

資料：部分反応速度定数 反応論による有機化学（稲本直樹）より

一置換ベンゼンでは、オルト-, メタ-, パラ異性体を、ベンゼンからは一置換ベンゼンを生ずる。

いま、次のように各位置の反応速度定数をとる。



ベンゼンの6個の位置は同等であり、一置換ベンゼンでは、パラ位が一つ、オルトおよびメタ位はそれぞれ二つあるので

$$k_0 = 6k' \quad k = 2k'_o + 2k'_m + k'_p$$

一置換ベンゼンからのオルト-, メタ-, パラ異性体の生成比を $o\%$, $m\%$, $p\%$ とすると、これらの生成も競争反応なので

$$\frac{o}{2k'_o} = \frac{m}{2k'_m} = \frac{p}{k'_p} = \frac{100}{2k'_o + 2k'_m + k'_p} = \frac{100}{k}$$

これを適当に組み合わせると

$$f_o = \frac{k'_o}{k'} = \frac{k}{(k_0/6)} \cdot \frac{o\%}{2 \times 100} \quad (5-3)$$

$$f_m = \frac{k'_m}{k'} = \frac{k}{(k_0/6)} \cdot \frac{m\%}{2 \times 100} \quad (5-4)$$

$$f_p = \frac{k'_p}{k'} = \frac{k}{(k_0/6)} \cdot \frac{p\%}{100} \quad (5-5)$$

ここで、 f_o, f_m, f_p は、ベンゼンの各位置の反応性を1としたときの、一置換ベンゼンのオルト-, メタ-, パラ位の反応性となり、これらの値を部分速度係数 (partial rate factor) という。

このようにして、ある条件下でのニトロ化で得られた結果を表5-2に示す。

表5-2 一置換ベンゼンのニトロ化

置換基	異性体比(%)			k/k_0	f_o	f_m	f_p
	o	m	p				
CH ₃	56.5	3.5	40.0	24	42	2.5	58
(CH ₃) ₃ C	12.0	8.5	79.5	15.7	5.5	4.0	75
Cl	29.6	0.9	68.9	0.033	0.029	0.0009	0.137
Br	36.5	1.2	62.4	0.030	0.033	0.0011	0.112
NO ₂	6.4	93.2	0.3	$\sim 10^{-7}$	1.8×10^{-6}	2.8×10^{-5}	2×10^{-7}
CO ₂ C ₂ H ₅	28.3	68.4	3.3	0.0003	2.5×10^{-4}	6×10^{-4}	5×10^{-5}

相対反応性、部分速度係数と配向性の関係をながめると、次の三つに分類できる。

- 1) 各位置ともベンゼンよりすべて活性化されている ($f > 1$) が、メタ位より、オルト-, パラ位がより活性化されているもの、すなわち、オルト-, パラ配向性のもの。このようなものは、 $-\text{OH}$, $-\text{O}^-$, $-\text{OR}$, $-\text{OAr}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHCOCH}_3$, R , Ar など。

- 2) 各位置がベンゼンよりすべて不活性化されている ($f < 1$) が、メタ位よりも、オルト-, パラ位の不活性化の程度の少ないもの、すなわちオルト-, パラ配向性のもの。このようなものは、F, Cl, Br, I, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}=\text{CHNO}_2$ など。
- 3) 各位置がベンゼンよりすべて不活性化されている ($f < 1$) が、オルト-, パラ位がメタ位よりも不活性化されているもの、すなわちメタ配向性のもの。
- このようなものは、 $-\text{NR}_3^+$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{R}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{CN}$, NO_2 など。

メモ

【1】配向性を決めるのは π 電子の効果、つまり共鳴効果 (M) である。この効果は、共役骨格炭素上を一つ飛ばしに働く。つまり本系では、*o*-, *p*-位で強く働く。*o*-, *p*-位の反応を特に速くするか (*o*, *p*-配向)、特に遅くするかが配向性の原因となる。

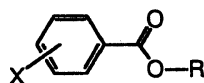
【2】*m*-配向という語は本質的なものではない。「*m*-が難しいけど、*o*-, *p*-がもっと難しいから、しかたなく *m*-に行く」という消極的選択の結果である。

【3】誘起効果 (I) は、 σ 電子の効果であり、原子の電気陰性度が支配する。ベンゼン環全体の反応活性に対しては、I と M の両方が影響する。

【4】M と I とが共存する場合には、一般には M が勝る。そう考えると上記分類の (1) と (3) は容易に理解できる。しかし、ハロゲンは窒素族や酸素族に比べて電気陰性が強いので、M 効果とかなり拮抗する。それが上記のボーダー (2) となって現れる。

★ H13院試より 置換基効果

置換安息香酸エステルのアセトン-水混合溶媒中におけるアルカリ性および酸性での加水分解データの1例として次の結果がある。Xはベンゼン環上の置換基である。



置換安息香酸エステル

アルカリ加水分解 (二次反応) の相対速度

X	OCH ₃	CH ₃	H	NO ₂
<i>p</i> -	0.235	0.403	1	85.1
<i>m</i> -	1.79	0.596	1	47.7

酸加水分解 (一次反応) の相対速度

X	OCH ₃	CH ₃	H	NO ₂
<i>p</i> -	0.92	0.97	1	1.03
<i>m</i> -	—	0.98	1	0.99

- 問1 置換基Xがエステルの反応性に影響を及ぼすことの原因として、置換基が反応中心となる原子の求電子性あるいは求核性を変化させたり、反応の遷移状態や反応中間体の安定性を変化させることが挙げられる。*p*-置換体に対するアルカリ加水分解のデータに関して、置換基効果を反応機構と関連させて説明せよ。
- 問2 アルカリ加水分解にくらべ、酸加水分解の置換基効果は小さい。その理由はどのように考えられるか、反応機構と関連させて説明せよ。
- 問3 アルカリ加水分解において、置換基がNO₂の場合には*m*-体の方が*p*-体の方より反応が遅いのに、置換基がCH₃やOCH₃の場合では逆になっている。電子効果からはこれはどのように説明できるか。

求核アシル置換は、酸触媒のときとアルカリ触媒のときとで反応機構が異なる。この機構を中間体を含めて丁寧に描き、どの段階が、カルボニルの δ^+ 性が増すと有利になるか、減ると有利になるか、律速段階はどれか、を考察すればよい。