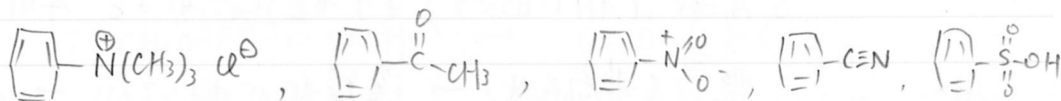


§1 置換基効果

立体
電子

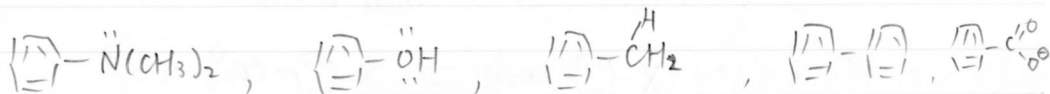
↓ 定量化の試み.

§1.1 電子求引性 ・ 供与性



電子不足 π-σ 電子を求引.

電子構造 Lewis の電子式 ちゃんと書けよか.

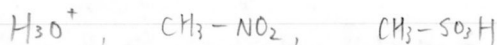


電子がダブっている (lone pair, π 電子, σ 電子) から放出
共鳴構造で 電子の放出をちゃんと書けよか.

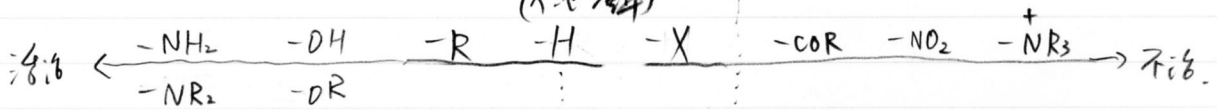
σ 結合を通じて (Inductive 効果) 引っ張る +I
π 結合を通じて (Mesomery, Resonance 効果) 押す -M
両者が同時に働くときは M が優る.
ハロゲンには +I が非常に強いので両者バランス

lone-pair もつ π 結合	-M, +I	(本引を正に取る)
π 結合	+M	
電子求引基	+M, +I	
カチオン中心 (空軌道なし)	+I	

Lewis の電子式を書け



($\sigma = \rho \cdot \sigma_{sub}$)



配向性

O, P -

M -

效果	-M	-M	-M	...	-M	+M	+M	0
	+I	+I	(0)	...	+I	+I	+I	+I

例)

Br₂ 反应 即底物 \rightarrow 反应必要

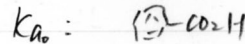
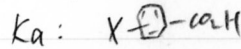
Ar-Br 反应 0 0 \rightarrow 进行较慢

Friedel-Crafts 0 0 0 0 Δ \rightarrow 进行较慢

取代基常数 K_a 与取代基常数 σ 的关系

$$\sigma = \log \frac{K_a}{K_{a0}}$$

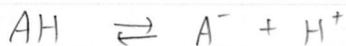
$$= -(pK_a - pK_{a0})$$



	-NH ₂	OCH ₃	CH ₃	H	-Cl	-COCH ₃	-NO ₂
σ_p	-0.6	-0.27	-0.17	0	1.23	0.50	0.78
σ_m	-0.16	0.11	-0.07	0	0.37	0.38	0.71

§1.2 酸・塩基性: 電子の影響

酸性

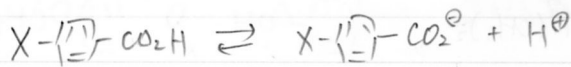


$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad \text{大きい} K$$

A⁻が (AHに比べて) より安定化されると 平衡は右辺へ。

電荷を非局在化 → 溶媒和がゆるくてよい → 分子が安定

A⁻がオ-の場合 電子求引基が安定化。
(カチオンの場合 供与基が)



CH ₃ O-	pKa = 4.47	弱酸 ↑ ↓ 強酸
H-	= 4.20	
NO ₂ -	= 3.42	

pKa 目盛で
5 0.27 強(弱)化
(基準)
0.78 強(弱)化

I 効果だけの場合

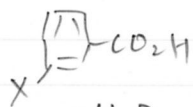
H-CH ₂ CO ₂ H	pKa	4.76
Cl-CH ₂ CO ₂ H		2.86
CH ₃ O-CH ₂ CO ₂ H		3.58
Cl-CH ₂ -CH ₂ CO ₂ H		4.08

CH₃O は -I.

m-置換 < p-置換

↑
I 効果か主

↑
M 効果か主 (I は遠いので 弱く化す)



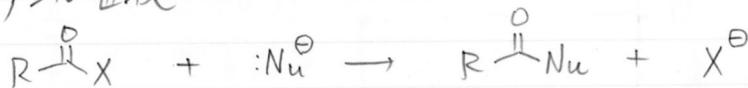
m-CH ₃ O-	pKa	4.09
m-NO ₂		3.49

pKa 目盛で
0.11 強(弱)化
0.71 強(弱)化

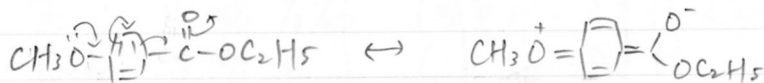
O-置換は立体効果があるので 評価が難しい。

§ 1.3 反応速度に与える影響

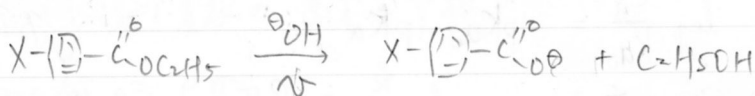
求核アシル置換



反応性の根源は $-\overset{\overset{\delta^{-}}{\parallel}}{C}-\overset{\delta^{+}}{\text{---}}$ である。



電子供与基は $C^{\delta^{+}}$ 性を低くする。→ 反応が早い。



$v = k [X-\overset{\overset{\delta^{-}}{\parallel}}{C}-OC_2H_5] [OH^{\ominus}]$ Prny 加水分解は2次反応
小速度

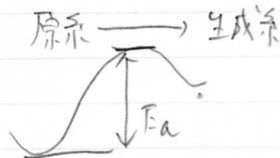
置換基	相対速度
p-CH ₃ O-	0.235
H	1
p-NO ₂ -	85.1
m-CH ₃ O-	1.79
m-NO ₂ -	47.7

電子求引基は 加速アシル置換 求核反応の証拠

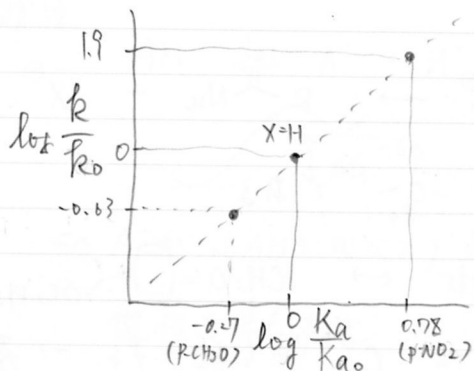
NO₂ は m 及び p 共に 加速。 } R 効果の強弱
 CH₃O は p 及び m 共に 速い。

反応速度論における Arrhenius 式

$$k = \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right)$$



§1.4 Hammett



添字ゼロは X=H

$$\log \frac{k}{k_0} = pK_a - pK_a$$

反応定数

直線に 乗る $\rightarrow \log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma$: ρ 傾き, $\sigma = \log \frac{K_a}{K_{a0}}$ 置換基定数

本来異なった物理的現象

reaction substituent

平衡定数と反応速度定数

1: 相関

なぜか? 平衡に 加わった自由エネルギー $-\Delta G$

反応活性化状態に 加わった「活性化自由エネルギー $-\Delta G^\ddagger$ 」

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \log \frac{K_a}{K_{a0}}$$

$$-\frac{\Delta G^\ddagger}{2.3RT} - \left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{2.3RT} \right) = \rho \left[-\frac{\Delta G}{2.3RT} - \left(-\frac{\Delta G_0}{2.3RT} \right) \right]$$

$$-\Delta G^\ddagger + \Delta G_0^\ddagger = \rho (-\Delta G + \Delta G_0)$$

$$\Delta(\Delta G^\ddagger) = \rho \Delta(\Delta G)$$

↑ 反応速度に 加わった差
置換基に 加わったに 加わった差

自由エネルギーの直線関係

Linear Relationship of Free Energy

ΔH が一定か, ΔS^\ddagger が一定か, ΔH と ΔS が比例しているか。
 \rightarrow 置換基に 加わった 反応様式が同一。

まとめ

σ 置換量定数 ($\leftarrow p/k_a$ から)

正: 電子対

負: 電子供与

ρ 反応定数 (720 の傾きから)

正: 求核反応 (基質から $\delta+$ 性反応中心)

負: 求電子 (" $\delta-$ 性 ")

ハット式

113...374 反応の連続の予想

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma$$

よって, σ は I, M 両方の ρ の意味がある。

分離可能な式が得られる。

$$\sigma_p = \sigma_I + \sigma_M$$

$$\sigma_m = \sigma_I + \alpha \sigma_M \quad (\alpha \doteq 0.33)$$