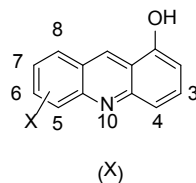
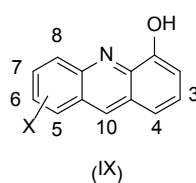
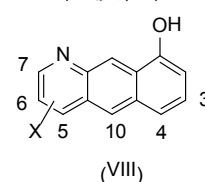
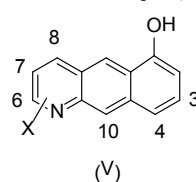
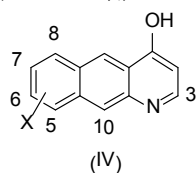


縮合多環炭化水素骨格の電子伝達に関する窒素原子の効果

○藤山亮治・小野希

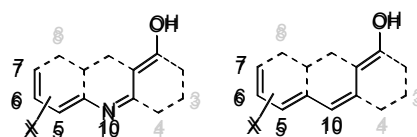
高知大学理学部応用化学科(〒780-8520 高知市曙町2丁目5-1)

【緒言】 本研究室では、ベンゼン環が縮合した系での置換基効果を系統的に調べるために、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 ($\log(K/K_0) = \rho_i \sigma_i + \rho_{\pi^+} \sigma_{\pi^+} + \rho_{\pi^-} \sigma_{\pi^-}$) による解析を検討している。この式は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、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]フェナントレン系に適用でき、アニオン (O^-) 反応中心に対して次のような結果を得ている。多環芳香族化合物では、(1) LSFE 式 ($\Delta E = \rho_i \sigma_i + \rho_{\pi^+} \sigma_{\pi^+} + \rho_{\pi^-} \sigma_{\pi^-}$) は立体障害のない、あるいは小さい位置でよい相関を与える。(2) アニオン (O^-) を持つ環の置換体 (3位および4位置換体) 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) アニオン (O^-) を持つ環の置換体 (3位および4位置換体) 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。(5) 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。(6) どの置換位置においても ρ_{π^-} 値は ρ_{π^+} 値より大きい。(7) ρ_{π^+} 値は置換位置による変動が小さい。これらの ρ 値の変動については、これまでの置換基効果の作用機構で説明できる。今回は、縮合環内の炭素原子を窒素原子に置換した場合の影響を調べたので報告する。



【方法】 及び 【結果】 N 原子の位置が異なる 5 つの化合物について、 NMe_2 , NH_2 , OCH_3 , CH_3 , F , H , Cl , CF_3 , CN , NO_2 置換体について Gaussian09 プログラムを用いて、B3LYP/6-31+G*レベルで構造最適化を行い、プロトン移動の平衡反応エネルギー ΔE を LSFE 式を用いて解析した。5 つの誘導体で置換基と反応中心とが立体的な込み合いがない限り LSFE 式はよい直性関係を与えた。5 つの誘導体の解析結果は、諸言で述べた多環芳香族化合物の 7 つの結果と概ね一致した。ただし、3 つの ρ 値の標準偏差が大きいため明確ではないが、 ρ_{π^-} 値が小さくなっているように見える。この推論を確認するために、より置換原子の影響が大きくなると考えられる縮合環から原子を除いた計算を実行中である。現在検討中であるが、同じ傾向が見受けられる。

N 原子は C 原子に比べ、電気陰性度が大きく強く電子を引きつけていることが考えられる。しかしながら、その影響は置



換基効果から判断すると小さいものと思われる。解析データ等については当日発表する。