

近傍に正の点電荷を持つベンゼ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 benzenes having positive charges in the vicinity
(*Science Research Center, Hosei University*) ○Kazuhide Nakata

In the previous work, we computationally determined substituent effects on stabilities of dications and compared them one another. It was shown that substituent effects of highly electron-deficient dications can be correlated by an extended Yukawa-Tsuno equation ($-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^+ \Delta \sigma_R^+ + s^+ \Delta \sigma_s^+)$) (1) implementing the third term. In this research, substituent effects on the stabilities of benzenes (**1–3**) having various amount of point charge in the vicinity were computationally determined. Obtained substituent effects were compared with those of α, α -dimethylbenzyl cations (**4**) having 90°-fixed dihedral-angle between the cationic side chain and the benzene ring that have been used as a reference system of σ^0 . In the comparison, plots of *meta*-EDGs gave an excellent linear correlations in **1–3**. While plots of *para*-EDGs are on the correlation line, those of EWGs significantly deviated from the correlation line depending the degree of the positive charge. These facts reveal that unique degrees of the saturation effect are operating on the stabilities of **1–3** although the through-resonance effects are always negligible. Statistical analyses conclude that Eq (1) well works in the substituent-effect analyses of electron deficient species regardless of their electron deficiency.

Keywords : *Electron Deficient Species; Gas-Phase Stability; Substituent Effect; DFT calculation; Extended Yukawa-Tsuno Equation*

以前、種々のジカチオンについて、気相安定性に及ぼす置換基効果を計算化学によって決定し、互いに比較した。その結果、高度に電子不足のジカチオンの置換基効果は、新たな電子効果を相関する第三項を導入した拡張湯川-都野式 ($-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^+ \Delta \sigma_R^+ + s^+ \Delta \sigma_s^+)$) (1)によって精度良く相関されることが示唆された。本研究では、近傍に点電荷を配置したベンゼン(**1–3**)を選択し、気相安定性に及ぼす置換基効果を計算化学によって検討した。得られたの置換基効果を、 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(**4**)の置換基効果と比較した。電子不足化学種 **1–3** に関して、全置換体のプロットでは劣った直線相関を示す一方で、*meta*-EDG のプロットは優れた直線相関を与えた。また、*para*-R 基のプロットは、この相関線上に位置する一方、EWG のプロットは正電荷の量に応じてそれぞれの系で相関線から顕著な片寄りを示した。この事実は、**1–3** の安定性に直接共鳴効果は寄与しない一方で、各系に固有のサチュレーション効果が寄与していることを示す。統計解析の結果、モノカチオンからトリカチオンに至るまで電子不足の度合いによらず、置換基効果が式(1)によって精度よく解析されることが明らかになった。

