

ジメチルアニリニウム系の気相酸性度に及ぼす

置換基効果に関する理論的研究

中田和秀^{a*}, 藤尾瑞枝^b, 西本吉助^c, 都野雄甫^b

^a法政大学 自然科学センター, 〒102-8160 東京都千代田区富士見 2-17-1

^b九州大学 先導物質化学研究所, 〒812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

^c大阪市立大学, 〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138

*e-mail: nakata@i.hosei.ac.jp

1 緒言

直線自由エネルギー関係則[1]に基づく置換基効果解析[2]は、様々な有機反応の反応機構解析に有効に用いられる。

親電子反応においては、環置換基と陽イオン中心に直接共鳴のない場合の置換基定数 σ^0 [3] と強い直接共鳴の存在する場合の σ^+ [4] の一次結合によって反応性または陽イオンの安定性を相関する湯川-都野式 (1) [5, 6] が精度良く適用される。

$$\log(k/k_H) \text{ or } \log(K/K_H) = \rho(\sigma^0 + r\Delta\sigma_R^+) \quad (1)$$

ここで k/k_H および K/K_H は、それぞれ置換体の無置換体に対する反応速度比および平衡定数比である。また、 $\Delta\sigma_R^+ \equiv \sigma^+ - \sigma^0$ である。解析の結果得られる反応定数 ρ 値および r 値 (共鳴要求度) から、遷移状態または陽イオンの構造や性質が予想でき、反応機構解明に重要な知見が与えられる。

近年、化学理論の発展と計算機能力の飛躍的な向上に伴って、有機化合物の構造およびエネルギーの計算が高い理論レベルで可能になった[7]。最近、我々は湯川-都野式の r 値が陽イオン中心と芳香環との直接共鳴の度合いを表すパラメータであることを理論的に証明した[8]。また、環置換クミルカチオンと無置換クミルカチオンとのヒドリド移動平衡から理論 σ^+ 値を決定し、カチオン中心をベンゼン環に対して 90° に固定して直接共鳴相互作用を無くしたクミルカチオン系の同様の平衡反応から理論 σ^0 値を決定した。そしてこれら気相平衡から得られた2つの理論置換基定数のセットの一次結合として種々のベンジル位カチオンの気相ヒドリド移動平衡のエネルギー差を精度良く相関することができることを確認し、理論的に湯川-都野式を再現することに成功した[9]。親電子反応においては溶液中と気相中で置換基定数は大きく異なることが

知られている[10]。したがって、これら理論的な研究は溶液中の実験において得られる ρ 値および r 値の解釈に大きな役割を果たすと期待される。

一方、陰イオンを経由する求核反応においても、親電子反応と同様に湯川-都野式が成立する。

$$\log(k/k_H) \text{ or } \log(K/K_H) = \rho(\sigma^0 + r^-\bar{\Delta\sigma}_R^- + r^+\bar{\Delta\sigma}_R^+) \quad (2)$$

ただし、 $\bar{\Delta\sigma}_R^- \equiv \sigma^- - \sigma^0$ であり、 σ^- はフェノールおよびアニリニウムイオンの水中の酸性度から決定している[6]。 $r^+\bar{\Delta\sigma}_R^+$ の項は原系の共鳴安定化に由来すると考えられるが、ほとんどの場合 $r^+ = 0$ で大きな寄与はない。

求核反応の置換基効果に特徴的なことは、液相中と気相中で置換基効果が大きく異なるということである。気相中の陰イオンの熱力学的安定性はイオンサイクロトン共鳴法（ICR法）によって測定できる。この方法によって決定した置換フェノールの気相中の酸性度を湯川-都野式で解析すると $r^- = 0.6$ が得られており、水中の $r^- = 1.0$ から大きく減少している[11]。藤尾らは気相中と液相中における本系酸性度の置換基効果の詳細な比較から、水中において陰イオン中心との直接共鳴が可能なパラ電子吸引性置換基への特異的水和（水素結合）によって置換基定数自身に変化し、見かけの r^- 値が両相中で異なると結論している[12]。これはフェノール系の水中の酸性度から決定された σ^- 基準値に溶媒効果が含まれていることを意味しており、反応定数から各系の構造や性質の詳細な情報を得るという観点から、既存の σ^- 置換基定数の再検討を促す。

そこで我々はフェノール系における r^- 値の相違がどのような溶媒和構造によるものかを理論的に検討した[13]。その中で、フェノキシドイオンの環置換基に対する水和が、系全体の安定化のほかに水素結合によるパラ電子吸引性基の置換基定数の増加をもたらすことを見いだした。また、水1分子が水和したときの置換基効果が対応する水中の酸性度を再現するのに必要十分であることを明らかにした。

前回はフェノール系と同様に σ^- 基準系であるアニリニウムイオンの水中の酸性度がどのような因子によって発現するのかを理論的に検討した[14]。その結果、アニリニウムイオン系において N 原子上の非共有電子対とパラ電子吸引性基の直接共鳴安定化に起因する σ^- 性（気相効果）が存在することが明らかになった。これに加えてアニリニウムイオンおよびアニリンの環置換基への特異的水和、および NH_3^+ 部位への特異的水和がパラ電子吸引性置換体の酸性度を強めるうえで重要な役割を果たしていることが明らかになった。

アニリニウムイオン系およびジメチルアニリニウムイオン系の水中の酸性度[15, 16]を表1にまとめている。ジメチルアニリニウムイオンの相対酸性度をアニリニウムイオンの相対酸性度に対してプロットすると図1を得る。p-NO₂ から p-MeO まで全置換基にわたって傾き 1.19 の優れた直線相関が得られ、両系で置換基効果が一致している。この事実は下記のいずれかで説明される。(1) 両系の気相酸性度に及ぼす置換基効果は水中と同様に等しい。すなわち、気相酸性度

で N 原子上の非共有電子対と芳香環との直接共鳴の度合いに与える 2 個の α -メチル基の導入の効果が無視できるほど小さく、ジメチルアニリニウムイオン系においてアニリニウムイオン系と同等の水和効果が働いている。(2) 両系の気相酸性度は異なるが、ジメチルアニリニウムイオン系に対してアニリニウムイオン系の 2 個多い水素原子への水和効果が水中での酸性度に大きな役割を果たしている。その結果、水中での酸性度に及ぼす置換基効果が等しくなった。(1) または (2) のどちらで水中の挙動を説明することができるかはアニリニウムイオン系の溶媒和構造を明らかにする上で重要である。

この観点から、本研究では高度なレベルの分子軌道計算を利用してアニリニウムイオン系およびジメチルアニリニウムイオン系の気相中の相対酸性度を理論的に決定し互いに比較した。

Table 1. pKa values for anilinium ions and dimethylanilinium ions in aqueous solution at 25°C.^a

Substituent	Anilinium ions	Dimethylanilinium ions	Substituent	Anilinium ions	Dimethylanilinium ions
p-CH ₃	5.123	5.642	m-CH ₃	4.772	5.348
p-OCH ₃	5.394	5.869	m-OCH ₃	4.225	--- ^b
H	4.634	5.174	H	4.634	5.174
p-PhO	4.785	--- ^b	m-PhO	3.913	--- ^b
p-SCH ₃	4.407	4.871	m-SCH ₃	--- ^b	--- ^b
p-CO ₂ Et	2.572	2.705	m-CO ₂ Et	3.690	4.071
p-CH ₃ CO	2.233	2.280	m-CH ₃ CO	3.645	4.078
p-F	4.677	--- ^b	m-F	3.605	--- ^b
p-C ₆ H ₅ CO	2.234	2.269	m-C ₆ H ₅ CO	3.574	--- ^b
p-Cl	3.986	4.836	m-Cl	3.529	--- ^b
p-Br	3.886	4.284	m-Br	3.501	3.839
p-N=NPh	2.862	--- ^b	m-N=NPh	--- ^b	--- ^b
p-CF ₃	2.856	3.101	m-CF ₃	3.289	3.590
p-CONH ₂	2.846	--- ^b	m-CONH ₂	--- ^b	--- ^b
p-CO ₂ CH ₃	2.530	2.718	m-CO ₂ CH ₃	--- ^b	--- ^b
p-SO ₂ NH ₂	2.105	2.188	m-SO ₂ NH ₂	2.843	--- ^b
p-CN	1.797	1.818	m-CN	2.788	2.990
p-CHO	1.718	1.693	m-CHO	--- ^b	3.760
p-SO ₂ CH ₃	1.582	--- ^b	m-SO ₂ CH ₃	2.580	--- ^b
p-NO ₂	--- ^b	--- ^b	m-NO ₂	2.513	2.659

a) Apparent pKa values at ionic strength of 0.038. Experimental errors were within 0.005pKa unit for all ions. Ref. [15]. b) No data available.

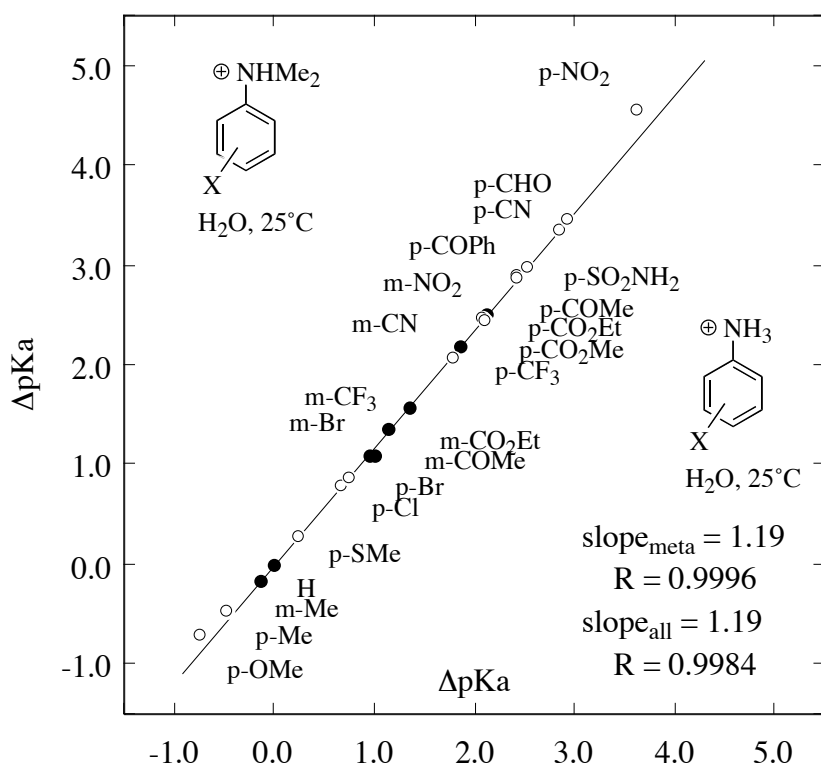
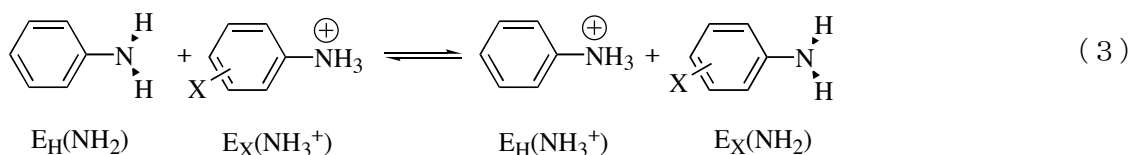


Fig. 1. ΔpK_a 's of Dimethylanilinium ions against those of anilinium ions.

2 方法

本研究における理論計算はすべて非経験的分子軌道計算であり、Gaussian03 プログラム[17]を用いて Pentium4 互換機上で行った。ある化学種について複数のコンフォメーションが存在する場合には、すべてのコンフォメーションについて構造を最適化し、振動計算を行って安定構造であることを確認した。その上で各計算レベルで最も安定なコンフォメーションのエネルギーを使用した。

まず、環置換アニリニウムイオンの相対気相酸性度を計算した。本系の相対気相酸性度は式(3)のプロトン移動平衡反応のエネルギー差 ($\Delta E_X(3)$) で求められる。

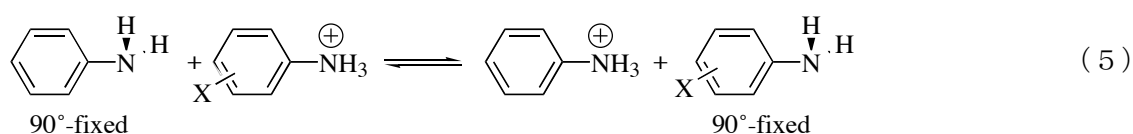


X は環置換基を表し、E は各化学種のエネルギーを表す。本系のエネルギー差 ($\Delta E_X(3)$) は式(4)で与えられる。

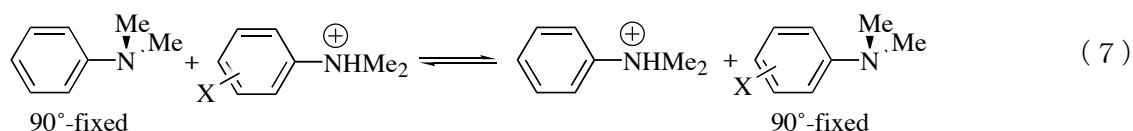
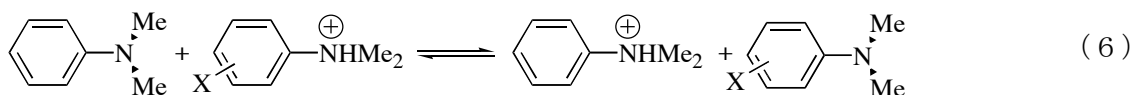
$$\Delta E_x(3) = E_x(\text{NH}_2) + E_H(\text{NH}_3^+) - E_x(\text{NH}_3^+) - E_H(\text{NH}_2) \quad (4)$$

各化学種のエネルギーは、B3LYP/6-311+G(2d,p)レベル[18]で構造最適化を行うことによって決定した。さらに同レベルで振動計算を行って0.8929でスケール[19]された零点エネルギーで補正した。

本系について、N原子上の非共有電子対をベンゼン環と同一平面に固定してアミノ基とベンゼン環との共鳴相互作用を無くした場合についても、式(5)にしたがって相対気相酸性度を決定した。



また、ジメチルアニリニウムイオン系についても相対気相酸性度を式(6)および(7)にしたがって同様に決定した。



3 結果および考察

アニリニウムイオン系およびジメチルアニリニウムイオン系の気相相対酸性度を反応(3)、(5)、(6)、および(7)にしたがって ΔE_x として決定し、表2にまとめた。

アニリニウムイオン系およびジメチルアニリニウムイオン系の $\Delta E_x(3)$ および $\Delta E_x(6)$ の置換基効果を対応する水中の実験値 $\Delta G_x(\text{aq.,exptl})$ と比較した。相関結果を表3にまとめた。また、 $\Delta E_x(3)$ 、 $\Delta E_x(5)$ 、 $\Delta E_x(6)$ 、および $\Delta E_x(7)$ を理論 σ^0 値[9]と比較し、相関結果を表4にまとめた。

気相中のアニリニウム系の相対酸性度($\Delta E_x(3)$)を水中の実験値 $\Delta G_x(\text{aq.,exptl})$ に対してプロットすると図2を得る。黒丸(●)で示したメタ置換体のプロットは相関係数 $R=0.8967$ の良い直線相関を示す。白丸(○)で示したパラ置換体のプロットのうち、電子供与性置換体はメタ相関線上に位置する一方で、電子吸引性の置換体はメタ相関線から下方への片寄りを示す。片寄りの大きさはp-NO₂体で4.39 kcal mol⁻¹と計算される。この事実は水中においてパラ電子吸引性置換体が安定化されている事を示している。基質周辺の水分子がバルク溶媒としての効果の他に特

Table 2. Energy changes (ΔE_x)^a of reactions 3, 5, 6, and 7 calculated at the B3LYP/6-311+G(2d,p) + ZPE^b.

Substituent	reaction			
	3	5	6	7
(para substituents)				
NMe ₂	-11.35	-9.38	-10.20	-8.11
NH ₂	-8.57	-6.68	-7.64	-5.67
OH	-3.10	-1.45	-2.83	-1.16
OCH ₃	-5.22	-3.57	-4.71	-3.01
CH ₃	-2.95	-2.45	-2.55	-2.05
C ₂ H ₅	-3.23	-2.84	-2.72	-2.36
i-C ₃ H ₇	-3.54	-3.12	-3.07	-2.68
t-C ₄ H ₉	-3.97	-3.61	-3.40	-3.08
F	2.83	3.68	2.66	3.48
Cl	3.79	3.90	3.80	3.72
H	0.00	0.00	0.00	0.00
CO ₂ CH ₃	4.53	2.79	4.86	2.58
SOCH ₃	4.58	3.89	4.81	3.77
CF ₃	9.01	7.71	8.82	7.06
CN	12.39	10.49	12.27	9.71
SO ₂ CH ₃	9.70	7.76	9.72	7.30
CH ₃ CO	5.94	4.09	6.20	3.76
C ₆ H ₅ CO	3.66	1.69	4.24	1.88
CHO	9.12	6.79	9.35	6.34
NO ₂	14.64	11.85	14.73	10.97
(meta substituents)				
NMe ₂	-8.03	-7.73	-7.27	-6.69
NH ₂	-4.85	-4.87	-4.16	-4.09
OH	-0.71	-0.96	-0.53	-0.95
OCH ₃	-2.90	-2.97	-2.55	-2.78
CH ₃	-2.19	-2.14	-1.96	-1.81
C ₂ H ₅	-2.63	-2.62	-2.35	-2.19
i-C ₃ H ₇	-3.09	-2.98	-2.68	-2.61
t-C ₄ H ₉	-3.92	-3.74	-3.46	-3.15
F	4.93	4.46	4.74	4.00
Cl	4.62	4.28	4.59	4.09
H	0.00	0.00	0.00	0.00
CO ₂ CH ₃	1.33	1.27	1.42	1.01
SOCH ₃	2.51	1.92	2.64	1.56
CF ₃	7.74	7.36	7.46	6.63
CN	10.83	10.31	10.40	9.43
SO ₂ CH ₃	7.40	6.74	7.21	6.15
CH ₃ CO	2.11	1.88	2.33	1.70
C ₆ H ₅ CO	0.34	0.09	0.60	0.03
CHO	5.48	5.08	5.43	4.60
NO ₂	11.66	11.12	11.28	10.16

a) In unit of kcal mol⁻¹. b) Scaled 0.8929

Table 3. Results of linear regression analysis for ΔE_x against $\Delta G_x(\text{aq.,exptl.})$.

Reaction	Substituents ^b	a	b	R	N
(3)	meta	4.324	-2.289	0.8967	20
	all	2.833	-0.554	0.8706	39
(6)	meta	3.588	-1.035	0.9792	7
	all	2.404	-0.373	0.8986	17

a) ΔE_x 's are calculated energy differences in gas phase. Least squares method was applied for $-\Delta E_x = a \times \Delta G_x(\text{aq.,exptl.}) + b$. R is correlation coefficient. b) Number of substituents included in the analyses.

Table 4. Results of linear regression analysis for ΔE_x against σ^0 .

Reaction	Substituents ^b	ρ	c	R	N
(3)	meta	15.951	-0.937	0.9955	20
	all	17.879	-1.193	0.9868	39
(5)	meta	15.221	-1.030	0.9949	20
	all	15.589	-1.092	0.9956	39
(6)	meta	15.033	-0.669	0.9961	20
	all	17.025	-0.832	0.9841	39
(7)	meta	13.652	-0.857	0.9954	20
	all	14.02	-0.845	0.9961	39

a) ΔE_x 's are calculated energy differences in gas phase. Least squares method was applied for $-\Delta E_x = \rho \times \sigma^0 + c$. R is correlation coefficient. b) Number of substituents included in the analyses.

異的な溶媒効果を与えることを意味している。

$\Delta E_x(3)$ を理論 σ^0 値に対してプロットすると図3を得る。メタ置換体について、m-NO₂体から m-Me₂N体まで 20kcal mol⁻¹にわたって相関係数 R=0.9955 の優れた直線相関が成立する。パラ電子吸引性置換体のプロットはメタ相関線から上方に片寄りを示している。片寄りの大きさは p-NO₂体で 2.81 kcal mol⁻¹と計算される。N原子上の非共有電子対をベンゼン環の p 軌道に対して直交させた $\Delta E_x(5)$ を理論 σ^0 値に対してプロットすると図4を得る。全置換体に対して相関係数 R=0.9956 の優れた直線相関が観測される。p-NO₂体のメタ相関線からの片寄りは 0.70kcal mol⁻¹と計算されるが有意の値とは言えない。

これらの事実は本系が気相中において、水中より小さいけれども、N原子上の非共有電子対と芳香環との共鳴相互作用による安定化が存在することを示している。

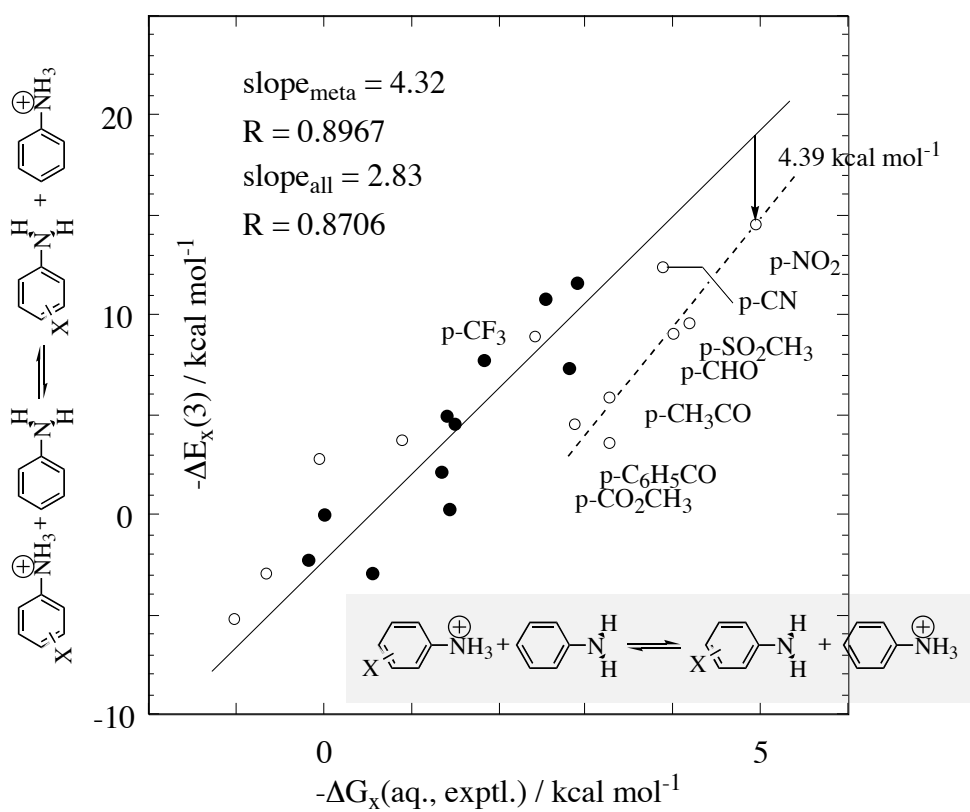


Fig. 2. Calculated $-\Delta E_x(3)$ in gas phase vs. experimental $-\Delta G_x(\text{aq.})$ in aqueous phase.

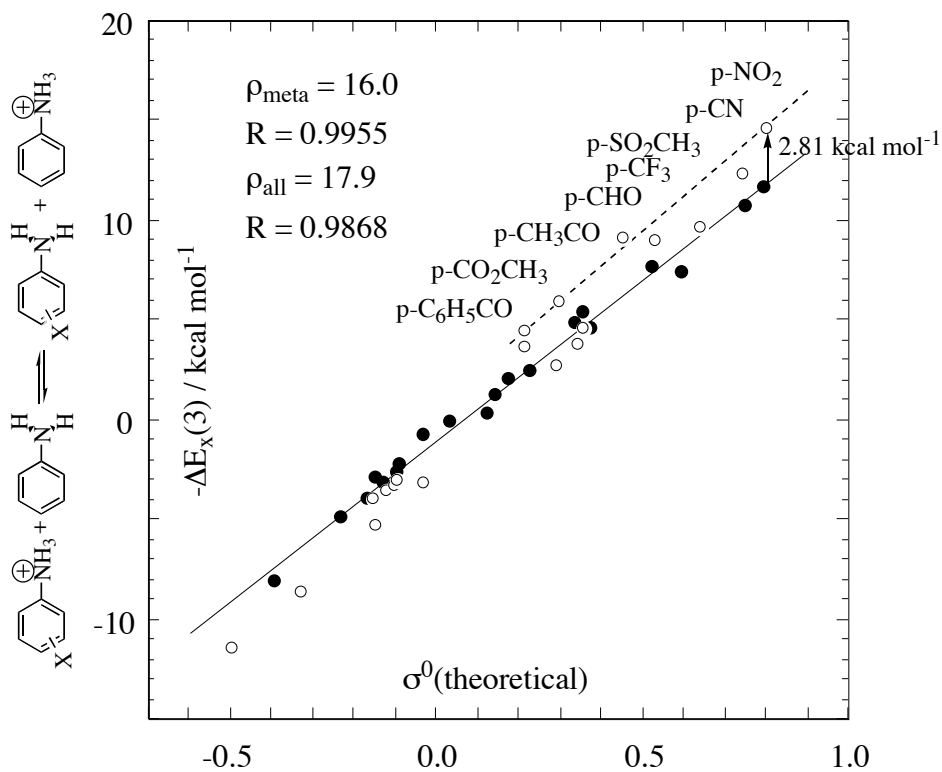


Fig. 3. The σ^0 plot of $-\Delta E_x(3)$.

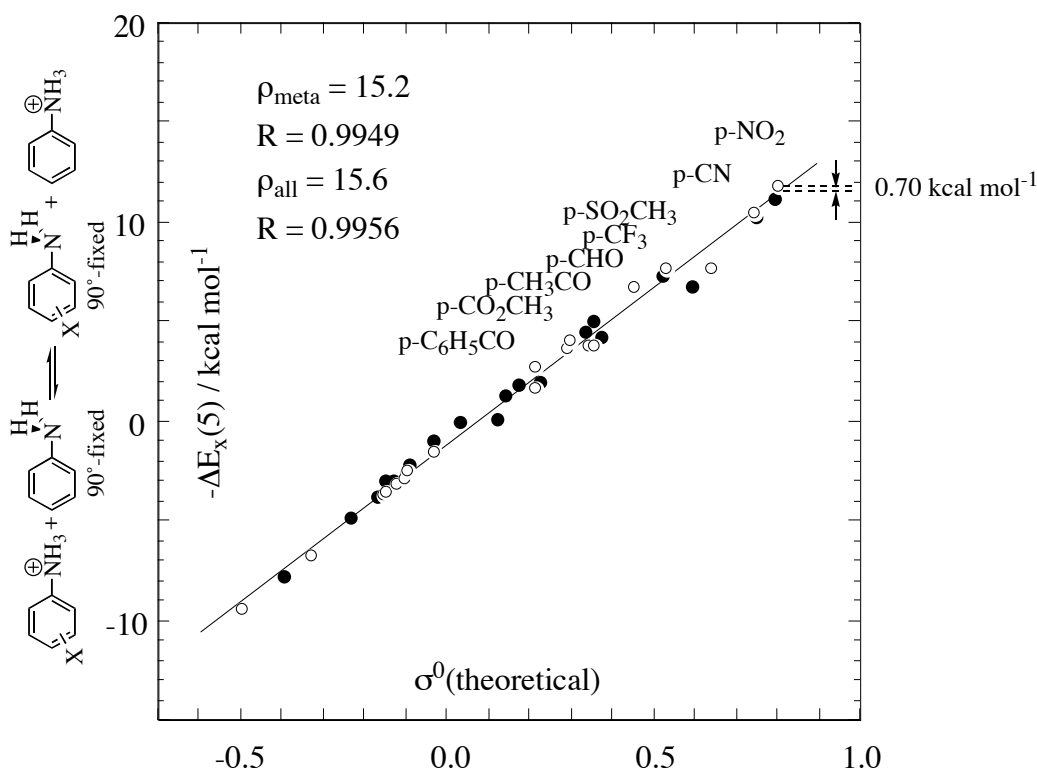


Fig. 4. The σ^0 plot of $-\Delta E_x(5)$.

気相中のジメチルアニリニウム系の相対酸性度 ($\Delta E_x(6)$) を水中の実験値 $\Delta G_x(\text{aq., exptl})$ に対してプロットすると図5を得る。黒丸で示したメタ置換体のプロットは相関係数 $R=0.9792$ の良い直線相関を示す。白丸で示したパラ置換体のプロットのうち、電子供与性置換体はメタ相関線の上に位置する一方で、電子吸引性の置換体はメタ相関線から下方への片寄りを示す。片寄りの大きさは $p\text{-NO}_2$ 体で $6.58 \text{ kcal mol}^{-1}$ と計算される。アニリニウムイオン系と同様に水中においてパラ電子吸引性置換体が安定化されている事を示している。

$\Delta E_x(6)$ を理論 σ^0 値に対してプロットすると図6を得る。メタ置換体について、 $m\text{-NO}_2$ 体から $m\text{-Me}_2\text{N}$ 体まで 20 kcal mol^{-1} にわたって相関係数 $R=0.9961$ の優れた直線相関が成立する。パラ電子吸引性置換体のプロットはメタ相関線から上方に片寄りを示している。片寄りの大きさは $p\text{-NO}_2$ 体で $3.36 \text{ kcal mol}^{-1}$ と計算される。N原子上の非共有電子対をベンゼン環の p 軌道に対して直交させた $\Delta E_x(7)$ を理論 σ^0 値に対してプロットすると図7を得る。全置換体に対して相関係数 $R=0.9916$ の優れた直線相関が観測される。 $p\text{-NO}_2$ 体のメタ相関線からの片寄りは $0.90 \text{ kcal mol}^{-1}$ と計算されるが有意の値とは言えない。

これらの事実は、本系が気相中においてN原子上の非共有電子対と芳香環との共鳴相互作用に

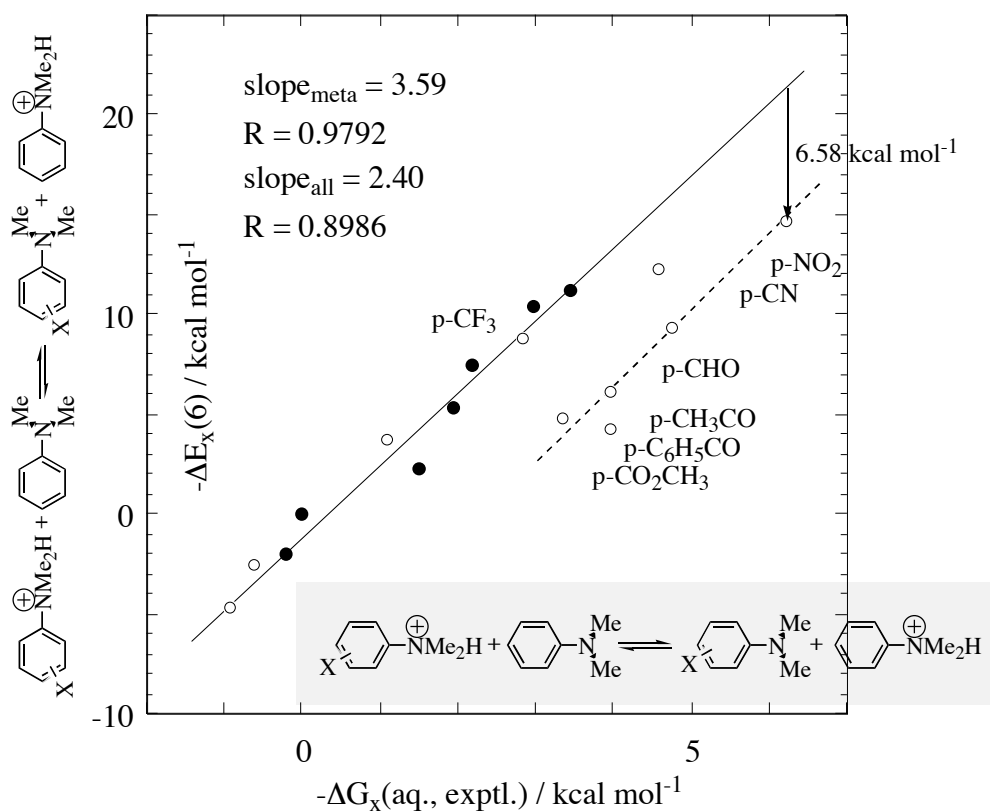


Fig. 5. Calculated $-\Delta E_x(6)$ in gas phase vs. experimental $-\Delta G_x(\text{aq.})$ in aqueous phase.

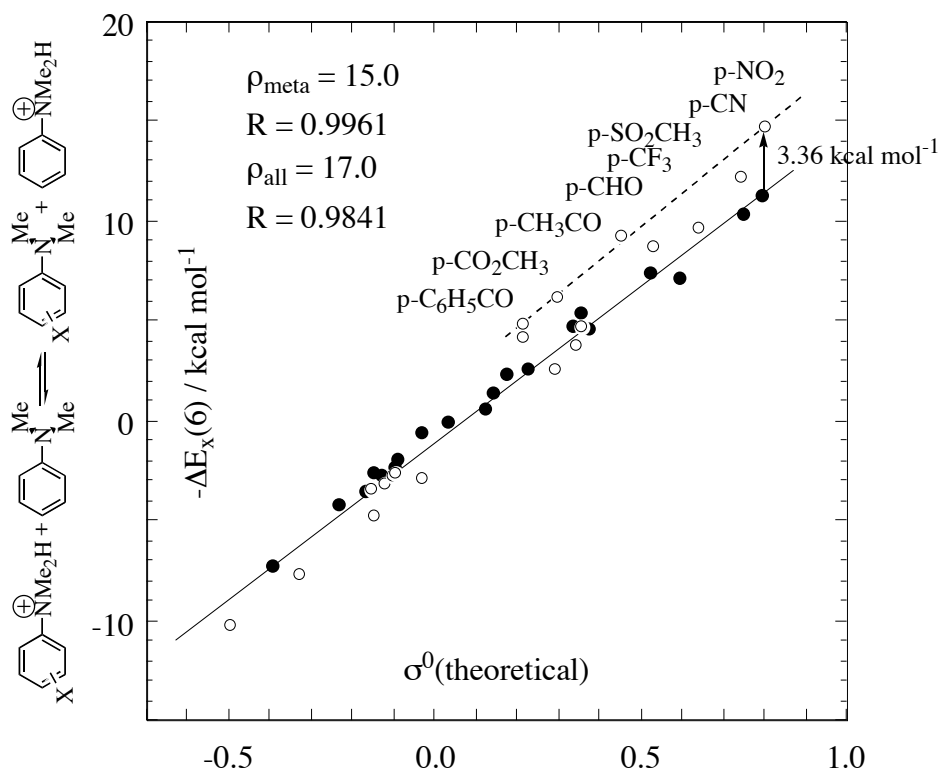


Fig. 6. The σ^0 plot of $-\Delta E_x(6)$.

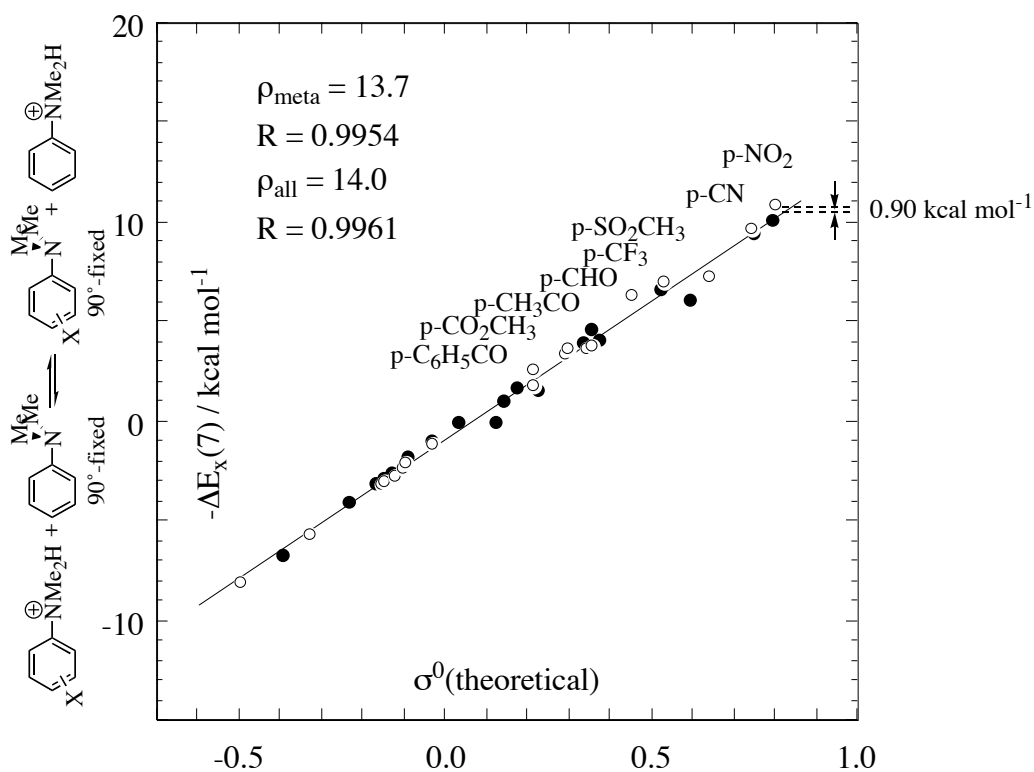


Fig. 7. The σ^0 plot of $-\Delta E_x(7)$.

よる安定化が存在することを示している。また、その安定化の度合いはアニリニウムイオン系と同等であると考えられる。

そこでジメチルアニリニウム系とアニリニウム系の置換基効果を直接比較した。プロットを図8に示す。p-NO₂体からp-Me₂N体まで全置換体について25 kcal mol⁻¹にわたって傾き0.95、相関係数R=0.9994の優れた直線相関が存在する。気相中で両系の置換基効果が同等であることを示している。水中においても両系の置換基効果が等しいことが知られている。[15,16]したがって水分子の特異的な水和による共鳴安定化の増大は、アニリニウムイオン系とジメチルアニリニウムイオン系とで等しいといえる。アニリニウムイオン系においてNH₃⁺部位への特異的な水和が共鳴安定化の増大をもたらすことが明らかになっているが[14]、ジメチルアニリニウムイオン系でも同等の安定化が存在することから、水素1原子への水和のみが共鳴安定化の増大に寄与していることを示唆している。また、ジメチルアニリニウム系のアニリニウム系に対する相関の傾きは、気相中での0.95から水中の1.19へと増大している。体積のより小さなアニリニウムイオン系においてバルク溶媒の安定化効果がより大きく作用したためと考えられる。

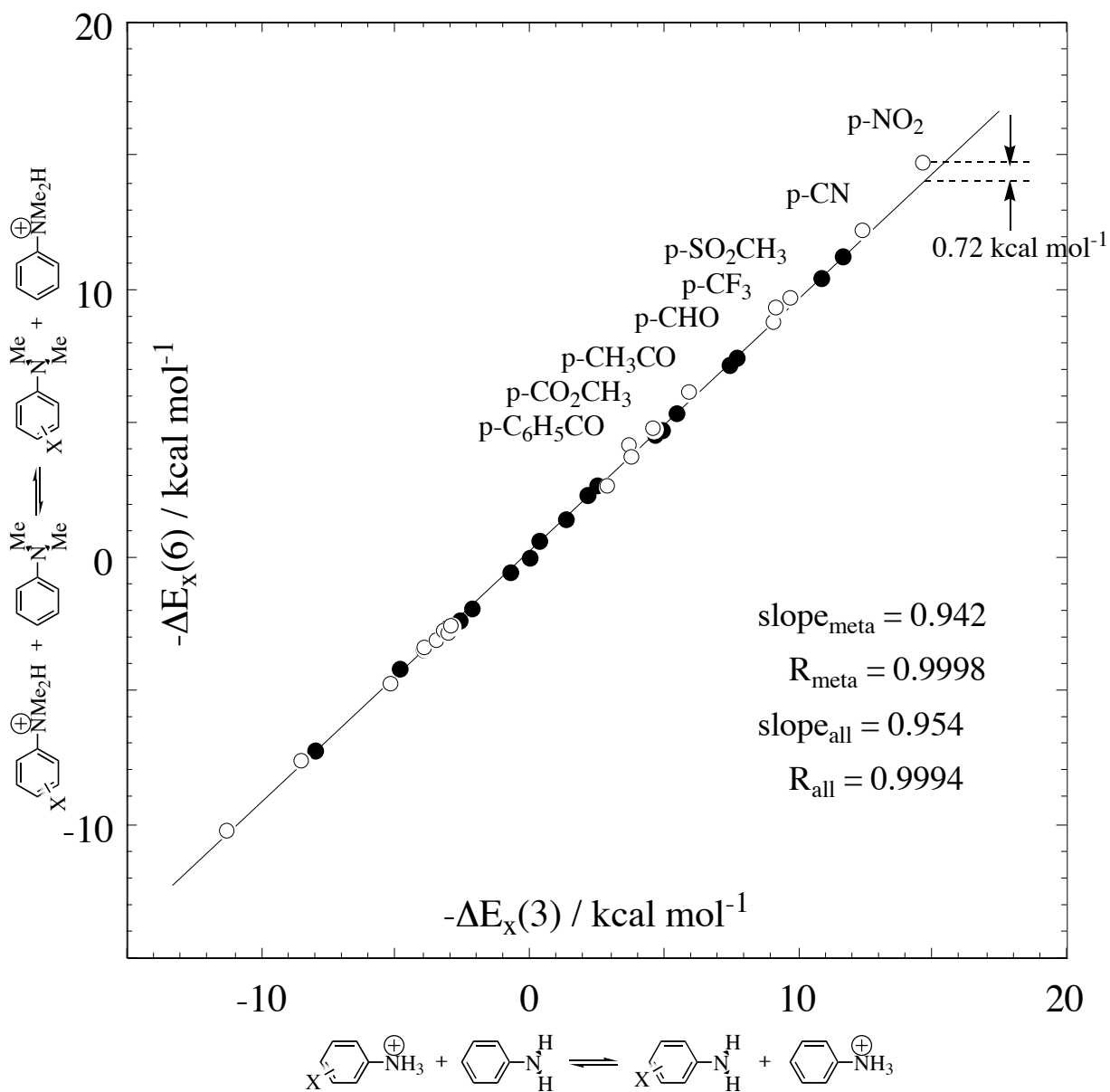


Fig. 8. Calculated $-\Delta E_x(6)$ vs. $-\Delta E_x(3)$.

4 結言

ベンゼン環のパラ位またはメタ位に多様な置換基を導入したアニリニウムイオン系およびジメチルアニリニウムイオン系の相対気相酸性度を高いレベルの分子軌道計算 (B3LYP/6-311+G(2d,p) + ZPE レベル) によって決定した。結果を水中の実験値および理論 σ^0 置換基定数と比較した。両系においてN原子上の非共有電子対と芳香環との間の共鳴相互作用による安定化効果が存在し、その安定化の度合いは水中のそれに比較して小さいことが再確認された。この事実はこれらの系において置換基定数に水溶媒の関与があることを示唆する。両系の置換基効果を直接比較したところ、ジメチルアニリニウムイオン系の共鳴安定化の度合いはアニリニウムイオン系のそれと同等であることが観測された。電子供与性の2個の α メチル基の導入はN原子上の非共有電子対の非局在化要求に変化を与えないと考えられる。この結果と両系の水中での酸性度に及ぼす置換基効果が等しいことから、水中での置換基定数の変成はアニリニウムイオン系とジメチルアニリニウムイオン系とで同等であることが明らかになった。陽イオン中心に結合した水素原子への特異的水和によってみかけの共鳴安定化の度合いが増大することが知られているが[14]、陽イオン中心に3個の水素原子を有するアニリニウムイオン系でも1個の水素原子のみが置換基定数の変成に寄与していると考えられる。

引用文献

- [1] Shorter, J. "Correlation Analysis in Chemistry," eds. by Chapman, N. B.; Shorter, J. Plenum Press, New York **1978**, 119-173.
- [2] Hammett, L. P. "Physical Organic Chemistry," McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, N. Y., **1940**, Chapter VII.
- [3] Yukawa, Y.; Tsuno, Y.; Sawada, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, 39, 2274-2286.
- [4] Brown, H. C.; Okamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1913-1917.
- [5] Yukawa, Y.; Tsuno, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, 32, 971-981.
- [6] Tsuno, Y.; Fujio, M. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 129-139.
- [7] Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley: New York **1986**.
- [8] (a) Nakata, K.; Fujio, M.; Saeki, Y.; Mishima, M.; Tsuno, Y.; Nishimoto, K. *J. Phys. Org. Chem.* **1996**, 9, 561-572. (b) Nakata, K.; Fujio, M.; Saeki, Y.; Mishima, M.; Tsuno, Y.; Nishimoto, K. *J. Phys. Org. Chem.* **1996**, 9, 573-582. (c) Nakata, K.; Fujio, M.; Mishima, M.; Tsuno, Y.; Nishimoto, K. *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, 11, 857-870.
- [9] Nakata, K.; Fujio, M.; Nishimoto, K.; Tsuno, Y. *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, 16, 323-335.

- [10] Mishima, M.; Usui, S.; Inoue, H.; Fujio, M.; Tsuno, Y. *Nippon Kagaku Kaishi* **1989**; 1262-1268.
- [11] 都野雄甫, 「気相を基準にした反応性と置換基効果に対する溶媒効果の研究」, 文部省科学研究費一般研究(A) 昭和 57 年度研究成果報告書
- [12] Fujio, M.; McIver, R. T., Jr.; Taft, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4017-4029.
- [13] 中田和秀、藤尾瑞枝、西本吉助、都野雄甫, 法政大学自然科学センター紀要 Vol. 1, pp.2-28 (2004)
- [14] 中田和秀、藤尾瑞枝、西本吉助、都野雄甫, 法政大学自然科学センター紀要 Vol. 3, pp.7-41 (2006)
- [15] 都野雄甫, 「芳香族誘導体の置換基効果の再検討」, 文部省科学研究費一般研究(B) 昭和 54 年度研究成果報告書
- [16] (a) Bolton, P. D.; Hall, F. M. *Aust. J. Chem.*, **1967**; *20*, 1797. (b) Bolton, P. D.; Hall, *J. Chem. Soc.(B)*, **1969**; 259. (c) Biggs, A. I.; Robinson R. A. *J. Chem. Soc.*, **1961**; 388. (d) Robinson, R. A.; Biggs A. I. *Aust. J. Chem.*, **1957**; *10*, 128. (e) Fickling, M. M.; Fisher, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**; *81*, 4226. (f) Roberts; J. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**; *72*, 408. (g) Bryson; A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**; *82*, 4858. (h) Vandenbelt; J. M. *Anal. Chem.*, **1954**; *25*, 726. (i) Sheppard; W. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**; *84*, 3072. (j) Bordwell; F. G., Cooper; G. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**; *74*, 1058. (k) Greenbaum; S. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**; *77*, 3221. (l) Klotz; I. M., Gruen; D. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**; *67*, 844. (m) Bascombe; K. N., Bell; R. P. *J. Chem. Soc.*, **1959**; 1096.
- [17] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S., Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision C.02; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [18] Becke, A. D. "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [19] (a) Pople, J. A.; Krishnan, R.; Schlegel, H. B.; DeFrees, D.; Binkley, J. S.; Frisch, M. J.; Whiteside, R. F.; Hout, R. F.; Hehre, W. J. *Int. J. Quantum Chem., Symp.* **1981**, *15*, 269. (b) Pople, J. A.; Scott, A. P.; Wong, M. W.; Radom, L. *Israel J. Chem.* **1993**, *33*, 345.