

# Computational Studies on Intramolecular Cation/ $\pi$ Interactions in 8-Bromomethyl [2.2] metacyclophane Derivatives

田中, 幹  
東和大学工学部工業化学科

園田, 高明  
九州大学機能物質科学研究所

又賀, 駿太郎  
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/7878>

---

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 11 (2), pp.135-140, 1997-12-15. Institute of  
Advanced Material Study Kyushu University

バージョン :

権利関係 :



# 8-ブロモメチル[2.2]メタシクロファン類における カチオン/ $\pi$ 相互作用の計算化学的考察

田中 幹\*・園田 高明・又賀 駿太郎

## Computational Studies on Intramolecular Cation / $\pi$ Interactions in 8-Bromomethyl[2.2]metacyclophane Derivatives

Kan TANAKA\*, Takaaki SONODA and Shuntaro MATAKA

Remarkable substituent effect on the reaction rates of benzene with 8-bromomethyl [2.2]metacyclophane derivatives ([2.2]MCPs) in the presence of titanium tetrachloride as a catalyst is investigated by *ab initio* molecular orbital calculations on the isodesmic reactions of cationic intermediates (2, 3, 5, 6 and 8) in terms of intramolecular cation /  $\pi$  interaction in [2.2]MCP system. Unsubstituted cation 2 is more stable than ring-closed cation 6, while ring-closed methoxy-substituted cation 5a is more stable than ring-opened cation 3a and methyl-substituted cation 8 has four-membered spiro structure.

### 1. 緒言

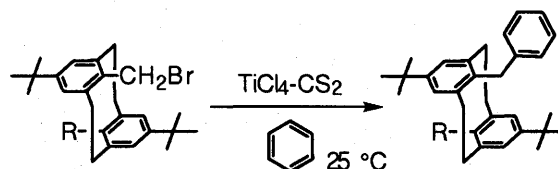
近年、ベンゼン環に代表される $\pi$ 電子が関与したCH/ $\pi$ 、 $\pi$ - $\pi$ あるいはcation/ $\pi$ 等の非結合的な相互作用が盛んに研究され、分子の三次元的構造の決定や分子認識における包接能を発現させる力としてその重要性が認められている<sup>1)</sup>。

一方、二個のベンゼン環がメタ位で互いにエチレン鎖で結ばれた[2.2]MCPsの内部置換基は、非常に近い位置にあるベンゼン環との間における $\pi$ 電子の相互作用が生じることが予想され、先に述べた相互作用を観察する上での格好のモデル化合物である<sup>2)</sup>。

例えば、四塩化チタン存在下、内部位にブロモメチル基を有する[2.2]MCPsのベンゼンとの反応において、反対側のベンゼン環上の置換基の電子供与性が増加するにつれ反応速度も増加することが見いだされている (Table 1)<sup>3)</sup>。これは反応中間体のベンジルカチオンが反対側のベンゼン環の $\pi$ 電子による安定化を受けていることを示唆しており、また、相対反応速度の

対数値と $\sigma_p^+$ 値との間には良い直線関係が成立している。しかしながら、空間を隔てたカルボカチオンに対する置換基効果に $\sigma_p^+$ 値が適用できる理由については明らかにされていない。そこで *ab initio* MO法を用いて、中間体の構造とその生成熱を計算し、反対側のベンゼン環に導入した置換基が反応中間体のベンジルカチオンの安定化にどのように影響しているのかを考察した。

Table 1 Reaction Rate Constants of Benzylation of Benzene with 8-Bromomethyl[2.2]MCPs



R	k (sec <sup>-1</sup> )	relative rate
OMe	23.72 × 10 <sup>-5</sup> (± 1.14 × 10 <sup>-5</sup> )	3.8
Me	10.99 × 10 <sup>-5</sup> (± 1.65 × 10 <sup>-5</sup> )	1.4
H	6.21 × 10 <sup>-5</sup> (± 0.21 × 10 <sup>-5</sup> )	1.0

受理日 1997年10月7日

本論文を名誉教授 田代昌士先生に献呈する。

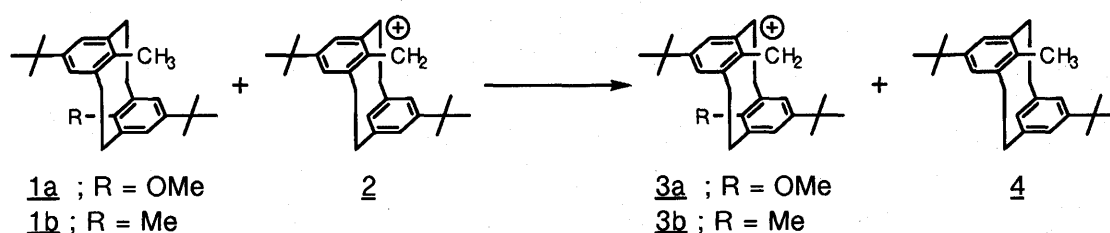
\*東和大学工学部工業化学科

## 2. 結果および考察

計算プログラムは Mulliken (V 2), Gaussian 94 および Spartan (V 5.0) を使用し、IBM RS/6000-380 Power Station で行った。

まず、Scheme 1 に示した isodesmic 反応について、それぞれの成分の生成熱 ( $\Delta H_f$ ) および、Total energy ( $\Delta E$ ) を計算し、相対反応エンタルピー ( $\Delta\Delta H$ ) より、中間体ベンジルカチオン **2** に対する **3a** および **3b**

の相対安定化エネルギー ( $\Delta\Delta H$ ) を評価した (Table 2)。この結果、**3b** と比べて **3a** がより安定であることが明らかとなった。これは、メトキシ基によって  $\pi$  電子密度が増加した反対側のベンゼン環がカチオンの安定化に、より大きく寄与することを示唆しており、先に述べた実験事実をよく説明している。また、3-21G\* レベルにおける相対安定化エンタルピー ( $\Delta\Delta H$ ) とベンジル化の相対反応速度の対数値との間には、良い直線関係 ( $R=0.998$ ) が成立した (Fig. 1)。



Scheme 1

Table 2 Heat of Formations ( $\Delta H_f$ ) and Total Energies ( $\Delta E$ ) of Components **1** - **4** and Relative Reaction Enthalpies ( $\Delta\Delta H$ ) of Isodesmic Reaction (Scheme 1)

Component	Method	$\Delta H_f / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta E / \text{au}^{\text{a}}$	$\Delta\Delta H / \text{kcal mol}^{-1 \text{ b}}$
<b>2</b>	PM3	191.99		
<b>4</b>	PM3	-3.92		
<b>1a</b>	PM3	-34.33		-2.59
<b>1b</b>	PM3	-8.41		0.05
<b>3a</b>	PM3	158.99		
<b>3b</b>	PM3	187.55		
<b>2</b>	STO-3G		-954.222572	
<b>4</b>	STO-3G		-955.000092	
<b>1a</b>	STO-3G		-1067.412544	-5.60
<b>1b</b>	STO-3G		-993.563994	-2.64
<b>3a</b>	STO-3G		-1066.643948	
<b>3b</b>	STO-3G		-992.790679	
<b>2</b>	3-21G*		-960.331273	
<b>4</b>	3-21G*		-961.150387	
<b>1a</b>	3-21G*		-1074.394549	-9.42
<b>1b</b>	3-21G*		-999.953062	-4.66
<b>3a</b>	3-21G*		-1073.590476	
<b>3b</b>	3-21G*		-999.141375	

a) One hartree (au) = 627.51 kcal mol<sup>-1</sup>

b)  $\Delta\Delta H = \Delta H_f(\mathbf{3}) + \Delta H_f(\mathbf{4}) - \Delta H_f(\mathbf{1}) - \Delta H_f(\mathbf{2}) = \Delta E(\mathbf{3}) + \Delta E(\mathbf{4}) - \Delta E(\mathbf{1}) - \Delta E(\mathbf{2})$

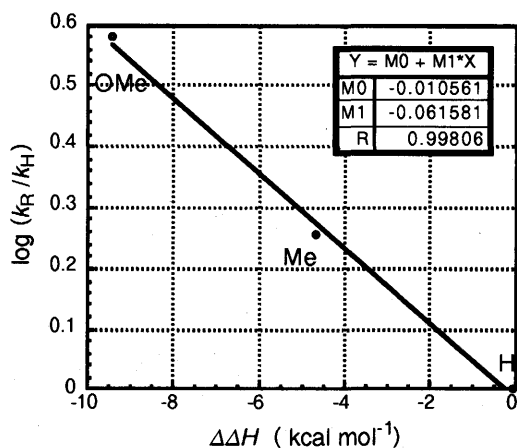
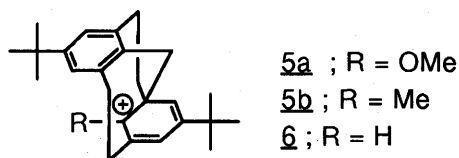


Fig. 1 Correlation of  $\Delta\Delta H$  (kcal mol<sup>-1</sup>) by 3-21G\* Calculation with Rates of Benzylation of Benzene with 8-Bromomethyl[2.2]MCPs

しかしながら、中間体ベンジルカチオン **3a** および **3b** の構造では置換基効果に  $\sigma_p^+$  値が適用できる理由を説明できない。一般に、置換基効果が  $\sigma_p^+$  値で評価できるのは、導入した置換基が結合したベンゼン環の炭素上に正電荷を持つ極限構造の寄与が存在する場合であることから、本反応においても、置換基が結合したベンゼン環の炭素上に、正電荷を持つ中間体を経由していると考えられる。この条件を満足する構造は **5a**, **5b** および **6** の様な閉環体であることから、



Scheme 2 に示した isodesmic 反応について、それぞれの成分の生成熱 ( $\Delta H_f$ ) および、Total energy ( $\Delta E$ ) を計算し、相対反応エンタルピー ( $\Delta\Delta H$ ) を求めた (Table 3)。この結果、中間体カチオンの構造は、先に述べたような閉環体構造をとることが明らかとなった。すなわち、メトキシ置換体においては、ベンジル炭素が架橋部の *ipso* 位炭素と結合し、メトキシ基が結合した反対側のベンゼン環の炭素上に正電荷をもった構造 **5a** が、中間体ベンジルカチオン **3a** と比べ、より安定で

あった。実際に、Nafion-H 触媒下、8-ブロモメチル [2.2]MCP と無水酢酸の反応で類似の構造を持った閉環体 **7** が生成することからも (Scheme 3)<sup>4)</sup>、閉環体 **5a** の構造が支持される。

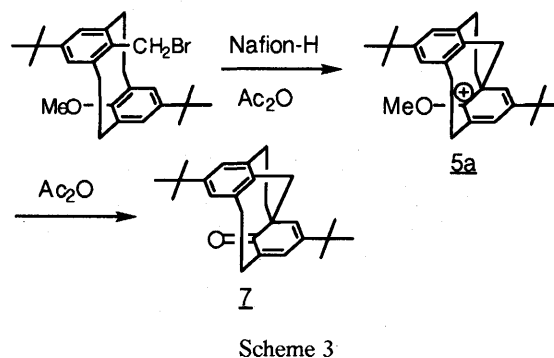
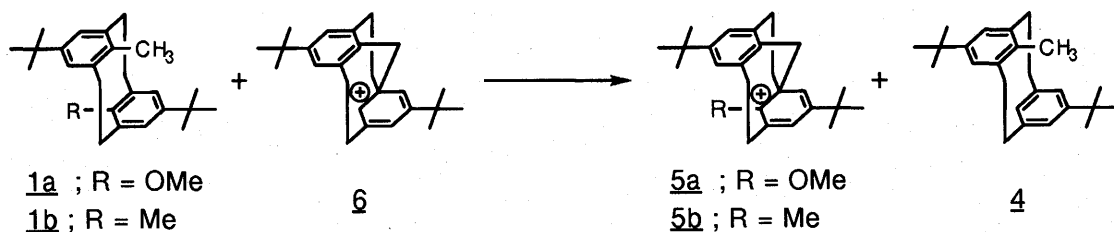


Fig. 2 で、閉環体 **5a** のベンジル炭素と架橋部の *ipso* 位炭素間の距離は 1.5807 Å であり、通常の炭素-炭素単結合より、若干伸長している。また、正電荷はベンジル炭素上ではなく、反対側のベンゼン環のメトキシ基が結合した炭素上に局在化していることが明らかとなった。また、メチル置換体の場合は、メトキシ置換体の様な閉環体 **5b** ではなく、Fig. 3 に示すように、4 員環を形成した閉環体 **8** が最適化構造であった。閉環体 **8** のベンジル炭素と架橋部の *ipso* 位炭素間の距離は 1.5654 Å であり、通常の炭素-炭素単結合の距離に近づいている。興味あることに、ベンジル炭素が結合しているベンゼン環の炭素とそのベンジル炭素との距離は 1.5920 Å であり、また内部位炭素間の結合距離は、1.6339 Å とかなり伸長している。さらに正電荷は、メチル基が置換した反対側のベンゼン環上には非局在化しておらず、主にベンジル部位の  $\alpha$ -ブチル基と架橋部が結合した炭素上に局在化していることが明らかとなった。

一方、無置換体のベンジルカチオン **3** に関しては、閉環体 **6** の方が不安定であった。これは、ベンジル炭素と *ipso* 位炭素が結合を形成できるほど反対側のベンゼン環の  $\pi$  電子密度が大きくないためであると考えられる。

以上の結果より、メトキシ置換体は中間に閉環体カチオン **5a** を生成し、メチル置換体は 4 員環閉環体 **8** を生成している可能性が示唆される。そこで、Scheme 4 に示した isodesmic 反応について、3-21G\* により算出した各化合物の生成熱 ( $\Delta H_f$ ) および  $\Delta E$  から、相対反応エンタルピー ( $\Delta\Delta H$ ) を求めた (Table 4)。



Scheme 2

Table 3 Heat of Formations ( $\Delta H_f$ ) and Total Energies ( $\Delta E$ ) of Components 1, 4, 5, and 7 and Reaction Enthalpies ( $\Delta\Delta H$ ) of Isodesmic Reaction (Scheme 2)

Component	Method	$\Delta H_f / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta E / \text{au}^{\text{a}}$	$\Delta\Delta H / \text{kcal mol}^{-1 \text{ b}}$
<u>6</u>	PM3	204.51		
<u>5a</u>	PM3	151.55		-22.55
<u>5b</u>	PM3	192.93		-7.09
<u>6</u>	STO-3G		-954.226057	
<u>5a</u>	STO-3G		-1066.688376	-31.27
<u>5b</u>	STO-3G		-922.861330	-44.79
<u>6</u>	3-21G*		-960.306410	
<u>5a</u>	3-21G*		-1073.595261	-28.04
<u>5b</u>	3-21G*		-999.144452	-22.20

a) One hartree (au) = 627.51 kcal mol<sup>-1</sup>

b)  $\Delta\Delta H = \Delta H_f(\underline{4}) + \Delta H_f(\underline{5}) - \Delta H_f(\underline{1}) - \Delta H_f(\underline{6}) = \Delta E(\underline{4}) + \Delta E(\underline{5}) - \Delta E(\underline{1}) - \Delta E(\underline{6})$

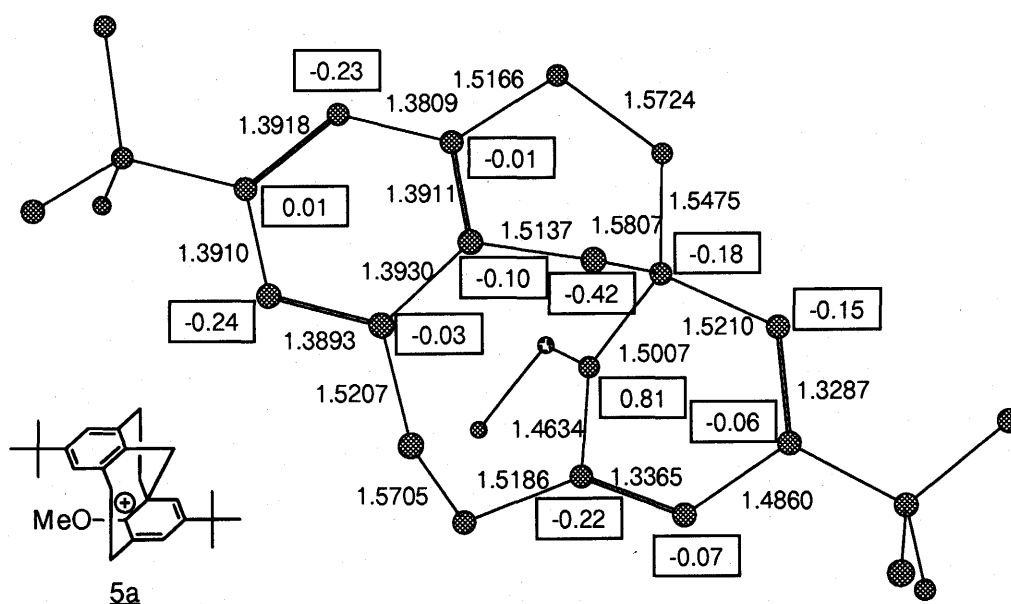


Fig. 2 Bond Distance(Å) and Atomic Charge of Intermediate 5a by 3-21G\* Calculation

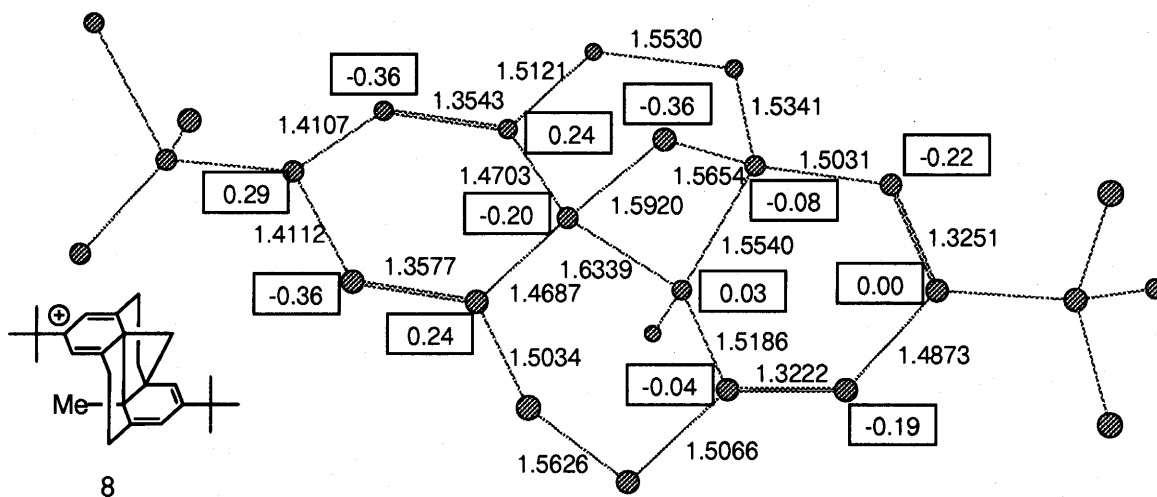
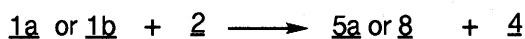


Fig. 3 Bond Distance(Å) and Atomic Charge of Intermediate **8** by 3-21G\* Calculation



Scheme 4

Table 4 Total Energies ( $\Delta E$ ) by 3-21G\* Calculation of Components **1**, **2**, **4**, **5a** and **8** and Reaction Enthalpies ( $\Delta\Delta H$ ) of Isodesmic Reaction (Scheme 4)

Component	$\Delta E / \text{au}^{\text{a)}$	$\Delta\Delta H / \text{kcal mol}^{-1 \text{ b)}$
<b>1a</b>	-1074.394549	
<b>1b</b>	-999.953062	
<b>2</b>	-960.331273	
<b>4</b>	-961.150387	
<b>5a</b>	-1073.595261	-12.431
<b>8</b>	-999.144452	-6.589

a) One hartree (au) = 627.51 kcal mol<sup>-1</sup>

b)  $\Delta\Delta H = \Delta E(\mathbf{4}) + \Delta E(\mathbf{5a}) - \Delta E(\mathbf{2}) - \Delta E(\mathbf{1a})$   
 $= \Delta E(\mathbf{4}) + \Delta E(\mathbf{8}) - \Delta E(\mathbf{2}) - \Delta E(\mathbf{1b})$

次に、ベンジル化反応の相対反応速度の対数値と相対反応エンタルピー ( $\Delta\Delta H$ ) をプロットしたところ良い直線関係 ( $R=0.995$ ) が得られた (Fig. 4)。

これらの結果より、8-ブロモ[2.2]MCPs のベンジル化において、中間体カチオンの安定性に及ぼす反対側のベンゼン環上の置換基効果は、ベンジル炭素と架橋部の *ipso* 位炭素との間に形成される  $\sigma$  結合を介した  $\pi$  電子の相互作用に起因することが示唆される。

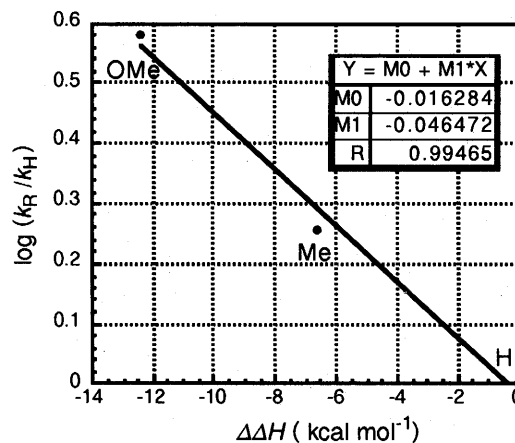


Fig. 4 Correlation of  $\Delta\Delta H$  (kcal mol<sup>-1</sup>) by 3-21G\* Calculation with Rates of Benzylation of Benzene with 8-Bromomethyl[2.2]MCPs

#### 4. 結 言

以上に述べた計算化学的考察の結果から、8-ブロモ[2.2]MCPs のベンゼンとの反応において、中間に閉環体 **5a** および **8** が生成している可能性が確認された。すなわち、反応速度に対する反対側のベンゼン環上の置換基効果が  $\sigma_p^+$  値で評価できるのは、[2.2]MCPs の内部位に発生したベンジルカチオンが架橋部の *ipso* 位炭素との間に  $\sigma$  結合を形成し、置換基が結合したベンゼン環の炭素上に正電荷を持つ極限構造 **5a** および **8** を経由するためであると考えられる。しかしながら、閉環構造をとらないベンジルカチオン **2**, **3a** および

3b を経由した場合においても、その相対反応エンタルピー ( $\Delta\Delta H$ ) と相対反応速度の対数値との間に、良い直線関係が成立することから (Fig. 1)、ベンジルカチオン 2, 3a および 3b においても反対側のベンゼン環上の置換基がベンジルカチオンの安定化に対して何らかの影響を及ぼしていると考えられる。この安定化効果の本質の解明に対しては、より高い精度の計算が要求される。

## 文 献

- 1) 例えば、(a) T. Takagi, A. Tanaka, S. Matsuno, H. Maezaki, M. Tani, H. Fujiwara, Y. Sasaki, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1987, 1015. (b) T. Yamato, A. Miyazawa, M. Tashiro, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1993, 3127. (c) S. Mori, T. Sato, *Nipponkagakukai*, 91, 10(1970). (d) C. J. Brown, *J. Chem. Soc.*, 1953, 3278. (e) A. W. Hanson, *Acta. Cryst.*, 15, 956(1962).
- 2) 例えば、F. Vögtle, *Cyclophane Chemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, 1993.
- 3) 田中 幹、九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻修士論文、1997年。
- 4) 日當 愛、九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻、未発表データ。