

表 12.9 気相反応における $\Delta^\ddagger H$ と $\Delta^\ddagger S$

反応系	生成系	$\Delta^\ddagger H$ と $\Delta^\ddagger S$	
		kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}
C ₂ H ₅ Cl	C ₂ H ₄ +HCl	232	11.7
シクロプロパン	プロペン	270	50
シクロブテン	1,3-ブタジエン	133	15.6
キュバン	C ₂ H ₂ +C ₆ H ₆	178.4	27.2
H+C ₂ H ₄	C ₂ H ₅	3.3	26.5
CH ₃ +CH ₃	C ₂ H ₆	8.3	19.4
CH ₃ +CO	CH ₃ CO	7.9	-80.1
CH ₃ +C ₂ H ₄	CH ₄ +C ₂ H ₃	33.5	-50.1
イソブチレン +HCl	<i>t</i> -C ₄ H ₉ Cl	92.5	-70.9

12.1.2 反応性

化学反応性を経験的に整理するために、直線自由エネルギー-関係則が用いられる。この立場から求められた有機化学反応パラメーターをここにまとめる。

a. 置換基定数

(i) 芳香族系の置換基定数 ベンゼン誘導体の反応や平衡におけるメタおよびパラ位の置換基の効果に関して、式(12.12)の経験則 (Hammett 則) がある。

$$\log(k/k_0) \text{ または } \log(K/K_0) = \rho\sigma \quad (12.12)$$

ここで、 k_0 (K_0) および k (K) はある反応における無置換および置換体の速度 (平衡) 定数であり、 σ は置換基定数、 ρ は反応定数とよばれる。 σ は置換安息香酸の水中 25°C における酸解離定数 (K_a) を基準に定義された¹⁾。

$$\sigma = \log(K_a/K_a^0) = pK_a^0 - pK_a \quad (12.13)$$

この Hammett 則は多数の反応について成立するが、共役型のパラ置換基が多く例で系統的に直線関係から外れる。アニオンの中間状態を経る反応については、(ジメチル)アニリニウム塩またはフェノールの解離定数を基準にして σ_p^- が定義された。一方、カチオンの中間状態を経る反応については、90% アセトン-水中 25°C における 2-クロロ-2-フェニルプロパンの S_N1 型加溶媒分解反応の速度を基準にして σ_p^+ が定義された。パラ置換基と反応中心との直接共鳴がその原因と考えられ、このような寄与のない反応系として、フェニル酢酸を選び、その解離定数 (およびエステルのアルカリ加水分解反応速度) を基準にして、標準置換基定数 σ_p^0 が定義された。

以上のような置換基定数の多様性を統一するために、湯川-都野式 (式(12.14)、式(12.15)) が提案され、広く適用されている (σ は $r^+ = 0.26$ に相当する)²⁾。

カチオン性反応に対して

$$\log(k/k_0) = \rho(\sigma^0 + r^+\Delta\sigma_R^+) \quad (12.14)$$

アニオン性反応に対して

$$\log(k/k_0) = \rho(\sigma^0 + r^-\Delta\sigma_R^-) \quad (12.15)$$

ここで、 $\Delta\sigma_R^+$ ($\equiv \sigma_p^+ - \sigma^0$) および $\Delta\sigma_R^-$ ($\equiv \sigma_p^- - \sigma^0$) はそれぞれ共鳴置換基定数とよばれ、パラ置換基の共鳴能力の尺度となる。 r^+ と r^- は共鳴反応定数とよばれ、反応における付加共鳴の度合いを示す。

(ii) 誘起効果と共役効果 置換基の誘起効果の尺度は、脂肪族飽和系の反応性から導かれる。4-置換ピシクロ

[2.2.2] オクタン-1-カルボン酸の酸解離定数を基準にして σ' が定義された。また、カルボン酸エステル RCOOC₂H₅ の酸およびアルカリ加水分解における立体効果が等しいと仮定して、その反応速度定数から、式(12.16)によって極性置換基定数 σ^* が定義された ($R = \text{CH}_3$ が基準)³⁾。

$$\sigma^* = \frac{1}{2.48} [\log(k/k_0)_{\text{Base}} - \log(k/k_0)_{\text{Acid}}] \quad (12.16)$$

ベンゼン誘導体における誘起効果の尺度として、 σ' を基準にして σ^* を補正し、 σ_1 が求められた。ただし、大部分の σ_1 値は *m*-フルオロベンゼンの ¹⁹F NMR 化学シフトから -7.10 ppm / σ_1 の関係より求められたものである。

$$\sigma_1(X) = \sigma'(X) = 0.45 \sigma^*(\text{CH}_2X) \quad (12.17)$$

σ_1 を基準にして、ベンゼン誘導体における誘起効果と共役効果を分離する試みが行われ、湯川と都野⁴⁾により σ_1 ($\equiv 0.74 \sigma_1$) と σ_π^+ ($\equiv 0.42 \Delta\sigma_R^+$)、 σ_π^- ($\equiv 0.73 \Delta\sigma_R^-$) が提案されている。

(iii) 立体置換基定数 カルボン酸エステルの酸触媒加水分解が極性効果をほとんど受けないことから、RCOOC₂H₅ の加水分解速度が R の立体効果のみに依存するものと仮定して、立体置換基定数 E_s が定義された³⁾。Taft 式(12.19)として脂肪族系の反応性の相関に用いられる。

$$E_s(R) = \log(k/k_0)_{\text{Acid}} \quad (12.18)$$

$$\log(k/k_0) = \rho^* \sigma^* + \delta E_s \quad (12.19)$$

b. 求核反応性定数

Swain と Scott⁵⁾ は当初臭化メチルの求核置換反応の速度に基づいて求核反応性定数を提案したが、のちに Pearson⁶⁾ はヨウ化メチルのメタノール中における求核置換反応から求核反応性定数 $n_{\text{CH}_3\text{I}}$ を式(12.20)に基づいて決定した。

$$\log(k_{\text{Nu}}/k_{\text{MeOH}}) = s n_{\text{CH}_3\text{I}} \quad (12.20)$$

Ritchie⁷⁾ は、安定なトリアリールメチルカチオンと求核種の反応速度を測定し、求核反応性定数 N_+ を求めた。

$$N_+ = \log(k_{\text{Nu}}/k_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (12.21)$$

c. 溶媒パラメーター

溶媒の性質を示す経験的なパラメーターが、ソルバトクロミズム、平衡定数、反応速度定数に基づいて決められている。ここでは反応速度に基づいて定義された溶媒の極性と反応性のパラメーターをまとめる。表 5.156 も参照されたい。

基準化合物の S_N1 型加溶媒分解反応速度定数から、混合溶媒を含む多数の溶媒の極性パラメーター Y (イオン化能ともいわれる) が決められ、さらにメチル化合物の S_N2 反応から溶媒求核性 N が定義されている。現在もっとも広く使われているのは、1-および 2-アダマンチルトシラートとメチルトシラートの加溶媒分解から決められた Y_{OTs} と N_{OTs} である⁸⁾。この関係は、拡張 Winstein-Grunwald 式(12.22)で示される。 Y_{OTs} は 2-アダマンチルトシラートの $m=1$ および $l=0$ として決められ、 N_{OTs} はメチルトシラートの $m=0.3$ および $l=1$ と仮定して定義されている。ただし、80% エタノール (80 E) を基準溶媒としている。

$$\log(k_s/k_{80E}) = m Y_{\text{OTs}} + l N_{\text{OTs}} \quad (12.22)$$

Kevill⁹⁾は最近求核性パラメーターの定義における $m = 0.3$ の仮定に任意性があることから、反応速度に溶媒極性の影響がほとんどみられないカチオン性基質、S-メチルジ

ベンゾチオフェニウムイオンの加溶媒分解速度から N_T を定義している。

$$N_T = \log(k_s/k_{80E}) \quad (12.23)$$

表 12.10 置換基定数

⇒(CD-ROM)

置換基(X)	σ_m	σ_p^{*1}	σ_p^0	σ_p^+	σ_p^-	$\Delta\sigma_R^+$ または $\Delta\sigma_R^-$	σ_I
N(CH ₃) ₂	-0.15	-0.83	-0.43	-1.73		-1.30	0.11
NH ₂	-0.15	-0.66	-0.36	-1.46		-1.1	0.12
NHCOCH ₃	0.12		0.00	-0.5		-0.50	0.26
OH	0.122	-0.37	-0.16	-0.98		-0.82	
OCH ₃	0.115(0.05)	-0.268	-0.100	-0.80		-0.70	0.27
OC ₆ H ₅	0.25	-0.32	0.063	-0.53		-0.59	0.38
SCH ₃	0.155	-0.05	0.12	-0.60		-0.72	0.23
CH ₃	-0.069	-0.170	-0.124	-0.311		-0.187	-0.04
C ₂ H ₅	-0.070	-0.151	-0.131	-0.295		-0.164	-0.05
<i>i</i> -C ₃ H ₇	-0.080		-0.156	-0.280		-0.135	-0.06
<i>t</i> -C ₄ H ₉	-0.100	-0.197	-0.156	-0.256		-0.100	-0.07
<i>c</i> -C ₃ H ₅	-0.040		-0.10	-0.462		-0.362	
CH=CH ₂	0.08	-0.08	-0.01				0.08
C≡CH	0.20	0.23	0.23	0.180	0.520		0.3
C ₆ H ₅	0.10	0.01	0.039	-0.20		-0.24	0.10
2-ナフチル			0.062	-0.135		-0.197	
2-フルオレニル			0.00	-0.49		-0.49	
H	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F	0.352	0.06	0.20	-0.07		-0.264	0.50
Cl	0.373	0.227	0.281	0.115		-0.166	0.46
Br	0.391	0.232	0.296	0.150		-0.146	0.44
I	0.352	0.18	0.298	0.135		-0.163	0.39
CO ₂ CH ₃	0.36(0.32)		0.46		0.775	0.30	
CO ₂ C ₂ H ₅	0.38(0.31)		0.453		0.73	0.28	0.30
CONH ₂	0.32		0.38		0.62	0.24	
COCH ₃	0.376(0.30)		0.491		0.850	0.365	0.28
COC ₆ H ₅	0.357(0.3)		0.49		0.877	0.387	
CHO	0.415		0.53		1.03	0.47	
CN	0.615		0.670		0.96	0.309	0.56
CF ₃	0.493		0.505, 0.54	0.62	0.686	0.196	0.45
CH=CHNO ₂	0.38		0.50		0.88	0.37	
CH=NC ₆ H ₅			0.42			0.14	
N=CHC ₆ H ₅			0.00			0.22	
N=NC ₆ H ₅	0.29		0.40		0.71	0.31	
SCN			0.493		0.62	0.12	
SO ₂ NH ₂	0.622		0.65		0.90	0.25	
SOCH ₃			0.49		0.73	0.24	0.50
SO ₂ CH ₃	0.697		0.69		0.99	0.302	0.59
NO ₂	0.710		0.81	0.67	1.255	0.455	0.65
N(CH ₃) ₃ ⁺ I ⁻	0.88	0.78	0.8		0.80	0.05	0.7
S(CH ₃) ₂ ⁺ I ⁻			1.0		1.25	0.25	

()は有機溶媒中の値、イタリック体の数値は信頼性にとぼしい。

*1 電子求引基に対しては σ_p^0 を用いる。

表 12.11 誘起置換基定数と立体置換基定数

⇒(CD-ROM)

置換基(R)	σ^{*1}	$-E_s^{2)}$	置換基(R)	σ^{*1}	$-E_s^{2)}$	置換基(R)	σ^{*1}	$-E_s^{2)}$
H	0.49	-1.12	<i>neo</i> -C ₅ H ₁₁	-0.165	1.63	C(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃		6.73
CH ₃	0	0	CH(C ₂ H ₅) ₂	-0.225	2.00	CH=CH ₂		2.07
C ₂ H ₅	-0.10	0.08	C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅		2.28	CH ₂ CH=CH ₂		0.31
C ₃ H ₇	-0.115	0.31	C ₆ H ₁₃		0.30	<i>c</i> -C ₃ H ₅		1.09
<i>i</i> -C ₃ H ₇	-0.19	0.48	CH ₂ CH ₂ - <i>t</i> -C ₄ H ₉		0.33	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	-0.15	0.69
C ₄ H ₉	-0.13	0.31	CH(CH ₃)- <i>t</i> -C ₄ H ₉	-0.28	3.21	CH ₂ - <i>c</i> -C ₆ H ₁₁	-0.06	0.89
<i>i</i> -C ₄ H ₉	-0.125	0.93	CH(C ₃ H ₇) ₂		2.03	C ₆ H ₅	0.60	2.31
<i>s</i> -C ₄ H ₉	-0.21	1.00	CH(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂		5.01	CH ₂ C ₆ H ₅	0.215	0.39
<i>t</i> -C ₄ H ₉	-0.30	1.43	C(C ₂ H ₅) ₃		5.29	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	0.08	0.35
C ₅ H ₁₁		0.31	C(CH ₃) ₂ - <i>t</i> -C ₄ H ₉		5.40	CH(CH ₃)C ₆ H ₅	0.11	0.90
<i>i</i> -C ₅ H ₁₁		0.32	C(C ₂ H ₅) ₂ - <i>t</i> -C ₄ H ₉		7.21	CH(C ₆ H ₅) ₂	0.405	1.50

表 12.11 誘起置換基定数と立体置換基定数 (つづき)

⇒(CD-ROM)

置換基(R)	σ^* ¹⁾	$-E_s$ ²⁾	置換基(R)	σ^* ¹⁾	$-E_s$ ²⁾	置換基(R)	σ^* ¹⁾	$-E_s$ ²⁾
C(C ₆ H ₅) ₃		4.91	CH ₂ OC ₆ H ₅	0.85	0.32	CH ₂ Br	1.00	0.24
CH=CHC ₆ H ₅ (E)	0.41	1.89	CH ₂ SCH ₃		0.34	CH ₂ I	0.85	0.30
C≡CC ₆ H ₅	1.35	1.97	CH ₂ F	1.10	0.20	Si(CH ₃) ₃		1.79
CH ₂ CN	1.30	0.89	CF ₃		0.78	F		-0.57
CH ₂ NO ₂	1.40	1.47	CH ₂ Cl	1.05	0.18	Cl		0.02
CH ₂ OH	0.555	-0.03	CHCl ₂	1.94	0.58	Br		0.22
CH ₂ OCH ₃	0.52		CCl ₃	2.65	1.75	I		0.50

¹⁾ R.W. Taft, Jr., "Steric Effects in Organic Chemistry", ed. by M.S. Newman, John Wiley (1956), p.556.²⁾ J.A. MacPhee, A. Panaye, J.-E. Dubois, *Tetrahedron*, **34**, 3553 (1978).

表 12.12 求核反応性定数

求核種	$n_{\text{CH}_3\text{I}}(\text{CH}_3\text{OH})$	$N_r(\text{H}_2\text{O})$	求核種	$n_{\text{CH}_3\text{I}}(\text{CH}_3\text{OH})$	$N_r(\text{H}_2\text{O})$	求核種	$n_{\text{CH}_3\text{I}}(\text{CH}_3\text{OH})$	$N_r(\text{H}_2\text{O})$
H ₂ O	—	0.73	SO ₃ ²⁻	8.53	7.90	イミダゾール	4.97	3.66
CH ₃ OH	0		SO ₃ ²⁻	3.5		(C ₂ H ₅) ₃ N	6.66	
HO ⁻		4.75	S ₂ O ₇ ²⁻	8.95	8.01	N ₃ ⁻	5.78	7.54
CH ₃ O ⁻	6.29		(H ₂ N) ₂ CS	7.21		NO ₂ ⁻	5.35	3.06
C ₆ H ₅ O ⁻	5.75	5.6	(CH ₃) ₂ Se	6.32		(C ₄ H ₉) ₃ P	8.69	
CH ₃ COO ⁻	4.3		NH ₃	5.50	3.89	(C ₆ H ₅) ₃ P	7.00	
HOO ⁻	7.8	8.52	RCH ₂ NH ₂		5.28	CN ⁻	6.70	4.12
C ₆ H ₅ SH	5.7		C ₆ H ₅ NH ₂	5.70	4.10	F ⁻	~2.7	
(C ₂ H ₅) ₂ S	5.34		HONH ₂	6.60	5.05	Cl ⁻	4.37	
HS ⁻	8		H ₂ NNH ₂	6.61	6.01	Br ⁻	5.79	
C ₆ H ₅ S ⁻	9.92	9.10	ピペリジン	7.30	7.58	I ⁻	7.42	
SCN ⁻	6.77		ピリジン	5.23	5.00			

表 12.13 溶媒パラメーター

⇒(CD-ROM)

溶媒* ¹⁾	$Y_{\text{ots}}^{\text{1)}$	$N_{\text{ots}}^{\text{1)}$	$N_{\text{T}}^{\text{2)}$	溶媒* ¹⁾	$Y_{\text{ots}}^{\text{1)}$	$N_{\text{ots}}^{\text{1)}$	$N_{\text{T}}^{\text{2)}$
C ₂ H ₅ OH	-1.75	0.00	0.37	50w T	2.19	-0.95	-1.73
80 E	0.00	0.00	0.00	80 ET	-1.18	-0.19	0.08
60 E	0.95	-0.09	-0.39	60 ET	-0.44	-0.55	-0.34
40 E	1.97	-0.22	-0.74	40 ET	0.21	-1.01	-0.94
20 E	3.32	-0.34	-1.16	20 ET	0.98	-1.72	1.76
H ₂ O	4.1	-0.44	-1.38	97w HFIP	3.61	-4.27	-5.26
CH ₃ OH	-0.92	-0.04	0.17	HCO ₂ H	3.04	-2.35	-2.44
80 M	0.47	-0.05	-0.06	CH ₃ COOH	-0.61	-2.35	-1.78
60 M	1.52	-0.13	-0.54	CF ₃ CO ₂ H	4.57	-5.56	
40 M	2.43	-0.21	-0.87	80 AN	-0.01	-0.90	
20 M	3.39	-0.35	-1.23	50 AN	1.31	-0.57	
<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	-2.23	0.12		80 A	-0.95	-0.42	-0.37
<i>t</i> -C ₃ H ₇ OH	-3.74			60 A	0.45	-0.34	-0.52
TFE	1.76	-3.0	-3.93	40 A	1.75	-0.39	-0.83
97w T	1.83	-2.79	-3.30	20 A	3.05	-0.44	-1.11
70w T	2.00	-1.20	-1.98				

*¹⁾ E=C₂H₅OH: エタノール, M=CH₃OH: メタノール, T=TFE: 2,2,2-トリフルオロエタノール, HFIP: 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール, AN: アセトニトリル, A: アセトン, D: ジオキサン, ET: C₂H₅OH-TFE 混合溶媒. 数値は水との混合溶媒における有機溶媒あるいは第一の溶媒の容量%(vol%)を示す. 数値の次の w は質量%(wt%)を示す.¹⁾ M. Fujio, T. Susuki, M. Goto, Y. Tsuji, K. Yatsugi, Y. Saeki, S.H. Kim, Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 2233 (1994).
T.W. Bentley, G. Llewellyn, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **17**, 121-158 (1990).²⁾ D.N. Kevill, *Adv. Quantitative Structure-Property Relationships*, **1**, 81-115 (1996).

引用文献

- L.P. Hammett, "Physical Organic Chemistry, 2nd ed.", McGraw-Hill (1970); 都野雄甫訳, "理論有機化学", 廣川書店 (1974).
- Y. Tsuno, M. Fujio, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **32**, 267 (1999).
- R.W. Taft, Jr., "Steric Effects in Organic Chemistry", ed. by M.S. Newman, John Wiley (1956), p.556.
- 湯川泰秀, 都野雄甫, 日化誌, **86**, 873 (1965).
- C.G. Swain, C.B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 141 (1953).
- R.G. Pearson, H. Sobel, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 319 (1968).
- C.D. Ritchie, *Can. J. Chem.*, **64**, 2239 (1986).
- T.W. Bentley, G. Llewellyn, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **17**, 121-158 (1990); M. Fujio, T. Susuki, M. Goto, Y. Tsuji, K. Yatsugi, Y. Saeki, S.H. Kim, Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 2233 (1994).
- D.N. Kevill, *Adv. Quantitative Structure-Property Relationships*, **1**, 81 (1996).