

α, α -ジメチルベンジルカチオンに作用する 直接共鳴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)

34

(開始ページ / Start Page)

36

(終了ページ / End Page)

45

(発行年 / Year)

2019-07-18

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00022802>

α , α - ジメチルベンジルカチオンに作用する 直接共鳴効果の二面角依存性

Dihedral-Angle Dependency of the Through-Resonance Effect Operating on α , α -Dimethylbenzyl Cations

中田 和秀¹⁾ 藤尾 瑞枝²⁾

Kazuhide Nakata and Mizue Fujio

¹⁾ 法政大学経営学部, 法政大学自然科学センター

²⁾ 九州大学先端物質化学研究所

Substituent effects on gas-phase stabilities of α , α -dimethylbenzyl cations having fixed dihedral angle ϕ between the benzene ring and the side chain planes that was varied from 0° to 90° by steps of 10° were determined by computational chemistry together with that of fully optimized cations, and were analyzed by means of Yukawa-Tsuno equation. Comparison of obtained r^+ values with geometrical indices such as bond distances and angles gave support to the operation of the through-resonance effect even in the 90° -fixed cation. To examine the inducement mechanism of the through-resonance effect in this cationic framework, natural bond orbital (NBO) analyses were performed. NBO interactions that correspond to electron donation from the π orbital of the benzene π -electron system to the π^* orbital of the side chain operate at the maximum efficiency in the planer structure and those that correspond to electron donation from the π orbital of the benzene π -electron system to the σ^* orbital of the side chain operate at the maximum efficiency in the orthogonal structure. Sum of these orbital interactions were found to determine the through-resonance effect of this cationic system at any ϕ .

Keywords : Substituent effect, α , α -dimethylbenzyl cation, Yukawa-Tsuno equation, DFT calculation

1. はじめに

直線自由エネルギー関係則 (LFER: Linear Free Energy Relationship) [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に及ぼす置換基効果解析では、環置換基の電子効果を二種類に分離して取り扱う湯川-都野式 (1) [2] が精度良く用いられる。

$$-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^+ \Delta\sigma_R^+) \quad (1)$$

基準置換基定数 (σ^0) [3] は、全ての環置換基が有する基本的な電子的能力を表す。共鳴置換基定数 ($\Delta\sigma_R^+$) は、カチオン中心とパラ π 電子供与性基 (*para*-R 基) との間に働く π 軌道を通した付加的

な電子効果、すなわち、直接共鳴効果による安定化の能力を表しており、顕著な直接共鳴効果を内包する σ^+ [4] から直接共鳴効果を持たない 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 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ている [5]。

近年、ハードウェアおよびソフトウェア両面の進歩により、有機化学種の構造やエネルギーが精度よく計算できるようになった [6]。式(1)についても、計算化学によって再現されることが明らかになっている [7]。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° に固定した環置換 α , α -ジメチ

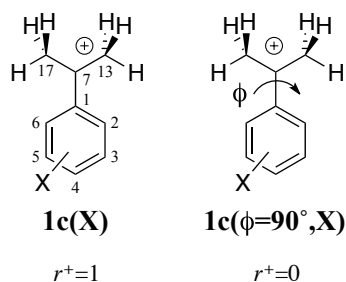


図1 $1c(X)$ および $1c(\phi=90^\circ,X)$ の構造式

Figure 1 Structural formula of $1c(X)$ and $1c(\phi=90^\circ,X)$

ルベンジルカチオン ($1c(\phi=90^\circ,X)$ 、図1) と対応する環無置換体 ($1c(H)$) とのヒドリド移動平衡を、 σ^0 基準系として、完全最適化した平面構造をとる環置換 α, α -ジメチルベンジルカチオン ($1c(X)$ 、図1) と対応する環無置換体とのヒドリド移動平衡を、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用いて式(1)によって解析したところ、全ての場合で優れた直線相関が観測され、得られた r^+ 値は実験値を精度良く再現した。

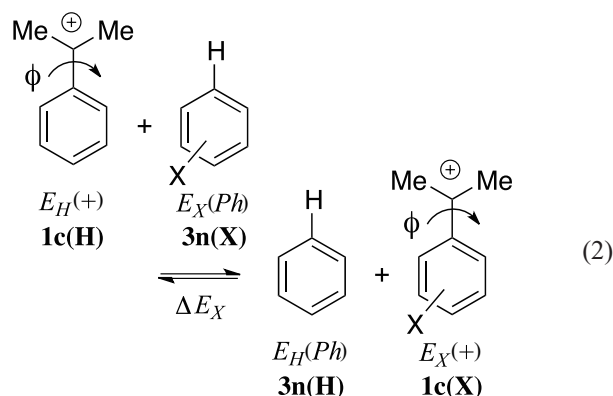
近年、我々は、 N^+ -フェニルグアニジニウムイオン [8] ($2c$) の気相安定性に及ぼす置換基効果を解析した。式(1)による解析の結果、 $2c$ は σ^0 基準系の $1c(\phi=90^\circ)$ ($r^+=0$) よりわずかに小さな r^+ 値 (-0.04) を与えた。次に、グアニジニウム部位とベンゼン環を共平面に固定したカチオン ($2c(\phi=0^\circ)$) の置換基効果を解析した。構造を平面に無理に固定した $2c(\phi=0^\circ)$ では、主に m -CHOや m -COMeといったメタ置換基と嵩高い側鎖 (グアニジニウム部位) との直接的な相互作用のため相関精度は悪くなるものの、より小さな r^+ 値 (-0.14) が得られた。また、フェニルカチオン [9] ($3c$) の気相安定性に及ぼす置換基効果解析では、環構造の歪みやカチオン中心とメタ置換基との直接的な相互作用のため相関精度は低いものの、 r^+ 値として -0.20 が得られた。カチオン $2c$ 、 $2c(\phi=0^\circ)$ 、および、 $3c$ が負の r^+ 値を示すという事実は、現在の σ^0 基準系である $1c(\phi=90^\circ)$ は直接共鳴効果が作用しているカチオンであり、付加的な電子効果を全く示さない理想的な σ^0 基準系ではない事を示している。

$1c(\phi=90^\circ)$ において、どのようなメカニズムで直接共鳴効果が発現するのかを明らかにすることは、 π 軌道を経由する電子効果の発現について基礎的な知見を得ると共に、理想的な σ^0 基準系を探索する

ための糸口を得るという観点から重要な課題となる。この観点から、本報告では、 $1c$ および二面角固定 $1c(\phi)$ について気相安定性に及ぼす置換基効果を計算化学によって決定し、それらを湯川-都野式によって解析した。得られた r^+ 値の発現機構を解明するため、NBO解析を行った。

2. 方法

電子的に多様な環置換基 (X) を導入した α, α -ジメチルベンジルカチオン ($1c(X)$) の相対気相安定性は、対応する無置換体 ($1c(H)$) との等電子反応 (2) のエネルギー差 (ΔE_X) として決定した。反応 (2) では、中性基質として環置換ベンゼン ($3n(X)$) を用いている。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 -Me₂N 基から電子求引性の p -NO₂ まで、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。 $1c(X)$ の ΔE_X は下式で与えられる。

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

各化学種のエネルギー・構造は、B3LYP/6-311+G(2d,p) [10] レベルの DFT 計算 [11] 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。一つの環置換体については、可能と思われる全てのコンホメーションについて最適化計算を実行した。得られたエネルギー E の中から最も小さな E を安定性の決定に使用した。

また、ベンゼン環と側鎖平面のなす二面角 ϕ を $0^\circ \sim 90^\circ$ まで 10° 刻みで固定したカチオン ($1c(\phi,X)$) についても、 $1c(X)$ と同様に構造最適化計算を行い、求めたエネルギーから各二面角 ϕ に於ける置換基効果を決定した。

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 [12] および Gaussian 16 [13] プログラム

を利用して実行した。また、分子構造を表示するため GaussView 6 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 [7] 記載の方法によって 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、natural resonance theory (NRT) 解析を行うとともに、NBO 軌道の相互作用について検討した [14, 15]。これらの解析を実行するため、NBO 6 プログラム [16] を使用した。

なお、本報告書において、原子への付番は図1に記載のとおりとする。また、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、二面角 ϕ および置換基 **X** を括弧内に表示した。

3. 結果と考察

3.1 カチオンの安定性

全てのカチオン系の相対気相安定性 ($-\Delta E_X$) を式 (3) によって求めた。完全最適化カチオン (**1c(X)**)、二面角 ϕ を 30° に固定したカチオン (**1c($\phi=30^\circ$, X)**)、 $\phi=60^\circ$ 固定カチオン (**1c($\phi=60^\circ$, X)**)、および $\phi=90^\circ$ 固定カチオン (**1c($\phi=90^\circ$, X)**) の ΔE_X を表1にまとめた。**1c(H)** では二面角 $\phi=3.0^\circ$ と最適化され、ほぼ平面構造を示した。表1では数字が正に大きいほど安定であることを示す。また、表内には環無置換体について、**1c(ϕ , H)** の **1c(H)** に対する安定性を計算し括弧内に加えた。

1c(ϕ , H) の安定性は二面角 ϕ の増大に伴って単調に減少し、**1c($\phi=90^\circ$, H)** は $\phi=3.0^\circ$ の **1c(H)** に対して $20.11 \text{ kcal mol}^{-1}$ 不安定であった。この事は、正電荷がベンゼン環に非局在化することによる共鳴安定化エネルギーが約 20 kcal mol^{-1} である事を示している。

環無置換体の **1c(H)** に電子供与性基を導入するとカチオンは安定化していき、*p*-Me₂N 体で $25.72 \text{ kcal mol}^{-1}$ 安定化した。反対に電子求引性基を導入すると不安定化していき、*p*-NO₂ 体で $14.29 \text{ kcal mol}^{-1}$ 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、*p*-F 体および *p*-Cl 体を除いて単調に減少した。**1c($\phi=90^\circ$, H)** では、*p*-Me₂N 基の導入で $8.98 \text{ kcal mol}^{-1}$ 安定化し、*p*-NO₂ 基の導入で $10.42 \text{ kcal mol}^{-1}$ 不安定化した。二面角 ϕ の増大により、特に *para*-R 基の導入が顕著な不安定化をもたらしている。

表 1 **1c(X)** の相対気相安定性 ($-\Delta E_X$)^a

Table 1 Relative gas-phase stabilities ($-\Delta E_X$) of **1c(X)**^a

Substituents (X) ^b	opt ^c	$\phi=30^\circ$	$\phi=60^\circ$	$\phi=90^\circ$
<i>p</i> -Me ₂ N	25.72	23.70	17.91	8.98
<i>p</i> -NH ₂	20.09	18.34	13.25	5.65
<i>m</i> -Me ₂ N	7.43	7.40	7.36	6.79
<i>p</i> -MeO	12.57	11.36	7.77	3.00
<i>p</i> -OH	9.28	8.21	5.16	1.18
<i>p,m</i> -Me ₂	7.45	6.99	5.53	3.72
<i>p</i> -MeO- <i>m</i> -Cl	8.27	7.14	3.93	-0.31
<i>p-t</i> -Bu	7.24	6.67	5.01	3.20
<i>p</i> -Me	5.50	5.01	3.64	2.09
<i>m</i> -MeO	2.25	2.22	2.41	2.54
<i>m</i> -Me	2.46	2.43	2.20	1.90
H	0.00	0.00	0.00	0.00
	(0) ^d	(-1.90) ^d	(-10.58) ^d	(-20.11) ^d
<i>p</i> -F	-0.73	-1.14	-2.27	-3.56
<i>p</i> -Cl	-0.84	-1.26	-2.33	-3.64
<i>m</i> -F	-5.21	-5.10	-4.66	-4.09
<i>m</i> -Cl	-5.07	-4.91	-4.45	-3.96
<i>m</i> -CF ₃	-7.97	-7.82	-7.27	-6.52
<i>m</i> -CHO	-6.50	-6.29	-5.51	-4.40
<i>m</i> -COMe	-3.05	-2.93	-2.47	-1.66
<i>m</i> -CN	-11.71	-11.41	-10.48	-9.38
<i>m</i> -NO ₂	-12.31	-12.08	-11.19	-9.97
<i>p</i> -CF ₃	-8.95	-8.69	-7.77	-6.70
<i>p</i> -CHO	-7.90	-7.64	-6.85	-5.98
<i>p</i> -COMe	-4.48	-4.40	-3.99	-3.46
<i>p</i> -CN	-10.97	-10.79	-10.10	-9.37
<i>p</i> -NO	-11.53	-11.11	-9.83	-8.45
<i>p</i> -NO ₂	-14.29	-13.78	-12.20	-10.42

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

b) Ring substituents (X).

c) opt: **1c(X)**

$\phi=30^\circ$: **1c($\phi=30^\circ$, X)**

$\phi=60^\circ$: **1c($\phi=60^\circ$, X)**

$\phi=90^\circ$: **1c($\phi=90^\circ$, X)**

d) Stabilities of ring unsubstituted cation **1c(ϕ , H)** relative to **1c(H)**.

3.2 置換基効果解析

1c(X) および **1c(ϕ , X)** 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。結果を表2に示す。また、**1c(X)**、**1c($\phi=30^\circ$, X)**、**1c($\phi=60^\circ$, X)**、および **1c($\phi=90^\circ$, X)** の湯川-都野プロットをそれぞれ図2-5 に図示した。

ほぼ平面構造を示す **1c(X)** の湯川-都野プロット (図2) において、メタ電子供与性置換基 (*m*-Me₂N、*m*-Me、および *m*-MeO) および電子求引性置換基 (*m*-COMe、*p*-COMe、*m*-Cl、*m*-F、*m*-CHO、*p*-CHO、*m*-CF₃、*p*-CF₃、*p*-CN、*p*-NO、*m*-CN、*m*-NO₂、および *p*-NO₂) の σ^0 プロット (●で表示) は、精度の良い直線相関を与えている。*para*-R 基 (*p*-Me₂N、*p*-NH₂、*p*-MeO、*p*-OH、*p*-MeO-*m*-Cl、*p-t*-Bu、*p*-Me、*p*-F、および *p*-Cl) の σ^0 プロットは、

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

cation	ρ	r^+	R^b	SD^c	n^d
1c(X)	-16.72	1.08	0.999	0.45	27
1c($\phi=0^\circ$, X)	-16.73	1.08	0.999	0.45	27
1c($\phi=10^\circ$, X)	-16.69	1.07	0.999	0.44	27
1c($\phi=20^\circ$, X)	-16.55	1.05	0.999	0.43	27
1c($\phi=30^\circ$, X)	-16.30	0.97	0.999	0.40	27
1c($\phi=40^\circ$, X)	-15.95	0.87	0.999	0.36	27
1c($\phi=50^\circ$, X)	-15.49	0.76	0.999	0.33	27
1c($\phi=60^\circ$, X)	-14.92	0.62	0.999	0.30	27
1c($\phi=70^\circ$, X)	-14.28	0.45	0.999	0.29	27
1c($\phi=80^\circ$, X)	-13.61	0.23	0.999	0.28	27
1c($\phi=90^\circ$, X)	-13.10	-0.01	0.999	0.19	27

a) Analyzed by means of Yukawa-Tsuno Eq. 1.

b) Correlation coefficient.

c) Standard deviation.

d) Number of substituents involved in the analysis.

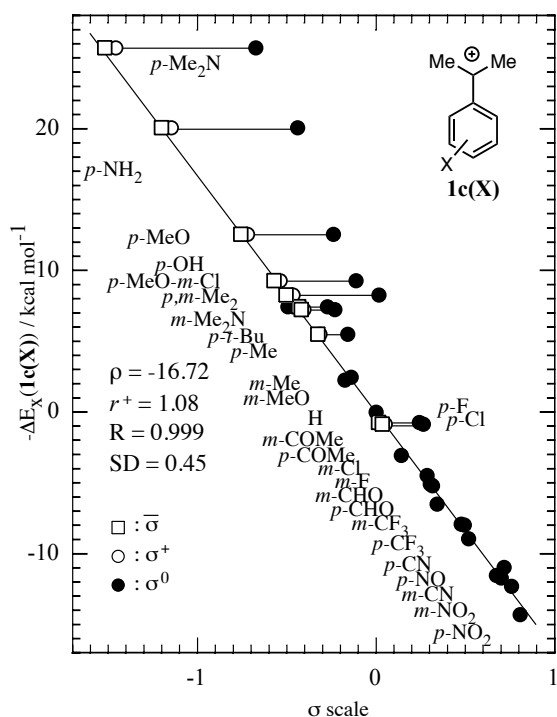


図 2 1c(X) の湯川－都野プロット
Figure 2 The Y-T plot on $-\Delta E_X$ of 1c(X)

相関線から大きく右方向に片寄りを示している。対応する σ^+ プロットは、○で表されており、相関線から僅かに右に片寄っている。対応する□で表されたみかけの σ プロットは、●の σ^0 と○の σ^+ を -0.08 : 1.08 に外分して決定しており、このとき最も精度の高い直線相関を与えた。解析の結果、 $\rho = -16.72$ 、 $r^+ = 1.08$ 、 $R = 0.999$ 、 $SD = 0.45$ の優れた直線相関が得

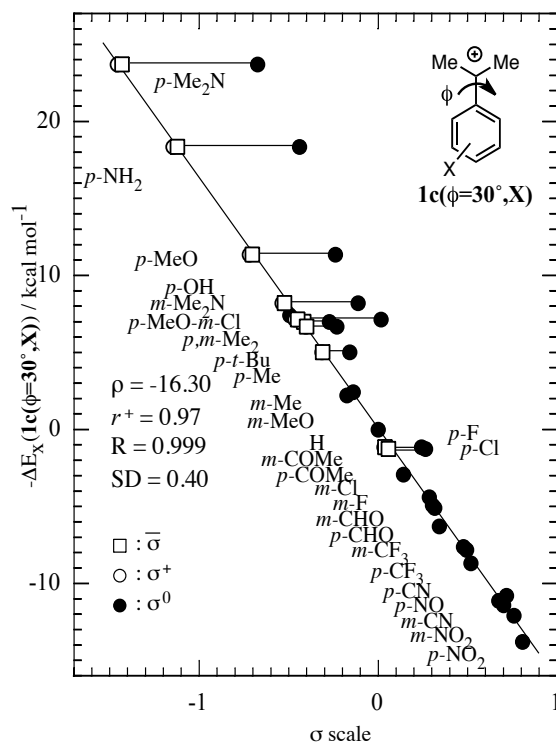


図 3 1c($\phi=30^\circ$, X) の湯川－都野プロット
Figure 3 The Y-T plot on $-\Delta E_X$ of 1c($\phi=30^\circ$, X)

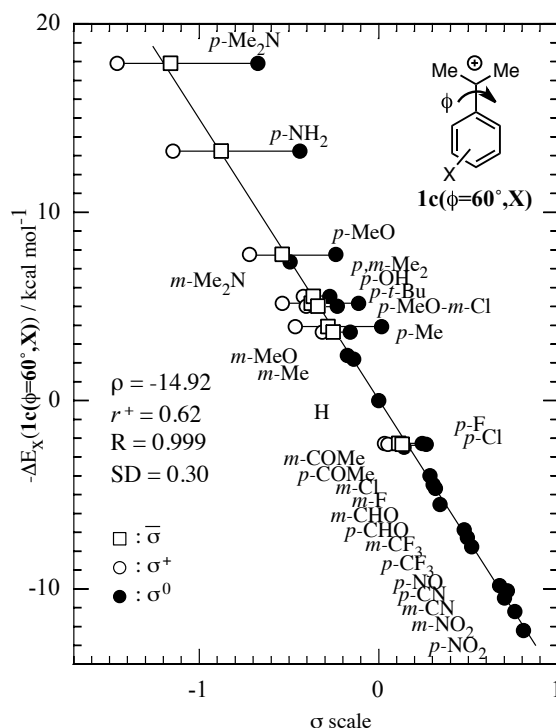


図 4 1c($\phi=60^\circ$, X) の湯川－都野プロット
Figure 4 The Y-T plot on $-\Delta E_X$ of 1c($\phi=60^\circ$, X)

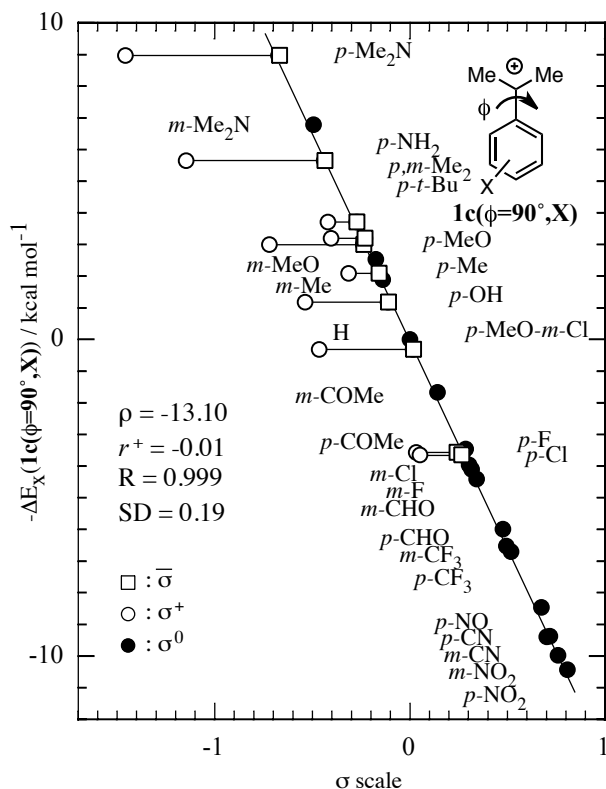


図5 $1c(\phi=90^\circ, X)$ の湯川-都野プロット
Figure 5 The Y-T plot on $-\Delta E_X$ of $1c(\phi=90^\circ, X)$

られた。平面構造を有する $1c$ では、 $r^+=1.08$ の顕著な直接共鳴効果が作用していることが確認された。

図3、図4、および図5と二面角 ϕ を増大させるにしたがって、*para*-R置換基のみかけの σ プロット (□) は線分 $\sigma^+-\sigma^0$ を右方向 (σ^0 の方向) へ移動していく。この事は、二面角 ϕ の増大と共に r^+ 値が減少していく事を示唆している。表2に示すように、置換基効果解析は全ての二面角 ϕ で相関係数 $R=0.999$ の優れた精度で結果を与えた。二面角 ϕ の増大に伴って、 ρ 値はほぼ一定の値を示す一方、 r^+ 値は1.08から-0.01まで単調に減少した。

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^+ 値と種々の構造データとを比較した。

図6では、 $1c(p-NMe_2)$ 内のいくつかの結合距離について r^+ 値に伴う変化を検討した。

図中、 $C^{ipso}-C^{ortho}$ はイプソ位とオルト位の間の結合距離を示す。この結合距離は、 C^1-C^2 結合および C^1-C^6 結合の距離を平均して求めた。オルト位とメタ位 ($C^{ortho}-C^{meta}$) およびメタ位とパラ位 ($C^{meta}-C^{para}$) の間の結合距離も同様

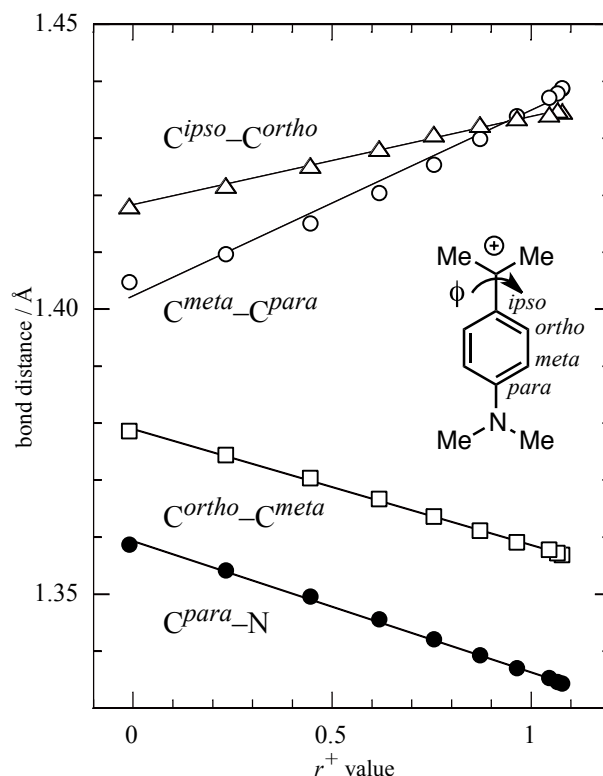


図6 r^+ の変化に伴う結合距離の変化
Figure 6 Bond distances vs. the r^+ value.

にして求めた。 r^+ 値の増加に伴って、 $C^{ipso}-C^{ortho}$ と $C^{meta}-C^{para}$ は増加する一方、 $C^{ortho}-C^{meta}$ は減少し、キノイド構造の寄与が顕著になった。また、 $C^{para}-NMe_2$ 結合距離は r^+ 値の増加に伴って減少した。この傾向は他の *para*-R基においても観測された。これら結合距離の r^+ 値に伴う変化は、 r^+ 値が直接共鳴の度合いを示すパラメーターであると仮定した場合の変化と一致する。結合距離に関する同様の変化は他のカチオンでも観測されており、図5の傾向と合わせて r^+ 値が直接共鳴の度合いを示すパラメーターである事を支持している。 $1c(p-NMe_2)$ のヒドリド体 ($1n(p-NMe_2)$)、すなわちパラジメチルアミノクメンは、付加的な電子効果を示さない化学種であると考えられる。その $1n(p-NMe_2)$ において、対応する結合距離を同等の理論レベルで計算すると、各結合距離は $C^{ipso}-C^{ortho}=1.395\text{\AA}$ 、 $C^{ortho}-C^{meta}=1.388\text{\AA}$ 、 $C^{meta}-C^{para}=1.407\text{\AA}$ 、および $C^{para}-NMe_2=1.395\text{\AA}$ が得られた。これらの値を図6のプロットに重ね合わせると、左端の $1c(\phi=90^\circ, p-NMe_2)$ のプロットよりさらに左側に位置することになる。この事は、 $1c(\phi=90^\circ)$ において直接共鳴効果が作用していることを暗示している。

$1c(\phi=90^\circ, X)$ における結合角 $\angle C-C^7-C^1$ ($\angle C^{13}-C^7-C^1$)

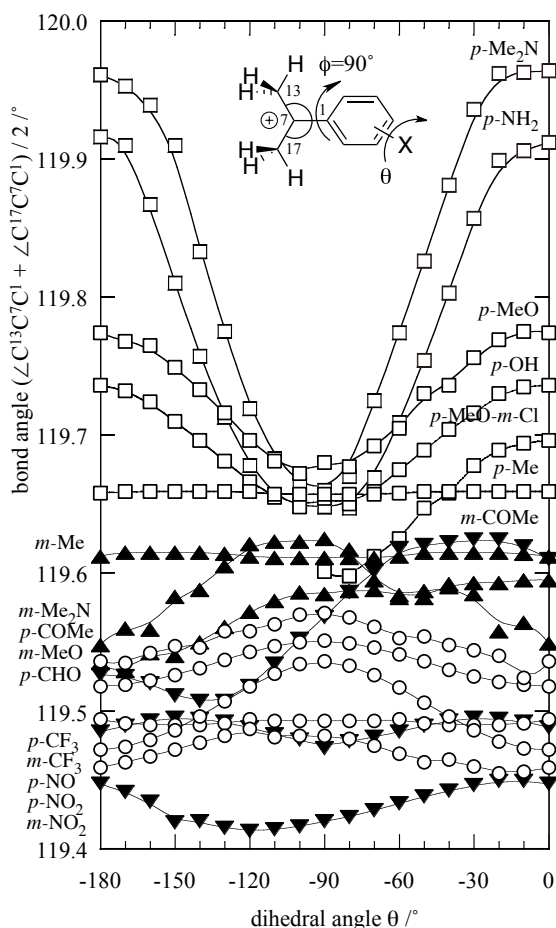


図7 $1c(\phi=90^\circ)$ の $\angle C^7C^1$ の二面角 θ に伴う変化

Figure 7 The bond angle ($\angle C^7C^1$) vs. the dihedral angle θ in $1c(\phi=90^\circ)$

と $\angle C^{17}-C^7-C^1$ の平均値) を環置換基の取付け角度 θ に対してプロットしたものを図7に示す。取付け角 θ は、 -180° または 0° のときベンゼン環と最大に共鳴安定化を行う角度として定義している。例えば、 $\theta = -180^\circ$ または 0° のとき、 Me_2N 基の非共有電子対や Me 基の1個の $C-H$ 結合は、ベンゼン π 電子系と平行に位置している。メタ置換基およびパラ電子求引性置換基がベンゼン環に接続した場合は、これら環置換基がどのような取付け角 θ であっても結合角 $\angle C-C^7-C^1$ は一定の値を示した。一方、*para*- R 基の場合は、カチオン中心と直接共鳴できるような配置をとるとき ($\theta = -180^\circ$ および 0°) に、結合角 $\angle C-C^7-C^1$ が最大値を与え、 $\theta = 90^\circ$ で最小値を与えた。この事実は、 $\theta = -180^\circ$ および 0° において *para*- R 基が側鎖のカチオン中心と最大の効率で直接共鳴している事を表しており、 90° 固定の $1c(\phi=90^\circ)$ が直接共鳴効果が作用しているカチオンであるという以前の結論を支持している。

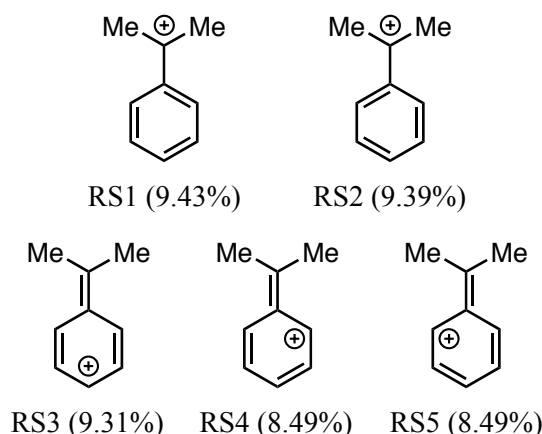


図8 $1c(H)$ の共鳴構造とその寄与
Figure 8 Resonance structures and their contributions of $1c(H)$

以上のように、結合距離や結合角と得られた r^+ 値を比較することにより、 $1c(\phi=90^\circ)$ が直接共鳴効果を示すという事実が確認された。

3.4 NRT 解析

式(1)による置換基効果解析を通して、 $1c$ では平面構造 $1c$ のときだけでなく直交構造 $1c(\phi=90^\circ)$ のときにも直接共鳴効果が作用していることが確認された。次に、本カチオンに作用している直接共鳴効果の発現機構を解明するため、NRT解析を行った。

NRT解析をある化学種について実行すると、その化学種を表現するルイス構造がその寄与の度合いと共に得られる。 $1c(H)$ および $1c(\phi, H)$ に対してNRT解析を行ったところ、それぞれ100種類以上のルイス構造が得られた。図8には、重要であると考えられる5個の共鳴構造 (resonance structure) RS1–RS5を示している。括弧内は $1c(H)$ における各共鳴構造の寄与を示す。

RS1 および RS2 は、カチオン中心が C^7 に位置した構造である。RS3–RS5 は、形式電荷がベンゼン環のオルト位またはパラ位に位置した構造であり、本カチオンの直接共鳴効果の発現に関係していると考えられる。平面構造を有する $1c(H)$ では、RS1–RS5 は同程度 (約9%) に寄与している。その他のルイス構造は、寄与が無視できるほど小さいか、ベンゼン環のオルト位またはパラ位に型式電荷が位置しないか、ベンゼン環内で分極した構造を取っているため、直接共鳴効果に関与していないと考えられる。

$1c(\phi, H)$ に於けるRS1–RS5の寄与は、 $1c(H)$ の寄与と共に表3および図9にまとめた。二面角 ϕ が増大

表3 $1c(H)$ および $1c(\phi, H)$ の共鳴構造の寄与^a
Table 3 Contributions of resonance structures in $1c(H)$
and $1c(\phi, H)$ ^a

cation	RS1	RS2	RS3	RS4	RS5
$1c(H)$	9.36	9.31	9.31	8.59	8.59
$1c(\phi=0^\circ, H)$	9.19	9.04	9.10	8.63	8.64
$1c(\phi=10^\circ, H)$	9.72	9.68	9.03	8.51	8.51
$1c(\phi=20^\circ, H)$	8.92	8.95	6.34	9.80	9.80
$1c(\phi=30^\circ, H)$	9.56	9.56	5.82	9.08	9.09
$1c(\phi=40^\circ, H)$	9.74	10.54	10.52	4.17	9.83
$1c(\phi=50^\circ, H)$	12.53	12.67	3.56	6.86	6.87
$1c(\phi=60^\circ, H)$	15.38	15.53	3.45	5.57	5.58
$1c(\phi=70^\circ, H)$	17.25	16.85	2.00	4.42	4.43
$1c(\phi=80^\circ, H)$	21.22	21.23	0.20	2.53	2.53
$1c(\phi=90^\circ, H)$	23.80	23.79	0.00	0.61	0.80

a) Determined by natural resonance theory (NRT) analyses. In unit of %.

してカチオン構造が振じれていくと、RS1およびRS2の寄与は単調に増大し、 $\phi=90^\circ$ の直交構造を取るときその寄与は最大（24 %）となった。一方、RS3–RS5の寄与は、二面角 ϕ の増大と共に単調に減少し、 $\phi=90^\circ$ で寄与はそれぞれ1%未満まで減少した。図9に示されたとおり、二面角 ϕ の増大に伴うRS1–RS2の寄与の増加分とRS3–RS5の寄与の減少分はほぼ等しく（寄与の変化の合計は約25%）、二面角 ϕ の増大と共に正電荷がベンゼン環に非局在化することが困難になり、側鎖に局在化するという有機電子論による考察を支持する結果となっている。

直接共鳴効果に関連するRS3–RS5の寄与の合計を r^+ 値に対してプロットすると図10が得られた。相関係数 $R=0.992$ の良い直線相関が観測され、共鳴構造RS3–RS5が本カチオンの直接共鳴効果を発現する要因になっていることが明らかになった。 $\phi=90^\circ$ のときにこれら共鳴構造の寄与は完全に0 %にならず1.41 %を示す。この効果が $1c(\phi=90^\circ)$ に於いて直接共鳴効果が作用する理由となっている。そのような効果が引き起こされる原因を解明するため、NBO軌道の相互作用について検討した。

3.5 NBO 軌道の D-A 相互作用

NBO解析の結果、ベンゼン π 電子系からカチオン中心が位置する側鎖への電子供与に相当するNBO軌道の相互作用が見いだされた。 $1c(H)$ および $1c(\phi=90^\circ, H)$ で観測された軌道相互作用を図11に示す。平面構造の $1c(H)$ では、ベンゼン環の π 軌道 ($\pi_{C^1-C^6}$)

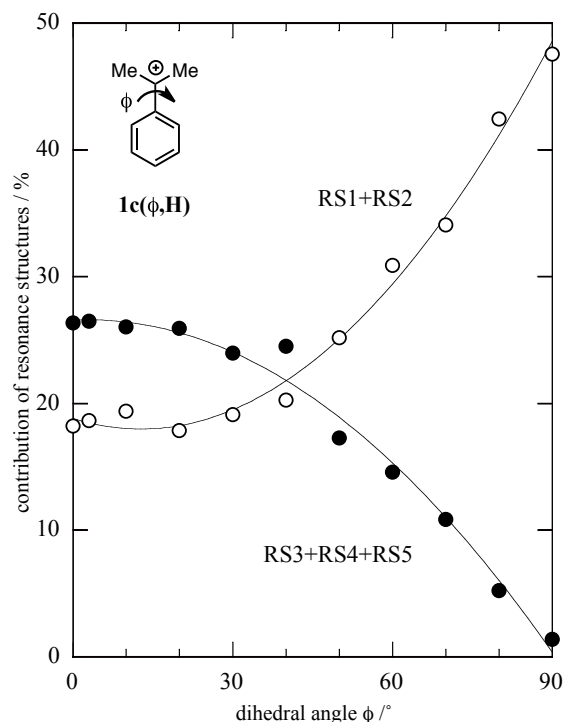


図9 $1c(\phi, H)$ の共鳴構造の寄与の二面角 ϕ 依存性
Figure 9 Dihedral angle ϕ dependency of resonance structures in $1c(\phi, H)$

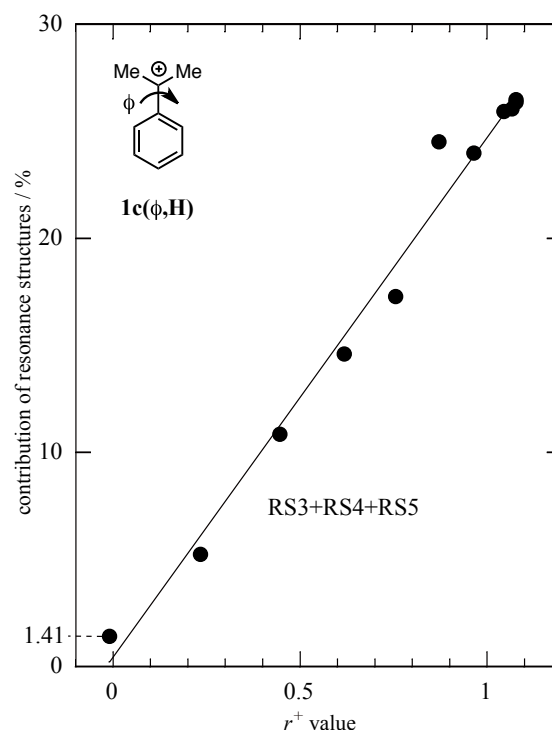


図10 共鳴構造 RS3–RS5 の寄与と r^+ 値の比較
Figure 10 Comparison of the contribution of RS3–RS5 with the r^+ value

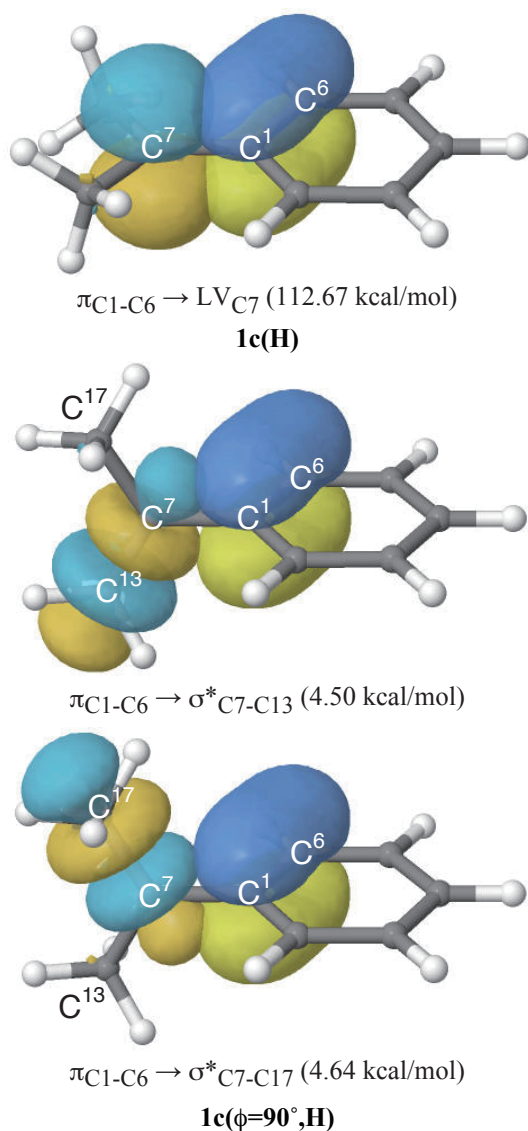


図 11 NBO 相互作用
Figure 11 NBO interactions

からカチオン中心の空軌道 (LV_{C7}) への電子供与に関する軌道相互作用が観測され、その相互作用エネルギーは $112.67 \text{ kcal mol}^{-1}$ と見積もられた。直交構造を有する **1c($\phi=90^\circ$,H)** では、ベンゼン環の π 軌道 (π_{C1-C6}) から側鎖の σ^* 軌道 (σ^*_{C7-C13} および σ^*_{C7-C17}) への電子供与に関する軌道相互作用が観測され、その相互作用エネルギーは、それぞれ、 $4.50 \text{ kcal mol}^{-1}$ および $4.64 \text{ kcal mol}^{-1}$ と見積もられた。

これら NBO 軌道相互作用のエネルギーを二面角 ϕ に対してプロットすると図 12 が得られた。 $\pi - \pi^*$ 相互作用は、平面構造のときに最も大きく ($112.67 \text{ kcal mol}^{-1}$)、二面角 ϕ の増大と共に単調に減少する。そして $\phi=90^\circ$ の直交構造の時に相互作用は消失する。一方、 $\pi - \sigma^*$ 相互作用は、平面

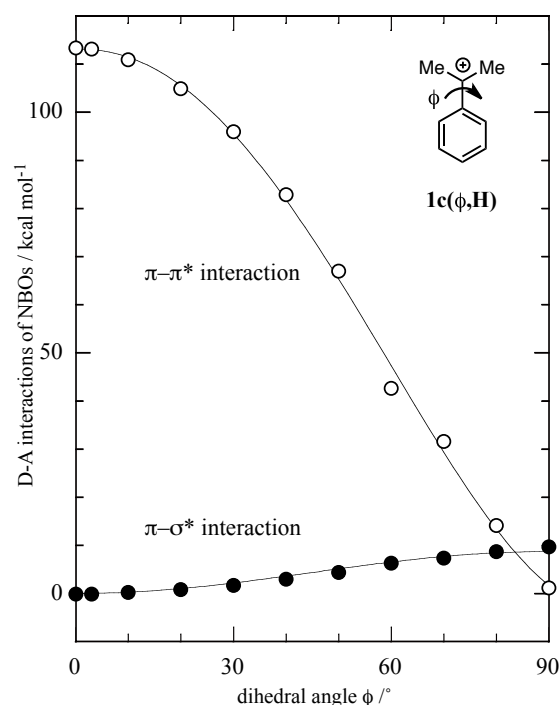


図 12 **1c(H)** および **1c(ϕ ,H)** の NBO 相互作用の二面角 ϕ 依存性

Figure 12 Dihedral angle ϕ dependency of NBO interactions in **1c(H)** and **1c(ϕ ,H)**

構造のときには 0 kcal mol^{-1} であり、二面角 ϕ の増大と共に単調に増加し、直交構造の時に最大の値 ($9.14 \text{ kcal mol}^{-1}$) を示す。

図 13 では、縦軸に図 12 の $\pi - \pi^*$ および $\pi - \sigma^*$ 相互作用の和を取り、横軸に NRT 解析で得られた共鳴構造 RS3–RS5 の寄与の総和を取って比較した。その結果、原点を通る直線相関が得られ、RS3–RS5 の共鳴構造は、NBO 軌道相互作用では $\pi - \pi^*$ および $\pi - \sigma^*$ 相互作用の和に相当することが示された。

共鳴構造 RS3–RS5 の寄与が二面角 $\phi=90^\circ$ に於いても 0 % にならず、**1c($\phi=90^\circ$)** で直接共鳴効果が発現した。この現象は、 $\phi=90^\circ$ の直交構造に於いて $\pi - \sigma^*$ 相互作用が作用していることが原因であると説明することができる。

なお、前項で議論した **1c($\phi=90^\circ$,X)** に於ける環置換基の取付け角 (θ) の変化に伴う結合角 $\angle C-C^7-C^1$ の変化については、本項で述べた $\pi - \sigma^*$ 相互作用が関与している。*para*-R 基がより直接共鳴可能な配置を取るとき、ベンゼン環の π 軌道と C^7-C^{13} および C^7-C^{17} 結合の σ^* 軌道の相互作用、すなわち、両軌道の重なりが大きくなる。ベンゼン環の C^1-C^6 結合の π 軌道と側鎖の σ^* 軌道は両者共にベンゼン環平面を節として上下で位相が異なった形状を取っている。この

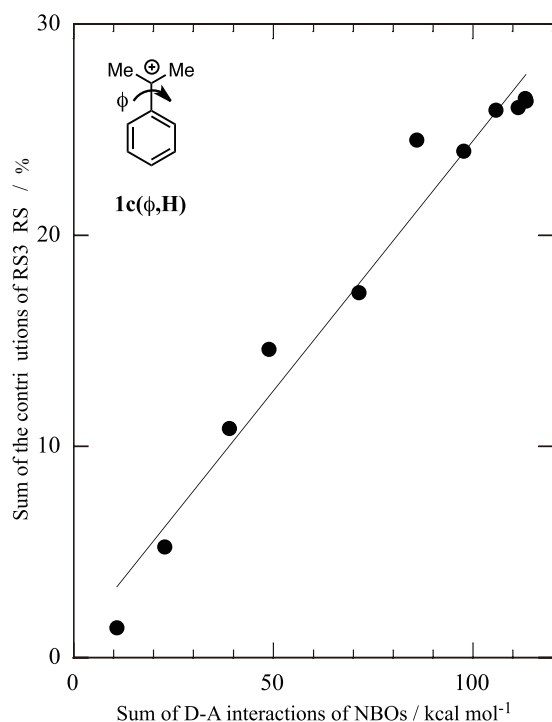


図 13 NRT 解析と NBO 相互作用の比較

Figure 13 Comparison of the NRT analysis with D-A interactions of NBOs

時、 C^7-C^{13} および C^7-C^{17} 結合それぞれの反対側に飛び出したローブとベンゼン π 電子系の重なりが、もう一方のローブの重なりよりも大きくなるため、相互作用エネルギーを増加させるために結合角 $\angle C-C^7-C^1$ は大きくなる。これが図7で見られた結合角の変化の根拠である。

4. 結論

完全最適化および二面角固定 α , α -ジメチルベンジルカチオンの気相安定性に及ぼす置換基効果をB3LYP/6-311+(2d,p)レベルの計算化学によって決定した。全ての置換基効果は、湯川-都野式によって精度良く相関された。 r^+ 値は、平面構造のときに最も大きく、ベンゼン環と側鎖平面のなす二面角 ϕ が増大するにつれて単調に減少し、直交構造で最も小さい値を示した。結合距離や結合角を得られた r^+ 値と比較したところ、直交構造を持つ90°固定 α , α -ジメチルベンジルカチオンでも直接共鳴効果が発現していることが確認された。NRT解析を行ったところ、上記 r^+ 値の変化を説明する共鳴構造が見いだされた。NBO軌道の相互作用を検討したところ、ベンゼン π 電子系からカチオン中心を有する側鎖への電子供与に相当するNBO軌道相互作用が観測され

た。カチオンが平面構造に近づくほど、ベンゼン π 電子系と側鎖の π^* 軌道との $\pi-\pi^*$ 相互作用が重要となり、直交構造に近づくほど、ベンゼン π 電子系と側鎖の σ^* 軌道との $\pi-\sigma^*$ 相互作用が重要になることが明らかになった。これらの軌道相互作用が上記の共鳴構造に対応すると共に、 $\pi-\sigma^*$ 相互作用が直交構造に於いても直接共鳴効果が作用する原因となっていることが示された。

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、森幹彦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] N. B. Chapman and J. Shorter (Eds.), "Correlation Analysis in Chemistry," Springer, 1978.
- [2] (a) Y. Tsuno and M. Fujio, "Varying resonance demand in carbocationic systems," Chem. Soc. Rev., Vol.25, Issue 2, pp.129-139, 1996. (b) Y. Tsuno and M. Fujio, "The Yukawa-Tsuno Relationship in Carbocationic Systems," Adv. Phys. Org. Chem., Vol.32, pp.267-385, 1999.
- [3] (a) Y. Yukawa and Y. Tsuno, "Resonance Effect in Hammett Relationship. II. Sigma Constants in Electrophilic Reactions and their Intercorrelation," Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol.32, Issue 9, pp.965-971, 1959. (b) Y. Yukawa, Y. Tsuno, and M. Sawada, "Resonance Effect in Hammett Relationship. IV. Linear Free Energy Relationship based on the Normal Substituent Constants," Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol.39, Issue 10, pp.2274-2286, 1966.
- [4] H. C. Brown and Y. Okamoto, "Substituent Constants for Aromatic Substitution¹⁻³," J. Am. Chem. Soc., Vol.79, No.8, pp.1913-1917, 1957.
- [5] (a) K. Nakata, M. Fujio, Y. Saeki, M. Mishima, Y. Tsuno, and K. Nishimoto, "Ab initio MO study of benzylic cations — 1. Some theoretical parameters related to the resonance demand in the Yukawa - Tsuno equation," J. Phys. Org. Chem., Vol.9, Issue 8, pp.561-572, 1996. (b) K. Nakata, M. Fujio, Y. Saeki, M. Mishima, Y. Tsuno, and K. Nishimoto, "Ab initio MO study of benzylic cations — 2. Steric effects on the resonance interaction and on the resonance demand in the Yukawa - Tsuno

- equation," *J. Phys. Org. Chem.*, Vol.9, Issue 8, pp.573-582, 1996. (c) K. Nakata, M. Fujio, M. Mishima, Y. Tsuno, and K. Nishimoto, "Ab initio MO study of benzylic cations. Part 3. Protonated benzoyl derivatives," *J. Phys. Org. Chem.*, Vol.11, Issue 12, pp.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, "ベンジル位カチオンの非経験的分子軌道計算," 法政大学計算科学研究センター研究報告, Vol.11, pp.37-41, 1998.
- [6] P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III and P. R. Schreiner, (Eds.), "Encyclopedia of computational chemistry," Wiley Chichester, 1988.
- [7] K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, and Y. Tsuno, "Theoretical studies on empirical structure-reactivity relationship: the Yukawa-Tsuno equation," *J. Phys. Org. Chem.*, Vol.16, Issue 6, pp.323-335, 2003.
- [8] K. Nakata, H.-U. Siehl, G. Maas, and M. Fujio, "Computational study of substituent effects on the gas - phase stabilities of N - phenylguanidinium ions," *J. Phys. Org. Chem.*, Vol.29, Issue 12, pp.741-749, 2016.
- [9] 中田和秀, 藤尾瑞枝, "フェニルカチオンの気相安定性に及ぼす置換基効果," 法政大学情報メディア教育研究センター研究報告, Vol.32, pp.51-58, 2018.
- [10] A. D. Becke, "Density - functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *J. Chem. Phys.*, Vol.98, pp.5648-5652 1993.
- [11] (a) P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, Vol.136, B864, 1964. (b) W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, Vol.140, A1133, 1965.
- [12] 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 09, Revision C.01," Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [13] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, "Gaussian 16, Revision A.03," Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [14] F. Weinhold and C. R. Landis, "Discovering Chemistry with Natural Bond Orbitals," Cambridge University Press, 2005.
- [15] F. Weinhold and C. R. Landis, "Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective," 2012.
- [16] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, "NBO 6.0.," Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2013. <http://nbo6.chem.wisc.edu/>