

安息香酸の気相酸性度に及ぼす置換基効果^[1]

Substituent Effects on the Gas-Phase Acidities of Benzoic Acids

中田 和秀¹⁾ 藤尾 瑞枝²⁾ 西本 吉助³⁾ 都野 雄甫²⁾
Kazuhide Nakata, Mizue Fujio, Kichisuke Nishimoto, Yuhō Tsuno

- ¹⁾ 法政大学自然科学センター／経営学部市場経営学科
²⁾ 九州大学先端物質化学研究所
³⁾ 大阪市立大学

Relative gas-phase acidities of ring-substituted benzoic acids were theoretically determined using proton transfer equilibria. Substituent effects of this system were compared with those on the gas-phase stabilities of anionic systems to confirm that the gas-phase acidities of benzoic acids are governed by three kinds of electronic effects: inductive, resonance, and saturation effects. Following substituent effect analysis with an extended Yukawa-Tsuno equation, $\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^-\Delta\bar{\sigma}_R + s\Delta\bar{\sigma}_S)$, gave an excellent linear correlation. The present system in gas phase is concluded to be essentially anionic and different from that in solution which is the standard system of Hammett's σ constants.

Keywords : Substituent Effect, Yukawa-Tsuno Equation, Gas-Phase Acidity, Benzoic Acid, DFT Calculation

1. はじめに

直線自由エネルギー関係則 (LFER: Linear Free Energy Relationship)^[2]は芳香族有機化合物の安定性 (または反応機構) の予測 (または解析) に有用な手法である。

初期のハメット則^[3](1)では、環置換基がイオン中心 (または反応中心) に及ぼす電子効果を1組の置換基定数 σ によって相関する。

$$-\Delta E_X = \rho\sigma \quad (1)$$

単回帰によって得られた定数 ρ によってイオン種 (または遷移状態) の構造や性質を推定することができる。しかしながら、実際の化学種の安定化に寄与する電子効果は1種類ではないので、式(1)による相関精度は低く、定性的な議論に留まる。

その後、カチオン性の遷移状態を経由する多くの反応の速度に及ぼす置換基効果の検討から、環置換

基の電子効果を誘起効果と共鳴効果に分離し、2組の置換基定数 (σ^0 および $\Delta\bar{\sigma}_R^+$) で安定性 (または反応性) を相関する湯川—都野式^[4](2)が提案された。

$$-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^+\Delta\bar{\sigma}_R^+) \quad (2)$$

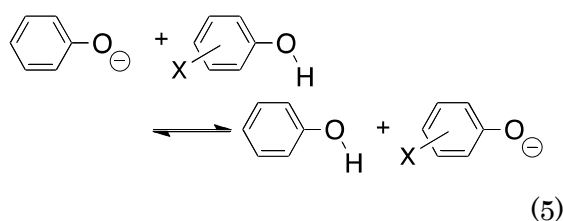
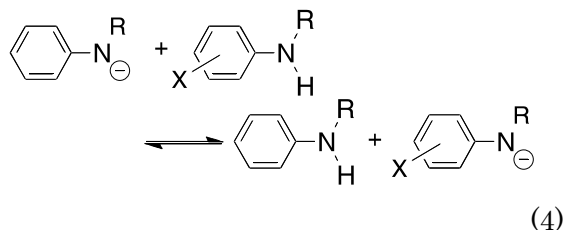
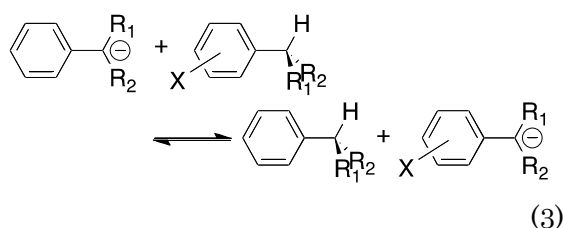
ただし、基準置換基定数 (σ^0) は誘起効果を定量化した置換基定数である。^[5] また、共鳴置換基定数 ($\Delta\bar{\sigma}_R^+$) は共鳴効果を定量化するために Brown らの σ^+ ^[6] から σ^0 を減じることによって定義されている。多くのベンジル位カチオン系のソルボリシス速度に及ぼす置換基効果および気相安定性に及ぼす置換基効果が、湯川—都野式によって解析され、優れた相関を与えた。^[4] この事実は、重回帰の結果得られる定数 ρ および r の精度が高く、イオン種 (または遷移状態) の構造や性質について定量的な情報を提供するというを示唆する。この結果は理論計算によっても再現することが確認され^[7-8]、湯川—都野式の妥当性、すなわち、カチオン性化学種の安定性が

誘起効果と共鳴効果の2種類の電子効果に支配されていることが確認された。

多くのカチオン系の置換基効果解析で式(2)が精度良く使用されている^[4]のに対して、対応するアニオン系の湯川—都野式(2')の適用例は多くない。^[9-11]

$$-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^-\bar{\Delta}\sigma_R) \quad (2')$$

その理由としては、陰イオン種が溶媒の影響を大きく受けること^[12]、およびICR法による気相実験上の技術的困難さが挙げられる。そのため気相中のアニオン系の置換基効果解析にどのような相関式を適用すれば良いかは長年にわたって明確にすることができなかった。近年、計算機化学の発展^[13]に伴ってイオン種の気相安定性を精度良く計算することができるようになってきた。この観点から、我々はベンジル位アニオン系^[14-15]、フェニルアミドアニオン系^[16-17]、および、フェノキシドイオン^[18-19]の相対気相安定性を、それぞれ、プロトン移動平衡(3), (4), および, (5)を用いて理論的に決定してきた。



そして、得られた置換基効果を互いに比較し、どのような電子効果がアニオンの安定性に寄与しているかを検討してきた。その結果、これらアニオンの気相安定性は、環置換基の誘起効果、共鳴効果、および、サチュレーション効果に支配されており、それらの置換基効果は、サチュレーション項を含めた3変数からなる拡張湯川—都野式(6)によって相関されることが明らかになった。

$$-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^-\bar{\Delta}\sigma_R + s\bar{\Delta}\sigma_S) \quad (6)$$

ここで、 σ^0 , $\bar{\Delta}\sigma_R$, および $\bar{\Delta}\sigma_S$ は、それぞれ誘起効果、共鳴効果、およびサチュレーション効果の能力を表す置換基定数である。

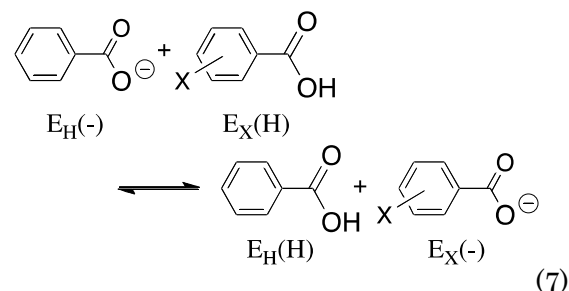
式(6)が他のアニオン種においても成立するか検討することは、式(6)の一般性を確立するうえで重要である。この観点から、本報告ではアニオン系として安息香酸の気相酸性度を取り上げ、置換基効果を理論的に決定した。得られた置換基効果を他のアニオン系と比較するとともに、式(6)による拡張湯川—都野解析をおこなった。

2. 方法

すべての理論計算は、法政大学情報メディア教育研究センターのラボラトリに設置されたシステム上で行われた。

また、本研究に関する構造最適化計算は、すべて Gaussian03 プログラム^[20]を用いて B3LYP/6-311+G(2d,p)^[21]レベルの密度汎関数法^[22]によりおこなわれた。その後、振動計算を行って安定構造であることを確認した。ある化学種について複数のコンホメーションが存在する場合には、すべてのコンホメーションについて構造を最適化し、最も安定なコンホメーションのエネルギーをその後の解析に使用した。

環置換安息香酸の相対気相酸性度（換言すれば、環置換ベンゾエートアニオンの相対気相安定性）は、式(7)のプロトン移動平衡のエネルギー差 (ΔE_X) として決定した。



X は環置換基を表し、E は構造最適化で得られた各化学種のエネルギーを表す。本系のエネルギー差 (ΔE_X) は式(8)で与えられる。

$$\Delta E_X = E_H(H) + E_X(-) - E_H(-) - E_X(H) \quad (8)$$

X として電子求引性の *p*-NO₂ 基から電子供与性の *p*-Me₂N 基まで電子的に多様な 25 種の環置換基を導入し、各置換体に関して相対気相酸性度を算出する

ことにより、気相酸性度に及ぼす置換基効果を決定した。

上記の計算方法で得た相対気相安定性は、まず比較可能な実験値と比較し、計算レベルの妥当性を検証した。

安息香酸の気相酸性度に及ぼす置換基効果を種々のアニオン系の置換基効果と比較した。これらの比較から、安息香酸の酸性度（すなわち、ベンゾエートアニオンの安定性）にどのような電子効果が関与しているか定性的に検討した。

その後、本系の ΔE_X に式(6)を適用して解析し、本系にはたらく共鳴効果およびサチュレーション効果を定量的に検討した。

3. 結果および考察

3.1. 計算値と実験値の比較

得られた安息香酸の相対気相酸性度 ($-\Delta E_X$) を決定し、対応する実験値 ($-\Delta G_X$)^[23] とともに Table

1 に示した。また、今回の理論レベル (B3LYP/6-311+G(2d,p)レベル) の妥当性を検証するため、得られた $-\Delta E_X$ を実験値 $-\Delta G_X$ と単回帰によって比較したところ、下式(9)を得た。

$$-\Delta E_X = 1.084 \times (-\Delta G_X) \quad (9)$$

対応するプロットを Fig. 1 に示す。プロットは、約 15 kcal mol^{-1} にわたって、傾き $\text{slope}=1.084$ 、相関係数 $R=0.996$ 、標準偏差 $SD=0.65$ の優れた直線相関を示す。本レベルの計算は実際の相対気相酸性度を精度良く再現しているといえる。また、気相実験においてベンゾエートアニオンが実際に生成していることを確認することができた。本レベル (B3LYP/6-311+G(2d,p)レベル) が、実験値を精度良く再現できること、および、ベンジル位アニオン系^[14-15]、フェニルアミドアニオン系^[16-17]、フェノキシドアニオン^[18-19]など、他のアニオン系の安定性も本レベルで計算されており比較が容易であることから、本紀要では B3LYP/6-311+G(2d,p)レベルの計算値を用いて以下の議論をおこなう。

Table 1. Relative acidities ($-\Delta E_X$) of benzoic acid.^a

Substituents ^b	Theoretical ^c $-\Delta E_X$	Experimental ^d $-\Delta G_X$
<i>p</i> -NMe ₂	-5.30	NA
<i>p</i> -NH ₂	-4.38	-2.5
<i>m</i> -NMe ₂	-2.49	NA
<i>p</i> -MeO	-2.16	-0.7
<i>p,m</i> -Me ₂	-2.02	NA
<i>p</i> -MeO- <i>m</i> -Cl	2.36	NA
<i>p-t</i> -Bu	-0.96	NA
<i>p</i> -Me	-1.30	-1.1
<i>m</i> -MeO	0.39	0.5
<i>m</i> -Me	-0.78	-0.7
H	0.00	0.0
<i>p</i> -F	3.00	2.9
<i>p</i> -Cl	4.74	4.3
<i>m</i> -F	4.21	3.8
<i>m</i> -Cl	5.42	4.7
<i>m</i> -CF ₃	7.53	7.3
<i>m</i> -CHO	8.15	NA
<i>m</i> -COMe	6.63	NA
<i>m</i> -CN	10.47	10.2
<i>m</i> -NO ₂	11.20	10.8
<i>p</i> -CF ₃	8.26	7.7
<i>p</i> -CHO	8.67	7.1
<i>p</i> -COMe	6.54	5.6
<i>p</i> -CN	11.28	10.8
<i>p</i> -NO	11.67	NA
<i>p</i> -NO ₂	12.92	11.7

a) In unit of kcal mol^{-1} .

b) Ring substituents (X).

c) Determined at the B3LYP/6-311+G(2d,p) level.

d) Experimental ΔG_X from Ref. 23.

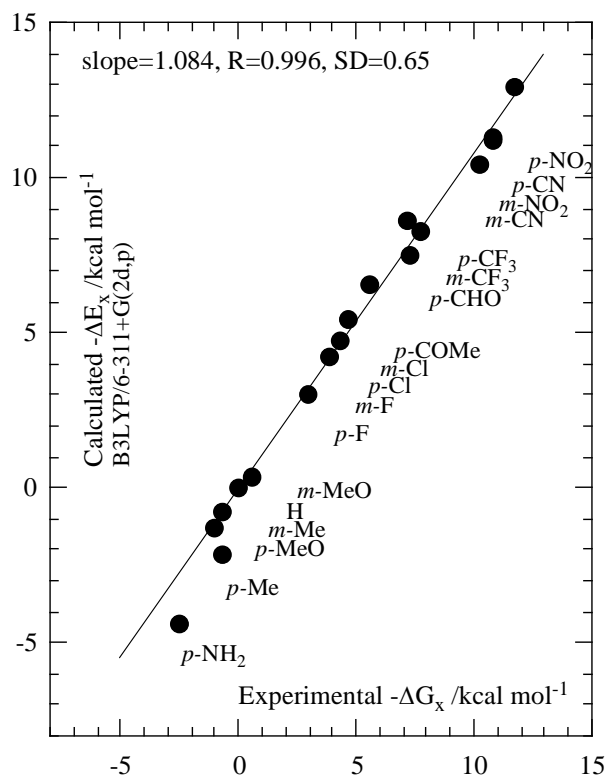


Fig. 1. Comparison of calculated and experimental acidities of benzoic acids.

3.2 置換基効果の比較

Table 1 に示した安息香酸の B3LYP/ 6-311+G(2d,p) レベルの相対気相酸性度 ($-\Delta E_X$) を対応する α,α -ジシアノベンジルアニオンおよびベンジルアニオンの相対気相安定性 ($-\Delta E_X$)^[14-15] と比較した。プロット、各プロットの傾きを単回帰で求めた結果、およびそれらの相関係数は、それぞれ Fig. 2 および Fig. 3 に示した。

安息香酸の $-\Delta E_X$ の α,α -ジシアノベンジルアニオンの $-\Delta E_X$ に対するプロット (Fig. 2) では、 p -NO₂ 体から p -NMe₂ 体までの約 15kcal mol⁻¹ にわたって傾き 0.756 の直線相関が見られるが、相関係数は R=0.978 と直線性は良くない。詳細に検討すると、●で示した H, m -F, m -Cl, m -COMe, m -CHO, m -CF₃, m -CN, および m -NO₂ の 8 個の置換体について、傾き 1.006, 相関係数 R=0.998 の優れた直線相関が成立している。これらメタ電子求引性置換基からの誘起効果は、より不安定なベンゾエートアニオンの方が α,α -ジシアノベンジルアニオンと比較してわずかに大きいといえる。□で示した p - π -電子求引性置換体 (p -NO, p -NO₂, p -CN, p -CHO, p -COMe, および p -CF₃

体) のプロットは、このメタ相関線から下方へ片寄りを示している。その大きさは p -NO 体で約 8.0kcal mol⁻¹ である。ベンゾエートアニオンにおいて共鳴安定化要求が小さいためと考えられる。本ベンゾエートアニオンのプロットで他のアニオン系^[14-19]と同様に特徴的なことは、○で示した電子供与性置換体 (p -NH₂~ p -Cl) のプロットの多くもサチュレーション効果のためメタ相関線からわずかに片寄りを示すことである。その大きさは p -NH₂ 体で約 1.2kcal mol⁻¹ である。

安息香酸の $-\Delta E_X$ のベンジルアニオンの $-\Delta E_X$ に対するプロット (Fig. 3) では、 p -NO₂ 体から p -NMe₂ 体までの約 15kcal mol⁻¹ にわたって傾き 0.440 の直線相関が見られるが、相関係数は R=0.942 と直線性は良くない。詳細に検討すると、●で示した H, m -F, m -Cl, m -COMe, m -CHO, m -CF₃, m -CN, および m -NO₂ の 8 個の置換体について、傾き 0.706, 相関係数 R=0.998 の優れた直線相関が成立している。これらメタ電子求引性置換基からの誘起効果は、より安定なベンゾエートアニオンの方がベンジルアニオンと比較して小さいといえる。□で示した p - π -電子求引性置換体 (p -NO, p -NO₂, p -CN, p -CHO, p -COMe, およ

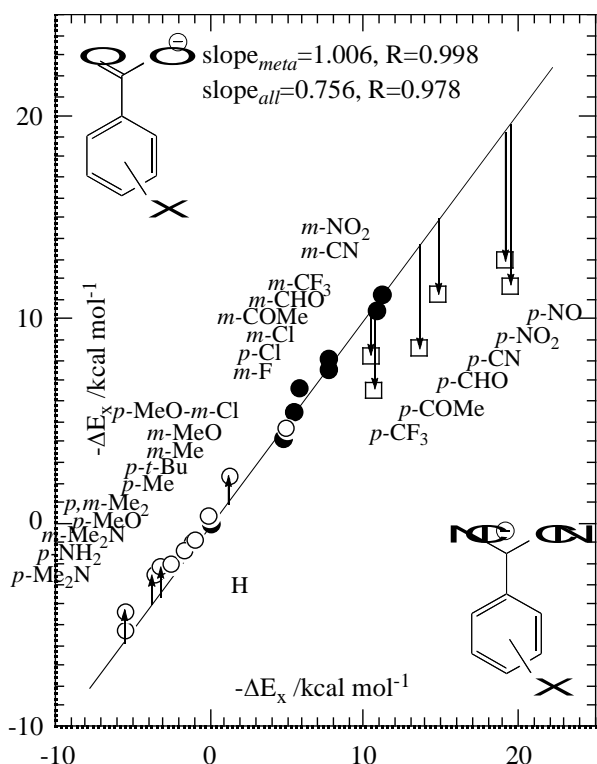


Fig. 2. Plots of $-\Delta E_X$ of benzoic acids against those of α,α -dicyanobenzyl anions.

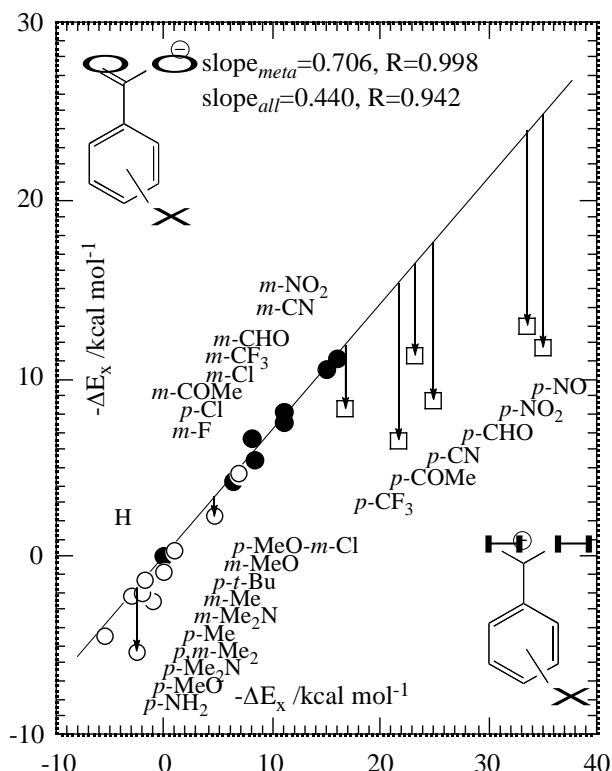


Fig. 3. Plots of $-\Delta E_X$ of benzoic acids against those of benzyl anions.

び $p\text{-CF}_3$ 体) のプロットは, このメタ相関線から大きく下方へ片寄りをして示している。その大きさは $p\text{-NO}$ 体で約 13.1kcal mol^{-1} である。ベンゾエートアニオンの共鳴安定化要求がベンジルアニオンに比較して非常に小さいためと考えられる。○で示した電子供与性置換体 ($p\text{-NH}_2\sim p\text{-Cl}$) のプロットは, メタ相関線から下方へ片寄りをして示している。その大きさは $p\text{-Me}_2\text{N}$ 体で約 3.5kcal mol^{-1} である。ベンゾエートアニオンのサチュレーション効果がベンジルアニオンに比較して小さいからと考えられる。

以上, 安息香酸の気相酸性度に及ぼす置換基効果をベンジル位アニオン系の気相安定性に及ぼす置換基効果と比較した。その結果, 安息香酸の相対気相安定性 ($-\Delta E_X$) は, ベンジル位アニオン系^[14-15], フェニルアミドアニオン系^[16-17], および, フェノキシドアニオン^[18-19]と同様, (1)全置換基が有する誘起効果, (2) $p\text{-}\pi$ -電子求引性置換基の共鳴効果, (3)電子供与性置換基側に見られるサチュレーション効果の3種類の電子効果に支配されており, 本系が本質的にアニオン系であることが示唆された。

3.3 拡張 湯川-都野式による解析

本系の共鳴効果およびサチュレーション効果の度合いを見積るため, 得られた安息香酸の相対気相安定性 ($-\Delta E_X$) を, 拡張湯川-都野式(6)に対して適用し, 置換基効果解析をおこなった。重回帰分析の結果を式(10)に得た。また, 対応する拡張湯川-都野プロットを Fig. 4 に示した。

$$-\Delta E_X = 15.2(\sigma^0 - 1.21 \Delta\bar{\sigma}_R + 0.27\Delta\bar{\sigma}_S) \quad (10)$$

この解析で使用した置換基定数^[24]に関して, σ^0 は α,α -ジシアノベンジルアニオンの気相安定性から決定した。また, σ^- はベンジルアニオンの気相安定性から決定した。したがって, $\Delta\bar{\sigma}_R$ および $\Delta\bar{\sigma}_S$ は, それぞれ $p\text{-}\pi$ -電子求引性置換基および電子供与性置換基に関して, $\sigma^- - \sigma^0$ によって決定したものである。

Fig. 4 において, $p\text{-}\pi$ -電子求引性置換基 ($p\text{-NO}$, $p\text{-NO}_2$, $p\text{-CN}$, $p\text{-CHO}$, $p\text{-COMe}$, および $p\text{-CF}_3$) の σ^- プロットは, ○で表されており, 重回帰によって得られた相関線から大きく右に片寄っている。対応する σ^0 プロットは, ●で表されており, 相関線から右に片寄っている。□で表されたみかけの σ プロットを ●の σ^0 と○の σ^- を 1.21 : 2.21 に外分して得た場合に最も良い相関線が得られている。また, 電子供与

性置換基については, □で表されたみかけの σ プロットを●の σ^0 と○の σ^- を 0.27 : 0.73 に内分して得た場合に最も良い相関線が得られている。解析の結果, $\rho = 15.20$, $r^- = -1.21$, $s = 0.27$, 相関係数 $R = 0.996$, 標準偏差 $SD = 0.684$ のすぐれた直線相関が得られた。

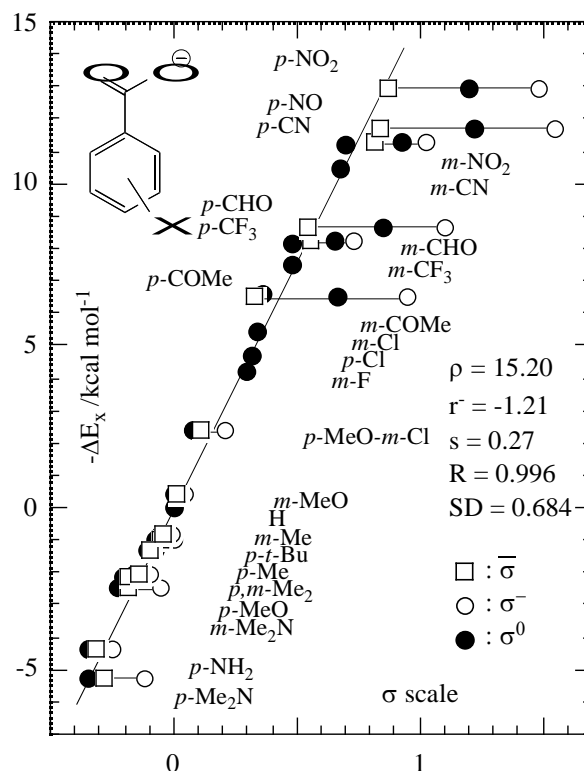


Fig. 4. Extended Y-T plots of $-\Delta E_X$ of benzoic acids.

得られた r^- 値および s 値についてまとめると, Fig. 5 のようになる。まず, 共鳴の度合いを表す r^- 値は -1.21 が得られ, ベンジルアニオンの 1 (定義) および α,α -ジシアノベンジルアニオンの 0 (定義) に比べて非常に小さい値をとっている。ベンゾエートアニオンでは, 構造上, アニオン中心と $p\text{-}\pi$ -電子求引性置換基が直接共役することができない。一方, ベンジルアニオン系は直接共役が可能である。このことが本系の r^- 値が非常に小さい値をとった理由であると考えられる。次に, サチュレーションの度合いを表す s 値は 0.27 が得られ, α,α -ジシアノベンジルアニオンの 0 (定義) より少し大きな値をとっている。このことは, ベンゾエートアニオンにおいて, アニオン中心が β 位にあるにも関わらず, アニオン中心強い電子求引性の CN 基を 2 個導入した α,α -ジシアノベンジルアニオンよりも電荷がより多くベンゼン環上に非局在化していることを示している。

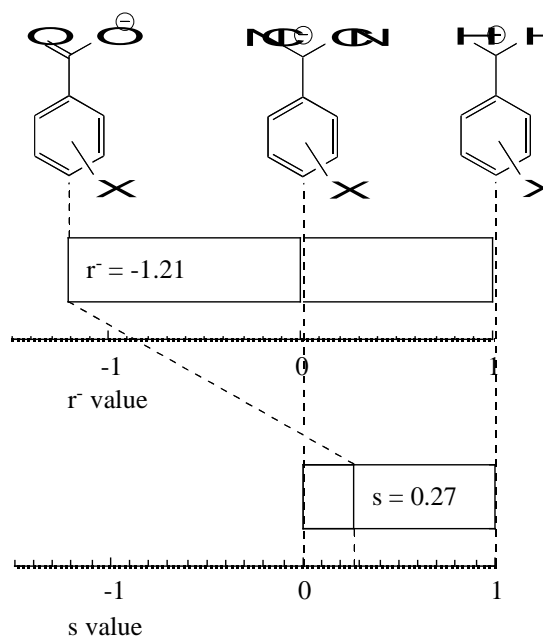


Fig. 5. Continuous spectrum of the resonance and saturation effects.

3.4 環置換基のコンホメーション

非共有電子対を有する環置換基に関して、置換基とベンゼン環のなす角度 (ϕ) は、置換基上の非共有電子対とベンゼン π 系の共役の度合いを示す尺度と考えられる。すなわち、 $\phi=0^\circ$ のとき置換基はベンゼン環と最大に共役し、 $\phi=90^\circ$ のとき置換基とベンゼン環との間に共役は無い。

ベンズエートアニオンについて最適化構造を検討したところ、多くの置換基は $\phi=0^\circ$ である一方、 Me_2N 基で置換基が少しねじれていることが明らかになった。Fig. 6 に示したように *p*- Me_2N 基で $\phi=32.1^\circ$ 、*m*- Me_2N 基で $\phi=24.2^\circ$ のねじれがみられた。対応する中性基質 (安息香酸) では、全ての置換体で $\phi=0^\circ$ であり、環置換基はベンゼン環と完全に共役していることが明らかになった。

アニオン種の電子供与性置換基が、*para* 位 *meta* 位を問わず、ベンゼン環に対してねじれたコンホメーションをとることは、他のアニオン系^[14-19]でも観測されている。この事実は、アニオン系の電子供与性置換体で観測される付加的な電子効果が、アニオン種にはたらくサチュレーション効果であることを支持している。また、環置換基のねじれによって置換基からベンゼン環へ電子が移動することを阻害する事が、*s* 値に反映されるサチュレーション効果の要因の一つになっていると考えられる。

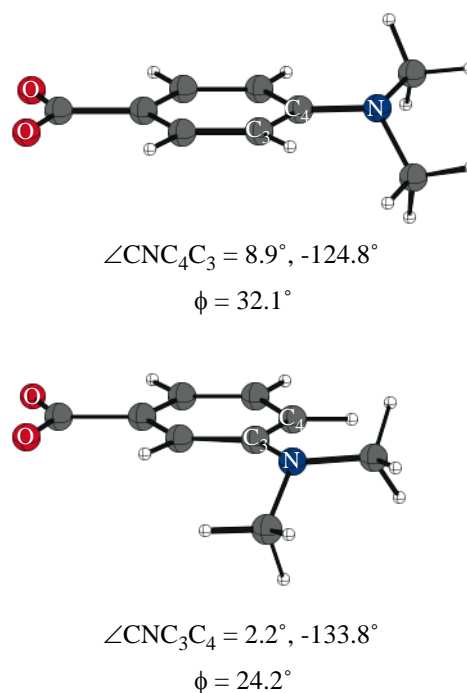


Fig. 6. Optimized structures of *para*- and *meta*-dimethylamino benzoate anions.

4. まとめ

多様な環置換基を導入した安息香酸の相対気相酸性度、すなわち、ベンズエートアニオンの相対気相安定性をプロトン移動平衡を用いて理論的に決定した。B3LYP/6-311+G(2d,p)レベルの密度汎関数法で決定した値は、実験値を精度良く再現した。得られた置換基効果を種々のアニオン系の気相安定性に及ぼす置換基効果と比較した。その結果、本系の酸性度は、他のアニオン系と同様、環置換基からの誘起効果、共鳴効果、および、サチュレーション効果に支配されていることが明らかになった。実際に式(6)による拡張湯川-都野解析をおこなったところ、 $r^- = -1.21$ および $s = 0.27$ が高精度で得られた。本系は本質的にアニオン系であることが確認された。対応する水中の酸性度はハメットの σ 値^[3]の基準系であり、式(2)による湯川-都野解析で $r^+ = 0.27$ であることが知られている。^[25]したがって、安息香酸の酸性度に関して、気相中と水中で異なる置換基効果を示すことが明らかになった。

今回の拡張湯川-都野解析に用いた置換基定数に関しては、ベンジルアニオンおよび α,α -ジシアノベンジルアニオンの気相安定性から得られた値を基準系として決定し、それぞれの系を $r^- = 1.00$, $s = 1.00$ および $r^- = 0.00$, $s = 0.00$ として使用した。そのため

に本系に関して、 r 値として大きな負の値が得られたのであり、今後、より適当な基準系を探索し、式(6)の置換基定数を決定する必要があると考えられる。アニオン中心との直接共鳴相互作用の無いベンゾエート系は $r=0.00$ の系としての条件をみたしている。

謝辞

計算機およびソフトウェアの使用に関して、多くのサポートをしていただきました法政大学情報メディア教育研究センターの常盤祐司先生、宮崎誠先生に感謝申し上げます。

参考文献

- [1]中田和秀, 藤尾瑞枝, 西本吉助, 都野雄甫, 日本化学会第 92 春季年会 (2012) .
- [2]J. Shorter, In *Correlation Analysis in Chemistry*, Chapman NB, Shorter J (eds), Plenum Press: New York, 119 (1978).
- [3]L. P. Hamett, "Physical Organic Chemistry" 2nd ed., Chapter 11, McGrawHill (1970).
- [4](a) Y. Tsuno and M. Fujio, *Chem. Soc. Rev.*, **25**, 129-139 (1996). (b) Y. Tsuno and M. Fujio, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **32**, 267-385 (1999).
- [5](a) Y. Yukawa and Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **32**, 971 (1959). (b) Y. Yukawa, Y. Tsuno, and M. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 2274 (1966).
- [6]H. C. Brown and Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1913 (1957).
- [7](a) K. Nakata, M. Fujio, Y. Saeki, M. Mishima, Y. Tsuno, and K. Nishimoto, *J. Phys. Org. Chem.* **9**, 561-572 (1996). (b) K. Nakata, M. Fujio, Y. Saeki, M. Mishima, Y. Tsuno, and K. Nishimoto, *J. Phys. Org. Chem.* **9**, 573-582 (1996). (c) K. Nakata, M. Fujio, M. Mishima, Y. Tsuno, K. Nishimoto, *J. Phys. Org. Chem.* **11**, 857-870 (1998). (d) 中田和秀, 中島弘一, 太田九二, 藤尾瑞枝, 三島正章, 都野雄甫, 西本吉助, 法政大学計算科学研究センター研究報告, **11**, 37-41 (1998).
- [8]K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, *J. Phys. Org. Chem.* **16**, 323-335 (2003).
- [9](a) M. Yoshioka, K. Hamamoto, T. Kubota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **35**, 1723-1728 (1962). (b) Y. Tsuno, M. Fujio, Y. Takai, Y. Yukawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1519-1529 (1972). (c) M. Fujio, M. Mishima, Y. Tsuno, Y. Yukawa, Y. Takai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2127-2133 (1975). (d) Y. Tsuno, M. Fujio, Y. Yukawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 3324-3329 (1975). (e) M. Fujio, Y. Tsuno, Y. Yukawa, and Y. Takai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 3330-3336 (1975).
- [10]都野雄甫, 理論有機化学(反応編) 第4章, 湯川泰秀編, 化学同人, 63-98 (1974).
- [11](a) 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. (b) 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](a) M. Fujio, R. T. McIver Jr., and R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4017-4029 (1981). (b) 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. 3-28 (2004).
- [13](a) W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. Pople, "AB INITIO MOLECULAR ORBITAL THEORY", Wiley-Interscience (1986). (b) "The Challenge of d and f Electrons", Ed. D. R. Salahub and M. C. Zerner, ACS, Washington, D. C. (1989). (c) R. G. Parr and W. Yang, "Density-functional theory of atoms and molecules", Oxford Univ. Press, Oxford (1989).
- [14]中田和秀, 藤尾瑞枝, 西本吉助, 都野雄甫, 法政大学情報メディア教育研究センター研究報告, **22**, 77-89 (2009) .
- [15]K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, *J. Phys. Org. Chem.* **23**, 1057-1065 (2010).
- [16]中田和秀, 藤尾瑞枝, 西本吉助, 都野雄甫, 法政大学情報メディア教育研究センター研究報告, **23**, 147-156 (2010) .
- [17]K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, to be published.
- [18]中田和秀, 藤尾瑞枝, 西本吉助, 都野雄甫, 法政大学情報メディア教育研究センター研究報告, **24**, 101-109 (2011) .
- [19]K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, *J. Phys. Org. Chem.*, Accepted..
- [20]Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai,

M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).

[21]A. D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648-5652 (1993).

[22](a) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964). (b) W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).

[23]R. W. Taft, R. D. Topsom, *Progr. Phys. Org. Chem.* **16**, 1-83 (1987).

[24]Unpublished results in this laboratory.

[25] Y. Yukawa, Y. Tsuno and M. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1198-1205 (1972).