

多環芳香族化合物における置換基効果解析

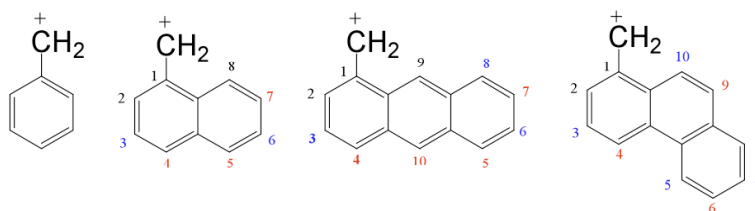
(高知大理)○藤山亮治・辻村侑徳

高知大学理学部応用化学科(〒780-8520 高知市曙町2丁目5-1)

【緒言】 フラーレンやカーボンナノチューブは炭素共役系で構築された非平面の構造体であり，曲面状の共役系化合物の構造による分子のひずみ，非平面性に由来する電子的性質の変化，凸面と凹面の化学反応性や分子間相互作用の違いなどから，分子構造や反応性に興味を持たれている。本研究では，非平面性に由来する電子的性質の変化の研究の一環として，先ず基準となる平面の構造体である共役系化合物における置換基効果，電子的伝達について計算化学より調べることにした。

ベンゼン系の置換基効果については，置換基効果を定量化した Hammett 式があり，置換基の電子的効果を誘起効果と共鳴効果に分ける拡張 Hammett 式へと展開された。しかしながら，多環芳香族については，置換基効果の解析に必要な置換体の合成上の問題などから，系統のおよび広範な置換効果の研究は困難である。その点，計算による構造最適化による置換体の計算はカチオン中間体を含め，容易に実行可能である。また，ヒドリド移動の平衡反応がベンゼン系において，実験と同等の精度が確認され，溶媒の役割に応用されている。

これらの点を考慮し，多環芳香族化合物における置換基効果解析により，平面共役系化合物の電子伝達について研究を行った。



【方法】及び【結果】 研究には，図に示したベンゼン環が縮合したナフタレン，アントラセン，フェナントレンの1位のメチルカチオンに対する置換基効果をヒドリド移動の平衡反応を用いて評価した。最適化エネルギーは Gaussian09 プログラムを用いて，B3LYP/6-31G*レベルで計算した。

ベンゼン系で適応される湯川-都野式は，メタ位とパラ位の誘起効果がほぼ同じ，あるいは一定と見なされ，メタ位とパラ位の置換基を同一の相関線で解析できる。一方，縮合環では，置換基の位置により，反応中心までの距離，結合数が様々であり，置換基の位置により誘起効果の大きさが異なるため，置換基の位置は固定しなければならない。しかしながら，置換基の位置を固定しても，置換基効果のプロットの直線

相関線からのずれが見られた。たとえば、6位置換アントラセン誘導体の σ_m^0 に対するプロットでは、電子供与可能な置換基が相関直線の上方に、電子吸引可能な置換基が下方にずれている。これは、多環芳香族化合物では反応中心と置換基が共鳴できない場合でも縮合環があれば共鳴の寄与（電子供与、電子吸引の寄与）があることを意味している。したがって、多環芳香族化合物では、置換基の位置を固定して、誘起効果と共鳴効果パラメーター σ_i 、 σ_{π}^+ 、 σ_{π}^- の置換定数を用いたLSFE式（ $\Delta E = \rho_i \sigma_i + \rho_{\pi}^+ \sigma_{\pi}^+ + \rho_{\pi}^- \sigma_{\pi}^-$ ）で解析しなければならない。表に解析結果を示した。解析したすべての置換位置で相関係数が0.96以上でLSFE式の妥当性が確認できる。

表から次のような結果が挙げられる。(1)カチオンと同じ環の置換体（3および4置換体）の反応定数 ρ_i 値は縮合環が増えるほど絶対値が小さくなる、すなわち置換基の効果が小さくなる。(2)カチオンと同じ環の置換体（3および4置換体）の反応定数 ρ_i 値は他の縮合環置換体の値より大きい。しかしながら、反応中心から遠い置換位置の ρ_i 値が必ずしも小さな値にはならない。(3) ρ_{π}^+ 値は同じ環の置換では共鳴可能な位置での絶対値が大きい。(4) ρ_{π}^+ 値は置換基の位置が反応中心から離れると小さくなる。(5)どの置換位置においても ρ_{π}^+ 値は ρ_{π}^- 値より大きい。

これらの結果は反応中心と置換基の位置に近いほど ρ_i 値は大きく、反応中心と共鳴可能な位置では ρ_{π}^+ 値が大きくなる、とおおまかにまとめられる。

表 各置換位置でのLSFE解析結果(各反応定数と相関係数)

系の種類		ρ_i	ρ_{π}^+	ρ_{π}^-	相関係数R
ベンゼン	メタ位置換体	-27.45±3.06	-18.88±2.80	-10.87±4.86	0.990
	パラ位置換体	-23.12±5.54	-57.33±5.06	-24.36±8.80	0.990
ナフタレン	3位置換体	-25.33±3.38	-13.80±3.09	-9.63±5.38	0.984
	4位置換体	-17.20±4.37	-47.16±3.99	-20.49±6.95	0.990
	5位置換体	-15.95±3.07	-22.91±2.81	-12.60±4.89	0.987
	6位置換体	-19.08±2.53	-16.23±2.31	-11.15±4.03	0.989
	7位置換体	-17.91±3.23	-33.51±2.95	-13.98±5.13	0.991
アントラセン	3位置換体	-23.14±2.93	-10.49±2.68	-8.19±4.66	0.984
	4位置換体	-10.75±3.08	-41.04±2.82	-25.55±4.91	0.994
	5位置換体	-11.12±2.55	-15.31±2.33	-10.27±4.06	0.981
	6位置換体	-14.63±2.08	-13.80±1.90	-9.95±3.30	0.989
	7位置換体	-14.94±2.72	-26.09±2.49	-11.64±4.33	0.990
	8位置換体	-10.23±2.25	-8.45±2.06	-9.82±3.58	0.976
フェナントレン	10位置換体	-16.00±2.88	-14.60±2.63	-13.28±4.58	0.984
	3位置換体	-21.27±3.05	-13.43±2.79	-10.36±4.86	0.984
	6位置換体	-14.17±2.38	-21.22±2.17	-9.27±3.79	0.989
	7位置換体	-14.70±1.89	-13.04±1.72	-9.56±3.00	0.990
	8位置換体	-11.64±2.62	-13.20±2.40	-10.21±4.17	0.979
9位置換体	-9.01±2.67	-27.17±2.38	-18.32±4.15	0.966	