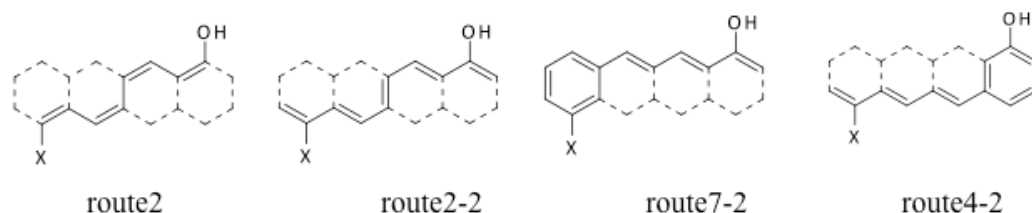


置換基効果を用いた縮合多環炭化水素骨格の電子伝達機構の解析

○藤山亮治・秋山剛

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】 縮合多環炭化水素上の置換基効果は、ベンゼン系との類似性から反応中心と置換基の共鳴が可能か、不可能かによって置換基定数が選択されてきている。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。一昨年に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレンを、昨年に、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]フェナントレン系でのメチルカチオンに対するヒドリド移動反応のエネルギー (ΔE) に関する置換基効果解析からつぎのような結果を得ている。(1) 多環芳香族化合物では、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) カチオンと同じ環の置換体 (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) カチオンと同じ環の置換体 (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の仕方で説明できる。しかしながら、反応中心がカチオンであるにもかかわらず、電子求引効果の ρ_{π}^- 値が計算されてくる原因が曖昧である。また、酸素アニオンに対する置換基効果の解析結果も、簡単に要約すると、炭素カチオンと同様にLSFE式によって良く相関でき、 ρ_{π}^+ 値、 ρ_{π}^- 値の挙動は ρ_{π}^+ 値、 ρ_{π}^- 値を逆転させた結果である。今回は、このLSFE式解析の反応定数 ρ 値についての物理化学的な意味を理解するための研究を試みたので報告する。



【方法】 及び【結果】 LSFE式の3つの ρ 値のより詳細な解析を行うために、図に示した7置換テトラセン誘導体の最適化構造で、骨格の炭素原子を sp^2 混成軌道に保ちながら骨格の炭素原子を削除した20数種の構造でのプロトン移動のアイソデスミック反応による評価を行った。図にはその中の4つ代表的な構造を示している。図の波線は原子を除くことにより削

除されている結合を示す。結合していた炭素原子を削除された炭素原子は原子価を保つために水素原子を付加してある。置換基効果を NMe_2 , NH_2 , OCH_3 , CH_3 , F , H , Cl , CF_3 , CN , NO_2 置換体のプロトン移動の平衡反応エネルギー ΔE を用いて評価した。原子を削除した route の構造のエネルギーは Gaussian09 プログラムを用いて、B3LYP/6-31G*レベルでの一点計算で算出した。

プロット図は route2 の LSFE 式による解析プロットである。表には上記の route の解析結果を示した。また、 ρ 値の比較のために表には原子の削除のない最適化した 7 置換テトラセン誘導体の結果も記載した。縮合環の原子を除いたにもかかわらず、LSFE 式はよい相関を与えている。Hammett 則の置換基定数はベンゼン誘導体から求めた値であるにもかかわらず、共役二重結合からなる化合物に対しても LSFE 式でよい相関が得られるのは驚異的である。

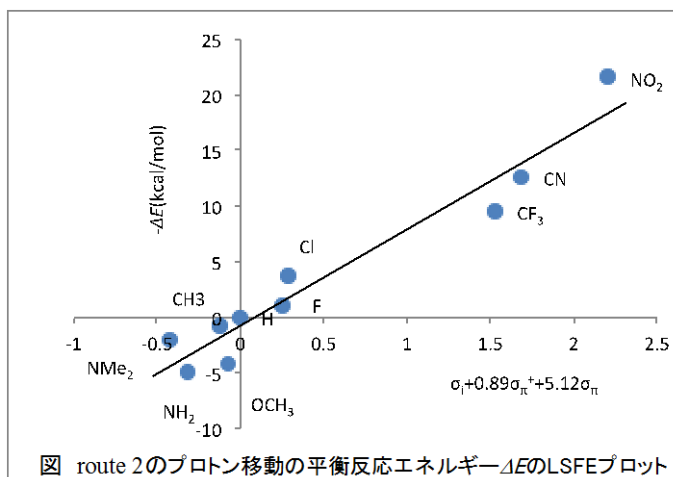


図 route 2 のプロトン移動の平衡反応エネルギー ΔE の LSFE プロット

ρ 値について見てみると、誘起効果の寄与を表すと考えられる ρ_i 値は誤差を考慮すると一定値を示していると考えられる。すなわち、 ρ_i 値は置換基と反応中心の間の位置関係が空間的に決まっていれば置換基と反応中心の間の結合数によらないと推定される。一方、 ρ_{π^-} 値は構造変化に敏感に変化している。原子の削除のない 7 置換テトラセン誘導体の 12.93 と比較すると、二重結合の末端に置換基と反応中心が結合している route2 では ρ_{π^-} 値が極端に大きく、二重結合を通して置換基の電子求引基の効果が強く作用していることになる。route2-2 との構造的な違いは置換基と反応中心の結合している二重結合との位置関係のみである。すなわち、置換基と反応中心が二重結合の末端に位置しているか、いないかの違いである。また、route7-2 は route2-2 と 3 つの ρ 値が同じような値になっている。構造の違いは置換基がベンゼン環あるいは二重結合に結合しているか、である。二重結合とベンゼン環との性質からすると 3 つ ρ 値の一致を説明するには無理があるように思われる。これらの点については、さらに研究が必要である。その他の route の結果については当日発表する。

表 各構造の ΔE の LSFE 解析の結果

	ρ_i	ρ_{π^+}	ρ_{π^-}	相関係数
tetracen-1-ol	6.96 ± 2.56	6.52 ± 2.09	12.93 ± 3.65	0.974
route 2	8.66 ± 6.62	7.73 ± 5.40	44.35 ± 9.43	0.966
route 2-2	8.51 ± 1.95	3.72 ± 1.59	6.47 ± 2.77	0.974
route 7-2	7.33 ± 1.63	3.13 ± 1.33	7.44 ± 2.32	0.979
route 4-2	7.81 ± 2.12	2.56 ± 1.73	4.40 ± 3.03	0.954