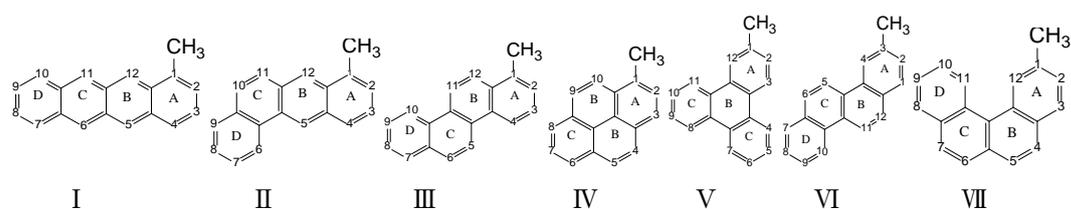


四環縮合ベンゼン系の置換基効果解析

(高知大理)○藤山亮治・岡本郁也

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での置換基効果の電子的な伝達に興味を持たれる。その研究の一環として、昨年の本年会で、平面の構造体であるベンゼン、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でのヒドリド移動反応のエネルギー (ΔE) に対する置換基効果解析結果を報告した。これらの結果から、(1)多環芳香族化合物では、誘起効果と共鳴効果パラメーター σ_i , σ_{π}^+ , σ_{π}^- の置換基定数を用いた LSFE 式 ($\Delta E = \rho_i \sigma_i + \rho_{\pi}^+ \sigma_{\pi}^+ + \rho_{\pi}^- \sigma_{\pi}^-$) のみが立体障害のない、あるいは小さい位置でよい相関を与える。(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 値は縮合環が増えるほど絶対値が小さくなる。(3)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。(4) 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、などがわかった。結果(2), (3)より縮合した環が置換基効果に影響していることから、本研究では4つのベンゼン環が縮合したいろんな構造での置換基効果解析を行い、縮合の仕方による置換基効果への影響を調べたので報告する。



【方法】 及び【結果】 研究には、図に示したベンゼン環が4つ縮合したテトラセン、テトラフェン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、ベンゾ[c]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 NMe_2 , NH_2 , OCH_3 , CH_3 , F , Cl , CF_3 , CN , NO_2 置換体のヒドリド移動の平衡反応を用いて評価した (3-メチルクリセン VI は3位のメチルカチオンに対する置換基効果である)。すべての構造の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。構造上、隣接する水素原子との立体障害が大きい置換位置は解析から除外した。例えば、クリセン構造(III)の場合、4, 5, 10, 11 位である。また、反応中心と隣接する 2, 12 位も除外している。

説明を容易にするために便宜的に反応中心があるベンゼン環をA環としてA環に接する環

をB環，B環に接する環をC環と呼びことにする。

すべての四環縮合ベンゼンについて，図に示したような非常に良い直線相関がLSFE式解析で得られた。

表に系 I から VI の解析結果を示した。系 I から VII のすべての解析結果から，(1) A環の反応定数 ρ_i 値は他の縮合環置換体の値より大きく，そしてA環の反応定数 ρ_i 値は反応中心と縮合した環との位置関係によって変化している。(2) ρ_{π^+} 値はA環の共役可能な位置での値が大きく，置換基の位置が反応中心から離

れると小さくなる。(3) どの置換位置においても ρ_{π^+} 値は ρ_{π^-} 値より大きい。(4) ρ_{π^-} 値においては環の変動が小さい。これらの結果を要約すると，反応中心と置換基の位置が近いほど ρ_i 値は大きく，反応中心と共役可能な位置では ρ_{π^+} 値が大きくなる。詳細については当日発表する。

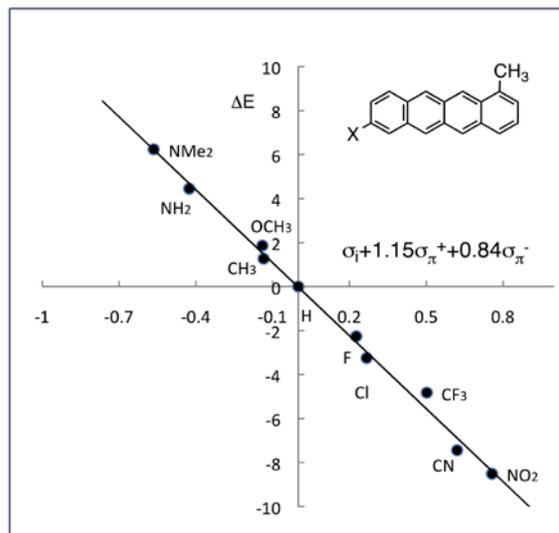


図 8-置換-1-メチルテトラセンのヒドリド平衡に対するLSFE解析プロット

表 LSFE式の解析結果									
I 1-methyltetracene					II 1-methyltetraphene				
位置	ρ_i	ρ_{π^+}	ρ_{π^-}	相関係数	位置	ρ_i	ρ_{π^+}	ρ_{π^-}	相関係数
3(A)	16.50±3.28	11.62±2.68	11.11±4.67	0.983	3(A)	17.00±3.23	12.40±2.63	11.31±4.60	0.985
4(A)	10.99±3.93	38.39±3.21	21.65±5.60	0.993	4(A)	11.20±4.25	40.66±3.47	22.52±6.06	0.992
5(B)	12.06±3.50	19.83±2.86	13.98±4.99	0.986	5(B)	-----	-----	-----	-----
6(C)	10.19±3.29	14.70±2.77	3.34±4.62	0.978	6(D)	-----	-----	-----	-----
7(D)	8.61±2.01	16.64±1.70	7.01±2.90	0.991	7(D)	9.77±1.22	17.99±1.00	8.26±1.75	0.997
8(D)	11.06±1.13	12.79±0.93	9.32±1.62	0.998	8(D)	10.42±1.22	11.78±0.99	8.82±1.73	0.996
9(D)	10.55±1.32	23.29±1.08	10.75±1.88	0.998	9(D)	8.52±2.54	10.25±2.08	8.99±3.62	0.979
10(D)	8.27±2.14	6.76±1.75	8.63±3.05	0.980	10(C)	9.59±3.43	21.20±2.80	14.91±4.88	0.986
11(C)	8.65±2.26	5.37±1.84	10.38±3.22	0.978	11(C)	9.03±2.12	6.33±1.73	6.92±3.02	0.978
III 1-methylchrysene					IV 1-methylpyrene				
位置	ρ_i	ρ_{π^+}	ρ_{π^-}	相関係数	位置	ρ_i	ρ_{π^+}	ρ_{π^-}	相関係数
3(A)	17.22±3.13	12.92±2.55	11.12±4.46	0.986	3(A)	13.85±3.74	9.18±3.05	14.43±5.33	0.975
4(A)	10.99±3.93	38.39±3.21	21.65±5.60	0.993	4(B)	13.09±2.36	7.64±1.93	12.07±3.37	0.987
5(C)	-----	-----	-----	-----	5(B)	11.83±3.67	27.39±3.00	17.12±5.23	0.990
6(C)	11.84±5.73	15.63±4.68	9.46±8.17	0.945	6(C)	11.84±3.72	26.45±3.03	16.78±5.30	0.989
7(D)	7.97±2.39	9.00±1.95	8.53±3.40	0.978	7(C)	15.15±1.64	12.89±1.34	9.43±2.34	0.995
8(D)	11.14±1.10	16.48±0.90	6.35±1.57	0.998	8(C)	11.65±3.82	26.36±3.12	16.67±5.44	0.988
9(D)	10.57±1.67	15.87±1.36	6.32±2.37	0.994	9(B)	12.16±3.22	22.68±2.63	14.79±4.59	0.990
10(D)	8.27±2.14	6.76±1.75	8.63±3.05	0.979	10(B)	-----	-----	-----	-----
V 2-methyltriphenylene					VI 3-methylchrysene				
位置	ρ_i	ρ_{π^+}	ρ_{π^-}	相関係数	位置	ρ_i	ρ_{π^+}	ρ_{π^-}	相関係数
3(A)	10.63±1.52	12.83±1.24	9.42±2.17	0.980	1(A)	13.62±3.24	10.22±2.65	13.02±4.62	0.980
4(A)	8.01±2.39	10.87±1.95	9.52±3.40	0.982	5(C)	-----	-----	-----	-----
5(C)	12.93±1.38	11.99±1.13	8.48±1.97	0.996	6(C)	12.14±5.87	17.49±4.79	9.78±8.37	0.950
6(C)	12.09±1.25	30.12±1.02	12.52±1.77	0.999	7(D)	8.30±2.50	9.58±2.04	8.67±3.56	0.978
7(C)	11.11±2.35	8.20±1.02	8.62±3.35	0.982	8(D)	10.44±1.24	12.06±1.01	8.89±1.77	0.996
8(C)	8.05±2.55	10.92±2.08	8.11±3.63	0.978	9(D)	10.51±0.97	17.99±0.79	8.06±1.38	0.998
9(C)	10.62±1.52	12.83±1.24	9.41±2.17	0.995	10(D)	-----	-----	-----	-----
10(C)	10.59±1.34	16.68±1.09	8.13±1.91	0.997	12(B)	12.84±1.89	7.65±1.54	11.04±2.69	0.991