

フェニルアミノメチルカチオンの気相安定性に及ぼす置換基効果

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

(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)

31

(開始ページ / Start Page)

30

(終了ページ / End Page)

38

(発行年 / Year)

2017-06-30

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00014866>

フェニルアミノメチルカチオンの気相安定性に及ぼす置換基効果

Substituent Effects on Gas-Phase Stabilities
of Phenylaminomethyl Cations中田 和秀¹⁾ ハンス・ウルリッヒ・ジール²⁾ 藤尾 瑞枝³⁾
Kazuhide Nakata, Hans-Ullrich Siehl, Mizue Fujio¹⁾ 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 I³⁾ 九州大学 先導物質化学研究所

Relative gas-phase stabilities of ring-substituted phenylaminomethyl cations were theoretically determined using isodesmic reactions, and the substituent effects were analyzed by the Yukawa-Tsuno equation: $-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^+ \Delta \bar{\sigma}_R^+)$. A substantial r^+ value of 0.36 was observed for the fully-optimized cation which has a planar structure. On the other hand, a negligible r^+ value of -0.03 was found for the cation in which the side chain plane was fixed orthogonal to the benzene ring plane. This decrease in the r^+ value was attributed to the through-resonance effect between the cationic center and the *para*-R groups, which operates through a non-classical orbital interactions between the benzene π -electron system and the side chain. This mechanism was investigated in detail by means of NBO analyses.

Keywords : Substituent Effect, Phenylaminomethyl Cation, 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、遷移状態や不安定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。ベンゼン誘導体カチオン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。

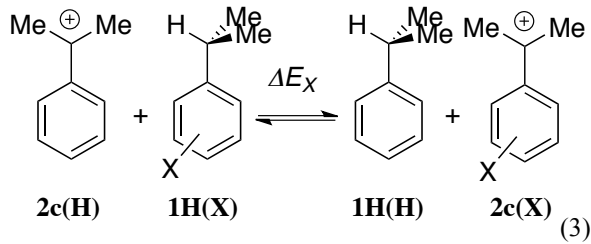
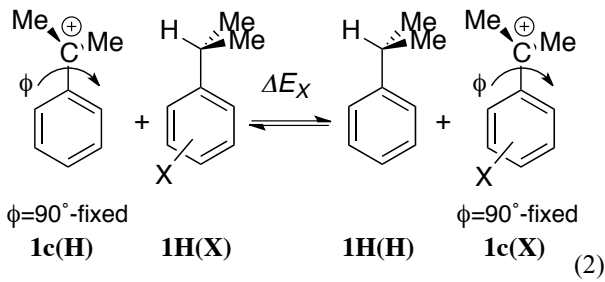
$$-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^+ \Delta \bar{\sigma}_R^+) \quad (1)$$

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定義されている。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 *para*

-R 基とカチオン中心との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)は計算化学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 基準系としてベンゼン環平面と側鎖平面を 90° に固定した α, α -ジメチルベンジルカチオン (**1c**) のヒドリド移動平衡 (式(2)) を、 σ^+ 基準系として完全最適化した平面構造をとる 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(3)) を、それぞれ採用し、各置換基定数を決定した。そして計算化学によって決定した種々のカチオン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適用した式(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。得られた r^+ 値は実験値を精度良く再現した。

近年、我々は、N'-フェニルグアニジニウムイオン (**3c**, Fig. 1) の気相安定性に及ぼす置換基効果を解析した。^[7]



式(1)による解析の結果, r^+ 値は -0.04 を与え, σ^0 基準系の $1c$ と同等の非常に小さな値が得られた。このカチオンは, 側鎖のグアニジニウム部位がベンゼン環に対して直交した構造をとっている。NBO解析を行ったところ, ベンゼン π 電子系から隣接する N-C結合の σ^* 軌道への電子移動が観測され, この軌道相互作用を通じた直接共鳴が示唆された。グアニジニウム部位とベンゼン環を共平面に固定したカチオン ($3c(\phi=0^\circ)$, Fig. 1) 置換基効果を解析したところ, より小さな r^+ 値 (-0.14) が得られた。この事は $1c$ より

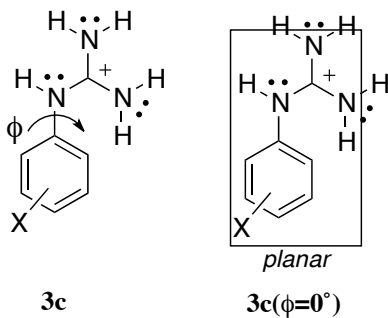


図1. N' -フェニルグアニジニウムイオン。
Fig. 1. N' -Phenylguanidinium ions.

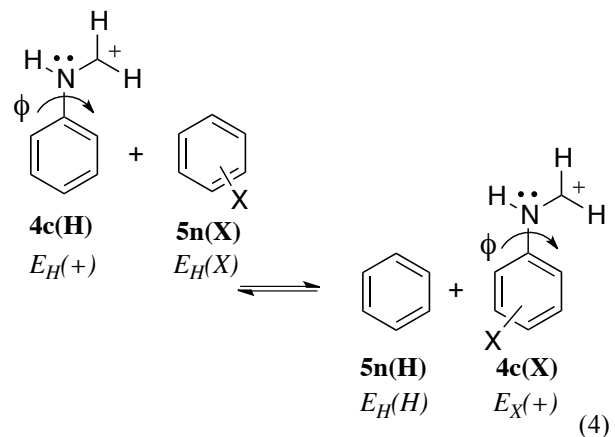
りも $3c(\phi=0^\circ)$ の方が直接共鳴の度合いが小さく, そのような意味では $3c(\phi=0^\circ)$ が σ^0 基準系としてよりふさわしいと言える。一方で, このカチオンは平面に無理に固定しているため, 主に m -CHO や m -COMe といったメタ置換基と側鎖との直接的な相互作用が生起し, 相関精度は悪い。

このような経緯から適切な σ^0 基準系を見いだすことが定量的な直接共鳴効果を見積もるうえで必要になっている。今回は真の σ^0 基準系を決定する試みと

してフェニルアミノメチルカチオン ($4c$) を選択し, 置換基効果を解析した。本カチオンは, $3c$ および $3c(\phi=0^\circ)$ の2個のアミノ基を水素原子で置換した構造を有しており, 立体効果の影響は小さいと考えられる。

2. 方法

環置換フェニルアミノメチルカチオン ($4c(X)$) の相対気相安定性は, 対応する無置換体 ($4c(H)$) との等電子反応(4)のエネルギー差 (ΔE_X) として決定した。



式(4)において, 中性基質の置換基効果の影響を排除し, カチオンの置換基効果のみを抽出して検討するため, 中性基質を環置換ベンゼン ($5n(X)$) としている。構造式において, X は環置換基を表す。環置換基としては, 電子供与性の p -Me $_2$ N 基から電気求引性の p -NO $_2$ 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。 $4c(X)$ の ΔE_X 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)^[8]レベルのDFT計算^[9]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。直接共鳴効果の発現機構についてより詳細に検討するため, ベンゼン環平面と側鎖平面のなす二面角 (ϕ) を $0^\circ \sim 90^\circ$ まで 10° 刻みで固定し, それぞれの二面角における ΔE_X を決定した。これら合計 10 種類の置換基効果についても検討した。

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のラボラトリにインストールされた

Gaussian 09プログラム^[10]を利用して実行した。また、分子構造を表示するため GaussView5 を使用した。

得られた置換基効果は、式(1)によって解析した。その際、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^[11-13]を行った。

なお、本報告において、カチオンを示すため各化学種を示す番号の後に **c** を付加し、中性基質を示すため **n** を付加した。また、置換基 **X** および固定二面角 ϕ は括弧内に表示した。

3. 結果および考察

3.1 構造と安定性

無置換体 **4c(H)** の二面角 ϕ の変化に伴う安定性の変化を Fig. 2 に示した。**4c(H)** は二面角 $\phi=0^\circ$ の共平面構造を取る場合に最も安定であり、完全最適化した **3c(H)** と比較すると $40.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ 不安定であった。**3c(H)** において、カチオン中心に接続した2個のアミ

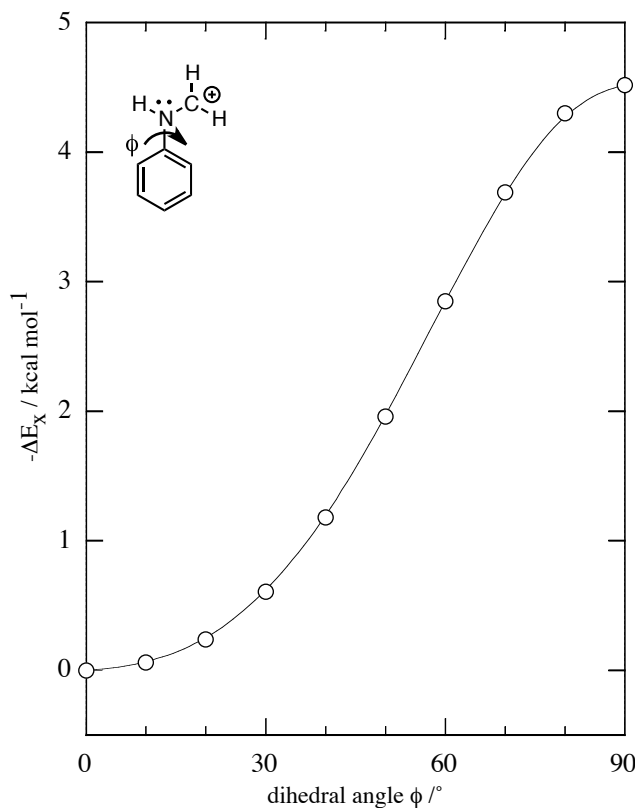


図2. **4c(H, ϕ)** の二面角 ϕ にもなう安定性の変化。

Fig. 2. Change in stability of **4c(H, ϕ)** with the dihedral angle ϕ .

ノ基の電子供与能が **3c(H)** の安定化に大きく寄与していることを示している。**4c(H)** は二面角 ϕ の増大に伴って単調に不安定化し、 $\phi=90^\circ$ の直交構造 (**4c(H, $\phi=90^\circ$)**) は最安定構造 **4c(H)** と比較して $4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ 不安定化した。この傾向は、二面角 ϕ の増大と共に安定化する **3c(H)** とは対照的である。この事実は、**4c** においては、カチオン中心とベンゼン環との直接共鳴効果および窒素原子とベンゼン環との共鳴効果による安定化が、共平面構造を取るときの立体反発による不安定化より重要であることを示唆する。

無置換カチオン **4c(H)** および **4c(H, $\phi=90^\circ$)** の最適化構造を Fig. 3 に示す。

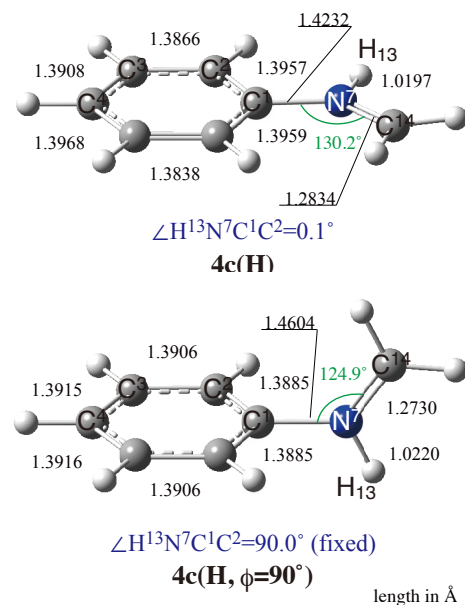


図3. 環無置換フェニルアミノメチルカチオンの構造。

Fig. 3. Structures of ring-unsubstituted phenylaminomethyl cations.

完全に最適化した **4c(H)** では、カチオン中心の C^{14} とそれに接続する窒素原子 (N^7) 間の結合距離は 1.283 \AA を示し、メチルアミンの C-N 結合 (1.466 \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。側鎖平面はベンゼン環に対して同一平面に位置した共平面構造 ($\phi=0.1^\circ$) を取っている。 $\angle \text{C}^{14}-\text{N}^7-\text{C}^1 = 130.2^\circ$ 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おり、共平面構造を取ることによって側鎖とベンゼン環とが立体的に反発していることを示唆している。結合距離

N^7-C^1 は1.423Åで、メチルアミンのC-N結合(1.466Å)と比較して短くなっている。また、ベンゼン環の炭素-炭素結合の距離は、 $C^{ipso}-C^{ortho}=1.396\text{\AA}$ 、 $C^{ortho}-C^{meta}=1.385\text{\AA}$ 、および、 $C^{meta}-C^{para}=1.394\text{\AA}$ を示し、ベンゼンのC-C結合距離(1.392Å)からの結合交代が見られる。これらの事実は、**4c(H)**において、カチオン中心とベンゼン環との直接共鳴効果および窒素原子とベンゼン環との共鳴効果による安定化が、共平面構造を取るときに立体反発による不安定化より重要であるという前述の考察を支持する。

二面角 ϕ を90°に固定した**4c(H, $\phi=90^\circ$)**では、**4c(H)**と比較して N^7-C^1 結合は長くなり、ベンゼン環の炭素-炭素結合の結合交代は見られない。**4c(H, $\phi=90^\circ$)**において直接共鳴効果および共鳴効果は作用していないことを示唆している。また、 $C^{14}-N^7$ 結合は、**4c(H)**よりも短くなり、ベンゼン環への電荷の非局在化が減少したため、窒素原子(N^7)への非局在化要求が増

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	1c ^c	2c ^c	4c ^d
<i>p</i> -Me ₂ N	9.47	26.21	17.39
<i>p</i> -NH ₂	6.18	20.62	13.11
<i>m</i> -Me ₂ N	6.94	7.58	8.43
<i>p</i> -MeO	3.36	12.93	8.18
<i>p</i> -OH	1.56	9.66	5.72
<i>p,m</i> -Me ₂	3.83	7.56	5.83
<i>p</i> -MeO- <i>m</i> -Cl	-0.23	8.36	4.13
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	3.24	7.27	5.07
<i>p</i> -Me	2.21	5.63	3.85
<i>m</i> -MeO	2.45	2.16	2.67
<i>m</i> -Me	1.94	2.51	2.38
H	0.00	0.00	0.00
	(0) ^e	(20.11) ^e	(26.57) ^e
<i>p</i> -F	-3.40	-0.57	-2.02
<i>p</i> -Cl	-3.73	-0.94	-3.04
<i>m</i> -F	-4.45	-5.57	-5.19
<i>m</i> -Cl	-4.28	-5.40	-5.03
<i>m</i> -CF ₃	-6.97	-8.43	-8.20
<i>m</i> -CHO	-4.81	-6.91	-6.27
<i>m</i> -COMe	-1.98	-3.38	-2.75
<i>m</i> -CN	-9.88	-12.21	-11.63
<i>m</i> -NO ₂	-10.67	-13.00	-12.49
<i>p</i> -CF ₃	-7.28	-9.52	-9.68
<i>p</i> -CHO	-6.71	-8.63	-10.00
<i>p</i> -COMe	-4.03	-5.05	-6.50
<i>p</i> -CN	-10.10	-11.69	-13.01
<i>p</i> -NO	-9.48	-12.56	-14.66
<i>p</i> -NO ₂	-11.35	-15.21	-16.08

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

b) Ring substituents (X).

c) Data taken from Ref. 7.

d) Estimated with Eq. (4).

e) Stabilities of ring unsubstituted cation relative to **1c(H)**.

大したことを示唆している。

式(4)を利用して決定した**4c**の相対気相安定性 ($-\Delta E_X$)を、**1c**および**2c**の値と共に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17 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16 kcal mol⁻¹の不安定化を示した。置換基効果は、二面角 ϕ の増大と共に減少した。

3.2 置換基効果の比較

Table 1に示した**4c**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 σ^0 基準系の**1c**および σ^+ 基準系の**2c**の相対気相安定性 ($-\Delta E_X$)¹⁷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. 4およびFig. 5に示した。

4cの $-\Delta E_X$ の**1c**の $-\Delta E_X$ に対するプロット (Fig. 4)では、*p*-NO₂体から*p*-NMe₂体までの約33 kcal mol⁻¹にわたって傾き1.40の直線相関が見られるが、相関係数はR=0.972で相関精度は良くない。詳細に検討すると、黒丸(●)で示した*m*-Me₂N, *m*-MeO, *m*-Me, H, *m*-COMe, *p*-COMe, *m*-Cl, *m*-F, *m*-CHO, *p*-CHO, *m*-CF₃, *p*-CF₃, *p*-NO, *m*-CN, *p*-CN, *m*-NO₂, および, *p*-NO₂の17個の置換体について、傾き1.31, 相関係数R=0.994の優れた直線相関が成立している。これらメタ置換基およびパラ電子求引性置換基からの誘起効果は、**4c**の方が**1c**と比較して顕著に大きいといえる。白丸(○)で示した*p*- π -電子供与性置換体 (*p*-Me₂N, *p*-NH₂, *p,m*-Me₂, *p*-MeO, *p*-*t*-Bu, *p*-Me, *p*-OH, *p*-MeO-*m*-Cl, *p*-F, および *p*-Cl 体)のプロットは、このメタ相関線から上方へ片寄りを示している。その大きさは*p*-NMe₂体で約5.0 kcal mol⁻¹である。**1c**と比較して**4c**の共鳴安定化要求が大きいと考えられる。

4cの $-\Delta E_X$ の**2c**の $-\Delta E_X$ に対するプロット (Fig. 5)では、*p*-NO₂体から*p*-NMe₂体までの約33 kcal mol⁻¹にわたって傾き0.83の直線相関が見られるが、相関係数はR=0.967で相関精度は良くない。詳細に検討すると、黒丸(●)で示したメタ置換基およびパラ電子求引性置換基について、傾き1.04, 相関係数R=0.996の優れた直線相関が成立している。これらメタ置換基およびパラ電子求引性置換基からの誘起効果は、**4c**と**2c**とでほぼ等しいといえる。白丸(○)

$$-\Delta E_X(4) = 1.31 * -\Delta E_X(1), R=0.994 \text{ for meta and para +R}$$

$$-\Delta E_X(4) = 1.40 * -\Delta E_X(1), R=0.972 \text{ for all}$$

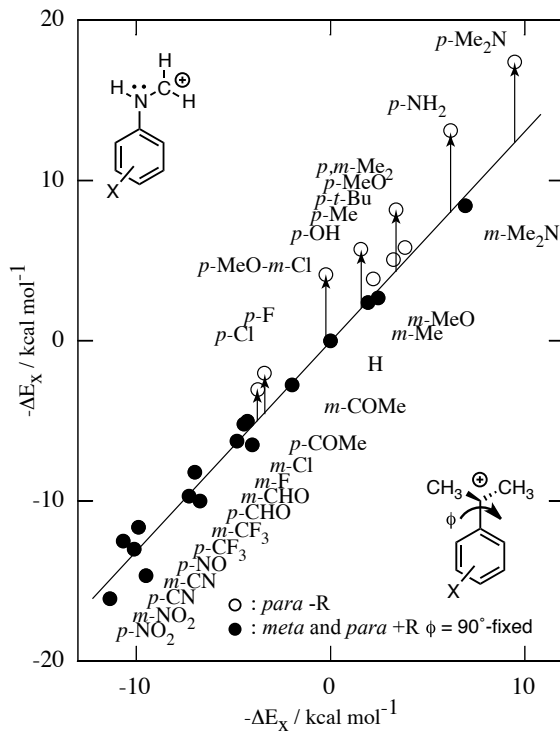


図 4. 4 と 1 の置換基効果の比較.

Fig. 4. Comparison of substituent effect between 4 and 1.

$$-\Delta E_X(4) = 1.04 * -\Delta E_X(2), R=0.996 \text{ for meta and para +R}$$

$$-\Delta E_X(4) = 0.83 * -\Delta E_X(2), R=0.967 \text{ for all}$$

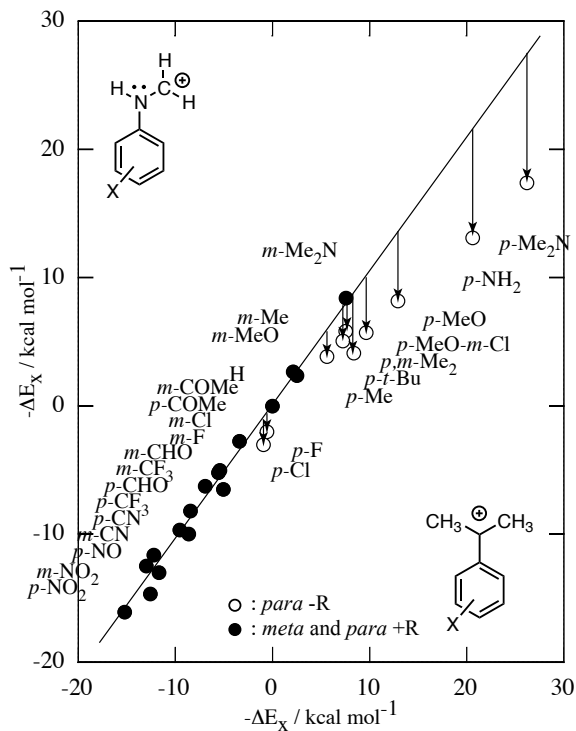


図 5. 4 と 2 の置換基効果の比較.

Fig. 5. Comparison of substituent effect between 4 and 2.

で示した p - π -電子供与性置換体のプロットは、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 -NMe₂ 体で約 9.9 kcal mol⁻¹ である。1c と比較して 4c の共鳴安定化要求が顕著に小さいためと考えられる。

以上、4c の置換基効果を σ^0 基準系の 1c および σ^+ 基準系の 2c の置換基効果と比較した。 p - π -電子供与性置換体のプロットのメタ相関線からの片寄りから、各カチオン系の直接共鳴効果の度合いは 2c > 4c > 1c の順になることが示唆された。

3.3 湯川-都野式による置換基効果解析

4c 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 2 にまとめた。湯川-都野プロットは Fig. 6~9 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

$\phi / ^\circ$ ^b	ρ	r^+	R^c	SD ^d	n^e
0.1 (opt) ^f	-15.04	0.36	0.999	0.35	27
0	-15.04	0.36	0.999	0.35	27
10	-15.01	0.36	0.999	0.35	27
20	-14.91	0.33	0.999	0.32	27
30	-14.78	0.30	0.999	0.28	27
40	-14.63	0.25	0.999	0.25	27
50	-14.48	0.19	0.999	0.23	27
60	-14.32	0.12	0.999	0.23	27
70	-14.17	0.05	0.999	0.23	27
80	-14.05	-0.01	0.999	0.23	27
90	-14.00	-0.03	0.999	0.21	27

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

b) Dihedral angle ϕ between the benzene ring and the side chain planes.

c) Correlation coefficient.

d) Standard deviation.

e) Number of substituents involved in the analysis.

f) Fully optimized cation.

4c の $-\Delta E_X$ に関する湯川-都野プロットを Fig. 6 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りをして示している。対応する σ^0 プロットは、黒丸(●)で表されており、相関線から右に片寄りをして示している。 p - π -電子供与性置換基 (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 σ^0 - σ^+ (●-○) を 0.36 : 0.64 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、 $\rho = -15.04$, $r^+ = 0.36$, $R = 0.999$, $SD = 0.35$ の優れた直線

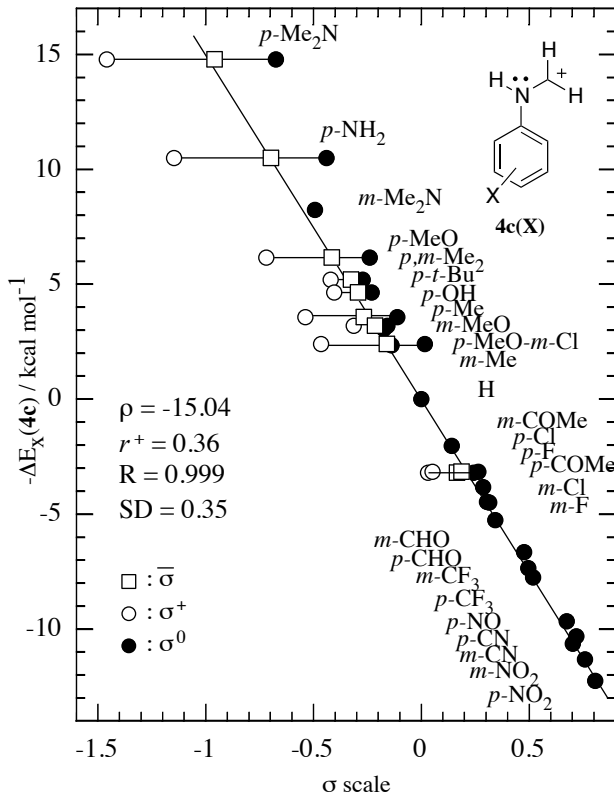


図 6. $4c$ の $-\Delta E_X$ に関する湯川-都野プロット.
Fig. 6. The Y-T plots on $-\Delta E_X$ of $4c$.

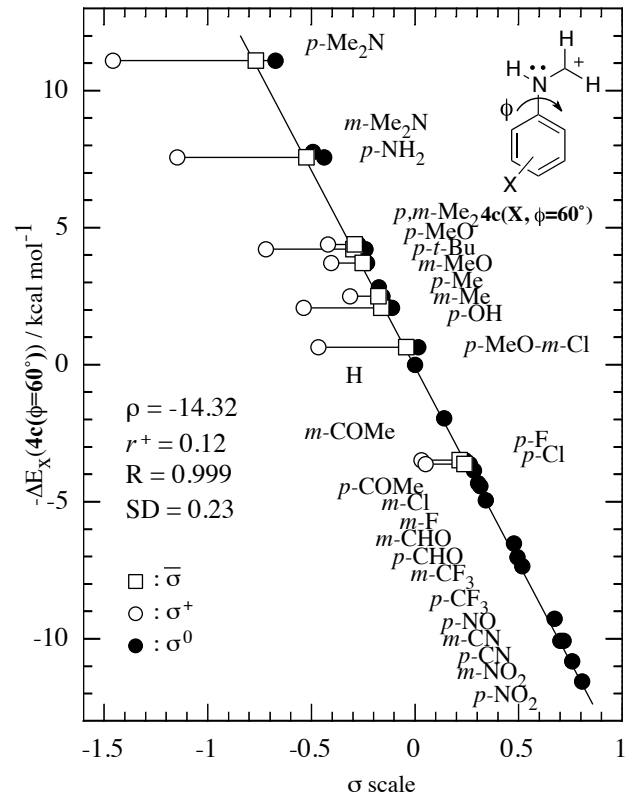


図 8. $4c(\phi=60^\circ)$ の湯川-都野プロット.
Fig. 8. The Y-T plots on $-\Delta E_X$ of $4c(\phi=60^\circ)$.

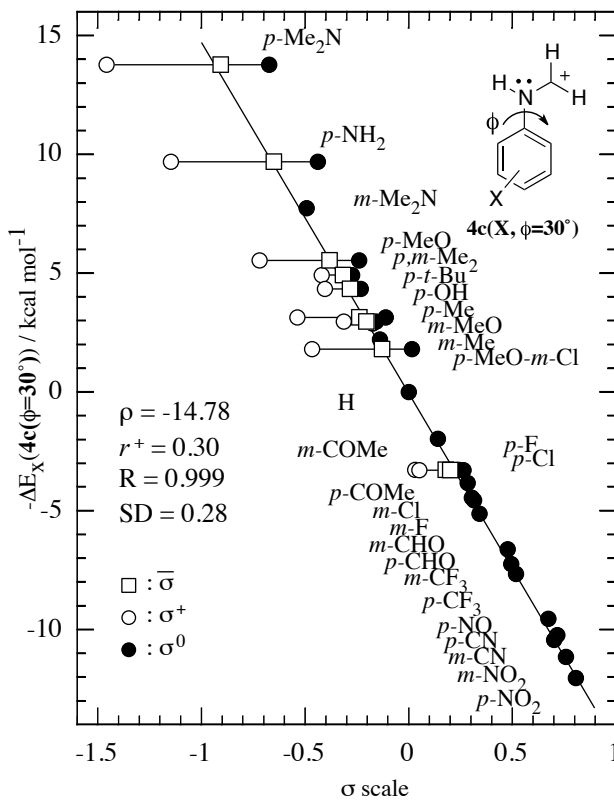


図 7. $4c(\phi=30^\circ)$ の湯川-都野プロット.
Fig. 7. The Y-T plots on $-\Delta E_X$ of $4c(\phi=30^\circ)$.

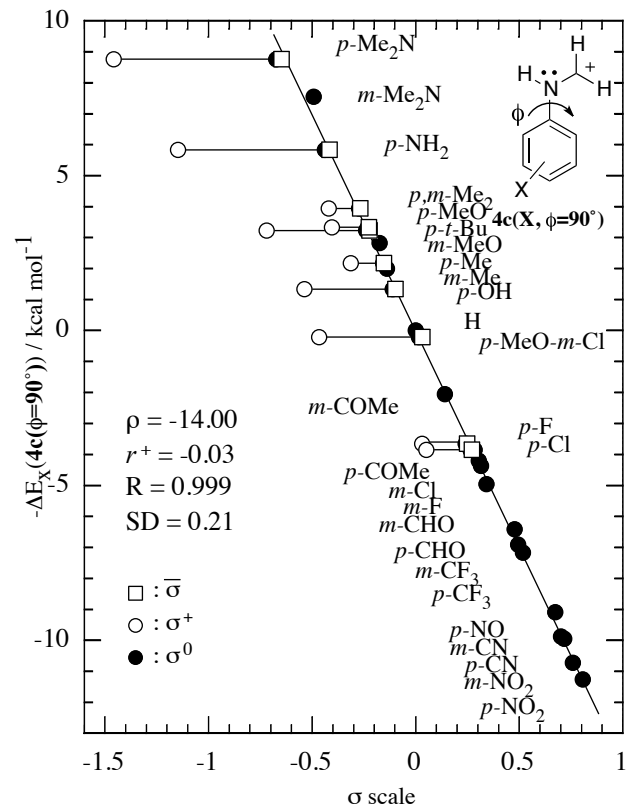


図 9. $4c(\phi=90^\circ)$ の湯川-都野プロット.
Fig. 9. The Y-T plots on $-\Delta E_X$ of $4c(\phi=90^\circ)$.

相関が得られた。

$4c(\phi=30^\circ)$, $4c(\phi=60^\circ)$, および, $4c(\phi=90^\circ)$ の $-\Delta E_X$ に関する湯川-都野プロットを Fig. 7~9 に示す。メタ相関線は、二面角 ϕ が増大するにつれて、 p - π -電子供与性置換体の σ^+ プロットから σ^0 プロット方向へ移動している。置換基効果解析の結果 (Table 2), 二面角の異なる全ての系で相関係数 0.999 の優れた直線相関が得られ、グアニジニウムイオンのような立体効果の関与は大きくないと考えられる。二面角 ϕ を $0^\circ \sim 90^\circ$ まで変化させると、 ρ 値はほぼ一定であるのに対して、 r^+ 値は 0.36 から -0.03 まで顕著に減少していくことが明らかになった。 $4c$ では、正電荷がベンゼン環に非局在化するような極限構造式を描くことはできない。それにもかかわらず、共平面構造を示す完全最適化カチオン $4c$ において、 σ^+ 基準系である $2c$ の 4 割程度の顕著な直接共鳴効果が観測された。直交構造の $4c(\phi=90^\circ)$ では、 r^+ 値 $=-0.03$ が観測された。このカチオンの r^+ 値は、 σ^0 基準系の $1c$ と同程度であることが示された。

3.4 NBO 解析

本系カチオンにおいて、 r^+ 値に反映される直接共鳴効果が、どのようなメカニズムで発現するのか明らかにするため、環無置換体について NBO 解析を行った。NBO 解析によって、ベンゼン π 電子系からカチオン中心をもつ側鎖内の軌道への電子移動に関連した「NBO 軌道の相互作用」がいくつか観測された。代表的な NBO 軌道の相互作用を Fig. 10 に図示した。Fig. 10 において上の図は、完全最適化の平面カチオン $4c$ で見られた軌道相互作用を示している。ベンゼン π 電子系、すなわち C^1 - C^2 の π 軌道から、側鎖の π^* 軌道、すなわち N^7 - C^{14} の π^* 軌道への電子の移動が見られ、その大きさは約 23 kcal mol $^{-1}$ であると見積もられた。下の図は、 89° -固定カチオン $4c(\phi=89^\circ)$ で見られた軌道相互作用を示している。ベンゼン π 電子系、 C^1 - C^2 の π 軌道から、側鎖の σ^* 軌道、すなわち N^7 - C^{14} の σ^* 軌道への電子の移動が見られ、その大きさは約 2.5 kcal mol $^{-1}$ であると見積もられた。その他に、 N^7 - H^{13} の σ^* 軌道へ電子の移動等も見られており、その大きさは約 4.2 kcal mol $^{-1}$ であると見積もられた。このように、平面構造では π - π^* 軌道相互作用、直交構造では π - σ^* 軌道相互作用という、いずれも古典的な構造式では表すことができないベンゼン π 電子系と側鎖との軌道相互作用が観測された。これらの軌道相互作用に伴う電子移動が

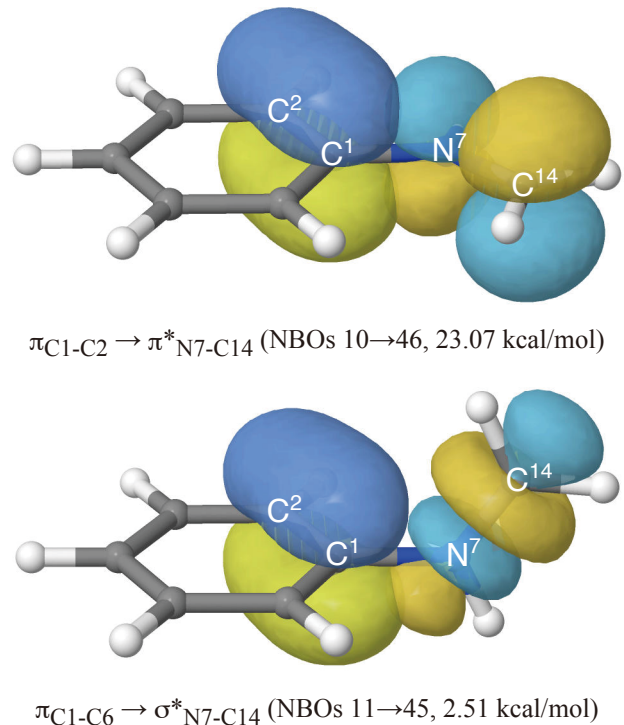


図 10. $4c$ の NBO 相互作用.

Fig. 10. NBO interactions in $4c$.

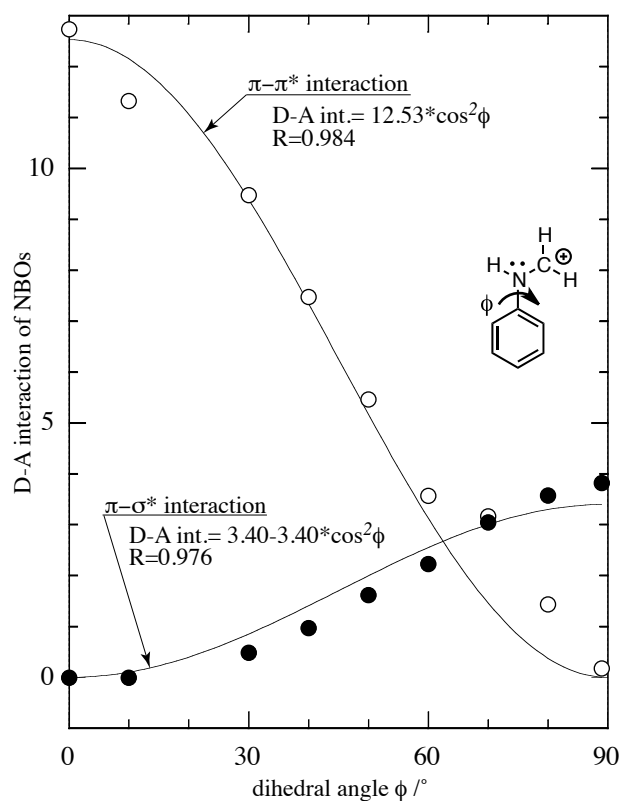


図 11. ベンゼン π 電子系と側鎖との間の D-A 相互作用の二面角 ϕ に伴う変化.

Fig. 11. DA interactions of NBOs between the benzene π -electron system and the side chain vs. the dihedral angle ϕ .

本カチオンの直接共鳴効果に關与していると考えられる。

Fig. 11 は、2種類の軌道相互作用 (π - π^* および π - σ^* 軌道相互作用) が二面角 ϕ に伴ってどのように変化するかをプロットしたものである。このプロットに於いて、縦軸の軌道相互作用の大きさは、ベンゼン π 電子系から側鎖への電子移動に関する軌道相互作用エネルギーだけでなく、側鎖からベンゼン π 電子系への軌道相互作用エネルギーも加えた値を示している。白丸 (○) で示した π - π^* 相互作用は、平面構造をとるときに最も大きく ($12.7 \text{ kcal mol}^{-1}$)、二面角が増大するにつれて単調に減少していく。そして、直交構造 ($\phi=90^\circ$) を取るときに相互作用エネルギーは 0 を示した。一方、黒丸 (●) で示した π - σ^* 相互作用は、直交構造の時に最も大きく ($3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$)、二面角 ϕ が減少するにつれて単調に減少していく。そして、平面構造 ($\phi=0^\circ$) のときに相互作用エネルギーは 0 を示した。

上記の π - π^* 相互作用と π - σ^* 相互作用の総和が、本カチオンの直接共鳴効果の発現に關与していると考えられる。そこでこれらの軌道相互作用エネルギー

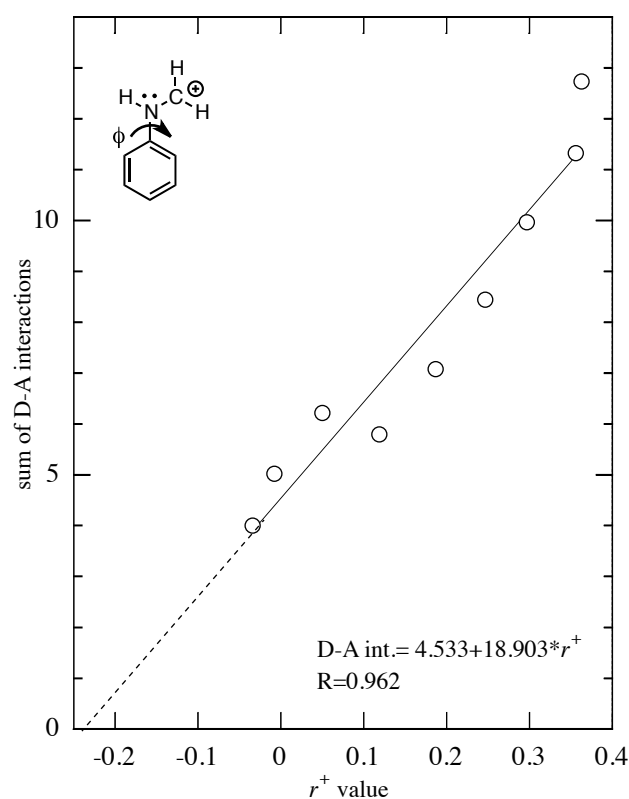


図 12. ベンゼン π 電子系と側鎖との間の D-A 相互作用の総和と r^+ 値の比較.

Fig. 12. Sum of DA interactions of NBOs between the benzene π -electron system and the side chain vs. r^+ value.

一の総和と r^+ 値とを Fig. 12 に比較した。Fig. 12 では、横軸に r^+ 値をとり、縦軸にベンゼン π 電子系と側鎖の NBO 軌道の相互作用エネルギーの総和をとっている。相互作用エネルギーと r^+ 値は比例関係にある。この事実は、本カチオンにおいて、これら非古典的な相互作用を通して直接共鳴相互作用が発現していることを示している。また、**4c** では、二面角 ϕ が $0^\circ \sim 90^\circ$ までどのような角度でもベンゼン π 電子系と側鎖軌道との相互作用エネルギーが 0 にならないので、直接共鳴効果を示さない σ^0 基準系には成り得ないということが明らかになった。この相関線を軌道相互作用エネルギーが 0 になるまで外挿すると $r^+ = -0.24$ となり、現在のスケールで $r^+ = -0.24$ のカチオン系が真の σ^0 基準系である考えられる。

今後、真の σ^0 基準系の探索のため、種々のカチオン系の気相安定性に及ぼす置換基効果を検討していく予定である。

4. まとめ

直接共鳴効果を示さない σ^0 基準系について検討するため、フェニルアミノメチルカチオン (**4c**) を選択し、相対気相安定性に及ぼす置換基効果を湯川-都野式(1)を用いて解析した。**4c** のベンゼン環平面と側鎖平面のなす二面角 ϕ を $0^\circ \sim 90^\circ$ まで 10° 刻みで固定し、各二面角における置換基効果を同様に検討した。完全最適化した **4c** は共平面構造 ($\phi=0.1^\circ$) を示し、式(1)による解析の結果 $r^+ = 0.36$ が得られた。**4c** において、正電荷がベンゼン環上に非局在化した極限構造式を描くことはできない。それにもかかわらず、 σ^+ 基準系である α, α -ジメチルベンジルカチオン (**2c**) の 4 割程度の顕著な直接共鳴効果が観測された。二面角 ϕ を増大させると r^+ 値は単調に減少し、直交構造 ($\phi=90^\circ$) の **4c** ($\phi=90^\circ$) カチオンで、 σ^0 基準系の 90° -固定 α, α -ジメチルベンジルカチオン (**1c**) と同等の r^+ 値 ($r^+ = -0.03$) が得られた。NBO 解析の結果、本カチオンが平面構造をとるときには、ベンゼン π 電子系と側鎖との間に π - π^* 相互作用が観測され、直交構造をとるときには π - σ^* 相互作用が観測された。これらの軌道相互作用エネルギーの総和と r^+ 値が比例関係にあることから、**4c** の直接共鳴効果はこれら軌道相互作用によって引き起こされる電子移動を通して発現することが明らかになった。本カチオン系では、どのような二面角 ϕ を採っても上記の軌道相互作用が作用するため、真の σ^0 基準系には成り得ないことが明らかになった。

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, and 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] K. Nakata, H.-U. Siehl, G. Maas, and M. Fujio, *J. Phys. Org. Chem.*, **29**, 741-749 (2016).
- [8] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648-5652 (1993).
- [9] (a) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964). (b) W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [10] 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.
- [11] NBO 6.0. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2013); <http://nbo6.chem.wisc.edu/>.
- [12] F. Weinhold, C. R. Landis *Discovering Chemistry with Natural Bond Orbitals*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [13] F. Weinhold, C. R. Landis *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge, New Jersey, 2012.