

# 芳香族化合物への分子軌道法の適用 (第1報)

有機化学教育の理論化への一つの試み

岡 本 巖\*

An Application of HMO Method to Aromatic Compounds.

An Experiment to Teach Organic Chemistry Logically.

Tsuyoshi OKAMOTO

## Abstract

The substituent effects on the properties of aromatic compounds have been treated by simple LCAO MO method. The integral parameters for various substituents are referred to the report by T. Fueno et. al.. They were determined in such a way that the calculated pi-electron charge densities for meta and para carbon in benzenes were proportional to the corresponding  $\sigma^\circ$ -constants. The inductive effects of substituents were taken into account by assigning Coulomb integral increments to the ring carbon atom linked with substituent atom and to the next-nearest ring atoms. The following relations have been found.

1. The substituent constants,  $\sigma^\circ$ ,  $\sigma$  and  $\sigma^+$ , are linearly related to the calculated energy changes.
2. The charge densities of the hydroxy group in benzoic acids are closely related to  $\sigma$ -values.
3. The carbonyl absorption frequencies in benzoic acids are related to the calculated bond orders of the carbonyl group in acids.
4. The charge densities of dimethylmethylene cation in t-cumyl cations are closely related to the  $\sigma^+$ -values.

## 1. ま え が き

高専における有機化学の理論化する裏付けを得る目的で単純 LCAO MO 法即ち単純 Hückel 分子軌道法(以下 HMO 法と略記)の導入の妥当性を検討した。すでに炭化水素類については、数多くの成書<sup>1)</sup>に記載されているが、芳香族置換化合物の種々の物性について HMO 法で統一的に検討されたものは多くない。

本研究は、学生になじみ深い安息香酸類を主対象として HMO 法を適用し次の諸点を考究した。

- 1) 芳香族化合物の反応や物性に関して成立する Hemmett 則の各種の置換基定数 ( $\sigma^\circ$ ,  $\sigma$ ,  $\sigma^+$ ) の相互関係の解明。笹野氏の文献<sup>2)</sup>の再検討。
- 2) 電荷密度と安息香酸の電離定数や置換基定数との関係。

- 3) 安息香酸類のカルボニル基の結合次数とその赤外吸収波数との関係。

## 2. 計算方法と使用した各種積分パラメータ値

計算法は最も簡単な重なり積分を無視した HMO 法を用い、各積分パラメータ値は、種々の値が提示されている<sup>3)</sup>が、検討の結果、諸物性について最も多く説明ができる笹野氏の値<sup>2)</sup>(Table 1)を用いた。置換基の影響を置換基と結合した炭素だけでなく、その隣接オルト炭素まで考え、置換基と結合している炭素のクーロン積分増分を表記以外は  $0.3k\beta$ 、隣接炭素には前述の増分の  $1/3$ とした。笹野氏の報文は摂動法で実施されているが、ここでは各積分値を行列に組み込み、非摂動法で実施した。

計算プログラムは菊地氏のプログラム<sup>4)</sup>を改良し、本

\* 宇部工業高等専門学校工業化学科

校の計算機 TOSPAC-3400 で計算を実施した。

Table 1 置換基と積分パラメータ<sup>2)</sup>

置換基	クーロン積分		共鳴積分		誘起パラメータ <sup>a)</sup>	
		k		h		$\delta$
CH <sub>3</sub> O	O	0.6	C-O	0.5	C-O	0.3
Cl	Cl	0.9	C-Cl	0.45	C-Cl	0.6
F	F	1.0	C-F	0.6	C-F	0.5
CH <sub>3</sub>						-0.15 <sup>b)</sup>
COCH <sub>3</sub>	O	1.3	C=O	1.2		
	C	1.3	C-C	0.4	C-C	0.3
NO <sub>2</sub>	N	3.0	N=O	1.0		
	O	1.3	C-N	0.3	C-N	0.3
COOH <sup>c)</sup>	O	1.2	C=O	1.2		
	OH	0.6	C-OH	0.5		
	C	0.57				
COO <sup>-e)</sup>	O	0.5	C-O	1.0		
	C	0.3				

a)  $\delta$ ; 置換基を持つ環炭素原子に対する誘起パラメータ。隣接炭素に表記以外は0.3kの増分を与える。オルト炭素は1/3 $\delta$ の増分を与える。

b) 誘起モデル

c)  $hc-co=0.4\beta$  文献値 COCH<sub>3</sub> と同一にした場合 A

$hc-co=1.0\beta$   $sp^2-sp^2$  共鳴の最大値 B  
の二種類 実施

### 3. 対象とした化合物群

置換基として、フルオロ、クロロ、メチル、メトキシ、アセチル、ニトロ基を持つ置換ベンゼン類、置換t-クミルカチオン類、置換安息香酸類、同イオン類を対象とした。

### 4. 結果と考察

a. 各種置換基の積分値は、置換基の共鳴効果の寄与がないフェニル酢酸類の解離定数 (pka) を基として得られた Taft の正規置換基定数<sup>7)</sup> と置換ベンゼンのメタ位、パラ位の電荷 (1-qr) が比例するとして求められた値である。この前提の再現性の検討結果は Table 2 と Fig. 1 に示す。明らかに非常に良い直線関係を示した。(r=0.993)

b. Hammett の置換基定数  $\sigma^0$  は、本来、安息香酸類の解離定数から求められているので、安息香酸類と同イオン類の非局在化エネルギーの差従って全  $\pi$  電子エ

Table 2. 置換ベンゼンの電荷密度

No.	置換基	$\sigma^0$	1-qr (A)	1-qr (B)
1	p-CH <sub>3</sub>	-0.15	-0.0145	-0.0144
2	p-CH <sub>3</sub> O	-0.12	-0.0119	-0.0119
3	m-CH <sub>3</sub>	-0.07	-0.0103	-0.0116
4	H	0.	0.0	0.0
5	m-CH <sub>3</sub> O	0.13	0.0152	0.0152
6	p-F	0.17	0.0158	0.0154
7	p-Cl	0.27	0.0317	0.0313
8	m-COCH <sub>3</sub>	0.34	0.0309	0.0309
9	m-F	0.35	0.0363	0.0415
10	m-Cl	0.37	0.0383	0.0429
11	p-COCH <sub>3</sub>	0.46	0.0521	0.0455
12	m-NO <sub>2</sub>	0.70	0.0707	0.0707
13	p-NO <sub>2</sub>	0.82	0.0930	0.0930

A; 文献値 B; 本報  
 $\sigma^0$ ; ref. 5

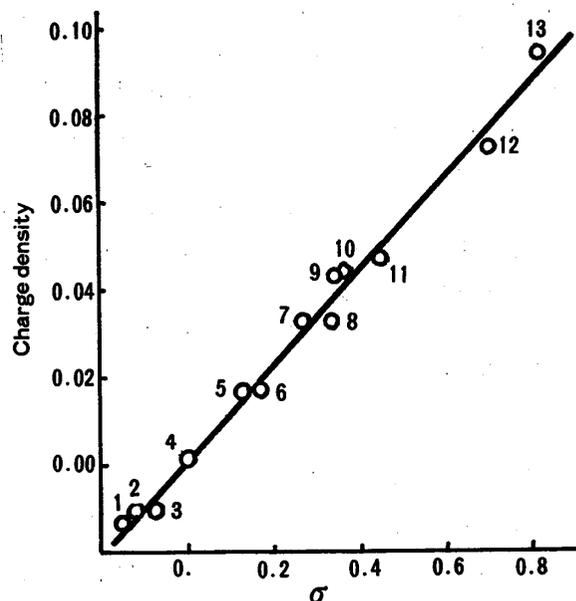


Fig. 1 The charge densities in subst. benzenes against  $\sigma^0$ -constants ( $r=0.993$ )

ネルギーの差 ( $\Delta E_p$ ) に比例するはずである。これに関する計算結果を Table 3 に、 $\Delta E_p$  と  $\sigma$  の関係を Fig. 2 に示す。 $\Delta E_p$  と  $\sigma$  は、ベンゼン環とカルボキシル基の共鳴の程度即ち C-CO 間の共鳴積分値の大小によらず、非常に良い直線関係を示している。

c. 共鳴効果の強く作用する Brown-岡本の置換基定数  $\sigma^{+7)$  は置換フェニルジメチルカルビニルクロリド

Table 3 安息香酸のイオン化によるエネルギー変化

No.	置換基	$\sigma^a$	$-\Delta E(A)$	$-\Delta E(B)$	$-\Delta E(C)$
1	p-CH <sub>3</sub>	-0.170	0.0922	1.2560	1.3129
2	p-CH <sub>3</sub> O	-0.268	0.0975	1.2553	1.3165
3	m-CH <sub>3</sub>	-0.069	0.0896	1.2554	1.3111
4	H	0.0	0.0860	1.2535	1.3071
5	m-CH <sub>3</sub> O	0.115	0.0808	1.2532	1.3039
6	p-F	0.062	0.0841	1.2500	1.3033
7	p-Cl	0.227	0.0771	1.2479	1.2971
8	m-COCH <sub>3</sub>	0.376	0.0755	1.2480	1.2958
9	m-F	0.337	0.0741	1.2496	1.2958
10	m-Cl	0.373	0.0733	1.2483	1.2942
11	p-COCH <sub>3</sub>	0.502	0.0689	1.2461	1.2901
12	m-NO <sub>2</sub>	0.710	0.0633	1.2425	1.2833
13	p-NO <sub>2</sub>	0.778	0.0569	1.2393	1.2763

a) 文献6を参照. A) 笹野氏の値

B)  $\beta_{C=CO}=0.4\beta$  とした値

C)  $\beta_{C=CO}=1.0\beta$  とした値

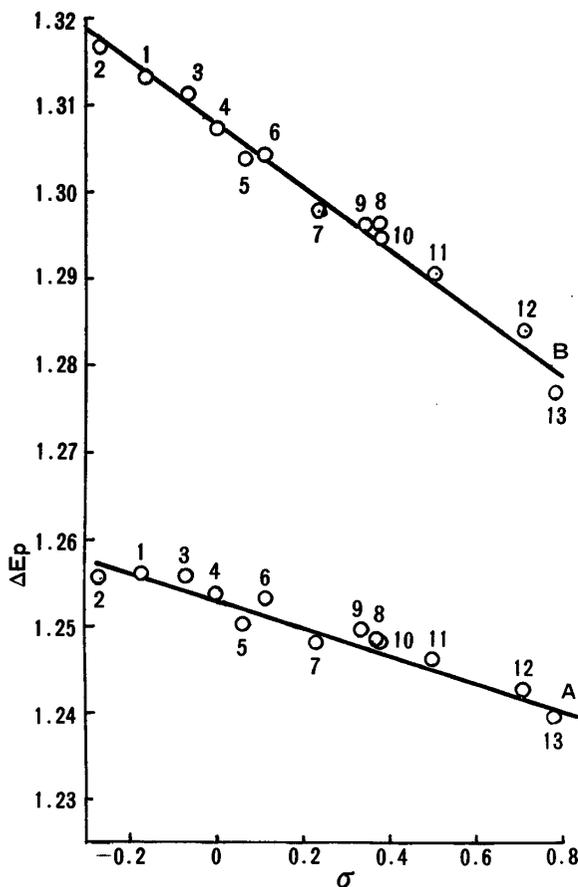
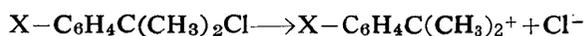


Fig. 2 The  $\pi$ -electronic energy changes in the ionization of substituted benzoic acids against  $\sigma$ -values A;  $h=0.4\beta$  B;  $h=1.0\beta$

(*t*-クミルクロリド類と略記) の  $S_N1$  加溶媒分解反応



の結果から求められている。笹野氏は *t*-クミルクロリド類の全  $\pi$  電子エネルギーは、側鎖の共鳴寄与がなく、置換ベンゼン類のそれに等しいとした。また、カチオンの側鎖  $-C(CH_3)_2^+$  はベンゼン環と共鳴できるので、 $C^+$  のクーロン積分増分を  $0.2\beta$  として *t*-クミルカチオンの全  $\pi$  電子エネルギーを求め両者の差として解離エネルギー  $\Delta E_p$  を計算し、 $\sigma^+$  の関係を Table 4 と Fig. 3 に示す。  $\Delta E_p$  と  $\sigma^+$  の間に良い比例関係が成立することを示している。

Table 4 *t*-クミルイオンの解離エネルギーと電荷密度

No.	置換基	$\sigma^{+a)}$	$\Delta E_p^c)$	$1-qc^+$
1	p-CH <sub>3</sub>	-0.311	0.9349	0.4699
2	p-CH <sub>3</sub> O	-0.778	0.9871	0.3535
3	m-CH <sub>3</sub>	-0.066	0.9249	0.4806
4	H	0.	0.9075	0.4935
5	m-CH <sub>3</sub> O	0.047	0.8881	0.5001
6	p-F	-0.073	0.9126	0.4583
7	p-Cl	0.114	0.8790	0.4904
8	m-COCH <sub>3</sub>	(0.376) <sup>b)</sup>	0.8601	0.5284
9	m-F	0.352	0.8511	0.5290
10	m-Cl	0.399	0.8468	0.5346
11	p-COCH <sub>3</sub>	(0.502) <sup>b)</sup>	0.8334	0.5496
12	m-NO <sub>2</sub>	0.674	0.8029	0.5703
13	p-NO <sub>2</sub>	0.790	0.7723	0.5964

a) ref. 7 b)  $\sigma$  値

c)  $\Delta E_p = (\text{置換ベンゼン類の全 } \pi \text{ 電子エネルギー}) - (\textit{t}\text{-クミルイオン類の全 } \pi \text{ 電子エネルギー})$

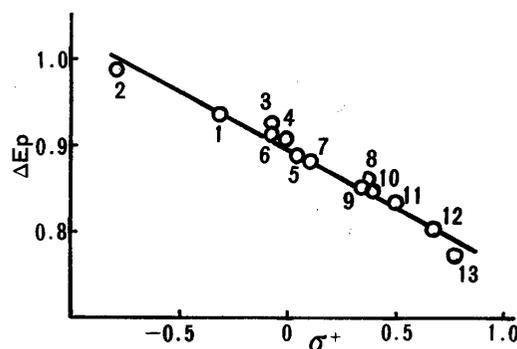


Fig. 3 The  $\pi$ -electronic energy changes in the dissociation of substituted *t*-cumyl chlorides against  $\sigma^+$ -values.

以上のことから、 $\sigma^{\circ}$  を基準とした置換基定数を用いて  $\sigma$ ,  $\sigma^{+}$  の関係を笹野氏の文献通り再現できることが明らかになり、置換基定数の算出の妥当性を示している。

d. 安息香酸類のカルボキシル基中の水酸基の酸素原子上の電荷密度と安息香酸類の解離に関連する  $\sigma$  との関係は Table 5 と Fig. 4 に示され、良い比例関係を表わしている。これは酸の解離定数  $pka$  が水酸基の酸素原子の電荷密度に比例すること、即ち酸素原子が正に荷電すれば酸の解離が大きくなることを示し、学生が理解しやすい結果が得られた。

Table 5 安息香酸類の水酸基の電荷密度

No.	置換基	$\sigma^{a)}$	2.0-q(A)	2.0-q(B)
1	p-CH <sub>3</sub>	-0.170	0.2377	0.2184
2	p-CH <sub>3</sub> O	-0.268	0.2372	0.2155
3	m-CH <sub>3</sub>	-0.069	0.2379	0.2196
4	H	0.0	0.2384	0.2222
5	m-CH <sub>3</sub> O	0.115	0.2390	0.2256
6	p-F	0.062	0.2388	0.2244
7	p-Cl	0.227	0.2397	0.2292
8	m-COCH <sub>3</sub>	0.376	0.2397	0.2294
9	m-F	0.337	0.2401	0.2316
10	m-Cl	0.373	0.2402	0.2321
11	p-COCH <sub>3</sub>	0.502	0.2417	0.2382
12	m-NO <sub>2</sub>	0.710	0.2415	0.2395
13	p-NO <sub>2</sub>	0.778	0.2444	0.2565

a) ref. 6 A)  $h_{C-CO}=0.4\beta$  B)  $h_{C-CO}=1.0\beta$

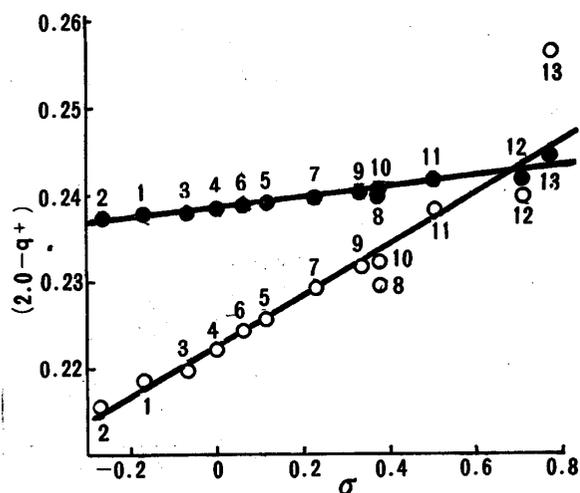


Fig. 4 Charge densities of hydroxy group in benzoic acids against  $\sigma$ -values

A ;  $h_{C-CO}=0.4\beta$  (●) B ;  $h_{C-CO}=1.0\beta$  (○)

e. 安息香酸類の赤外部カルボニル吸収波数  $V_{C=O}^{(B)}$  と  $pka$ ,  $V_{C=O}$  とカルボニル結合次数との関係を Table 6 と Fig. 5, Fig. 6 に示す。  $pka$  と  $V_{C=O}$  には良い直線関係が成り立つ<sup>9)</sup>ことが確認された。また、カルボニル結合次数と  $V_{C=O}$  の関係もかなり良い直線関係が成り立つことが判明した。

Table 6 安息香酸類のカルボニル吸収波数とカルボニル結合次数

No.	置換基	$\sigma^{a)}$	$V_{C=O}^{b)}$	結合次数 (A)	(B)
1	p-CH <sub>3</sub>	-0.170	1740 $cm^{-1}$	0.8113	0.7357
2	p-CH <sub>3</sub> O	-0.268	1737	0.8099	0.7287
3	m-CH <sub>3</sub>	-0.069	1742	0.8115	0.7369
4	H	0.0	1744	0.8119	0.7387
5	m-CH <sub>3</sub> O	0.115	1741	0.8123	0.7409
6	p-F	0.062	1745	0.8116	0.7370
7	p-Cl	0.227	1745	0.8123	0.7407
8	m-COCH <sub>3</sub>	0.376	—	0.8123	0.7432
9	m-F	0.337	1748	0.8130	0.7442
10	m-Cl	0.373	1748	0.8131	0.7445
11	p-COCH <sub>3</sub>	0.502	—	0.8131	0.7448
12	m-NO <sub>2</sub>	0.710	1752	0.8138	0.7482
13	p-NO <sub>2</sub>	0.778	1752	0.8140	0.7489

a) ref. 6 b) ref. 8 A)  $h_{C-CO}=0.4\beta$

B)  $h_{C-CO}=1.0\beta$

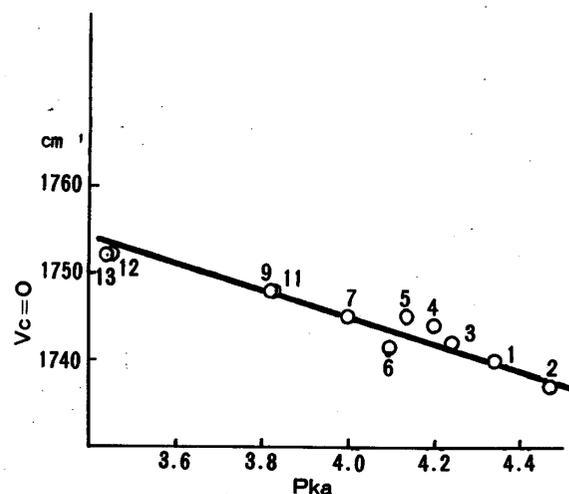


Fig. 5 The frequencies of carbonyl infrared spectra of substituted benzoic acids against their  $pka$ .

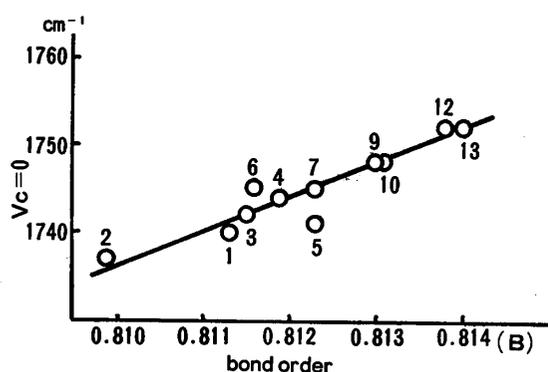


Fig. 6 The C=O absorption frequencies of benzoic acids against the C=O calculated bond orders.

f. 置換基定数  $\sigma^+$  については t-クミルカチオンの類側鎖  $-C(CH_3)_2^+$  の電荷密度との関係を Table 4 から取り図示すると Fig. 7 になり良い直線関係を示した。

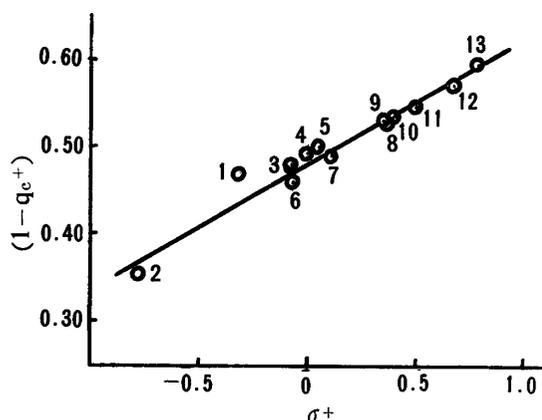


Fig. 7 Charge densities of  $-C(CH_3)_2^+$  in t-cumyl cations against  $\sigma^+$  -Values.

以上をまとめると

1. 置換基定数  $\sigma^0$  から算出した置換基の積分値を用いて他の置換基定数  $\sigma$ ,  $\sigma^+$  が導かれること。
2. 安息香酸類については、共鳴積分値の選定に問題が残るが、計算された電荷密度と結合次数から酸の解離定数  $pka$  と赤外カルボニル吸収波数の解釈ができること。などが判明した。このことから HMO 法を導入することは大いなる意義があると結論できる。即ち、有機化学教育で HMO 法の行列を作る時、置換基の寄与を考えさせ、置換ベンゼン類では反応の配向性を、安息香酸類では酸解離定数を電荷密度から、カルボニル吸収波数を結合次数から説明する方法が考えられる。

## 5. むすび

芳香族置換体については、置換基に結合した炭素原子

だけでなく、その隣接炭素原子まで置換基の影響を加えた HMO 法を適用すると、かなり具体的な理論化が可能となることが判明した。

今後検討すべきことは双極子能率、紫外可視吸収スペクトルの解釈、ケトン類、アルデヒド類、アミン類、フェノール類まで適用範囲が拡張できるかなどがあげられる。また、メチル基は誘起モデルが使用されていること、各種積分値も諸物性との相関性から修正の必要性があることなど問題点も挙げられる。

これらの点をさらに検討して、より有効な手段として HMO 法を活用したい。

## 6. 謝 辞

本研究にあたり、プログラムの作成改良と計算に御便宜を計って下さいました山岡女史を始め電算室スタッフの方々に深く感謝いたします。

## 参 考 文 献

- 1) E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim (1968) 邦訳ヒッケル分子軌道法 広川書店 (1973)
- 2) T. Fueno et. al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 569-76 (1966)
- 3) A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, chap. 12, John Wiley and Sons, New York, (1961)  
邦訳ストライトウィーザー分子軌道法 有機化学への応用, 12章, 広川書店 (1967)  
米沢貞次郎ら; 改訂量子化学入門 (上) p.56, 化学同人 (1969)
- 4) 菊地修; 分子軌道法 電子計算機によるその活用, 講談社 (1971)
- 5) R. W. Taft, Jr., *J. Phys. Chem.* **64**, 1805 (1960)
- 6) L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York (1940)
- 7) H. C. Brown and Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4979 (1958)
- 8) C. J. W. Brooks et. al., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 106 (1961)
- 9) L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Chap. 5, Methuen (1968)

(昭和52年9月5日受理)