

電子求引性置換基が分子構造に与える効果に関する自然結合軌道考察

(東京都立大院・理) ○杉浦健一・西長亨・永野光太・ムハマット ワヒドル イスラム・平林一典・清水敏夫

Natural bond orbital analysis for the molecular structures having electron withdrawing groups (Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University) ○Ken-ichi Sugiura, Tohru Nishinaga, Kota Nagano, Md. Wahidul Islam, Kazunori Hirabayashi, Toshio Hirabayashi

Molecular structures are controlled by both steric effect between the atoms and/or substituents and the electronic effect. We recently revealed the several molecular structures of 1,2-disubstituted ethanes and cyclohexanes having electron withdrawing (EW) substituents by single crystal diffraction studies. We found these structures are rationally explained by natural bond orbitals, *i.e.*, intramolecular charge transfer interaction between the antibonding orbital of the EW substituent and the bonding orbital of the adjacent C-H group.

Keywords : Natural Bonding Orbital; *Gauche effect*; Charge transfer interaction; Ethanes; Cyclohexanes

柔軟な CC 結合を有した分子の構造は、注目する結合周辺の置換基間の立体的な効果に加え、電子的な効果も重要な因子であることが知られている。前者については、置換基のサイズを定量化した A-値を用いて議論が行われている。後者の本質は、注目する結合のビシナル位に導入されている二つの原子団間で、一方の結合性軌道から他方の反結合性軌道への電荷移動相互作用が生じているとして理解されており、その相互作用を最大化するコンホメーションの形状からゴーシュ効果、あるいはアンチペリプラナー効果と呼称されている。本研究では、電子求引性の置換基を導入した 1,2-二置換エタン、あるいは 1,2-二置換シクロヘキサンの構造が、その自然結合軌道(NBO)により合理的に解釈可能であることを見出したので報告を行う。具体的には、電子吸引基としてスルホン酸エステルを選択し、**1** や **2** の合成を行うとともに、それらの分子構造を X 線単結晶構造解析により評価し、得られた構造を NBO によって解釈を行った。**1** は、導入された置換基の立体障害にも関わらずゴーシュ型が得られ、ゴーシュ効果の関与を示唆する。**2** に類似した **3** の分子構造は既知であり、X は axial-axial 配置をとる。この構造は、ゴーシュ効果により説明され得る。しかしながら今回新たに合成した **2** はいずれも equatorial-equatorial の配置であった。それらの NBO を求めたところ、このコンホメーションであっても有効な電荷移動相互作用を生じさせることが明らかとなった。

