

置換基効果解析による置換基の電子効果の伝達に関する研究

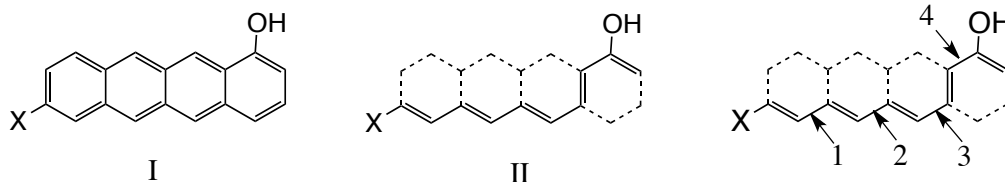
○藤山亮治・田村真一

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、より汎用性の高い拡張 Hammett 式、すなわち LSFE 式 ($\log(K/K_0) = \rho_i \sigma_i + \rho_{\pi^+} \sigma_{\pi^+} + \rho_{\pi^-} \sigma_{\pi^-}$) の適応範囲とこの式で反応を特徴づける反応定数が意味する内容を調べるため、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、トリフェニレンなどの縮合多環炭化水素上の置換基効果を研究している。検討した縮合多環炭化水素すべてについて、LSFE 式は良い相関を与え、反応定数 ρ_i , ρ_{π^+} , ρ_{π^-} についても従来の有機電子論的考察が半定量的にできる。一方で、曖昧な点もある、一例を上げると、反応中心がアニオンであるにもかかわらず、電子供与効果の ρ_{π^+} 値が有意な値として得られる。また、反応中心がカチオンの場合には電子求引効果の ρ_{π^-} 値が得られる。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解明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 8 置換テトラセノール(I)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構造(II)で各置換体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。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。なお、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。

置換テトラセノール(I)の LSFE 解析結果は、 $\Delta E = 8.37 \sigma_i + 5.35 \sigma_{\pi^+} + 12.46 \sigma_{\pi^-}$ で良い相関直線(相関係数 0.993)を与える。一方、結合を削除し環構造がない構造(II)の解析結果は $\Delta E = 9.14 \sigma_i + 12.14 \sigma_{\pi^+} + 30.58 \sigma_{\pi^-}$ と共鳴効果の感度 ρ_{π^+} , ρ_{π^-} が大きな変化が見られる。 ρ_i 値はほぼ変化がなく、置換基 X の誘起効果は結合を介して、あるいは空間を通じて伝わると考えられる値である。しかしながら、共鳴効果の感度 ρ_{π^+} , ρ_{π^-} は倍以上の変化である。構造(II)では反応中心と置換基は共鳴できないので、これらの値は骨格の π 結合との共鳴を表していると推定される。この観点から、図に示すように構造(II)において矢印で示した結合を 90° 回転させ強制的に π 電子の共役をきった構造での置換基解析を行った。LSFE 式の解析は 4 つの回転構造でよい相関を与え、 90° 回転した結合位置が置換基から遠ざかり反応中心に近づくに連れて ρ_{π^+} , ρ_{π^-} 値が大きくなり、構造(II)の値に近づく。このことから、LSFE 式の結果は分子全体、すなわち反応中心、骨格及び置換基間のそれぞれの相互作用を総合した結果であると考えてよい。



	ρ_i	ρ_{π^+}	ρ_{π^-}	相関係数
II	9.14 ± 3.17	12.14 ± 2.59	30.58 ± 4.52	0.9892
II-1	9.81 ± 1.05	4.51 ± 0.85	8.04 ± 1.49	0.9944
II-2	6.84 ± 1.42	6.34 ± 1.16	14.75 ± 2.03	0.9927
II-3	6.15 ± 2.44	8.08 ± 1.99	20.29 ± 3.48	0.9856
II-4	7.98 ± 2.56	10.85 ± 2.09	25.55 ± 3.65	0.9904