

### 3550 : 置換基効果

ベンゼンの 1 置換体へ求電子置換反応が起こるとき、置換基性質によりオルト・パラ位に置換する場合とメタ位に置換する場合があります。これらを**置換基効果 (substituent effect)**とよびます。

置換基効果の主な原因は、求電子試薬 ( $E^+$ ) の攻撃で生成したアレニウムイオンの安定化にあります。アレニウムイオンは置換基  $Y$  の位置によってその安定性が異なり、 $E^+$ は、 $Y$  の電子効果により環の正電荷を持つ炭素原子の電荷を相殺するような位置に付加します。これを  $Y$  の置換基効果といいます。

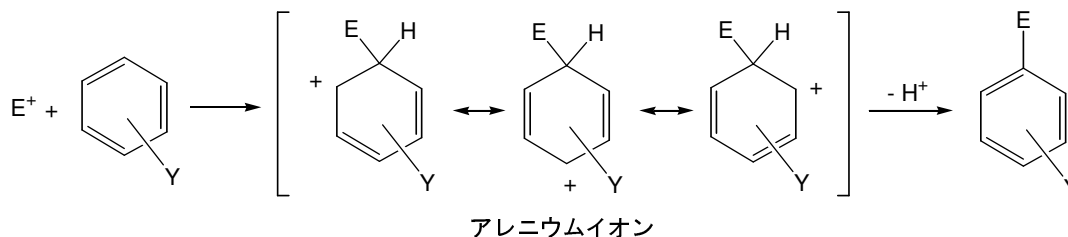
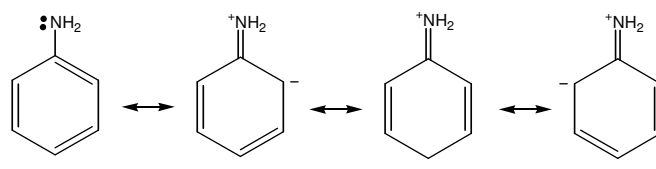


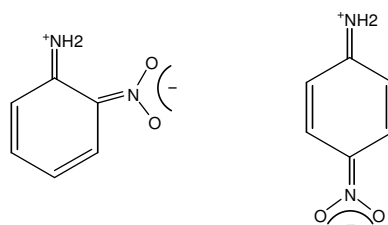
図 1. 芳香族求電子置換反応と中間体のアレニウムイオン

$Y$  が電子供与性の場合、 $E^+$ は  $Y$  の位置に対してオルトかパラの位置を攻撃します。このような性質をもつ置換基  $Y$  はオルト-パラ配向性をもつといいます。一方、 $Y$  が電子吸引性の場合、 $E^+$ はメタの位置に付加し、 $Y$  はメタ配向性をもつといいます。

**オルト-パラ配向性置換基**：もう少し詳しく調べると、置換基効果には、置換基の I効果、共鳴効果、およびすでに述べたアレニウムイオンの安定化の 3 つの原因が働くことがわかります。



Conjugation of Aniline



Stabilization of Arenium Ion

図 2. 置換基の共役効果とアレニウムイオンの安定化

電子供与置換基では、その位置に対しオルトとパラ位の炭素の  $\pi$  電子密度が高くなり、求電子試薬は静電気引力によりそれらの位置に引き寄せられる力が働きます。これが置換基効果の共鳴効果の部分です。また、求電子試薬がそれらの位置に置換すると、生成したカルボカチオンが置換基と共役し安定化します。これが、置換基効果のアレニウムイオンの安定化因子です。一般に共鳴効果のオルト-パラ配向の位置とアレニウムイオンを安定化する位置とは一致します。

**置換基効果の強度：**置換基効果のオルト-パラ配向性強度またはメタ配向性の強度は Y の種類により異なります。一般に、オルト-パラ配向性の置換基は芳香族求電子置換反応を活性化し、メタ配向性置換基は不活性化します。ハロゲン原子は例外で、オルト-パラ配向性基であるが、芳香族求電子置換反応を不活性化します。理由は、ハロゲン原子は I 効果として電子吸引力ですが、R 効果としては電子供与性であるためです。

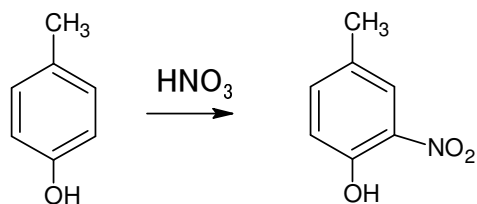
一般にハロゲン原子は大きな電気陰性度を持ちます (F : 4.0, Cl : 3.0, Br : 2.8, I:2.5)。そのため、強い I 効果 (-I 効果) により、ベンゼン核全体が正電荷を帯びるため求電子試薬はベンゼン核に近づきにくくなります。一方、ハロゲン原子の R 効果 (+R 効果) のためオルトとパラ位の  $\pi$  電子が多くなります。その結果、反応速度は遅くなりますが (ベンゼンのニトロ化はクロロベンゼンのニトロ化の約 300 倍はやい) 求電子試薬は、オルト-パラ位を攻撃することになるのです。

### ベンゼンに対する置換基効果

活性化高	$\text{—}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{HR}$ $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{H}$ $\text{—}\ddot{\text{O}}^-$	不活性化中	$\text{—C}\equiv\text{N}$ $\text{—SO}_3\text{H}$
活性化中・	$\text{—}\ddot{\text{N}}\text{HCOCH}_3$ $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{HCOR}$ $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$ $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{R}$		$\text{—CO}_2\text{H}$ $\text{—CO}_2\text{R}$ $\text{—CHO}$ $\text{—COR}$
活性化弱	$\text{—CH}_3$ $\text{—C}_2\text{H}_5$ $\text{—Alkyl}$ $\text{—C}_6\text{H}_5$		不活性化高
不活性化弱	$\text{—}\ddot{\text{F}}:$ $\text{—}\ddot{\text{Cl}}:$ $\text{—}\ddot{\text{Br}}:$ $\text{—}\ddot{\text{I}}:$		$\text{—NO}_2$ $\text{—N}^+\text{R}_3$ $\text{—CF}_3$ $\text{—CCl}_3$

**配向性の競合：**ベンゼン核にオルト-パラ配向性置換基が 2 つついている化合物への求電子置換反応は、オルト-パラ配向性としてより強い置換基が示す位置への置換が優先すし

ます。下図の例では、 $\text{CH}_3$  基より  $\text{OH}$  基の方が、求電子試薬に対する活性化が強いため



$\text{OH}$  基に対してオルト位に  $\text{NO}_2$  が置換します。

**メタ配向性置換基：**メタ配向性置換基は、 $\pi$  電子を引き寄せる性質を持ちます。代表的な配向性置換基はニトロ基 ( $\text{NO}_2$ ) です。ニトロ基の N 原子は電気陰性度の大きな O 原子と結合しているため、 $\pi$  電子の不足状態にあります。そこにベンゼン核の  $\pi$  電子が流れ込むのです。ベンゼン核の置換基に対しメタ位から  $\pi$  電子が放出されます。

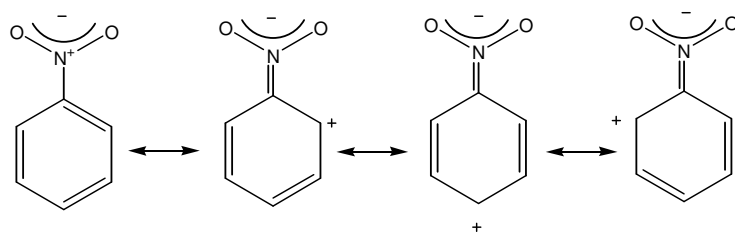


図 3. ニトロベンゼンの共役

メタ位が正の電荷を帯びますので、求電子はちかづきにくくなり、たとえ置換してもニトロ基はアレニウムイオンの安定化に寄与しません。