

学籍番号
氏名

【問】活性化・不活性化基に関する次の文章を読み、中括弧 { } の中の適切な語を選びなさい。

原子中や分子中の電子は、核や他の電子からのクーロン場の中で軌道運動する。分子中に電子を一つ余分に注入した場合を想定すると、すなわち電子豊富にすると、電子-電子間のクーロン反発が { 増え、減 } るか、過剰電子による { 遮蔽、脱遮蔽 } のために有効核電荷が { 増え、減 } ると考えられる。どちらの考えに沿っても、軌道のエネルギー準位は { 上昇、下降 } し、軌道のローブは { 膨張、収縮 } する傾向がある。それは分子のイオン化エネルギーを { 大き、小さ } くし、電子親和性を { 向上、低下 } する結果をもたらす。なおここで、HOMO の軌道エネルギーを -1 倍したものが { イオン化エネルギー、電子親和力 } である。一方、分子中の電子を一つ抜いて電子欠乏的にすると、上に述べた効果は全て逆となり、軌道のエネルギー準位は { 安定、不安定 } 化、すなわち { 上昇、下降 } する傾向を見せる。

一般に、HOMO や LUMO の軌道準位は、その分子の反応性向を支配する。HOMO が上がれば求電子試薬との反応に、LUMO が下がれば求核試薬との反応に有利となる。軌道間相互作用は、問題にしている 2 つの軌道のエネルギー準位差が { 大きい、小さい } ほど大きくなるからである。

反応機構を検討する際には、どちらの分子が HOMO/LUMO のどちらを提供するかに注意を払う。求電子反応においては [例えば図 1]、反応基質側が { HOMO、LUMO } を、試薬側が { HOMO、LUMO } を提供する。求核反応においてはこれらが逆になる。なお、反応様式の名称について、試薬側の性格により求電子/求核反応と呼ぶことになっている。図 1 ではベンゼンを反応基質、 EI^+ を試薬と見ている。

電子を注入したベンゼンの場合を例にとろう。電子供与基の $-NH_2$ を持ったアニリンでは、無置換ベンゼンに比べて HOMO は { 高、低 } くなり、ベンゼン環がいわゆる { 活性、不活性 } 化を受けたと言われる。ベンゼンがもともと 6π 電子豊富系であるため、芳香族は求 { 電子、核 } 試薬の攻撃を受けることが多い。断りがない場合、活性・不活性化という語は求 { 電子、核 } 反応に関わる反応性 (反応速度) を指す。見方を変えると、芳香族 π 電子密度が向上したら、電子対を提供するのに具合良い、すなわち EI^+ に対する求 { 電子、核 } 性が高まるのは、反応機構 [図 1 の第一段階] から了解できる。

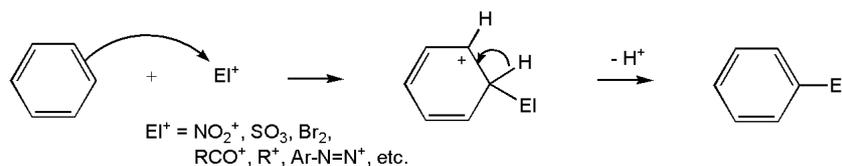


図 1. 芳香族求電子置換反応：試薬側 (EI^+) が電子対を受け入れる。Electrophile は求電子試薬。

逆に、ベンゼンから電子を奪った場合で、例えば電子求引基の $-NO_2$ を持ったニトロベンゼンを考えると、 π 電子密度は { 向上、低下 } し、ベンゼン環は { 活性、不活性 } 化されている。求電子置換反応に与える影響はアニリンなどの場合と完全に { 同等、逆 } である。学生実験でお馴染みの、ベンゼンからニトロベンゼンを合成する条件において、爆発性のあるトリニトロベンゼンは { 多量に副生する、ほとんど生成しない }。一つ目のニトロ基が、二つ目、三つ目のニトロ化を { 加速、阻害 } するからである。似た理由で、逆に Friedel-Crafts のアルキル化 [図 1 で、 $EI^+ = R^+$] はあまり実用に供されない。アルキル基は電子供与基で活性化基であるから、一つ目のアルキル基が、二つ目、三つ目のアルキル化を { 加速、阻害 } する。したがって、多置換アルキルベンゼンが { 多量に副生する、ほとんど生成しない }。

そこで、一置換アルキルベンゼンだけを合成するには、Friedel-Craftsのアシル化〔図1で、 $EI^+ = RCO^+$ 〕続いて $>CO$ を還元して $>CH_2$ に変換する手順が好まれる。この手順ではステップが長いにもかかわらず収率が高くなる。ここではカルボニル基が〔活性、不活性〕化基であることが役立っている。

稀ではあるが、芳香族は求核試薬の攻撃も受ける。芳香族**求核置換**の反応活性を調べてみると、求電子置換の活性／不活性化基分類と逆になることが示される。これは、芳香族求核置換反応においては芳香族側が〔低、高〕められた〔HOMO、LUMO〕を提供するからだと考えれば、これまでの「逆もまた真なり」で理解しやすい。ニトロベンゼンはベンゼンよりも求電子置換を起こし〔易、難〕く、求核置換反応を起こし〔易、難〕い。2,4,6-トリニトロクロロベンゼンのアルカリ加水分解によりピクリン酸を得る反応〔図2、 $Nu^- = OH^-$ 〕は求核置換反応の好例である。この反応ではニトロ基は必須である。図2の第一段階で、芳香族 π 電子密度が減ったら、 Nu^- 側の電子対の接近に対して電子-電子反発が〔強、弱〕まり反応し易くなる。反応活性はそうように単純に予想できるが、配向性はもう少し吟味が要る。

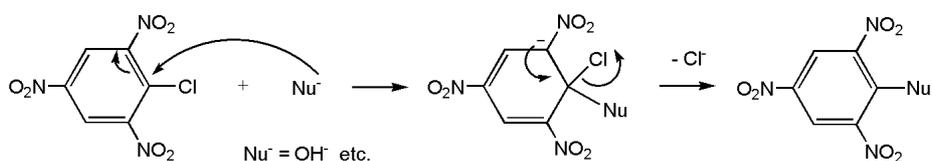


図2. 稀な芳香族求核置換反応：試薬側 (Nu^-) が電子対を提供する。Nucleophile は求核試薬。

「配向性」も、断りがない限り芳香族求電子置換反応に関して語られるものである。電子供与基は通常〔*o,p*〕、*m*〕-配向性であり、電子求引基は主として〔*o,p*〕、*m*〕-配向性を持つ。これを理解するには、図1の中辺のような反応中間体を描いて〔陽、陰〕イオン電荷の非局在性を吟味する。一方、芳香族求核置換反応では、図2の中辺のように、反応中間体における〔陽、陰〕イオン電荷の非局在性から、電子〔供与、求引〕基が *m*-位よりも *o,p*-位にあった方が反応活性が高いことがわかる。電子求引基が“*o,p*-配向”を示すと言える。これに関しても、求電子・求核反応に見られる違いがあたかも「逆もまた真なり」のようである。（有機電子論的に重要なことは、「共鳴効果は *o,p*-位に現れる」「押すにしても引くにしても置換基効果は *o,p*-位で顕著」という点であり、電子対の動きを \curvearrowright で描いて理解する。）

Diels-Alder 反応〔図3〕は〔段階、協奏〕的環化付加反応の一つの形態である。反応する π 電子数が〔 $4n$ 、 $4n+2$ 〕のとき、熱反応で許容、光反応で禁制である。この場合、どちらの HOMO-LUMO の組み合わせを使っても軌道対称則は満たされる。しかし、 π 電子数の多い方が〔HOMO、LUMO〕を、少ない方の 2π 系が〔HOMO、LUMO〕を提供すると見るのが自然である。分子間軌道相互作用によって HOMO の〔上昇、下降〕と LUMO の〔上昇、下降〕の組み合わせは都合がよいから、 2π 系の方に電子〔供与、求引〕基を結合させて電子〔豊富、欠乏〕にすると Diels-Alder 反応の活性が向上する。このようにして、無水マレイン酸やアクリロニトリルが優れた〔求ジエン、求モノエン〕試薬であることが了解される。実際、無置換ブタジエンと無置換エチレンによる Diels-Alder 反応は、遅くて実用にならない。シクロヘキセンの合成に利用できるかのような誤解を与える教科書があることには、注意を要する。

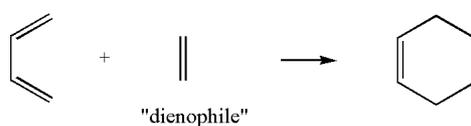


図3. Diels-Alder 反応の一般式：しかし無置換の場合には全く使いものにならない。