論文特集「不安定化学種の構造と反応」

(日本化学会誌, 1989, (8), p.1269~1274)

© 1989 The Chemical Society of Japan

1-フェニルエチルカチオンの気相安定性における置換基効果

(1989年1月31日受理)

三島正章・白井 聡・藤尾瑞枝・都野雄甫*

m -, p -置換スチレンの気相塩基性をプロトン移動平衡に基づき, ICR 質量分析計を使用して決定した。その置換基効果は LArSR 式により相関でき, $\rho = -13.6$, $r = 1.14$ が得られた。1.0 より大きい共鳴要求度は α -クミルカチオンに比較して 1-フェニルエチルカチオンの低い安定性に起因すると解釈された。この結果は安定性の大幅に異なる一連のベンジル位カルボカチオンに対して得られた r 値の挙動に一致した。系による r 値の変動は LArSR 式に導入した共鳴要求度の概念の妥当性を示す重要な証拠となる。さらに 1-フェニルエチルカチオンの r 値は 1-フェニルエチル塩化物のソルボリシスの値に一致することが見いだされた。 r 値の一致は, カルボカチオン中間体と律速遷移状態における π -電子非局在化がきわめて近いことを示唆する。この結果はソルボリシスの $r = 1.15$ が溶媒の求核攻撃による機構変動に起因する統計上の所産でなく, 明らかに遷移状態あるいは 1-フェニルエチルカチオン中間体の構造を反映したこの系に固有の値であることを示す。

1 緒 言

LArSR 式(1)¹⁾ はベンジル位ソルボリシスの置換基効果の解析に広く適用され, 置換基と反応中心の電荷との π -電子相互作用の度合を表す共鳴要求度 (r) は律速遷移状態の構造に関する重要な知見を与える^{2)~7)}。

$$\log(K/K_0) = \rho(\sigma^+ + r\Delta\sigma_R^+) \quad (1)$$

1-フェニルエチル塩化物のソルボリシスに対する LArSR 式の適用は $\rho = -4.97$, $r = 1.15$ を与えた⁸⁾。 m -トリフルオロメチル基より反応性の高い基質はすべてこの相関直線を満足し, イオン化律速の S_N1 機構であることが示された。また, $r = 1.15$ の共

鳴要求度は, この系が α -クミル(1-メチル-1-フェニルエチル)塩化物のソルボリシスにおける電子供与性基の共鳴効果 ($r = 1.00$) よりも増大した寄与のある系として特徴づけられることを示す。これは律速遷移状態あるいは中間体として生成する第二級カルボカチオンが第三級炭素をもつ α -クミルカチオンより不安定であることに関連づけて合理的に解釈される。しかし, 一般に第二級炭素質のソルボリシスは S_N1 機構と溶媒の求核攻撃による S_N2 機構とのボーダーラインケースとみなされる⁹⁾。事実, 1-フェニルエチル系のソルボリシスにおいても電子求引性置換基

九州大学理学部化学教室, 812 福岡市東区箱崎

- 1) Y. Yukawa, Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **32**, 971(1959); Y. Yukawa, Y. Tsuno, M. Sawada, *ibid.*, **39**, 2274(1966); 湯川泰秀, 都野雄甫, 日化, **86**, 873(1965).
- 2) a) Y. Tsuno, Y. Kusuyama, M. Sawada, T. Fujii, Y. Yukawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 3337(1975).
b) M. Fujio, T. Adachi, Y. Shibuya, A. Murata, Y. Tsuno, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4557(1984).
- 3) S. Usui, Y. Shibuya, T. Adachi, M. Fujio, Y. Tsuno, *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C*, **14**, 355(1984).
- 4) Y. Tsuno, W.-Y. Chong, Y. Tairaka, M. Sawada, Y. Yukawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 596(1978); Y. Tsuno, M. Sawada, T. Fujii, Y. Yukawa, *ibid.*, **48**, 3347(1975); Y. Tsuno, M. Sawada, T. Fujii, Y. Tairaka, Y. Yukawa, *ibid.*, **48**, 3356(1975); Y. Tsuno, Y. Tairaka, M. Sawada, T. Fujii, Y. Yukawa, *ibid.*, **51**, 601(1978); Y. Tsuno, M. Sawada, T. Fujii, Y. Yukawa, *ibid.*, **52**, 3033(1979).

- 5) a) Y. Tsuno, K. Funatsu, Y. Maeda, M. Mishima, M. Fujio, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2879(1982); M. Fujio, K. Funatsu, K. Shibata, H. Yoshinaga, Y. Maeda, M. Goto, M. Mishima, Y. Tsuno, *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C*, **14**, 319(1984); M. Fujio, K. Funatsu, M. Goto, M. Mishima, Y. Tsuno, *Tetrahedron*, **43**, 307(1987).
- 6) M. Fujio, K. Funatsu, M. Goto, Y. Seki, M. Mishima, Y. Tsuno, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2177(1983); M. Fujio, K. Funatsu, M. Goto, Y. Seki, M. Mishima, Y. Tsuno, *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C*, **14**, 177(1983); M. Fujio, M. Goto, Y. Seki, Y. Tsuno, *ibid.*, **14**, 187(1983); M. Fujio, K. Funatsu, M. Goto, Y. Seki, M. Mishima, Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 1091(1987).
- 7) a) Y. Tsuno, A. Murata, M. Goto, M. Fujio, "Physical Organic Chemistry 1986," ed. by M. Kobayashi, Elsevier, Amsterdam-Tokyo (1987) p.167.
b) A. Murata, M. Goto, R. Fujiyama, M. Fujio, Y. Tsuno, *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C*, **16**, 225(1988).
c) A. Murata, S. Sakaguchi, R. Fujiyama, M. Fujio, Y. Tsuno, *ibid.*, **16**, 243(1988).

側で S_N2 機構の混入の可能性が指摘されている⁹⁾¹¹⁾。このような機構変動は電子求引基側の ρ 値の低下をもたらす。つまり、機構変動に起因する σ^+ または σ^+ プロットからずれる統計的に r 値で補正される可能性がある。この点がしばしば過大に評価され、LArSR 式に導入された共鳴要求度の物理的意味に対する批判として強調された¹²⁾¹³⁾。したがって、1-フェニルエチル系のソルボリシスの $r=1.15$ の共鳴要求度の反応機構論的意味について別の観点からの検討が重要である。

気相イオン化平衡に基づく酸性度や塩基性度などの熱力学的物理量には溶媒の関与による反応機構の変動などの複雑性はまったく含まれない。したがって、これらに対する置換基効果の相関結果はイオン分子種の構造的因子に直接関係づけることができ、その解釈も簡単となることが期待される。

本研究では気相における 1-フェニルエチルカチオンの安定性におよぼす置換基効果の解析からカチオンに固有の共鳴要求度を明らかにすることを目的とした。1-フェニルエチルカチオンの気相安定性は対応するスチレンの気相塩基性度の測定から得ることができる。Harrison らは数種の置換スチレンについて気相塩基性度を測定し、その置換基効果が σ^+ で相関できることを報告した¹⁴⁾。この系の ρ^+ 値は 2-フェニルプロベンの気相塩基性度の値より大きいことが指摘され、 ρ^+ 値の増大はオレフィンの共役酸として生成する 1-フェニルエチルカチオンが対応する α -クミル(1-メチル-1-フェニルエチル)カチオンより不安定であることに起因すると解釈された。しかし、相関に用いられた置換基の種類がざられること、および比較に用いられた α -クミルカチオンのデータが詳細な置換基効果の解析には精度上不十分であることから、Harrison らの結論は再検討される必要がある。 α -クミルカチオンの気相安定性に関しては著者らの先の研究において精度の高いデータが得られているので¹⁵⁾、本研究では置換スチレン

の気相塩基性度を測定し、1-フェニルエチルカチオンの安定性におよぼす置換基効果の詳細な検討を行った。

2 実験

p -メトキシ、 p -メチル、 p -フルオロ、 m -クロロスチレン誘導体は市販品を精製して使用した。その他の誘導体は文献記載の方法にしたがい対応する 1-フェニルエタノールから合成した¹⁶⁾¹⁷⁾。 p -アミノ体はニトロ誘導体の還元により得た¹⁷⁾。重合などによる不純物の混入を避けるため測定の直前に合成し、ガスクロマトグラフあるいは液体クロマトグラフにより精製した。さらに ICR 装置上において液体素素による固化、真空排気、融解のサイクルを数回くり返し、混入した溶媒などの不純物を完全に除去した。純度はイオンサイクロトロンスペクトル上において確認した。

スチレン誘導体の気相塩基性度は種々の基準塩基とのプロトン移動平衡 ($\text{B} + \text{B}_0\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{B}_0$) に基づき、次式により求めた。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

ここで $K_{\text{eq}} = ([\text{BH}^+]/[\text{B}_0\text{H}^+]) \cdot ([\text{B}_0]/[\text{B}])$ である。平衡定数の測定にはイオンサイクロトロン共鳴質量分析計を使用した。測定条件の詳細はすでに報告している^{18a,b)} のでそれらを参照されたい。

3 結果

式(3)に示すプロトン移動平衡の自由エネルギー変化は 70°C における平衡定数の測定から求めた。結果を表 1 に示す。推定される誤差はほとんどの場合 $\pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下である。

また測定に用いた基準塩基 (B_0) の塩基性度は表 2 にまとめた。無置換誘導体に対する置換スチレンの相対塩基性度を表 3 にまとめた。一般に気相プロトン移動反応のエントロピー変化 (ΔS°) は十分小さいので、 $\Delta G^\circ_{(848\text{K})} \approx \Delta G^\circ_{(298\text{K})} \approx \Delta H^\circ (= \Delta PA)$ とみな

- 8) a) A. Streitwieser, Jr., "Solvolytic Displacement," McGraw-Hill, New York (1962).
- b) J. M. Harris, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **11**, 89 (1974).
- c) T. W. Bentley, P. v. R. Schleyer, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **14**, 1 (1977).
- 9) V. J. Shiner, Jr., W. E. Buddenbaum, B. L. Murr, G. Lamaty, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 418 (1968).
- 10) K. Okamoto, N. Uchida, S. Saito, H. Shingu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 307 (1966).
- 11) J. P. Richard, M. E. Rothenberg, W. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1361 (1984).
- 12) a) C. D. Johnson, *J. Org. Chem.*, **43**, 1814 (1978); C. D. Johnson, K. Schofield, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 270 (1973); C. D. Johnson, "Hammett Equation," Cambridge University Press, New York (1973), p. 86, and p. 108.
- b) K.-T. Liu, M.-Y. Kuo, C.-F. Shu, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 211 (1982).
- 13) J. Shorter, "Correlation Analysis in Chemistry," eds by N. B. Chapman, J. Shorter, Plenum Press, New York (1978), Chap. 4, p. 119; J. Shorter, "Correlation Analysis of Organic Reactivity," Research Studies Press, Chichester (1982), Chap. 3, p. 27.
- 14) A. G. Harrison, R. Houriet, T. T. Tidwell, *J. Org. Chem.*, **49**, 1302 (1984).

- 15) 三島正章, 白井 聡, 井上博貴, 藤尾瑞枝, 都野雄甫, 日化, 1989, 1262.
- 16) G. B. Bachman, C. L. Carlson, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2857 (1951); W. S. Emerson, *Chem. Rev.*, **45**, 347 (1949); W. M. Schubert, J. L. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 566 (1972); G. K. Hamer, Ph. D. Thesis, Univ. of Toronto, Canada (1973).
- 17) J.-P. Durand, M. Davidson, M. Hellin, F. Cousse-mant, *Bull. Soc. Chim., France*, **1966**, 43.
- 18) a) M. Mishima, M. Fujio, Y. Tsuno, *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C*, **14**, 365 (1984).
- b) M. Mishima, M. Fujio, Y. Tsuno, *ibid.*, **15**, 111 (1985).
- c) M. Mishima, M. Fujio, Y. Tsuno, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 939 (1985).
- d) M. Mishima, M. Fujio, Y. Tsuno, *ibid.*, **27**, 951 (1985).
- e) M. Mishima, M. Fujio, N. Shimizu, Y. Tsuno, *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C*, **16**, 207 (1988).

Table 1 Standard free energy changes of proton transfer equilibria

$B + B_0H^+ \rightleftharpoons BH^+ + B_0$			
B (Styrenes)	B ₀ (Reference bases)	ΔG° kcal·mol ⁻¹	ΔGB^a
<i>p</i> -NMe ₂	(C ₂ H ₅) ₂ NH (C ₃ H ₇) ₂ NH	-1.3 0.1	24.0
<i>p</i> -NH ₂	<i>n</i> -C ₄ H ₉ NH ₂ <i>i</i> -C ₃ H ₇ NH ₂ Pyridine	-1.7 -0.5 1.1	16.3
<i>p</i> -OMe	2-Chloropyridine 3-Chloropyridine	0.3 1.1	10.5
<i>p</i> -OMe- <i>m</i> -Cl	4-Cyanopyridine Aniline HCONMe ₂	-0.3 0.0 0.3	6.9
<i>p</i> -OMe- <i>m</i> -F	3-Cyanopyridine (MeO) ₃ PO	-0.9 1.8	7.0±0.5
<i>p</i> -OMe- <i>m</i> -CN	(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ O Acetylacetone	-1.3 0.4	3.3
<i>p</i> -SMe	2-Fluoropyridine (MeO) ₃ PO 2-Chloropyridine	<i>ca.</i> -1.4 -0.8 1.3	9.8
<i>p</i> -SMe- <i>m</i> -Cl	Acetylacetone 2-Cyanopyridine 3-Cyanopyridine 4-Cyanopyridine	-2.1 -1.6 -0.2 0.4	6.0
<i>p</i> -SMe- <i>m</i> -CN	(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ CO (<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ CO <i>c</i> -C ₃ H ₅ COCH ₃ <i>c</i> -C ₃ H ₅ COCH ₃ (<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ O <i>m</i> -Fluoroaniline Acetylacetone	<i>ca.</i> -2 -1.0 -0.6 -1.6 -0.1 1.3 1.5	1.4
3,5-Me ₂	<i>c</i> -C ₃ H ₅ COCH ₃ (<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ O <i>m</i> -Fluoroaniline Acetylacetone	-0.6 -1.6 -0.1 1.3	2.2
<i>p</i> -Me	<i>c</i> -C ₃ H ₅ COCH ₃ (<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ O Acetylacetone 2-Cyanopyridine	-2.8 -1.4 0.2 1.2	3.4
<i>m</i> -Me	Cyclohexanone (<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ CO (<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ O	-1.7 -0.6 0.3	0.1
<i>m</i> -OMe	(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ CO (<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ CO (<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ CO (<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ O	-2.0 -1.4 -1.1 0.2	1.8
<i>p</i> -Cl	(C ₂ H ₅) ₂ CO (<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ CO Cyclohexanone	-0.7 0.5 0.4	-2.0
<i>p</i> -F	(C ₂ H ₅) ₂ CO (<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ O Cyclohexanone (<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ CO	-1.4 -0.6 -0.2 0.8	-1.3
H	(C ₂ H ₅) ₂ CO Cyclohexanone (<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ O	-1.0 0.1 0.0	-1.7
<i>m</i> -Cl	Acetone Methyl acetate	-1.4 0.0	-6.4
<i>m</i> -F	Acetone Methyl acetate	-0.7 0.4	-7.0
<i>m</i> -CF ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇ CN Isobutene Benzonitrile Acetone	-1.6 -0.7 0.8 0.9	-8.5
<i>p</i> -CF ₃	HCO ₂ C ₂ H ₅ Dioxane Isobutene	-1.7 -1.0 0.3	-9.4
3,5-(CF ₃) ₂	Ethanol Acetonitrile	-0.4 -0.4	-15.2

1 cal=4.184 J

a) Average GB values relative to ammonia (GB=195.6 kcal·mol⁻¹).

Table 2 GB Values of reference bases

Compounds	ΔGB^a (kcal·mol ⁻¹)	Compounds	ΔGB^a (kcal·mol ⁻¹)
(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ NH	24.1	<i>c</i> -C ₃ H ₅ COCH ₃	0.7
(C ₂ H ₅) ₂ NH	22.1	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ CO	0.7
Pyridine	17.6	(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ CO	0.4
<i>i</i> -C ₃ H ₇ NH ₂	15.5	(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ CO	-0.5
<i>n</i> -C ₄ H ₉ NH ₂	14.6	(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ O	-1.7
3-Chloropyridine	11.5	Cyclohexanone	-1.6
2-Chloropyridine	11.0	(C ₂ H ₅) ₂ CO	-2.8
(MeO) ₃ PO	9.3	Methyl acetate	-6.5
2-Fluoropyridine	7.4	Acetone	-7.7
HCONMe ₂	7.4	Benzonitrile	-8.0
Aniline	6.9	Isobutene	-9.2
4-Cyanopyridine	6.5	<i>i</i> -C ₃ H ₇ CN	-9.9
3-Cyanopyridine	5.7	Dioxane	-10.5
2-Cyanopyridine	4.4	HCO ₂ C ₂ H ₅	-11.0
Acetylacetone	3.7	Acetonitrile	-15.5
<i>m</i> -Fluoroaniline	3.5	Ethanol	-15.8
(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ O	2.0		

a) GB values are given relative to ammonia (GB=195.6 kcal·mol⁻¹).

Table 3 Relative gas phase basicities of styrenes

Subst	ΔGB^a (kcal·mol ⁻¹)	Subst	ΔGB^a (kcal·mol ⁻¹)
<i>p</i> -NMe ₂	25.7	3,5-Me ₂	3.9
<i>p</i> -NH ₂	18.0	<i>m</i> -Me	1.8
<i>p</i> -OMe	12.2 ^b	<i>m</i> -OMe	3.5
<i>p</i> -OMe- <i>m</i> -Cl	8.6	<i>p</i> -F	0.4
<i>p</i> -OMe- <i>m</i> -F	8.7	<i>p</i> -Cl	-0.3
<i>p</i> -OMe- <i>m</i> -CN	5.0	<i>m</i> -F	-5.3
<i>p</i> -SMe	11.5	<i>m</i> -Cl	-4.7
<i>p</i> -SMe- <i>m</i> -Cl	7.7	<i>m</i> -CF ₃	-6.8 ^b
<i>p</i> -SMe- <i>m</i> -CN	3.1	<i>p</i> -CF ₃	-7.7
<i>p</i> -Me	5.1 ^b	3,5-(CF ₃) ₂	-13.5

a) Relative to unsubstituted styrene (GB=193.9 kcal·mol⁻¹).b) ΔGB values of 12.2, 4.6, and -7.6 were reported for *p*-OMe, *p*-Me, and *m*-CF₃, respectively (Ref. 14).

すことができ¹⁹⁾, 塩基性度の置換基効果に対する議論はそのままプロトン・アフィニティにあてはまる。

スチレンのビニル基の気相塩基性度 (193.9 kcal·mol⁻¹) は 2-フェニルプロペンに比較して 5.2 kcal·mol⁻¹ 低い。このように低塩基性度の化合物に対するプロトン付加の位置の同定には特に注意を要する。ニトロ, シアノ置換体などでは明らかに置換基へのプロトン付加が予想され, 残念ながら 1-フェニルエチルカチオンの安定性におよぼすこれらの置換基の効果をj知することはできない。置換基の塩基性度がさらに高いと予想される *p*-ジメチルアミノや *p*-アミノ置換体は, 窒素塩基である *N,N*-ジメチルアニリンおよびアニリンに比較してそれぞれ 4.2 および 9.4 kcal·

19) D. H. Aue, M. T. Bowers, "Gas Phase Ion Chemistry," ed. by M. T. Bowers, Academic Press, New York (1979), Vol. 2, p. 2.

mol^{-1} 強塩基であった。この大きさは、*N,N*-ジメチルアニリンおよびアニリンの塩基性度の置換基効果から予想される π -ビニル基の効果としては大きすぎると考えられ²⁰⁾²¹⁾、両置換体の塩基性度はビニル基へのプロトン付加を示すと思われる。これらのプロトン付加の位置の同定は以下に述べる置換基効果の解析結果と矛盾しない。

4 考 察

スチレンの気相塩基性度の置換基効果に対応する 2-フェニルプロペンの塩基性度¹⁵⁾ に対してプロットすると図 1 が得られる。全体としての直線関係は、1-フェニルエチルカチオンの気相安定性の方が対応する α -キミルカチオンより大きい置換基依存性をもつことを示唆する。これはかぎられたデータに基づく Harrison らの結論¹⁴⁾ に一致するが、相関のばらつきはデータの測定誤差を明らかに越え、かつ規則性も見いだされない。しかし、無置換体を通る傾き 1.0 の直線を引くとメタ-置換基およびパラ- π -電子求引基は優れた精度でこの線上に位置し、ベンジル位の電荷と直接共役相互作用のない置換基の効果は両系で等しいことが示唆される。一方、パラ- π -電子供与性基はこの直線から上方への一方的なずれを示す。既報¹⁵⁾ において述べたように α -キミルカチオンの安定性は σ^+ によって高精度で相関できることから図 1 は気相における σ^+ プロットに相当する。1-フェニルエチルカチオンの安定性におよぼすパラ- π -電子供与性基の効果は σ^+ で記述されないことが結論され、Harrison らの σ^+ -相関に基づく解析法では定量的な議論を行うことはできない。図 1 の両置換基効果

Fig. 1 Plots of gas-phase basicities of styrenes against the corresponding 2-arylprenes

- 20) Y. K. Lau, K. Nishizawa, A. Tse, R. S. Brown, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6291(1981).
 21) R. W. Taft, R. D. Topsom *Prog. Phys. Org. Chem.*, **16**, 1(1988).

は気相の熱力学的物理量であるため、遷移状態における溶媒の求核関与による反応機構の変動や溶媒和による置換基変性といった一般の溶液中の反応性の置換基効果の解析を複雑化する因子は完全に除外される。したがって、これらのパラ- π -電子供与性基のずれは明らかに両系の置換基効果の本質的な違いを反映していることにはかならない。 π -電子供与性の大きい置換基ほど大きなずれを示し、その大きさはそれぞれの共鳴置換基定数 ($\Delta\sigma_R^+$)¹²⁾ に完全に比例する。これは、1-フェニルエチルカチオン系の置換基効果に含まれる共鳴効果の寄与の増大を示唆する。また、 π -電子供与基のずれの挙動は 1-フェニルエチル塩化物のソルボリシスの σ^+ -プロットにおいて観測された結果²⁾ に完全に一致する。

実際に LArSR 式 (1) を適用すると $\rho = -13.6$ および $r = 1.14$ が得られた。特異的な置換基を除いてほとんどの置換基に関しては溶液中において決定された置換基定数を使用しているの、気相の LArSR 相関の ρ および r 値の大きさはソルボリシスなどの溶液中において得られた数値と直接比較することができる。

1-フェニルカチオンの ρ 値の大きさは図 1 の非共役置換基に対する傾き 1.0 の直線関係から予想されるように α -キミルカチオンの ρ 値に等しい¹⁵⁾。同じ大きさの ρ 値はより不安定なカルボカチオンであるベンジルカチオンや 1-フェニル-1-(トリフルオロメチル)エチルカチオンの気相安定性の置換基効果においても得られ²²⁾²³⁾、一連のベンジルカチオン系内では陽電荷の安定化におよぼすアリール基の誘起効果(あるいは場効果)の寄与の大きさは等しいことが示唆される。一般に、 ρ 値は電荷の大きさを反映すると考えられるので、 ρ 値の一定性はこれらの系内では電荷の変動が小さいか、 ρ が電荷の変動を感度よく反映しないためであろう。同様な ρ 値の一定性は、Y-置換ベンゾイル系の気相塩基性度の置換基効果においても観測された^{18a-e)}。

一方、1-フェニルエチルカチオンの r 値 (1.14) は α -キミルカチオンの 1.00 より明らかに大きい。これは π -電子非局在化による陽電荷の安定化が α -キミルカチオンに比較して 1-フェニルエチルカチオンにおいて増大していることを示す。 π -電子非局在化の増大は、 α -キミルカチオンより低い 1-フェニルエチルカチオンの安定性 ($5.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) に起因すると解釈されるであろう。この傾向は、第一級カルボカチオンに属するベンジルカチオンに対して得られた $r = 1.29$ ²²⁾、さらに不安定化された 1-フェニル-1-(トリフルオロメチル)エチルカチオンに対して $r = 1.40$ というきわめて大きい共鳴要求度が得られた事実²³⁾とも一致する。実際に、一連のベンジル位カルボカチオンの r 値をそれぞれの系の母体カチオンの相対安定性に対してプロットすると図 2 に示す優れた直線関係が得られた。明らかに共鳴要求度はカルボカチオンの不安定化の方向に一致して連続的に増大する。1-フェニルエチルカチオンの $r = 1.14$ の大きさもその母体カチオンの相対安定性から見て合理的であると思える。電荷中心のベンジル位炭素に結合した置換基の電子求引性ととも増大する共鳴要求度は、

- 22) a) M. Mishima, K. Arima, S. Usui, M. Fujio, Y. Tsuno, *Chem. Lett.*, 1987, 1047.
 b) M. Mishima, K. Arima, S. Usui, M. Fujio, Y. Tsuno, *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C*, **15**, 277(1986).
 23) M. Mishima, H. Inoue, M. Fujio, Y. Tsuno, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2101(1989).

Fig. 2 Relation between resonance demand (r) and the stability of parent carbocation

α -置換基からの陽電荷の安定化とアリール基への π -電子非局在化による安定化が相補的に寄与していることを示唆する。この結果は LArSR 式に導入された“varying resonance demand”の概念¹¹⁾²⁴⁾の妥当性を強く支持する。

最も重要な結果は、1-フェニルエチルカチオンの気相安定性の r 値の大きさが 1-フェニルエチル塩化物のソルボリシスの r 値 (1.15) に完全に一致することである。この r 値の一致は関連する他のベンジル系においても一般に観測され²²⁾²³⁾、中間体のカルボカチオンと律速遷移状態における π -電子非局在化がきわめて近いことを示唆する。したがって、1-フェニルエチル塩化物のソルボリシスの共鳴要求度 ($r=1.15$) は明らかに 1-フェニルエチルカチオンに固有のものであると結論される。つまり、このソルボリシスの置換基効果の σ^+ 相関において認められるカーブした相関関係は溶媒の求核攻撃による機構変動に起因するものではない

く、不適切な置換基定数の使用による結果であるといえる。

置換基効果解析における完全な直線相関の成立は反応機構の単一性の同定の必要条件である。逆に、その不成立は機構変動の可能性を示唆する。しかし、直線相関からのずれから機構変動を見いだすためには相関に使用した置換基定数が反応の中心電荷のアリール基への非局在化を正しく記述しているかどうかが重要である。この点に、電荷の非局在化が一定であるとする σ^+ 相関に基づく機構解析の本質的な問題がある。系に依存する電荷の非局在化を記述できる LArSR 相関では機構変動の存在を相関直線からのずれとして検知できることが期待される。この考え方の有用性は、明らかな機構変動をとまなうベンジルトシラートのソルボリシスの置換基効果の解析において実証された²⁴⁾。この観点から 1-フェニルエチル系のソルボリシスの LArSR 相関を解釈すると、水性アセトンおよび水性エタノール中における m -シアノ基より不活性基において見られた相関直線からのずれは溶媒の求核攻撃による機構変動の存在を示唆する²⁾²⁵⁾。これは、低求核性かつ高イオン化能溶媒であるトリフルオロエタノール中の置換基効果が $r=1.15$ の LArSR 相関直線を p -ニトロ基まで満足し、機構変動のないことが示唆される結果と矛盾しない²⁵⁾。この様に LArSR 式に導入された共鳴要求度の概念の重要性は、精度の向上といった相関解析の基本的条件を満足するだけでなく反応機構に直結した知見を与えることにある。

5 結 論

1-フェニルエチルカチオンの気相安定性の置換基効果に対する LArSR 相関から得られた共鳴要求度 ($r=1.14$) は π -電子非局在化による陽電荷の安定化が α -ミルカチオン ($r=1.00$) に比較して明らかに増大していることを示した。一連のベンジル位カルボカチオンの気相安定性の結果から共鳴要求度の大きさは母体カチオンの安定性と密接な関係にあることが明らかになった。1-フェニルエチルカチオンの気相安定性の r 値は 1-フェニルエチル塩化物のソルボリシスの値に一致し、ソルボリシスの律速遷移状態と中間体イオンにおける π -電子非局在化はきわめて近いことが示唆された。この結果から、ソルボリシスの共鳴要求度 ($r=1.15$) は明らかに遷移状態あるいは 1-フェニルエチルカチオン中間体に固有のものであり、溶媒関与による機構変動に起因するものではないと結論される。

25) Y. Tsuno, S. Usui, M. Fujio, unpublished results.

24) M. Fujio, M. Goto, A. Murata, Y. Tsuji, M. Mishima, Y. Tsuno, *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C*, 16, 271(1988).

Special Articles on
Structure and Reaction of Unstable Species

Substituent Effect on the Stability of 1-Phenylethyl Cation in the Gas Phase

Masaaki MISHIMA, Satoshi USUI, Mizue FUJIO and Yuho TSUNO*

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University 33;
Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi 812 Japan*

The gas-phase basicities (*GB*) were determined for a series of styrenes based on proton-transfer equilibrium method using a pulsed ion cyclotron resonance (ICR) mass spectrometer. The LArSR analysis of the substituent effect on the *GB* gave an *r* of 1.14 and a ρ of -13.6.

$$\Delta GB = \rho(\sigma^\circ + r\Delta\sigma_R^+) \quad (1)$$

The *r* value higher than unity indicated clearly a greater resonance demand for 1-phenylethyl cation than that for α -cumyl cation while the ρ value was comparable to that of the latter. The exalted resonance demand might be attributed to the lower stability of 1-phenylethyl cation than α -cumyl cation. This trend in the *r* value is consistent with the observations for the relevant benzylic carbocations. Most importantly, the *r* value for gas-phase stability of the 1-phenylethyl cation has been found to be identical in magnitude with the *r* value for the solvolysis of the corresponding substrates (*r*=1.15). The same is generally true for a series of benzylic carbocations.

The identity of the *r* value between the S_N1 solvolysis and gas-phase carbocation stability suggests that the intramolecular charge delocalization in the transition state should be quite close to that of the carbocation intermediate. It is concluded that the *r* value of 1.15 for the 1-phenylethyl solvolysis must be intrinsic resonance demand characteristic of the parent 1-phenylethyl cation itself. The LArSR correlation with *r*=1.15 for the solvolysis in aq. ethanol and aq. acetone suggests a mechanistic involvement of solvent nucleophilic assistance for substrates less reactive than *m*-cyano derivative.