スチリル置換芳香族化合物における遠隔置換基効果

今 福 公 明*

Long-range Substituent Effects in Styryl-substituted Aromatic Compounds.

Kimiaki IMAFUKU*

The transmissibility of electronic effects in aromatic compounds of the $R-C_6H_4-CH=CH-G-Y$, where G is an aromatic ring and R and Y are a substituent and a reaction center, respectively, is reviewed. In *p*-styryl-substituted aromatic compounds, transmission factors (π) of the electronic effects through the styryl group are 0.1 – 0.2.

1. はじめに

1937年 Hammett は *meta* および *para* 位に置換基をもつベンゼン系芳香族化合物の構造と反応性（反応速度定数あるいは酸塩基解離定数）のあいだに簡単な定量的関係、いわゆる Hammett 式

$$\text{速度定数について} \quad \log(k/k_0) = \rho\sigma \quad (1)$$

$$\text{解離定数について} \quad \log(K/K_0) = \rho\sigma \quad (2)$$

が成立することを見出した¹⁾。このようにして 1940年 Hammett は 52種の反応について検討をおこない、Hammett 式の成立を確認し²⁾、その後適用例はばう大な数になっている。

これらの適用例からこの直線自由エネルギー関係は置換基の極性効果によることが帰納的に導かれ、極性効果に関係する分子のいろいろな物理的性質にも密接な関係があることが予測され、実際に IR³⁾、UV³⁾、NMR⁴⁾ をはじめ種々の物理定数への適用例が見出されている。

さらにベンゼン系芳香族化合物ばかりでなく 6 π 電子系であるビリジン、フランおよびチオフェンなどのヘテロ環芳香族化合物への Hammett 式の適用も古くから試みられているが、その詳細は成書⁵⁻⁷⁾にゆずる。また 6 π 電子系の非ベンゼン系芳香族化合物の代表的なトロポノイド化合物についてもその適用性がみいだされた⁸⁻¹⁰⁾。

著者はここ数年来スチリルトロポロン誘導体における

遠隔置換基効果について検討してきた。そこで、ここではこれらに関連してスチルベン類をはじめ種々のスチリル置換芳香族化合物におけるスチリル基をとおしての電子効果の伝達性について紹介したい。

2. スチリル基をとおしての電子効果の伝達性

これらの解析法としてはいわゆる ρ - ρ 相関¹¹⁻¹⁵⁾ があり、種々の芳香族カルボン酸、 $R-C_6H_4-G-COOH$ 、の解離、エステル化あるいはエステルの加水分解などについて研究されている。たとえば、反応基 Y と置換基 R をもつベンゼン誘導体 (A) の反応定数を ρ_Y とし、またその芳香環と反応基 Y のあいだに原子団 G を挿入した化合物 (B) のおなじ反応の反応定数を ρ_{GY} とすると原子団 G の伝達性を評価するものとして伝達係数 (π) が式 (3) のようにあらわされている。

(A)

(B)

$$\pi = \rho_{GY} / \rho_Y \quad (3)$$

スチリル置換芳香族化合物についても類似の取り扱いができる。いま、芳香族化合物 (C) とそのスチリル置換化合物 (D) のおなじ反応の同一条件下での反応定数をそれぞれ ρ_Y および ρ_{SY} とすると、スチリル基の電子効果の伝達性の尺度として伝達係数 (π) も全く同様に扱える。

* 熊本大学理学部化学教室 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Kumamoto University ()

Table 1 Transmission Factors of the Styryl Group

Series of compounds	Method ^{a)} of pK_a measurement	Solvent	Temp. (°C)	ρ	π ^{b)}	Ref.
A	C ₆ H ₆		17.9		c)
A	C ₆ H ₆		2.20	0.123	d)
B	49 % EtOH	20 ~ 22	2.55		e)
D	50 % EtOH	20	0.37	0.145	f)
B	30 % EtOH	25	3.44		g)
D	50 % EtOH	20	0.40	0.126	h)
B	50 % EtOH	20	4.19		i)
D	80 % EtOH	20	0.68	0.138	j)
C	H ₂ O	23 ~ 25	5.71		k)
D	15 % EtOH	25	0.44	0.073	l)
D	15 % EtOH	25	0.85	0.149	m)
D	50 % MeOH	25	1.53		n)
D	50 % MeOH	25	0.23	0.150	n)
C	H ₂ O	25	2.68		o)
D	50 % MeOH	20	0.13	0.049	p)
D	50 % MeOH	20	0.60	0.224	q)
D	50 % MeOH	20	3.40		r)
D	50 % MeOH	20	0.59	0.174	s)
D	50 % MeOH	23	0.57	0.168	t)
D	50 % MeOH	20	0.40	0.118	s)

a) A: ¹⁹F Chemical shifts in NMR; B: pH titration; C: potentiometric titration; D: UV spectroscopy.b) $\pi = \rho_{SY} / \rho_Y$, where ρ_Y and ρ_{SY} are reaction constants of the parent and the styryl-substituted compounds, respectively.c) H. S. Gutowsky, W. D. McCall, B. R. McGravvy, L. H. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4809 (1952)d) R. G. Pews, N. D. Ojha, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5769 (1969)e) S. Schwarzenbach, H. Egli, E. Rudin, *Helv. Chim. Acta*, **17**, 1176, 1183 (1934); **22**, 360 (1939)f) H. Veschambre, G. Dauphin, A. Kergomard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1967**, 2846g) B. M. Bunnett, G. L. Brooks, S. Glastone, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1821h) H. Veschambre, A. Kergomard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1966**, 336i) W. C. Davis, J. W. Addis, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1622; **1938**, 1865j) M. Syz, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **48**, 517 (1965)

- k) H. H. Jaffé, G. O. Doak, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4441 (1955)
l) G. Cauzzo, G. Galiazzo, U. Mazzucato, N. Mongiat, *Tetrahedron*, **22**, 589 (1966)
m) A.R.Katritzky, D. J. Short, A. J. Boulton, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1516
n) H. Besso, K. Imafuku, H. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 2161 (1977)
o) Ref. 8
p) K. Imafuku, S. Nakama, H. Matsumura, *Tetrahedron*, **26**, 1821 (1970)
q) K. Hamada, S. Nakama, K. Imafuku, K. Kurosawa, H. Matsumura, *Tetrahedron*, **27**, 337 (1971)
r) Ref. 9
s) K. Imafuku, H. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 544 (1973)
t) T. Kobayashi, K. Imafuku, H. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 3605 (1976)

$$\pi = \rho_{\text{sy}}/\rho_{\text{y}} \quad (4)$$

そこでスチリル置換芳香族化合物における電子効果の伝達性を解明するために、各種スチリル置換芳香族化合物およびその母体となる化合物の解離における反応定数と式(4)からもとめた伝達係数を表1にまとめる。これらのうちフルオロベンゼン類と4-フルオロスチルベン類の ρ 値は ^{19}F 化学シフトのHammettプロットの勾配である。

表 1 では母体となる化合物およびそのスチリル置換化合物の解離定数を測定する際の測定条件, たとえば溶媒や温度の不一致がみられ, ρ - ρ 関係を議論するには不十分であるが, p -スチリル置換ベンゼン類(スチルベン類)における伝達係数は 0.123 - 0.145 とほぼ同程度の値(平均値 0.133)をあたえることがわかる。類似の構造でありヘテロ芳香環をもつ p -スチリルピリジン類および 2-スチリル-5-ヒドロキシ-4-ピロン類での π 値はそれぞれ 0.149 および 0.150 でスチルベン類の値にほぼ等しい。また p -スチリル体に相当する 5-スチリルトロポロン類の π 値 (0.224) を見るとかなり大きくなっている。ひとつにはトロポロン類と 5-スチリルトロポロン類の解離定数を測定するときの溶媒のちがいにありと思われる。測定溶媒の極性が小さくなると解離における反応定数は大きくなることが知られている¹⁶⁾。

このように p 位にスチリル基が置換した種々の系でその伝達係数 (π) は 0.1-0.2 となり、置換基効果の伝達性は $1/5-1/10$ に低下することがわかる。

m -スチリル置換ベンゼン類の反応および解離については全く知られていないが、類似の系として 3-スチリルピリジン類の解離 ($\pi = 0.073$) と 4-スチリルトロポロン類の解離 ($\pi = 0.049$) がある (表 1) が、それらの伝達係数は p -スチリル体の 1/2 以下である。4-, 5- および 6-スチリル-2-アミノトロポノン類において

は π 値の大きなちがいはいはみられず、アミノ基に隣接するカルボニル基も一部スチリル基と相互作用をしめし置換基効果の伝達性を複雑にしていると思われる。

p-スチリル置換体についてはスチリル基の伝達係数は一応評価できるが、*m*-スチリル置換体についてはほとんどデータがなく今後の研究にまたなければならない。

3. おわりに

二つの芳香環をある種の結合、たとえば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}-\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$

などで結んだ化合物における置換基の電子効果の遠距離間の伝達についてはかなりの研究があるが、ここでは $-\text{CH}=\text{CH}-$ 結合で結ばれたスチリル置換芳香族化合物における遠距離置換基効果について取りあげた。しかしながら、ここに見るように m -スチリル置換体についてはほとんど例がないとともに、速度論的研究は p -および m -スチリル置換体とともに皆無であり今後研究の余地があるように思える。

(昭和54年6月8日受理)

文 献

- 1) L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 96 (1937)
- 2) L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York (1940), Chap. 7
- 3) A. R. Katritzky, R. D. Topsom, "Advances in Linear Free Energy Relationships", (Ed) N. B. Chapman, J. Shorter, Plenum Press, London (1972) p. 119
- 4) M. T. Tribble, J. G. Traynham, "Advances in Linear Free Energy Relationships", (Ed) N. B. Chapman, J. Shorter, Plenum Press, London (1972), p. 1
- 5) 井本英二, "有機反応機構の進歩" 第2集, 村上増雄編, 槇書店, 東京 (1960), p. 1
- 6) H. H. Jaffe, L. Jones, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **3**, 209 (1964)
- 7) P. Tomasik, C. D. Johnson, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **20**, 1 (1976)
- 8) N. Yui, *Sci. Repts. Tohoku Univ.*, **1**, **40**, 102,

- 114 (1956)
- 9) K. Imafuku, Y. Takata, H. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1809 (1974)
- 10) K. Imafuku, H. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 1772 (1969)
- 11) R. M. O'Ferral, S. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2440 (1963); J. D. S. Ritter, S. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1507 (1964); R. M. O'Ferral, S. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4016 (1964)
- 12) K. Bowden, N. B. Chapman, J. Shorter, *Can. J. Chem.*, **42**, 1979 (1964)
- 13) 井本英二, "講座有機反応機構", 第 11 巻, 東京化学同人, 東京 (1967), p. 169
- 14) O. Exner, "Advances in Linear Free Energy Relationships", (Ed) N. B. Chapman, J. Shorter, Plenum Press, London (1972), p. 25
- 15) 都野雄甫, "理論有機化学 (反応編)", 湯川泰秀編, 化学同人, 京都 (1974), p. 83
- 16) H. H. Jaffe, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953)

協会誌バックナンバー在庫表

下記バックナンバーが在庫致しておりますので、ご希望の方は代金・送料（現金書留）を添えてお申し込み下さい。第 28 巻以前のバックナンバーも多少在庫しておりますのでご照会下さい。

(昭和 55 年 1 月現在)

巻 数	年 号	在 庫 月 号	定 価	送 料
第 29 巻	昭 46 年 '71	1 2 — 4 5 6 7 8 9 — 11 12	400 円/冊	41 円/冊
30	47 '72	1 2 — 4 5 6 7 8 9 10 11 12 記	500 "	"
31	48 '73	(全号欠本です)	—	—
32	49 '74	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	700 "	(送料共)
33	50 '75	— — 3 — — — 7 8 9 10 — —	"	"
34	51 '76	— 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	800 "	"
35	52 '77	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	"	"
36	53 '78	— 2 3 — 5 6 — — — 11 12	900 "	"
37	54 '79	— — 3 4 5 — 7 8 9 10 11 12	"	"
38	55 '80	1	"	"

特 集 号	記	「30 周年特別記念号」(別冊)	1,000 円/冊	41 円/冊
	32 — 4	「微生物・酵素化学」	1,300	(送料共)
	10	「有機合成における—合成デザイン—考え方」	1,400	"
	34 — 5	「有機合成における炭酸ガスの利用」	1,500	"
	11	「有機合成における金属酵素」	"	"
	35 — 5	「生物活性硫黄化合物」	"	"
	12	「最近の炭素骨格変換法」	"	"
	36 — 6	「フリーデル・クラフツ反応」	2,000	"
	11	「有機合成のための反応の場」	"	"
	37 — 12	「有機合成に用いられる金属化合物の合成と性質」	"	"