

カルボランの電荷の非局在化量に関する研究

勝大史・藤山亮治

高知大学理学部物質科学科(〒780-8520 高知市曙町2丁目5-1)

【緒言】 我々は、隣接基関与の基質のソルボリシス反応における隣接基関与による電荷の非局在化について提案された都野・藤尾式 ($\log(k/k_{80E})=m_c Y_{OTs}+m Y$) から求められる基質の電荷の非局在化の程度を表す M 値と *ab initio* 分子軌道計算から計算される電荷との関係を研究し報告してきた。隣接関与基が明らかな場合、たとえば、 β -アリアルアルキル化合物のアリアル基や β -ケイ素化合物のケイ素基において、 M 値は反応基質の主要な立体配座とカチオンの電荷の差 (charge) に明らかに相関する。この方法の問題点の1つは、考慮すべき配座の数の決定である。そこで、考慮する配座が限定され、3次元的に芳香属性を示すと言われるカルボランの電荷の非局在化能力を、ソルボリシス反応速度測定の前に、計算化学により評価したので報告する。

【方法】及び【結果】 モデル構造として、中性基質としてアルコールを用いて、gaussian プログラムにより B3LYP/6-31G*レベルでの最適化構造とエネルギーを、また分子の電荷は CHelpG 法を用いて計算した。

カルボランの電荷を表にまとめた。アルコールでは、*o*-、*m*-、*p*-カルボランともに大きな差はみられないが、カチオンにおいては置換基 R がカチオンを安定化するほど、小さな電荷量になっている。すなわち、カルボラン骨格は、カチオンを非局在化することを示している。また、アルコールとカチオンの電荷の差は、*o*-、*m*-、*p*-カルボランで差があるように推定されるが、この差が有意なものかは現在検討中である。

(表) カルボラン中の電荷量

<i>R</i>	<i>o</i> -carborane			<i>m</i> -carborane			<i>p</i> -carborane		
	<i>alcohol</i>	<i>cation</i>	<i>charge</i>	<i>alcohol</i>	<i>cation</i>	<i>charge</i>	<i>alcohol</i>	<i>cation</i>	<i>charge</i>
<i>H</i>	0.0357	0.5717	0.5360	0.0976	0.5664	0.4687	0.1326	0.5438	0.4112
<i>Me</i>	0.0325	0.3983	0.3658	0.0795	0.3786	0.2991	0.0134	0.4556	0.4422
<i>Et</i>	0.0536	0.4456	0.3920	0.0797	0.3875	0.3078	0.0317	0.4245	0.3928
<i>t</i> - <i>Bu</i>	0.0537	0.3436	0.2900	0.1741	0.3402	0.1661	0.1413	0.2839	0.1427
<i>Ph</i>	0.0827	0.3223	0.2396	0.0932	0.3328	0.2395	0.0859	0.3641	0.2782

o-carborane*m*-carborane*p*-carborane