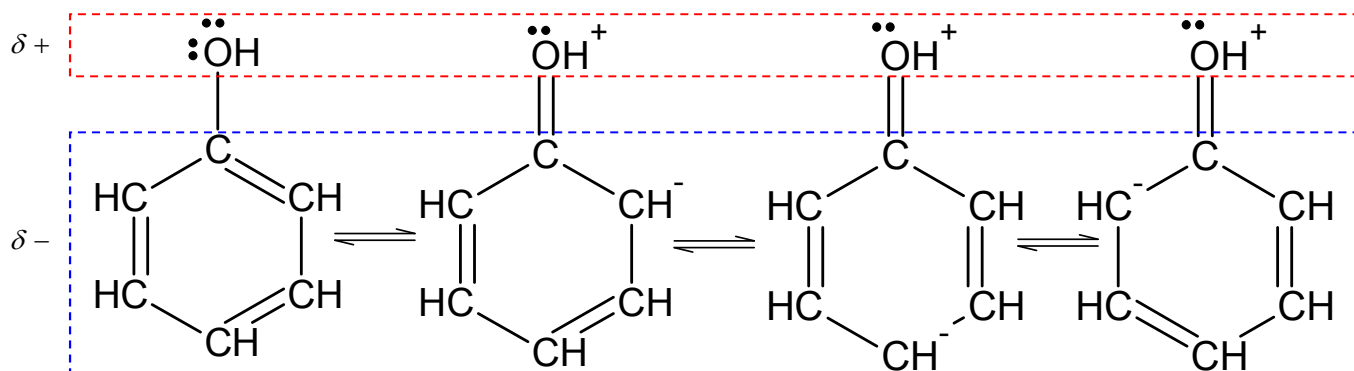


オルト・パラ配向性とメタ配向性について

オルト・パラ配向性

置換基-OH, -OR, -NH₂, -NR₂のOやNがベンゼン環に直接結合しているとき、O(N)の非共有p電子は、O(N)の束縛から開放され自由に動き回ることで、つまり、O(N)の非共有p電子は、O(N)とベンゼン環を駆け巡ることで、エネルギー的、エントロピー的に安定になろうとする(共鳴効果)。

このとき、電子は、バトンリレーのバトンのように炭素原子に受け渡されながら動くため、置換基とオルト位またはパラ位の位置関係にある炭素原子は負電荷をもつことになる。そのため、オルト位とパラ位は、陽イオンが近づき置換反応しやすい部位となる。また、ベンゼン環全体も負に帯電しているため、無置換ベンゼンより反応性が高い。

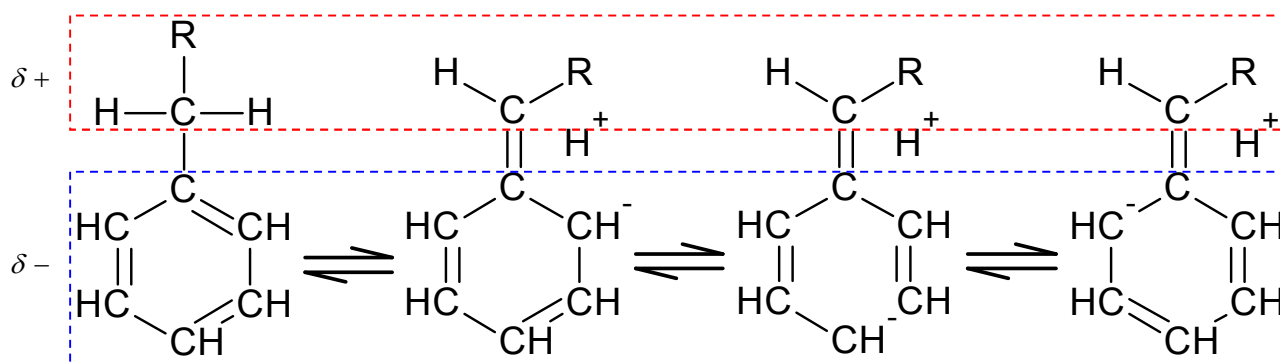


オルト・パラ配向性をもつ他の置換基

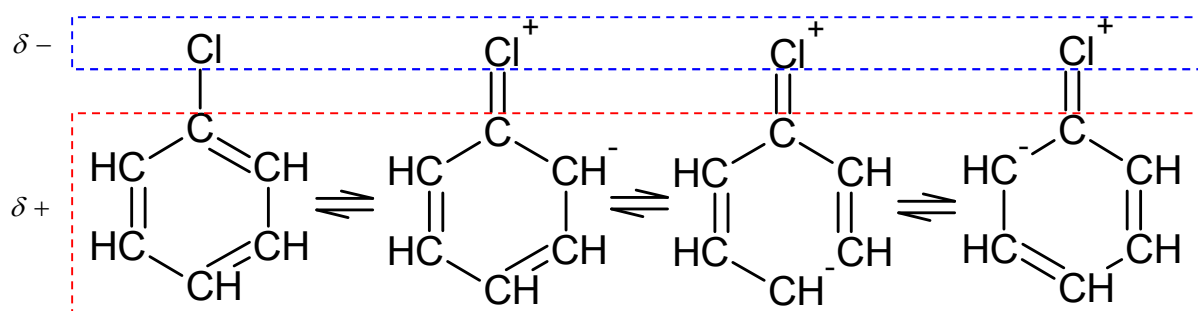
-R (アルキル基), ハロゲン置換基 (-F, -Cl, -Br, -I) がある。

アルキル基には非共有電子がないが、超共役という現象により、ベンゼン環と直接結合しているCのC-H間の σ 電子がベンゼン環に流れ込み、共鳴効果によりオルト・パラ位が負の電荷をもち、置換反応が起こりやすくなる。

また、ベンゼン環全体も負に帯電しているため、無置換ベンゼンより反応性が高い。



ハロゲンも非共有 p 電子をもつので、ハロゲン置換ベンゼンは、共鳴効果により、オルト・パラ配向性を示すが、C-ハロゲン間の結合は、電気陰性度の大きいハロゲンに電子対が片寄った極性結合であるため、ベンゼン環はやや正の電荷を帯び置換反応が起こりにくくなっている。そのため、無置換ベンゼンより反応性が低い。



オルト・パラ配向性置換基のまとめ

オルト・パラ配向性置換基

-OH, -OR, -NH₂, -NR₂, -R, ハロゲン置換基 (-F, -Cl, -Br, -I)

無置換ベンゼンより反応性を高くする置換基

-OH, -OR, -NH₂, -NR₂, -R (アルキル基)

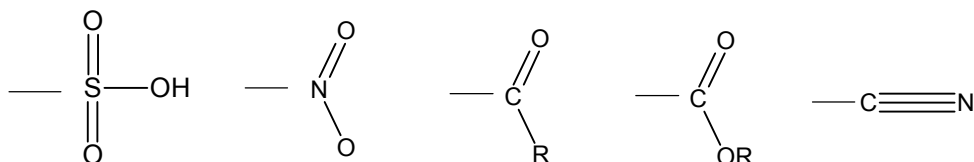
無置換ベンゼンより反応性を低くする置換基

ハロゲン置換基 (-F, -Cl, -Br, -I)

メタ配向性置換基

メタ配向性置換基の特徴は、

OやNのように電気陰性度が大きい基がいくつもついているため、ベンゼン環に直接結合している原子が電子不足の状態になっている。



S, N, Cは、その電子がOに引き寄せられているので、電子不足の状態であり、それを解消しようと、ベンゼン環から電子を引き寄せる。

そのため、ベンゼン環は、電子不足の状態になり、全体として正に帯電する。

それでも、共鳴寄与構造からわかるように、メタ位だけは正に帯電しないので、反応が起こるならメタ位で起こる。

したがって、無置換ベンゼンより反応性が低い。

