

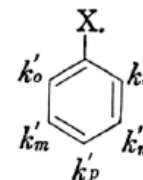
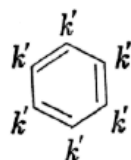
電子供与？求引？

『究極の選択』？

稲本直樹「反応論による
有機化学」実教 p 69

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

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

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

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

電子供与？求引？

『究極の選択』？

稲本直樹「反応論による
有機化学」実教 p 69

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

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

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

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_o	f_o	f_m	f_p
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>				
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	
Br	36.5	1.2	62.4	0.030	0.033	0.0011	0.112
NO ₂	6.4	93.2	0.3	~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		5×10 ⁻⁵

電子供与？求引？

『究極の選択』？

稲本直樹「反応論による
有機化学」実教 p69

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．

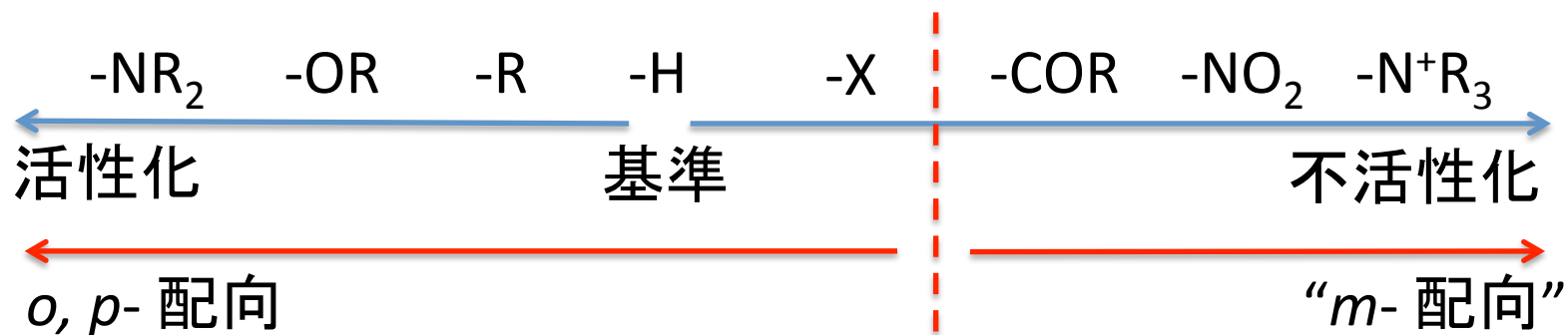
1) 各位置ともベンゼンよりすべて活性化されている ($f > 1$) が，メタ位より，オルト-，パラ位がより活性化されているもの，すなわち，オルト，パラ配向性のもの．このようなものは， $-\text{OH}$ ， $-\text{O}^-$ ， $-\text{OR}$ ， $-\text{OAr}$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NR}_2$ ， $-\text{NHCOCH}_3$ ， R ， Ar など．

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．

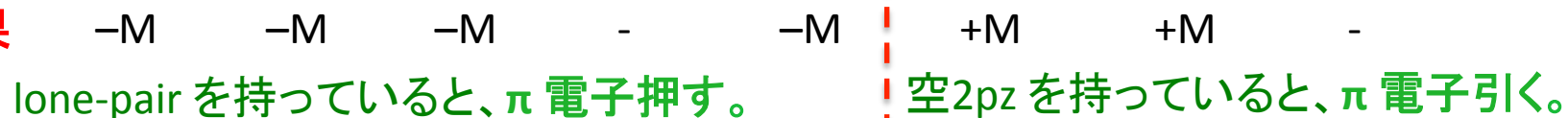
3) 各位置がベンゼンよりすべて不活性化されている ($f < 1$) が，オルト-，パラ位がメタ位よりも不活性化されているもの，すなわちメタ配向性のもの．

このようなものは， $-\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3$ ， $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ ， $-\text{CF}_3$ ， $-\text{CCl}_3$ ， $-\text{SO}_3\text{H}$ ， $-\text{SO}_2\text{R}$ ， $-\text{CO}_2\text{H}$ ， $-\text{CO}_2\text{R}$ ， $-\text{CONH}_2$ ， $-\text{CHO}$ ， $-\text{COR}$ ， $-\text{CN}$ ， NO_2 など．

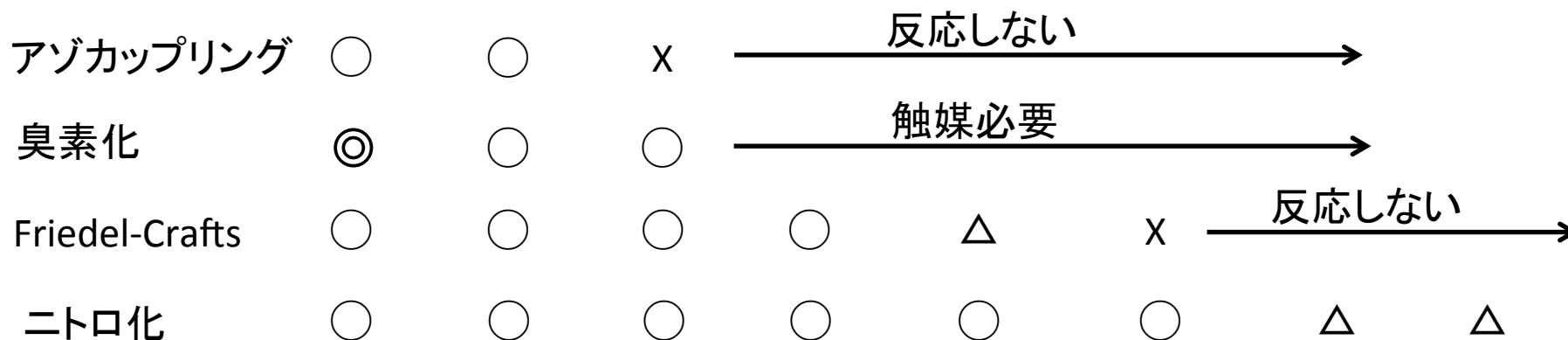
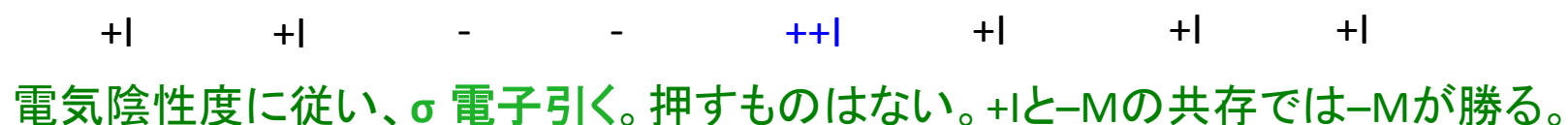
電子供与？求引？



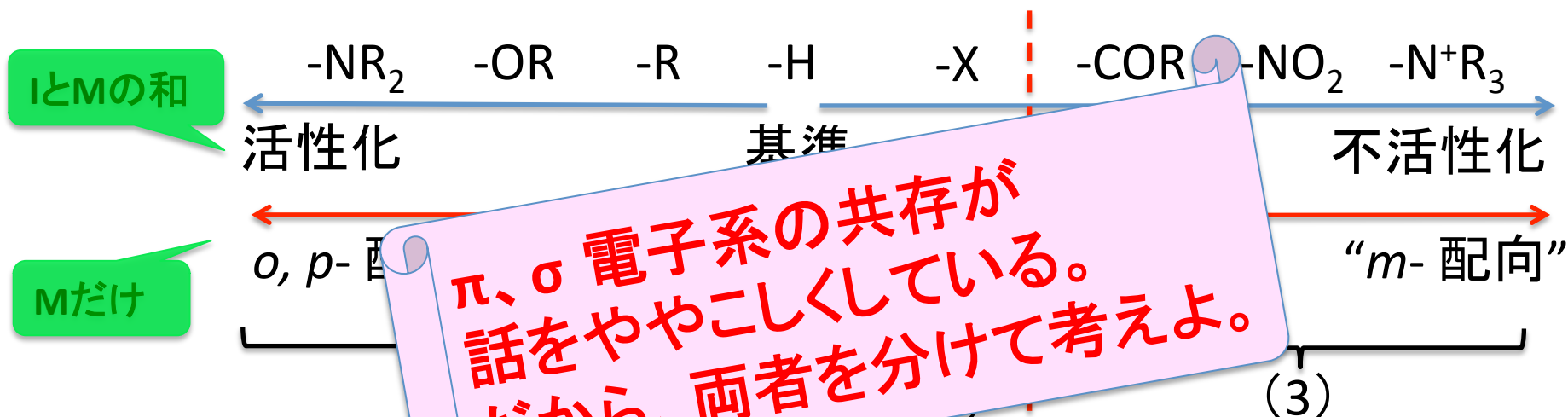
共鳴(M)効果



誘起(I)効果



電子供与？求引？



メモ

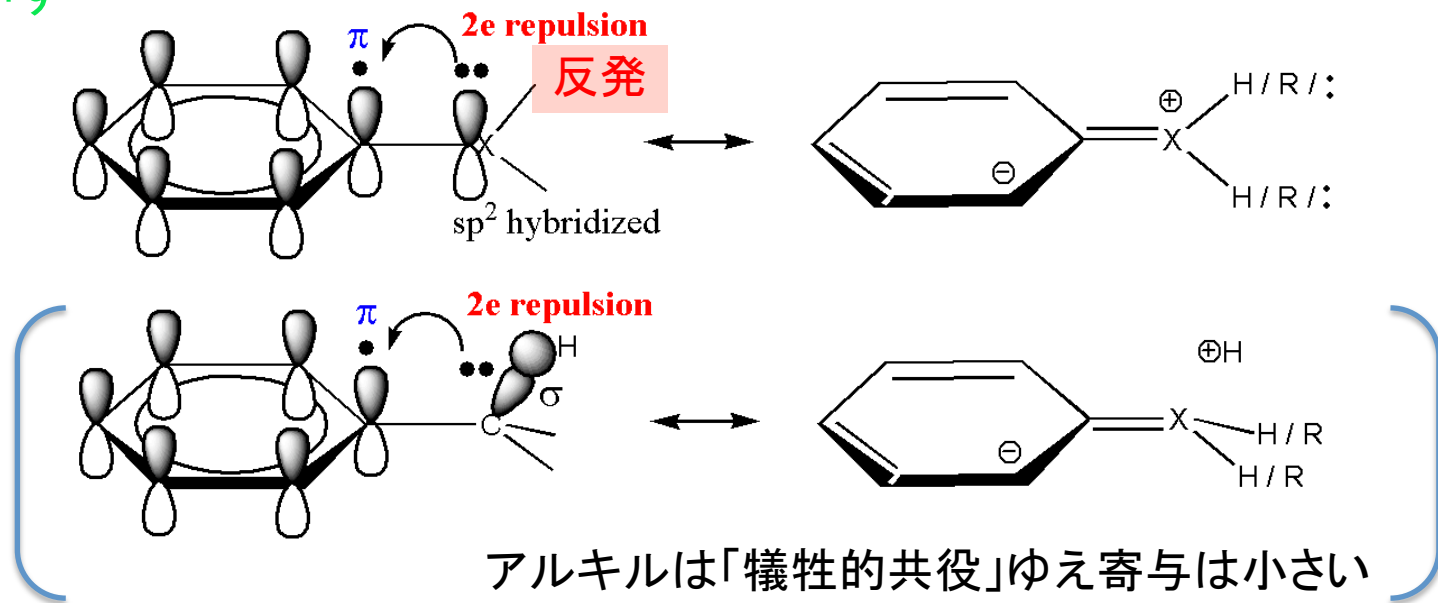
【1】配向性を決めるのはπ電子の効果、つまり共鳴効果 (M) である。この効果は、共役骨格炭素上を一つ飛ばしに働く。つまり本系では、o-, p-位で強く働く。o-, p-位の反応を特に速くするか (o,p-配向)、特に遅くするかが配向性の原因となる。

【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。

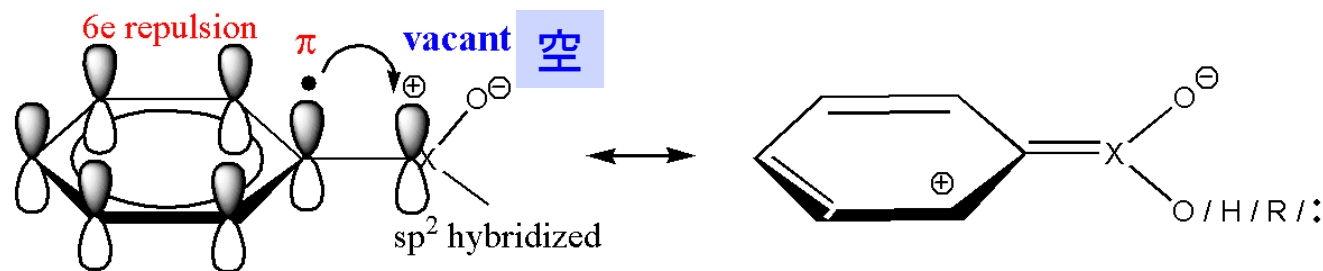
【3】誘起効果 (I) は、σ電子の効果であり、原子の電気陰性度が支配する。ベンゼン環全体の反応活性に対しては、IとMの両方が影響する。

【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。

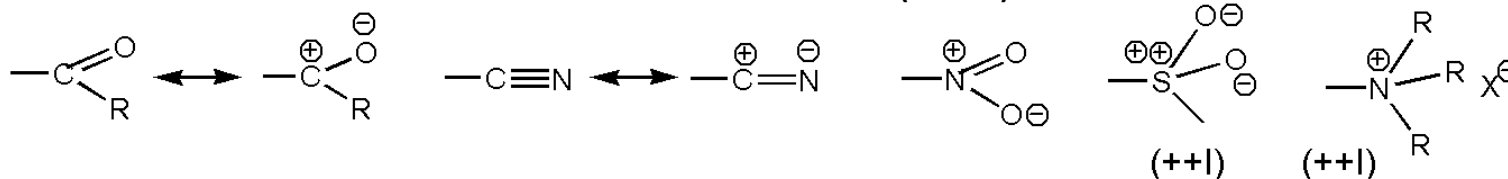
-M (負は供与側) 置換基は *o,p*-を特に活性化。序列: 陰イオン >> N > O > Hal
 π 押す



+M (正は求引側) 置換基は *o,p*-を特に不活性化。序列: COR < NO₂ << 陽イオン
 π 引く



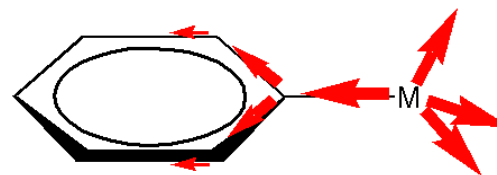
寄与構造で陽イオン中心ができるものは +M (or +I)



-I (負は供与側) 置換基はほとんどない。置換部位にかかわらず活性化。

σ 押す

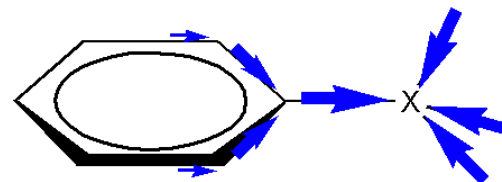
金属元素の置換基、 $-\text{SiMe}_3$ とか。



+I (正は求引側) 置換基は非常に多い。置換部位にかかわらず不活性化。

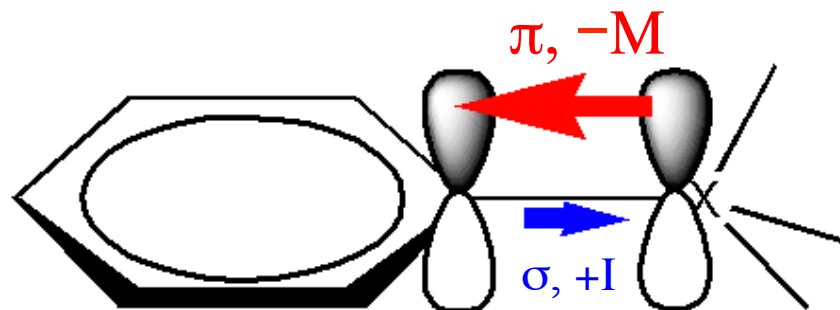
σ 引く

ヘテロ原子といえ、通常 $\chi(\text{X}) > \chi(\text{C})$ だから。CORやCNなど遠隔も有る。



!! 重要 !!

一般に、M効果の方がI効果より勝る。NやO原子のように $-\text{M}$ は+Iに勝る。 π 電子が表層にあるため、性能や反応性に対して効果的なためであろう。



置換基X側から見ると、

GIVE and take

併せると「供与基、活性化基」

電子供与？求引？

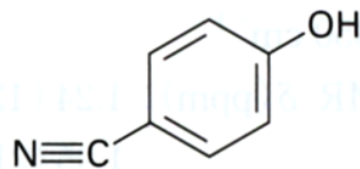
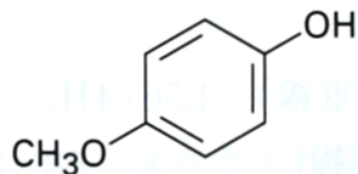
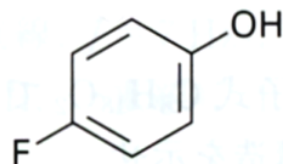
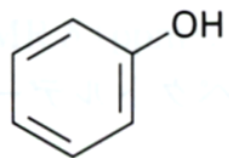
◆ 種々の官能基のI効果とM効果

	電子供与性	電子求引性
	官能基から電子が押し出される	官能基の方へ電子が引き込まれる
I効果 単結合系の電子を偏らせる効果	$\left(\begin{array}{l} -O^{\ominus}, -S^{\ominus} \\ -R(-CH_3, -CH_2CH_3 \text{ など}) \\ -Si(CH_3)_3 \\ -SO_3^-, -CO_2^- \end{array} \right)$	$-F, -Cl, -Br, -I$ $-OH, -OR, -NH_2, -NR_2, -NR_3^{\oplus}$ $-CHO, -COR, -COOH, -COOR,$ $-CONH_2$ $-CN, -NO_2, -SO_3H, -S(O)_2R, -S(O)R$
M効果 共役系の電子を偏らせる効果	$-O^{\ominus}, -S^{\ominus}$ $-OH, -OR, -NH_2,$ $-R(-CH_3, -CH_2CH_3 \text{ など})$ $-F, -Cl, -Br, -I$	$-CHO, -COR, -COOH, -COOR,$ $-CONH_2,$ $-CN, -NO_2$

杉森 彰 著「演習有機化学」(サイエンス社)
(一部改編)

マクマリー「有機化学 生体反応...」東京化学同人 p.401 から

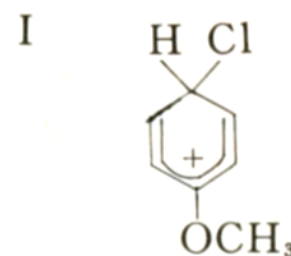
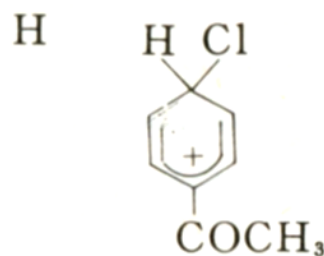
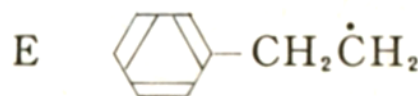
13・50 次の置換フェノールを酸性度が低いものから順に並べよ。



杉森 彰 著「演習有機化学」(サイエンス社)p 76 昔の演習指定教科書から

-例題 3

つぎの各組の反応中間体を安定な順に並べよ。



電子供与基や電子求引基が陽イオン中心や陰イオン中心に与える影響

酸性の強さ



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

A^- が (AH に比べて) より安定化されると 平衡は右進へ.

電荷を非局在化 \rightarrow 溶媒和がゆるくてよい \rightarrow イオンが安定

A^- の場合 電子求引基が安定化.
(カチオンの場合 電子供与基が)

カルボアニオンの安定性
類似の議論

塩基性の強さ

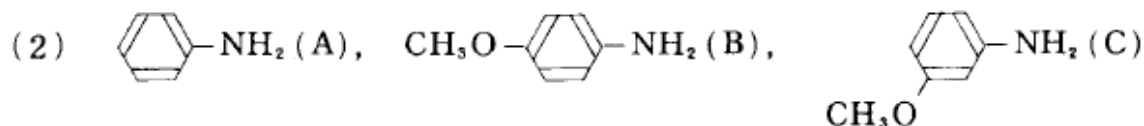
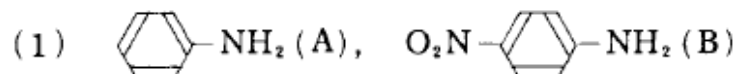
カルボカチオンの安定性においても類似の議論

★ 有機化学演習

(杉森彰)

例題 8

つぎの各組の化合物を塩基性の強い順に並べよ。また、そのように判断した理由を述べよ。



これ！



6.1 つぎの官能基の電子状態を考察せよ。さらに各官能基の I 効果, M 効果について電子求引性, 電子供与性に分類せよ。また, どうしてそのような効果を持つかを簡単に説明せよ。

- (1) $-\text{OH}$, (2) $-\text{CHO}$, (3) $-\text{CONH}_2$, (4) $-\text{COOH}$, (5) $-\text{Br}$,
 (6) $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, (7) $-\text{NO}_2$

7.2 つぎの官能基の各組において, それぞれ指示する効果の大きい順に官能基を並べよ。

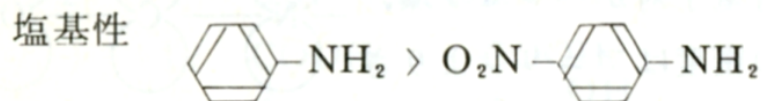
- (1) $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ (I 効果電子求引の強い順)
 (2) $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ (M 効果電子供与の強い順)
 (3) $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{O}^\ominus$ (M 効果電子供与の強い順)
 (4) $-\text{NH}_2$, $-\text{N}^\oplus(\text{CH}_3)_3$ (I 効果電子求引の強い順)

【解答】 アニリンの塩基性が置換基によってどのように影響されるかについての問題である。N上の非共有電子対の密度が高いほど塩基性は大きい。電子求引基はN上の電子密度を下げ、塩基性を小さくする。電子供与基は逆に塩基性を大きくする。フェノール、安息香酸の酸性に対する置換基効果とちょうど逆になる。したがって、

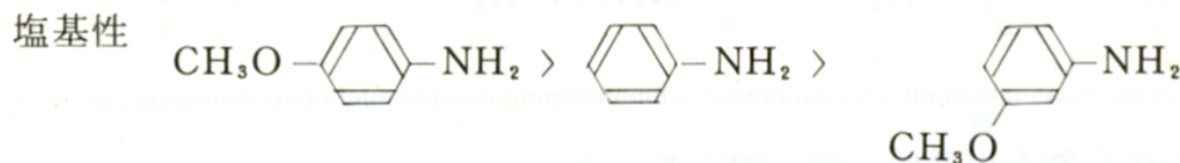
m -位の置換基の効果	I効果が主体	$\left\{ \begin{array}{l} \text{I効果} \quad \text{電子供与} \longrightarrow \text{塩基性を大きくする効果} \\ \text{I効果} \quad \text{電子求引} \longrightarrow \text{塩基性を小さくする効果} \end{array} \right.$
p -位の置換基の効果	M効果が主体	

p -位にハロゲンのある場合：ハロゲンの大きな電子求引性のI効果が、電子供与性のM効果にまさり、 p -ハロゲンは $-\text{NH}_2$ の塩基性を小さくする。

(1) $-\text{NO}_2$ が p -位に入る時の影響、 p -位の置換基の影響はM効果を基礎に考える。
 $-\text{NO}_2$ 基は電子求引性のM効果を持ち塩基性を弱める。すなわち、



(2) CH_3O -基であるが、 m -位の際はI効果が、 p -位の際はM効果が重要になる。
 CH_3O -基のI効果は電子求引、したがって m -位の CH_3O -は塩基性を小さくする。一方 CH_3O -のM効果は電子供与。したがって、 p -位の CH_3O -は塩基性を大きくする。

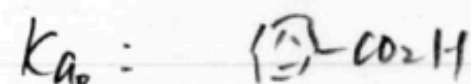
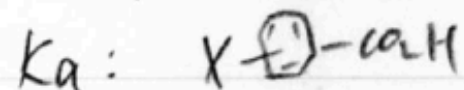


Hammettの考えたこと

= 置換基の電子効果の定量化

置換基の電子効果 実測値 K_a から置換基定数 σ を定めた。

$$\sigma = \log \frac{K_a}{K_{a_0}}$$

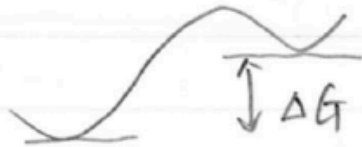


$$= -(pK_a - pK_{a_0})$$

	-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

Hammettの考えたこと

酸性



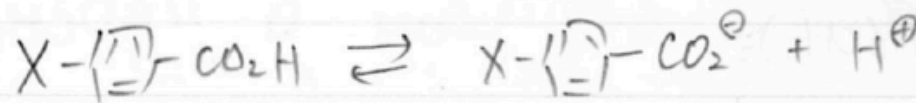
$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad \text{大文字K}$$

A⁻が (AHに比べて) より安定化されると 平衡は右進へ。

電荷を非局在化 → 溶媒和がゆるくてよい → イオンが安定

A⁻イオンの場合 電子求引基が安定化。
(カチオンの場合 供与基か)

これを置換基定数に！



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

pKa目盛で
(基準) 5 0.27 弱酸性
↓
0.78 強酸性

Hammettの考えたこと

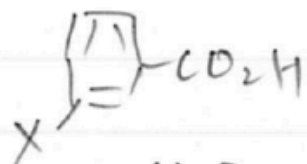
I 効果だけの場合

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	CH ₃ O は +I.
Cl-CH ₂ -CH ₂ CO ₂ H		4.08	

m-置換 と p-置換

↑
I 効果が主

↑
M効果が主 (Iは遠いので弱くなる)



m-CH ₃ O-	pKa	4.09
m-NO ₂		3.49

pKa 目盛で
0.11 強くなる。
0.71 強くなる。

O-置換は 立体効果があるので評価しづらい。

これを置換基数に！
σ_p と σ_m は別扱い定数

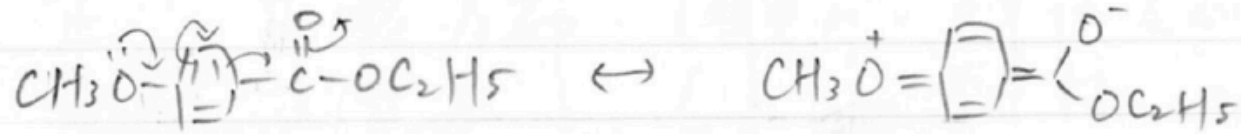
Hammettの考えたこと

§ 1.3 反応速度に与える影響.

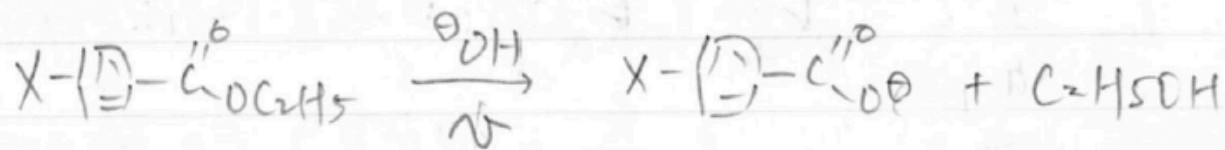
求核アシル置換



反応性の根拠は $-\overset{\delta-}{\underset{\delta+}{C}}-$ である.

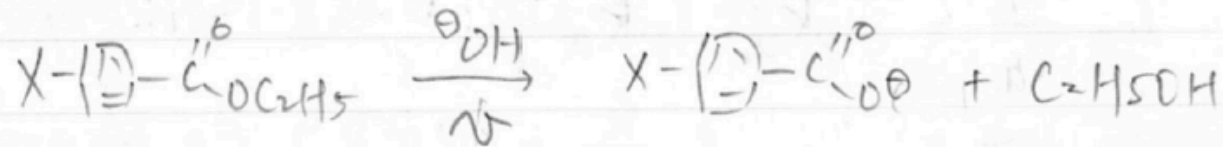


電子供与基は $C^{\delta+}$ 性を低くする。→ 反応おそい。



$v = k [X-\overset{\delta-}{\underset{\delta+}{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-OC_2H_5] [OH^{\ominus}]$ 平均加水分解は2次反応
小文字

Hammettの考えたこと



$$v = k [X-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5] [\text{OH}^-] \quad \text{アセチル加水分解は2次反応}$$

小文字長

H

p-NO₂-

m-CH₃O-

m-NO₂-

相対長

0.235

1

85.1

1.79

47.7

これはきっと
置換基定数に
関連するに違
いない!

電子求引基は 加速可逆反応

求核反応の証拠

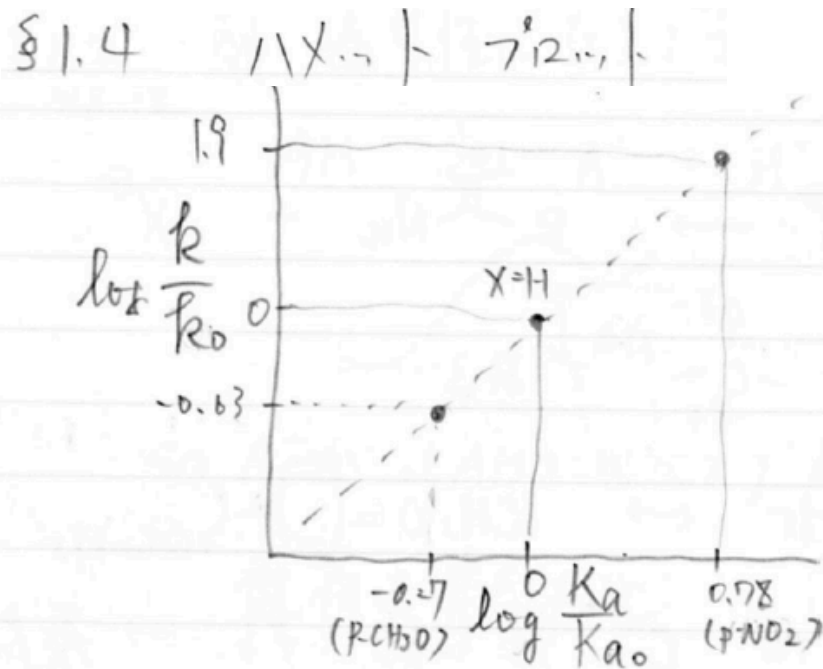
NO₂は m より p が 加速.

} R 効果の強弱

CH₃O は p より m が 速い.

(M)

Hammettの考えたこと



添字ゼロは X=H

$$\log \frac{K_a}{K_{a_0}} = pK_{a_0} - pK_a$$

反応定数

直線に乘る $\rightarrow \log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma$

ρ 傾き, $\sigma = \log \frac{K_a}{K_{a_0}}$ 置換基定数

本来異分子物理化学の現象

reaction substituent

平衡定数と反応速度定数

に相関

Hammettの考えたこと

§1.4 ハット フロント

なぜか? 平衡にかかぬ自由エネルギー ΔG

反応過程に状態にかかぬ 「活性化自由エネルギー ΔG^\ddagger 」

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

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

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

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

↑ ↑ 反応座標にかかぬ差
置換基をかえた時ににかかぬ差

自由エネルギーの連続関係 **LRFE**

Linear Relationship of Free Energy

ΔH が一定か, ΔS が一定か, ΔH と ΔS が比例しているか。
→ 置換基をかえても反応様式が同一。

Hammettの考えたこと

まとめ

σ 置換定数 ($\leftarrow pK_a$ から)

正: 電子求引

負: 電子供与

ρ 反応定数 (712-トの傾きから)

正: 求核反応 (基質が $\delta+$ 性及び中心)

負: 求電子 (" $\delta-$ 性 ")

ハット式

113, 113 反応の連続の予想

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

よして, σ は I, M 両方の ρ の平均値を
分離可能な式がある.

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

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

★ 有機反応速度論入門 (稲本直樹) より 置換基定数、ハメット則

【演習 43】 *m*-および *p*-シアノ安息香酸の水中 20°C での解離定数はそれぞれ、 2.51×10^{-4} 、 2.82×10^{-4} である。同条件での安息香酸の解離定数は 6.76×10^{-5} である。これから、CN のメタおよびパラの σ 値を求めよ。

【演習 45】 85% エチルアルコール中、25°C での *p*-アミノおよび *p*-ニトロ安息香酸エチルのアルカリ加水分解の二次反応速度定数は、それぞれ、 1.27×10^{-5} 、 $5.67 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ である。同条件下での、安息香酸エチルおよび 3-メトキシ-5-ブロム安息香酸エチルのアルカリ加水分解の二次反応速度定数を求めよ。

置換基定数、 $\sigma_{\text{p-NH}_2} = -0.66$ 、 $\sigma_{\text{p-NO}_2} = 0.78$ 、 $\sigma_{\text{m-OCH}_3} = 0.115$ 、 $\sigma_{\text{m-Br}} = 0.391$ を使う。

★ 有機化学演習 (湊宏) より ハメット則

例題 25・3

つぎの各反応について得られた ρ 値を反応機構から説明せよ。

- 1) $(\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}-\text{Cl}$ のイオン解離平衡 (液体 SO_2 , 0°C): $\rho = -3.974$
- 2) $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ のベンゾイル化速度 (ベンゼン, 25°C): $\rho = -2.781$
- 3) $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ の加水分解速度 (50% アセトン, 60°C): $\rho = -1.688$
- 4) *cis*- $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ の異性化速度 (ベンゼン, 25°C): $\rho = -0.610$
- 5) $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Et}$ の酸加水分解速度 (60% エタノール, 100°C): $\rho = 0.144$
- 7) $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ の側鎖の臭素化 (水, 25°C): $\rho = 0.417$
- 8) $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ のイオン解離平衡 (水, 25°C): $\rho = 2.113$
- 9) $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ への HCN の付加速度 (エタノール, 25°C): $\rho = 2.329$
- 10) $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$ のけん化速度 (60% アセトン, 0°C): $\rho = 2.460$

基礎的
宿題提出

アドバンスト
提出は任意