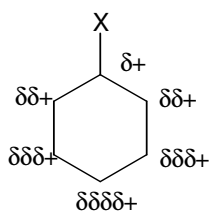


3560 : 置換基効果の補足

置換基効果はI効果とR効果およびアレニウムイオンの安定化が合わさった結果です.

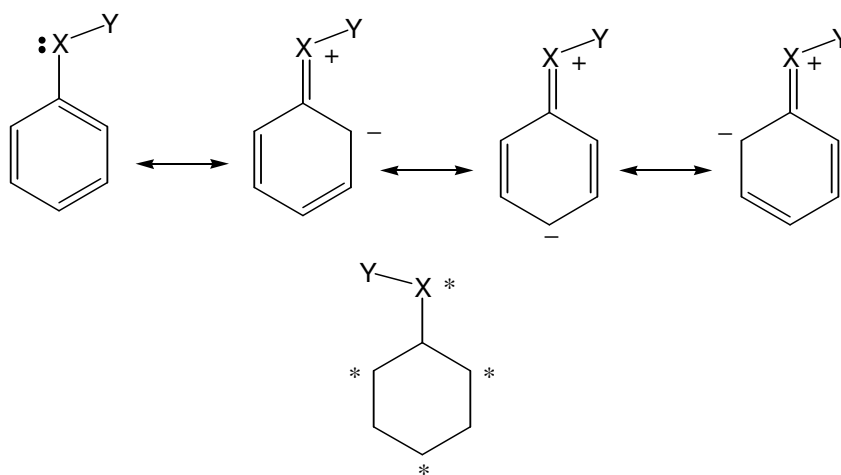
I効果は**感応効果 (inductive effect)**ともよばれます. ベンゼンの置換基Xの電気陰性度が大きい場合, 電気陰性度の効果は直結した炭素原子にその効果が最大にあらわれますが, その隣接する炭素原子にもその効果があり, さらにその隣の原子にも効果を及ぼします. 効果は結合が伸びることによって減少します (図1. 左図). これらの効果は主にσ結合を通して行われます.



Inductive effect

図1. ベンゼン環の置換基XのI効果. 電気陰性度の大きな置換基Xが付くと, σ結合を経てσ電子はXの方向に移動する. Xの根本の炭素原子のσ電子が最も不足状態となる. オルト, メタ, パラに順にI効果の影響が少なくなる.

R効果 (共鳴効果 : Resonance effect) : π結合を経る置換基の効果. π電子系は流動性があるので共役系全体にひろがり, 共役系全体に (置換基から離れていても) 同等に効果が現れる



Resonance effect

図2. R効果は共役系全体に同等に及ぶ. 星印を付けた位置にπ電子の密度が高くなる.

ます。Xに孤立電子対があれば (+R 効果), その位置から一つおきに, つまりオルトとパラの位置に, 孤立電子対の電子が分布します (その部分が負に荷電)。

環のπ電子と共役する置換基 X の電子が不足すると (-R 効果), その影響が一つおきに現れ, オルトとパラの位置のπ電子が不足状態となります。

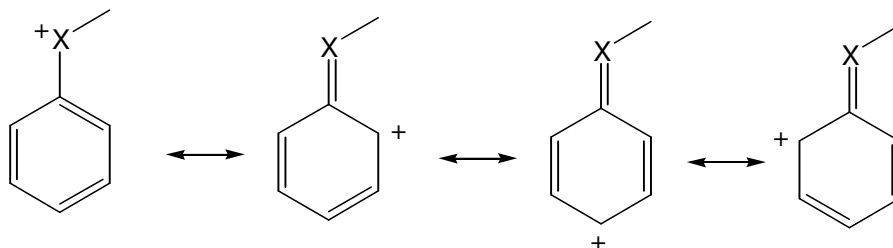


図 3. +R 効果. オルト, パラ位のπ電子密度が小さくなる。

R 効果の分子軌道論による考察

+R 効果および-R 効果は置換基も含めて一つ置きにその効果が表れます。その理由を考えましょう。アリルアニオンとアリルカチオンの分子図をみます (計算の仕方などは **2520** を参照)。結果を図 4 に引用します。アリルカチオンもアリルアニオンも電荷はアリル基の両端の炭素原子に電荷が集まります。

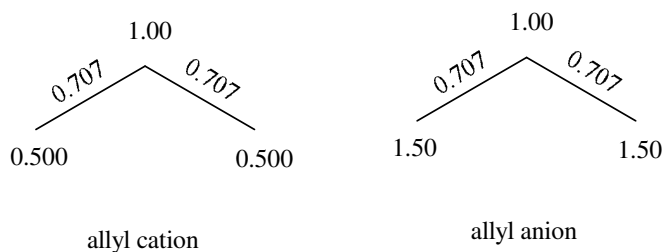


図 4. アリルカチオンとアリルアニオンの分子図。電子密度1.0が電氣的に中性。

共役不飽和炭化水素の端に置換基 X がつく系を考えます。X として CH_2^- や CH_2^+ を想定

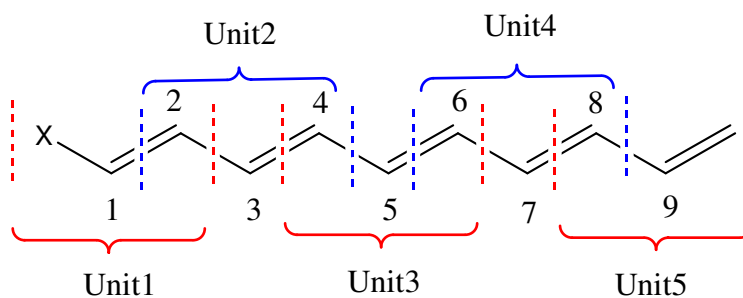


図 5. 不飽和共役系をアリル基ユニットの結合とみなす。

してください。X をふくめて C2 まで是一个のアリル基の形となります。X の R 効果は C2 に及ぼします。C2 から C4 までをもう一つのアリルユニットとみなせば、C2 へ及ぼされた効果は C4 につたわります。このようにして X から一つ置きの炭素原子に X の R 効果が伝わります。

-CH₃ と -CF₃ の違い (超共役)

ベンゼン環の置換基 CH₃ は電子供与性でオルト-パラ配向性ですが、CF₃ は強力なメタ配向性置換基です。両者とも **超共役 (hyperconjugation)** という現象によりますが、この違いはなんでしょう？

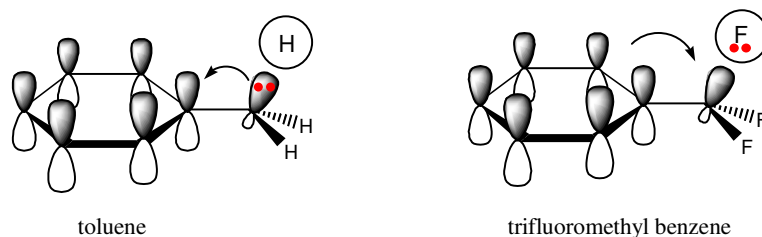


図 6. methyl 基と trifluoromethyl 基の超共役。トルエンの CH 結合の電子は C 側に偏り置換基は -C^{δ-}H₂^{δ+} のように、トリフルオロ体では CF 結合の電子が F 側に偏るため -C^{δ+}F₂^{δ-} のように振る舞う。

トルエンのメチル基の CH の共有結合電子は、炭素原子の電気陰性度がわずかに大きいので CH 結合は C^{δ-}-H^{δ+} に分極します。C は電子豊富状態となり電子の一部はベンゼンの π 電子と共役し環の方へ流れます。その電子はオルト、パラに分布します。これが、メチル基がオルト、パラ配向性となる原因です。

メチル基とは逆に、-CF₃ のついたトリフルオロメチルベンゼンの CF 結合では、F の電気陰性度が大きいので、共有結合電子は F 原子の方へ引き寄せられ、C は極端な電子不足状態にある。そこにベンゼンの π 電子が流れ込む。そうするとオルトとパラ位置が電子不足状態となり、求電子試薬はオルト、パラを避けメタ位に付くメタ配向性となります。

いずれの場合も、C-H または C-F の結合が π 電子系の p 軌道と平衡になるとき、置換基こうかが最大となります。

置換基効果の反応座標上の考察

オルト-パラ配向性の置換基あるいはメタ配向性置換基のついたベンゼン誘導体と求電子試薬との反応を反応座標で表すと、図 6 のように表すことができます。青線はオルト-パラ配向性置換体、赤線はメタ置換体のポテンシャルエネルギー曲線です。

オルト-パラ配向性置換体の場合、求電子試薬が近づくと、電子密度の高いオルトまたはパラの位置へ静電力によって引き寄せられます。この状態は反応座標上では、摂動状態に相当します。

アレニウムイオンは、反応の遷移状態付近にあり準安定状態となっているものと思われます。多くの場合、摂動状態のエネルギーが低ければ活性化エネルギーは小さく、逆に摂動状態でのエネルギーが高ければ活性化エネルギーも大きいという規則が成り立ちます（経験的にいわれていることで、理論的な裏付けはありません）。

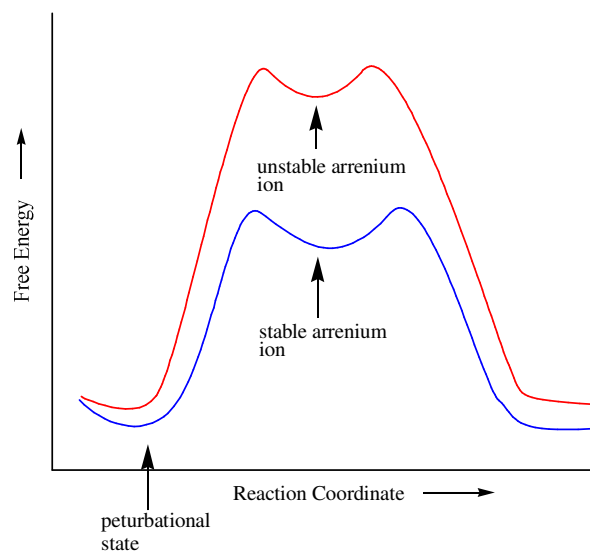


図 6. オルトーパラ、メタ置換反応の相対的ポテンシャルエネルギー曲線.