

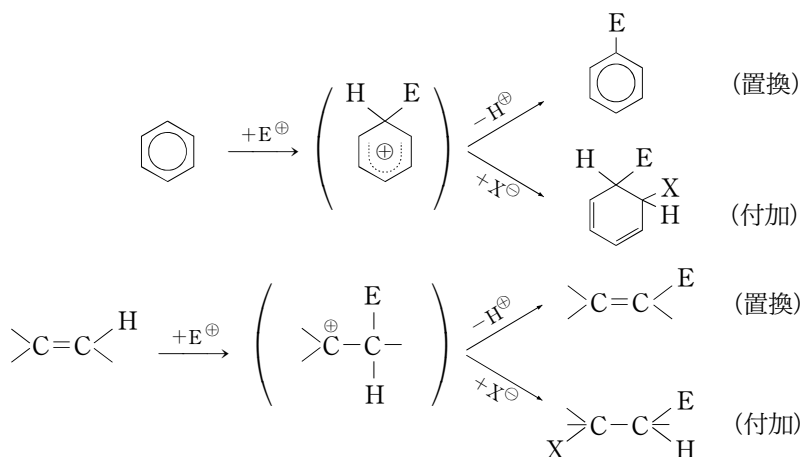
2.3 求電子的置換反応

2.3.1 芳香環は、求電子的な置換反応をしやすいのに付加反応しにくいのはなぜか

芳香環-置換反応

芳香環は、動きやすい（さらに正確にいうと分極能の大きい） π 電子系があるため、置換基としてニトロ基などのような、よほど強い電子吸引基がついた場合以外は、求電子的攻撃によって反応が開始する。この点はアルケンに対する求電子付加反応と同様である。

しかし、この求電子的な反応が置換反応になるか付加反応になるかは、求電子試薬 E^{\oplus} が付加してできたカルボカチオン中間体²⁾から、プロトンがとれた生成物と、 E^{\oplus} の対となっていた陰イオン X^{\ominus} がさらに付加した生成物のどちらがしやすいかということを決まる。芳香族環の場合には、中間体から H^{\oplus} が脱離すると安定な 6π 電子（芳香族）系に戻れるため、置換反応のみが進行する³⁾。付加反応による環状ジエンは生成しない。



アルケン-付加反応

これに対して、単純なアルケンの場合には、 π 電子系が特別な安定化を受けていないため、 π 結合が開いて飽和した化合物ができる付加反応の方が起こりやすい³⁾。脂肪族の場合、不飽和化合物より飽和化合物の方が安定だからである。この点が、同じ π 電子に対する求電子試薬の反応でも芳香環とアルケンの決定的違いの原因である。

ここに述べた関係を臭素との反応に関してエネルギー図を模式的に表わすと図-1 のようになる。ベンゼンと臭素の反応において、中間体からの安定化エネルギーは、付加反応では 16.7 kJ/mol、置換反応では 159 kJ/mol と計算されている。置換反応の方が圧倒的に有利であることがわかる。

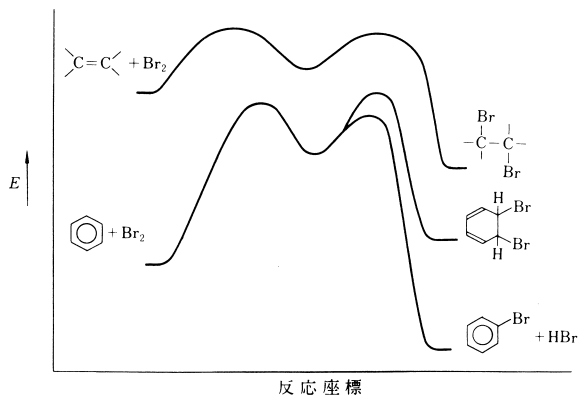
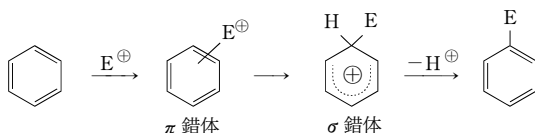


図-1 臭素との反応のエネルギー図

- 1) ニトロ基が置換したものは、求核的置換反応をおこす (2.3.4 参照)。
- 2) Wheland 中間体, benzenonium ion (arenium ion), あるいは σ 錯体とよばれてきたが、アレニウムイオンに統一する。なお、この状態を活性錯体のように説明している教科書があるが、事実、中間体である。

また、さらに詳しくみると、 E^+ が σ 結合してアレニウムイオン (σ 錯体) 中間体となる前に弱い電荷移動作用による π 錯体が形成されていると考えられている。



そして、これらの π 錯体、 σ 錯体の構造イメージはそれぞれ次の図-2(a), (b)のように表わされてきた。

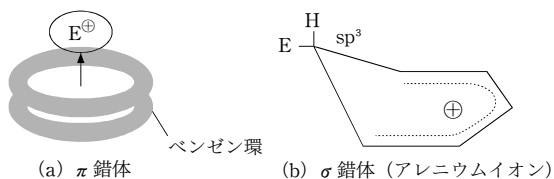


図-2

ベンゼンにはエネルギーの等しい2つのHOMOがあるが、1.4.2 図-2に示したように符号が対称的なオービタルであり、ベンゼンの場合、 E^{\oplus} のLUMOの符号と合う場合には上図に描かれたような電荷移動錯体 (π 錯体) を形成すると考えられる。また、 σ 錯体に関しても、Eが結合して sp^3 混成となったCが平面から持ち上がっているように描かれているが、E=Hの場合について *ab initio* MO 計算した結果では図-3のように他の5つのCと同一平面にあることが明らかとなった。置換基がH以外の場合はこの限りではないが、前版を改めて本版ではアレニウムイオンを平面構造として以下表示する (2.3.2)。

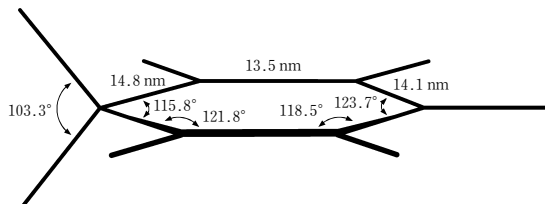


図-3 H^+ 付加したアレニウムイオン (σ 錯体)

- 3) アルケンに対する付加反応の中間体も、ここに示したような古典的なカルボカチオンとは限らない (2.4.2 参照)。