

ケクレン骨格での置換基効果解析

藤山亮治

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、様々な縮合多環炭化水素における置換基効果を LSFE 式により解析してきた。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ことを報告している。これらの研究の中で、対称性のよい環状芳香族化合物、たとえば、コロネン誘導体は反応中心を持つベンゼン環の隣の 4 位、5 位での置換基の結果と反応中心から最も離れた 10 位、11 位の結果が同じような ρ 値を示した。この結果は環状化合物の特徴であるのか、反応中心と置換基を結ぶベンゼン環の数によるのかを明確にするため、本研究ではより多くのベンゼン環を含むケクレン骨格での置換基効果を調べたので報告する。

【方法】及び【結果】 置換基効果の解析はケクレン骨格に結合したメチルのヒドリド移動のアイソデスミック反応による相対エネルギーに対して行った。解析結果を表に示した。縮合ベンゼン環の数が増えたためか、3つの ρ 値が小さくなり、置換基の効果が小さくなっている。コロネン誘導体での解析にみられた反応中心と置換基が共鳴できる位置とできない位置での ρ 値の類似性は無くなっている。また偶数位が反応中心 CH_2^+ と共鳴でき、奇数位は共鳴できないにもかかわらず、7 位置換が 6 位よりも大きな ρ_{π^+} 、 ρ_{π^-} 値を示している。16 位は反応中心から遠い距離にあるが、近い 6 位、26 位よりも大きな値である。また反応中心がカチオンであるにもかかわらず、 ρ_{π^-} 値が 12 位と 16 位以外の 2 つの除き ρ_{π^+} 値より大きいのか、同程度の値を示している。さらに興味あることに、反応中心と置換基が共鳴できない 7 位での ρ_{π^+} 、 ρ_{π^-} 値が図に示した構造で鏡像の位置関係にある 26 位での結果と同じような値となっている（この 26 位は 7 位と異なり反応中心と置換基が共鳴できる位置である）。一方で、12 位、すなわち反応中心と 1 位炭素との結合方向の延長にある位置では、 ρ_{π^+} 値が大きくなっている。これらの結果をコロネン骨格と比較しながら考察したので報告する。

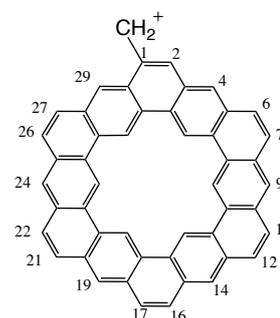
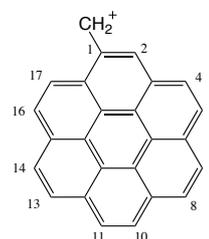


Table 1. ケクレン誘導体におけるヒドリド移動のアイソデスミック反応のエネルギーに対するLSFE解析結果

position	ρ_i	ρ_{π^+}	ρ_{π^-}	CC ^{a)}
6(C)	-6.40 ± 2.52	-3.94 ± 2.06	-4.77 ± 3.59	0.936
7(C)	-7.26 ± 2.00	-7.18 ± 1.63	-8.89 ± 2.85	0.981
9(D)	-6.09 ± 1.56	-4.25 ± 1.25	-8.22 ± 2.23	0.978
11(E)	-5.64 ± 1.21	-3.95 ± 0.99	-5.40 ± 1.73	0.983
12(E)	-6.61 ± 0.76	-17.08 ± 0.62	-6.79 ± 1.09	0.999
14(F)	-6.20 ± 1.93	-4.60 ± 1.54	-4.87 ± 2.77	0.958
16(G)	-5.15 ± 2.05	-9.12 ± 1.67	-2.04 ± 2.92	0.967
17(G)	-4.28 ± 1.92	-3.11 ± 1.57	-6.72 ± 2.74	0.952
21(E)	-4.48 ± 1.45	-4.59 ± 1.19	-5.28 ± 2.07	0.974
22(E)	-4.82 ± 1.27	-4.51 ± 1.04	-4.15 ± 1.81	0.978
24(D)	-4.67 ± 1.44	-4.18 ± 1.15	-5.45 ± 2.06	0.970
26(C)	-5.24 ± 2.09	-8.33 ± 1.71	-8.50 ± 2.98	0.977
27(C)	-4.36 ± 1.70	-2.51 ± 1.39	-3.56 ± 2.42	0.938

a) CC: Correlation coefficient