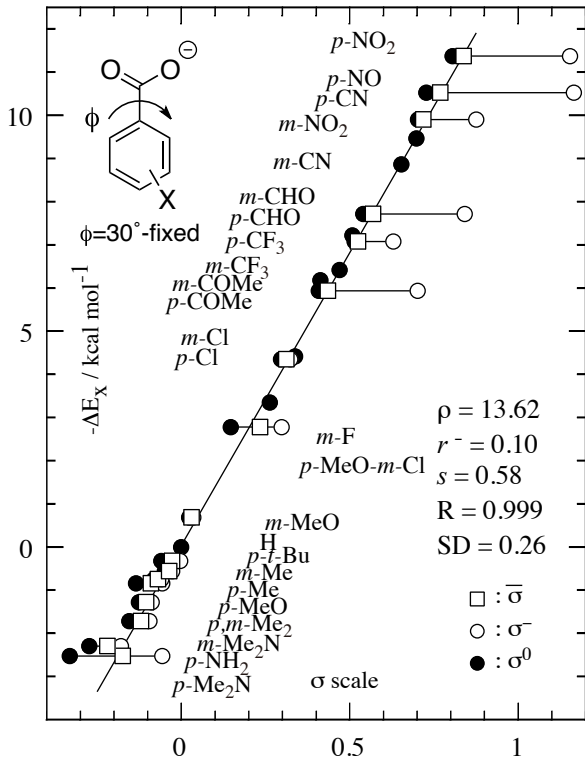


図4. 30°固定ベンゾエートアニオンの $-\Delta E_X$ に関する湯川-都野(Y-T)プロット.

Fig. 4. Extended Y-T plots for $-\Delta E_X$ of 30°-fixed benzoate anions.

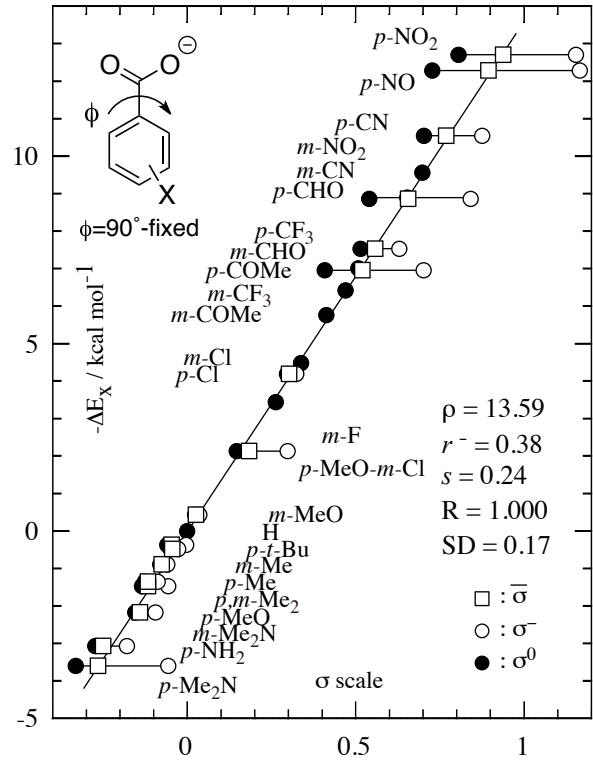


図6. 90°固定ベンゾエートアニオンの $-\Delta E_X$ に関する湯川-都野(Y-T)プロット.

Fig. 6. Extended Y-T plots for $-\Delta E_X$ of 90°-fixed benzoate anions.

相関線を与えている。また、電子供与性置換基 ($p\text{-Me}_2\text{N}$, $p\text{-NH}_2$, $m\text{-Me}_2\text{N}$, $p\text{-MeO}$, $p\text{-MeO-}m\text{-Cl}$, $p\text{-}t\text{-Bu}$, $p\text{-Me}$, $m\text{-MeO}$ および $m\text{-Me}$) 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 0.66 : 0.34 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、 $\rho = 13.74$, $r^- = -0.03$, $s = 0.66$, $R = 0.999$, $SD = 0.33$ のすぐれた直線相関が得られた。

Fig. 4, Fig. 5, および Fig. 6 と二面角 ϕ を増大させるにしたがって、パラ+R 置換基のみかけの σ プロット (□) は線分 $\sigma^0\text{-}\sigma^-$ を右方向 (σ^- の方向) へ移動していく。反対に、電子供与性置換基のみかけの σ プロットは線分 $\sigma^0\text{-}\sigma^-$ を左方向 (σ^0 の方向) へ移動していく。Table 3 に示すように、 ϕ の増大に伴って、 r^- 値は -0.03 から 0.38 まで増加し、 s 値は 0.66 から 0.24 まで減少した。**1a(X, $\phi=90^\circ$)** の r^- 値 ($r^- = 0.38$) は、本アニオンの直接共鳴の度合いが σ^- 基準系であるフェノキシドアニオンの約 4 割程度の大きさであることを示している。フェノキシドアニオンと異なり、ベンゾエートアニオンではアニオン中心は β 位に位置しており直接共役するルイス構造を描くことはできない。それにもかかわらず **1a(X, $\phi=90^\circ$)** において顕著な r^- 値を観測したことは、COO 部位とベンゼン π 電子系の軌道相互作用を通じた直接共鳴を示唆している。

3.3 r^- 値の変化

得られた r^- 値が直接共鳴の度合いを示すものであることを確認するため、 r^- 値を種々の物理化学データと比較した。

Fig. 7 に **1a($p\text{-NO}_2, \phi$)** の $\text{C}^4\text{-NO}_2$ の結合距離の r^- 値に対するプロットを示す。 $\text{C}^4\text{-NO}_2$ 結合距離は r^- 値に反比例している。このような関係は他のパラ+R 置換基においても観測された。同様の変化は他のアニオン系に於いても観測されている。 $^{12}\text{C}^4$ とパラ+R 基の結合距離は、ベンゼン環と置換基との π 軌道を通じた相互作用が大きくなるほど小さくなると考えられる。Fig. 7 のプロットは r^- 値がアニオン中心とパラ+R 置換基の直接共鳴の度合いを示すパラメーターであることを支持している。前述の $\text{C}^1\text{-C}^7$ 結合およびベンゼン環内の C-C 結合の距離の変化に対しても r^- 値に対して直線相関を示した。この事も r^- 値が直接共鳴の度合いである事を示している。

Fig. 8 にベンゼン環上の電荷の r^- 値に対するプロットを示す。電荷は **1a(H, ϕ)** のベンゼン環を構成す

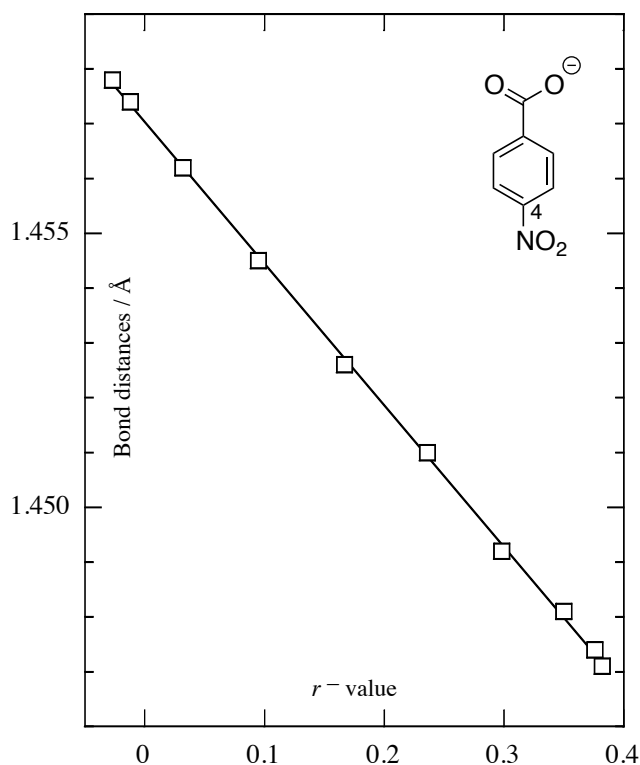


図 7. **1a(4-NO₂, ϕ)** の結合距離 $\text{C}^4\text{-N}$ の r^- 値に対するプロット。

Fig. 7. Plot of bond distance $\text{C}^4\text{-N}$ in **1a(4-NO₂, ϕ)** against the r^- value.

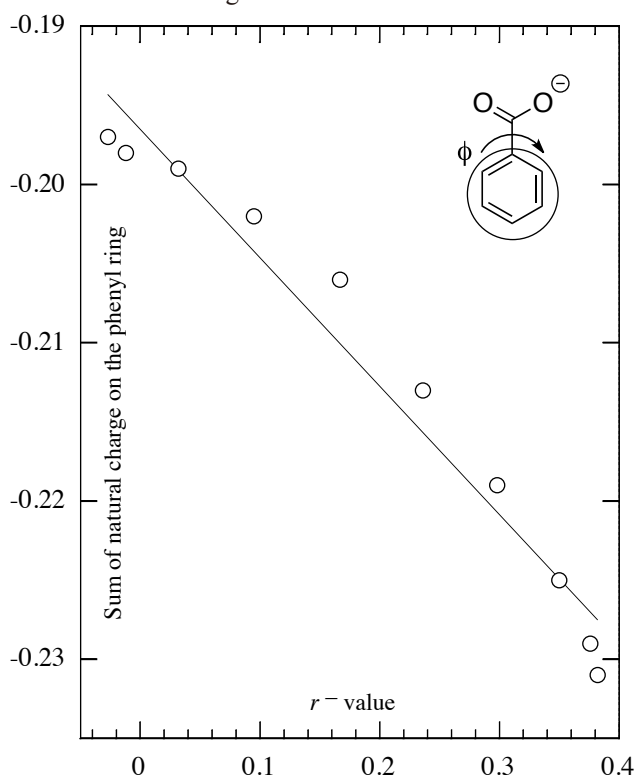


図 8. **1a(H, ϕ)** のベンゼン環上の natural charge の r^- 値に対するプロット。

Fig. 8. Plot of sum of natural charge on the phenyl ring in **1a(H, ϕ)** against the r^- value.

る原子の natural charge を合計したものである。 r^- 値が増大するにつれて、ベンゼン環上に非局在化する負電荷の量が増加している。直接共鳴によってアニオン中心からベンゼン π 電子系に負電荷が流れ込んだためと考えられる。

以上のように、結合距離や電荷の分布は r^- 値が直接共鳴の度合いを示すものであることを支持している。

3.4 NBO 解析

二面角 ϕ を変化させた一連の置換基効果解析において、 r^- 値は ϕ に伴って増加することが観測され、 ϕ が大きい時に COO 部位とベンゼン π 電子系の軌道相互作用を通じた直接共鳴の存在が示唆された。この直接共鳴の詳細な発現機構を検討するため、**1a(H, ϕ)**について NBO 解析を行った。

側鎖の COO 部位に関連する NBO とベンゼン π 軌道に関連する NBO とのドナー-アクセプター相互作用 (D-A interaction) としては以下の 4 種類が観測された。すなわち、(1) Type A: **1a(H, ϕ)**が共平面構造に近いときに発現する、 O^{13} および O^{14} の非共有電子対

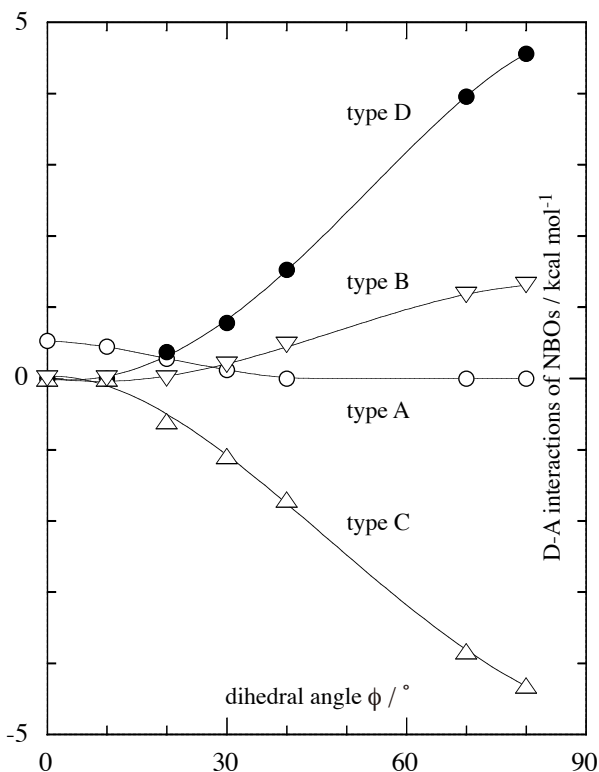


図 9. **1a(H, ϕ)** の NBO のドナー-アクセプター相互作用の二面角 ϕ に対するプロット。

Fig. 9. Plot of donor-acceptor interactions of NBOs in **1a(H, ϕ)** against the dihedral angle ϕ .

(LP) からそれに平行したベンゼン π^* 電子系への電子移動, (2) Type B: **1a(H, ϕ)**が垂直構造に近いときに発現する、 C^7-O^{13} および C^7-O^{14} の σ 軌道からベンゼン π^* 電子系への電子移動, (3) Type C: Type Bとは反対にベンゼン π 電子系から C^7-O^{13} および C^7-O^{14} の σ^* 軌道への電子移動, および, (4) Type D: **1a(H, ϕ)**が垂直構造に近いときに発現する、 O^{13} および O^{14} の非共有電子対 (LP) からベンゼン π^* 電子系への電子移動の 4 種類の軌道相互作用である。

各 Type の D-A 相互作用の大きさを二面角 ϕ に対してプロットしたものを Fig. 9 に示した。Type A の例として、 $\phi=0^\circ$ である **1a(H)**における O^{13} 上の非共有電

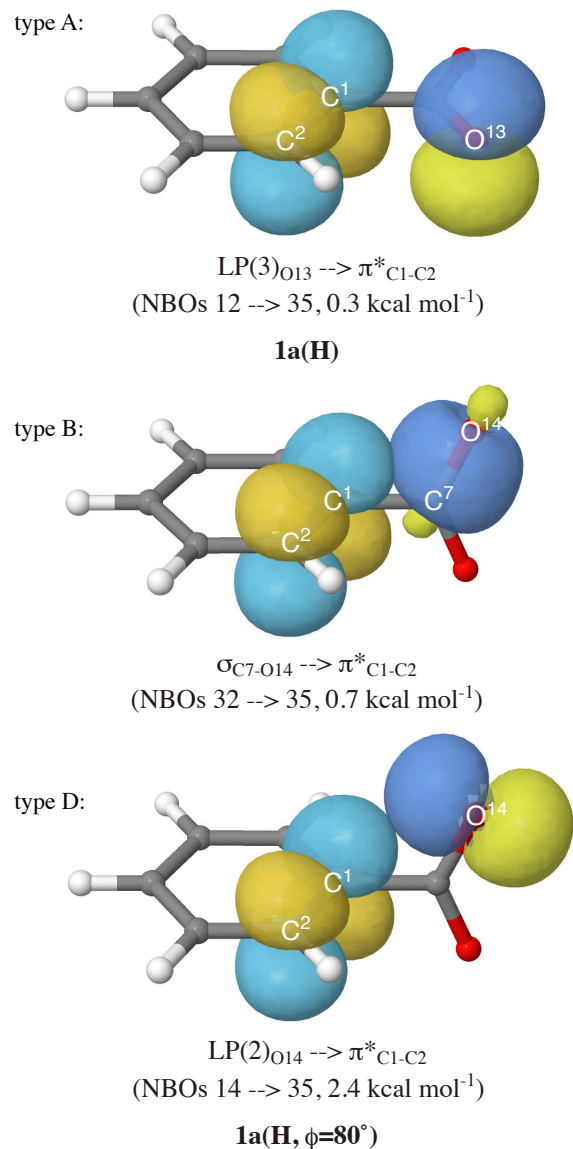


図 10. ベンゾエートアニオン **1a(H)** および **1a(H, $\phi=80^\circ$)** における NBO 軌道のドナー・アクセプター相互作用。

Fig. 10. Donor-acceptor interactions of NBOs in **1a(H)** and **1a(H, $\phi=80^\circ$)**.

子対 (LP(3)_{O13}) とベンゼン環の π^* 軌道 (π^*_{C1-C2}) との NBO 相互作用 ($0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) を Fig. 10 (上) に図示した。ベンゼン π 電子系と遠隔の β 位の非共有電子対との相互作用であるので、その大きさは非常に小さい。また、二面角 ϕ が大きくなるにつれてさらに小さくなっていく。(Fig. 9) Type A の r^- 値への寄与は非常に小さいと考えられる。Fig. 10 (中) に Type B の例として、**1a(X, $\phi=80^\circ$)** における C⁷-O¹⁴ の σ 軌道 (σ_{C7-O14}) とベンゼン環の π^* 軌道 (π^*_{C1-C2}) との NBO 相互作用 ($0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) を示した。Fig. 9 にプロットしたとおり、Type B は ϕ にともなって増大した。Type C の例として、**1a(X, $\phi=80^\circ$)** における C⁷-O¹⁴ の σ^* 軌道 (σ^*_{C7-O14}) とベンゼン環の π 軌道 (π_{C1-C2}) との NBO 相互作用が挙げられるが、その大きさは $2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ を示した。Type C もその大きさは ϕ に伴って増大した。これら Type B および Type C の D-A 相互作用における電子移動は互いに逆方向であり、Type B は側鎖からベンゼン環へ、Type C はベンゼン環から側鎖への移動である。その大きさは Type C のほうが大きく、側鎖のシグマ結合とベンゼン π 電子系との相互作用は r^- 値を増大させないことを示している。Fig. 10 (下) に Type D の例として、**1a(X, $\phi=80^\circ$)** における O¹⁴ 上の非共有電子対 (LP(2)_{O14}) とベンゼン環の π^* 軌道 (π^*_{C1-C2}) との NBO 相互作用 ($2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) を示した。Fig. 9 にプロットしたとおり、Type D は ϕ にともなって顕著に増大した。Type D 相互作用は ϕ に伴う r^- 値の増大に重要な役割を果たしていると考えられる。

側鎖からベンゼン π 電子系への電子移動の総エネルギーを見積もるため、Type A, B, および D の相互作用エネルギーを合計した。その合計値を r^- 値に対してプロットしたものを Fig. 11 に示す。側鎖からベンゼン π 電子系への電子移動エネルギーに比例して r^- 値が増大している。 r^- 値がアニオン中心とベンゼン π 電子系との直接共鳴の度合いを表すパラメーターであることが NBO 解析からも裏付けられた。Fig. 11 の相関線は、相関精度はやや劣るものの、電子移動エネルギーが 0 の時に r^- 値は 0 を示した。この事実は本ベンゾエートアニオン系が σ^0 基準系として妥当であることを示している。

4. まとめ

COO 部位とベンゼン環平面がなす二面角 (ϕ) を固定した環置換ベンゾエートアニオンの相対気相安定性を B3LYP/6-311+G(2d,p) レベルの計算化学によ

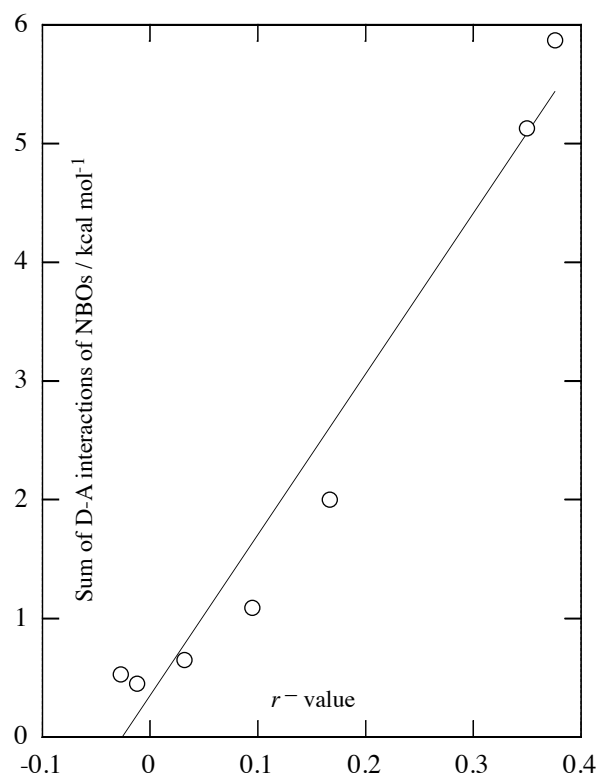


図 11. **1a(H, ϕ)** の NBO のドナー-アクセプター相互作用の r^- 値に対するプロット。

Fig. 11. Plot of donor-acceptor interactions of NBOs in **1a(H, ϕ)** against the r^- value.

って決定した。 ϕ は $0^\circ \sim 90^\circ$ まで 10° 刻みで変化させ、得られた合計 10 種類の置換基効果を拡張湯川-都野式によって解析した。解析の結果、 ϕ の増大に伴って r^- 値は -0.03 ($\phi=0^\circ$) から 0.38 ($\phi=90^\circ$) まで増加した。 $\phi=90^\circ$ の時の r^- 値は、本アニオンの直接共鳴の度合いが σ^- 基準系であるフェノキシドアニオンの約 4 割程度の大きさであることが示された。アニオン中心が β 位に位置しているベンゾエートアニオンでは、アニオン中心とパラ+R 基が直接共役するルイス構造を描くことはできない。それにもかかわらず 90° 固定アニオンにおいて顕著な r^- 値を観測したことは、COO 部位とベンゼン π 電子系の軌道相互作用を通じた直接共鳴が示唆された。ベンゾエートアニオンにおけるアニオン中心とベンゼン π 電子系の直接共鳴の作用機構を詳細に検討するため、NBO 解析を行った。その結果、 ϕ が大きいときには側鎖の酸素原子の非共有電子対からベンゼン π 電子系への顕著な電子移動が観測された。一方、側鎖の C-O 結合の σ 軌道からベンゼン π 電子系への電子移動は小さく、むしろ逆方向の電子移動が大きいことが明らかにな

った。また、 ϕ が小さいときに発現する酸素原子のアニオン中心とベンゼン π 電子系との遠距離の相互作用は非常に小さいことが明らかになった。側鎖からベンゼン π 電子系への電子移動エネルギーは r 値と比例し、ベンゾエートアニオンにおける直接共鳴の作用機構が明解に説明された。 ϕ が増大するにつれてベンゼン環への負電荷の非局在化が大きくなるのにもかかわらず、 ρ の絶対値および s 値は減少している。この事実、 ρ 値および s 値に関して誘起効果が重要であることを示唆している。

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、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] 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] 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) .
- [5] K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, *J. Phys. Org. Chem.*, **23**, 1057-1065 (2010).
- [6] 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) .
- [7] 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) .
- [8] K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, *J. Phys. Org. Chem.*, **26**, 115-123 (2013).
- [9] 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) .
- [10] K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, *ChemPlusChem*, **78**, 1099-1108 (2013).
- [11] 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, **27**, 78-87 (2013) .
- [12] K. Nakata, M. Fujio, H.-U. Siehl, and Y. Tsuno, *Can. J. Chem.*, **93(12)**, 1327-1334 (2015).
- [13] 中田和秀, 藤尾瑞枝, 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, **29**, 5-11 (2015) .
- [14] 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.
- [15] K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, *J. Phys. Org. Chem.*, **16**, 323-335 (2003).
- [16] 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/>
- [17] Weinhold, F.; Landis C. R. *Discovering Chemistry with Natural Bond Orbitals*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [18] Weinhold, F.; Landis C. R. *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge, New Jersey, 2012..