

フェニルシクロペンチルカチオンの気相安定性に及ぼす置換基効果

(法大自然科学セ) ○中田 和秀

Substituent effects on gas-phase stabilities of phenylcyclopentyl cations (*Science Research Center, Hosei University*) ○Kazuhide Nakata

Substituent effects of electron-deficient species are analyzed by an extended Yukawa-Tsuno equation ($-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^+\Delta\sigma_R^+ + s^+\Delta\sigma_s^+)$) that implements the third term to estimate the degree of saturation effect. In the previous work, substituent effect of gas-phase dehydride reactions (1) of phenylcyclopentane (**1**) to give dication **1²⁺** were computationally determined and compared to that of 90°-fixed α,α -dimethylbenzyl cations (**2**) that is used as the σ^0 -reference system. As a result, an excellent linear correlation was observed for the plot of *meta*-EDGs with a slope of 2.71. In addition, the plots of both *para* -R groups and EWGs deviated above from the correlation line, and the degree of through-resonance and saturation effects were estimated as 0.57 and 1.29, respectively. These facts show that the ρ and s^+ values are significantly larger than those observed in benzylic cations. To explore the origin of enhanced ρ and s^+ values in **1²⁺**, reaction (1) was divided into two steps; dehydride of **1** to give mono cation **1a⁺** or **1b⁺** and dehydrides of **1a⁺** and **1b⁺** to give **1²⁺**. Substituent effects of all elementary reactions were analyzed by comparing with that of **2** to reveal that the enhancement of the ρ and s^+ values are attributed to the dehydride at the position 3 of the cyclopentane ring.

Keywords : Electron Deficient Species; Gas-Phase Stability; Substituent Effect; Extended Yukawa-Tsuno Equation; ρ value

電子不足系の置換基効果は、サチュレーション効果を相関する第三項を導入した拡張湯川-都野式 ($-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^+\Delta\sigma_R^+ + s^+\Delta\sigma_s^+)$) によって精度良く相関される。前回、フェニルシクロペンタン(**1**)からジカチオン **1²⁺**が生成する気相反応(1)について、置換基効果を計算化学によって決定した。得られた置換基効果を σ^0 基準系である 90°固定 α,α -ジメチルベンジルカチオン(**2**)と比較したところ、*meta*-EDG のプロットは傾き 2.71 の優れた直線相関を与えた。また、*para* -R 基および EWG のプロットは、この相関線から上方への片寄りを示し、直接共鳴効果およびサチュレーション効果の度合いは、それぞれ、 $r^+=0.57$ および $s^+=1.29$ と評価された。この事実は、ジカチオン **1²⁺**の ρ 値および s^+ 値がベンジル位カチオンと比較して非常に大きいことを示す。この原因を解明する目的で、反応(1)を、**1** からモノカチオン **1a⁺**または **1b⁺**が生成する過程と、**1a⁺**および **1b⁺**から **1²⁺**が生成する過程に分解した。全ての素過程の置換基効果を **2**と比較して解析した結果、芳香環から遠位の3位の脱ヒドリド化の際に ρ 値および s^+ 値が顕著に大きくなることが明らかになった。

