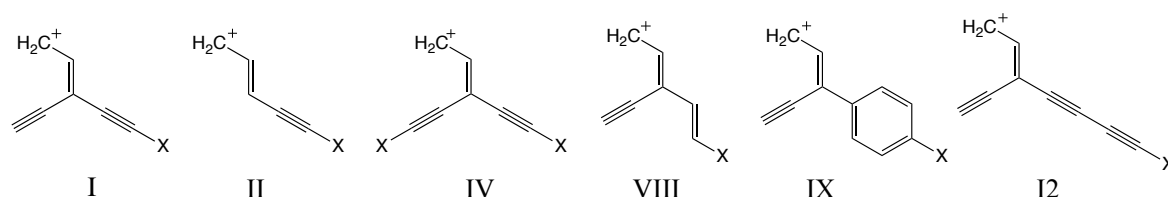


交差共役系での置換基効果

藤山亮治・日高りさ子

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】 メタ, パラ置換基を用いた Hammett 式の拡張として, 置換基の電子的効果をメタ, パラ置換に限らずより多くの置換位置で利用できる汎用性の高い式として提案された L S F E 式 ($\log(K/K_o) = \rho_i \sigma_i + \rho_{\pi^+} \sigma_{\pi^+} + \rho_{\pi^-} \sigma_{\pi^-}$) を様々な縮合多環炭化水素骨格に適用し, この式の成立を報告してきた。今回は鎖状炭化水素 3-methylenepenta-1,4-diyne 骨格での置換基効果に L S F E 式を適用し, 交差共役系での置換基効果を調べたので報告する。



【方法】 及び【結果】 交差共役系の置換基効果として, 一方の三重結合が共役する際はもう一方の三重結合は共役できない交差共役構造の 3-methylenepenta-1,4-diyne 骨格構造に反応中心として一級の炭素陽イオン (CH_2^+) を二重結合の末端に持つ構造での三重結合上の置換基のエネルギー安定化効果について調べた。全ての最適化エネルギーは、Gaussian09 プログラムを用い、B3LYP/6-31G*レベルで計算し、補正係数 0.9804 で零点補正を行った。

図に示したように 3-methylenepenta-1,4-diyne の三重結合を二重結合やベンゼン環へ置き換え, 二重結合、三重結合、フェニル基の置換基効果伝達能を比較した。

ヒドリド移動の isodesmic 反応のエネルギー ΔE (kcal/mol) に対する LSFE 解析結果を Table 1 に示した。構造 I と構造 II を比較すると、 ρ_{π^+} 値と ρ_{π^-} 値は似た値ではあるが構造 II が大きな値で, 交差共役しないもう一方の三重結合が安定化に影響している。これは両端に置換基を持つ構造 IV の ρ 値が構造 I の 2 倍弱の値を示していることでも明らかである。右側に三重結合を持つ構造 I、二重結合を持つ構造 VIII、フェニル基を持つ構造 IX を比較すると、 ρ_{π^+} 値は VIII (-71.21)、I (-65.26)、IX (-44.78) の順に大きい。また ρ_i 値は -15.14 ~ -16.07 で、似た値を示した。 ρ_{π^-} 値を比較すると構造 I と構造 VIII は似た値を示すが、構造 IX は -17.72 と小さい値を示す。以上の結果から、三重結合は二重結合に比べ π 軌道を通じて電子を供与する効果は小さいが、 π 軌道を通じ電子を求引する効果や誘起効果は同程度の伝達能を持つと考えられる。また、フェニル基は環内で π 電子が非局在化し、系が安定化する為置換基の効果が減少したと考えられる。構造 I と I2 を比較すると構造 I2 の ρ 値は小さな値を示したことより、三重結合の炭素鎖を伸ばすと、 π 電子が増え、系が安定化することや反応中心と置換基の距離が離れ、誘起効果や π 軌道を通じた電子伝達効果が弱まることが考えられる。

Table 1 構造 I, II, IV, VIII, IX, I2 の $-\Delta E$ に対する LSFE 回帰分析結果

構造	ρ_i	ρ_{π^+}	ρ_{π^-}	相関係数
I	-16.07±5.52	-65.26±4.50	-31.33±7.86	0.995
II	-17.63±6.77	-74.19±5.53	-37.47±9.65	0.993
IV	-27.05±10.46	-104.15±8.53	-67.33±14.90	0.993
VIII	-15.14±3.72	-71.21±3.03	-31.18±5.30	0.997
IX	-15.29±1.75	-44.78±1.43	-17.72±2.50	0.998
I2	-12.32±4.83	-53.08±3.94	-27.94±6.88	0.993