

Hammett則

—置換基効果の定量化と反応機構解明への展開—

- L.P Hammettが提唱(1934)
- 有機化学反応論で重要な定量的経験則
- 芳香族化合物の反応についてベンゼン環に置換基が存在するとき、反応の平衡定数(K)または速度定数(k)を無置換体のそれと比較すると次の関係が存在

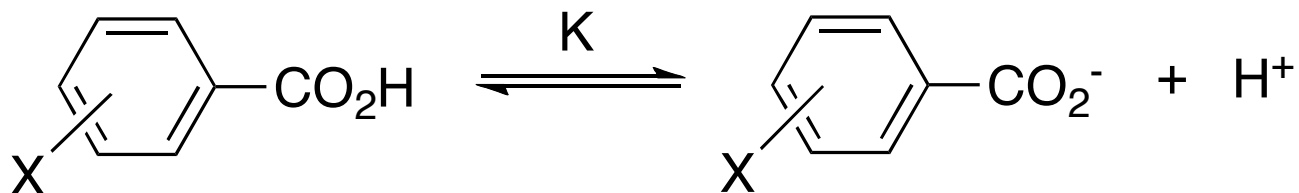
$$\log(K/K_0) = \rho\sigma \quad \log(k/k_0) = \rho\sigma$$

σ : 置換基定数と呼ばれ、置換基の電子効果に依存した固有値
(メタ、パラといった置換様式によって異なる)

ρ : 反応定数と呼ばれ、反応の性質に依存。

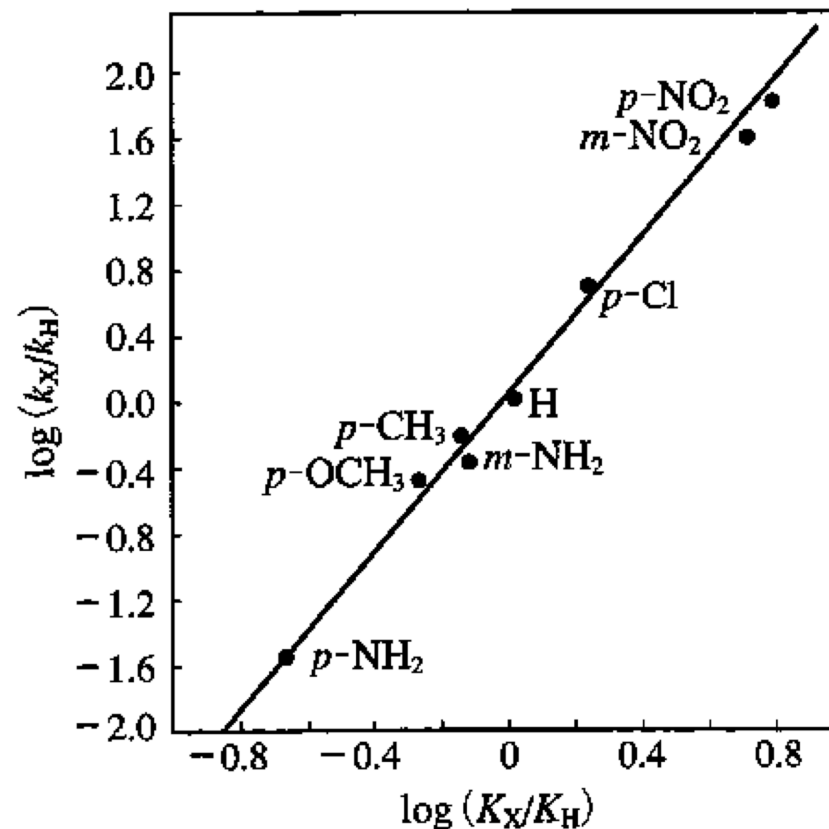
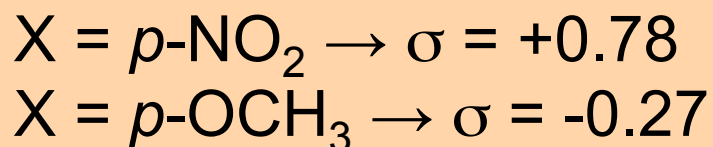
その符号や大きさから、反応の機構に関する知見が得られる。

基準反応



$$\log(K/K_0) = \rho\sigma$$

- 水中25 °Cにおける安息香酸の解離反応を基準とする
- この反応の反応定数 ρ を1とする。
- 無置換($X = \text{H}$)の置換基定数 σ は0となる。
- 縦軸に $\log(K/K_0)$ として実験値をプロットし、傾き1の直線を引く→横軸から σ 値が決定される



代表的な置換基の σ 値

表 3-5 σ_m , σ_p の値 (McDaniel-Brown の値)¹⁶⁾

置換基	σ_m	σ_p
H	0	0
OH	0.121	-0.37
OCH ₃	0.115	-0.268
OPh	0.252	-0.320
<i>t</i> -Bu	0.10	-0.197
<i>i</i> -Pr		-0.151
Et	-0.07	-0.151
Me	-0.069	-0.170
Cl	0.373	0.227
Br	0.391	0.232
F	0.337	0.062
I	0.352	0.18
CH ₃ CO	0.376	0.502
CN	0.56	0.660
NO ₂	0.710	0.778

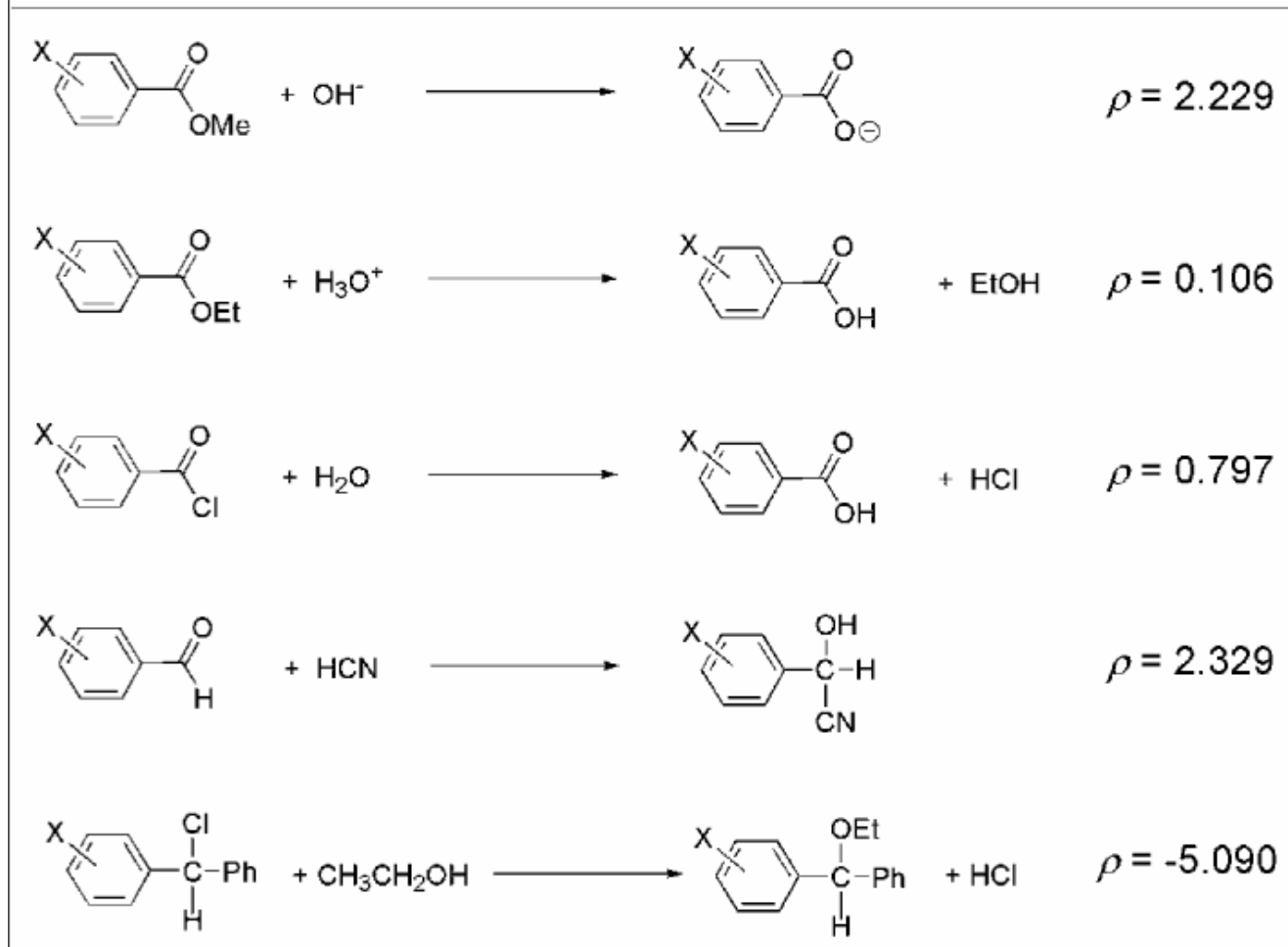
➤ 符号

電子求引基は正、
電子供与基は負

➤ 絶対値が大きい程、
強い電子求引性(または
供与性)

反応定数

表 3-3 代表的な反応の ρ 値



$\rho > 0$: 電子求引基により反応加速

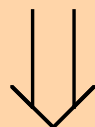
$\rho < 0$: 電子供与基により反応加速

直線自由エネルギー関係

置換ベンゼン誘導体の活性化自由エネルギー(ΔG^\ddagger)と無置換体の反応の活性化自由エネルギー(ΔG_0^\ddagger)の差($\Delta \Delta G^\ddagger$)は下記の式で表される。

$$\begin{aligned}\Delta \Delta G^\ddagger &= -RT \ln (k / k_0) = -2.30RT \log(k / k_0) \\ &= -2.30 RT \rho \sigma\end{aligned}$$

$\Delta \Delta G^\ddagger$ (置換基効果による自由エネルギーの変動量)と置換基の構造因子 σ との間には比例関係(直線関係)が成立

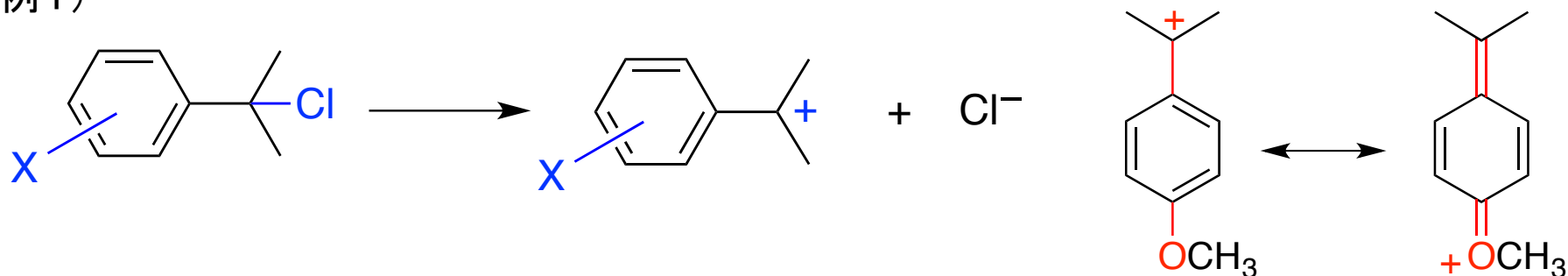


直線自由エネルギー関係 (linear free energy relation, LFER) と呼ばれる重要な性質

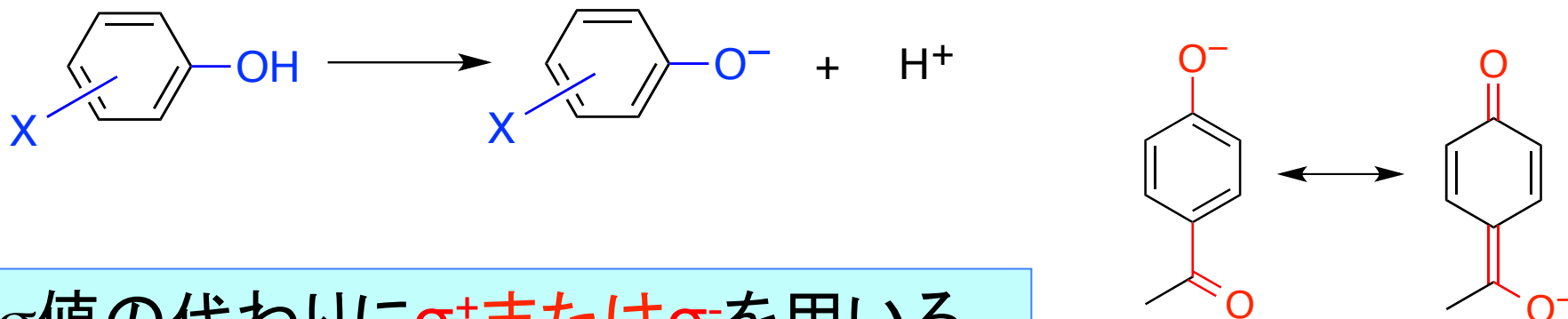
Hammett則に従わない反応： σ^+ と σ^-

反応点と置換基が直接共役するとHammett式に従わない
(=通常より反応が速くなる)

例1)



例2)



σ 値の代わりに σ^+ または σ^- を用いる

代表的な置換基の σ^+ と σ^- 値

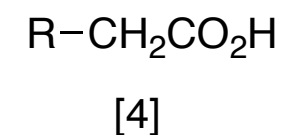
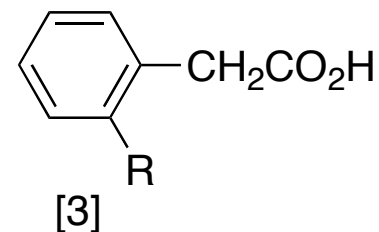
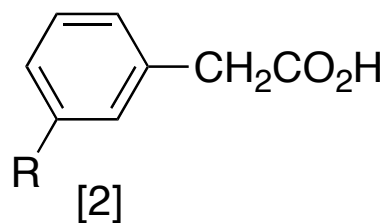
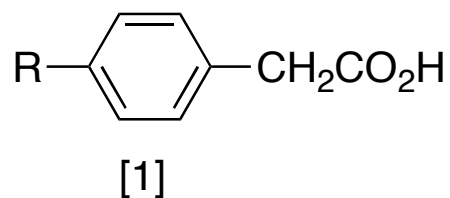
表 3-6 σ^+ (Brown-Okamoto)¹⁷⁾

置換基	σ_m^+	σ_p^+
CH ₃ O-	+0.047	-0.778
CH ₃ S-	+0.158	-0.604
CH ₃	-0.066	-0.311
C ₂ H ₅	-0.064	-0.295
<i>i</i> -Pr	-0.060	-0.280
<i>t</i> -Bu	-0.059	-0.256
H	0	0
F	+0.352	-0.073
Cl	+0.399	+0.114
Br	+0.405	+0.150
COOCH ₃	+0.368	+0.489
CN	+0.562	+0.659
NO ₂	+0.674	+0.790

表 3-5 σ_m , σ_p の値 (McDaniel-Brown の値)¹⁶⁾

置換基	σ_m	σ_p
H	0	0
OH	0.121	-0.37
OCH ₃	0.115	-0.268
OPh	0.252	-0.320
<i>t</i> -Bu	0.10	-0.197
<i>i</i> -Pr		-0.151
Et	-0.07	-0.151
Me	-0.069	-0.170
Cl	0.373	0.227
Br	0.391	0.232
F	0.337	0.062
I	0.352	0.18
CH ₃ CO	0.376	0.502
CN	0.56	0.660
NO ₂	0.710	0.778

Hammett則の適用限界



▶パラ、メタ置換ベンゼン([1],[2])の
場合は成立

▶オルト置換ベンゼン[3]や脂肪族
カルボン酸[4]では不成立

立体障害が反応に影響！

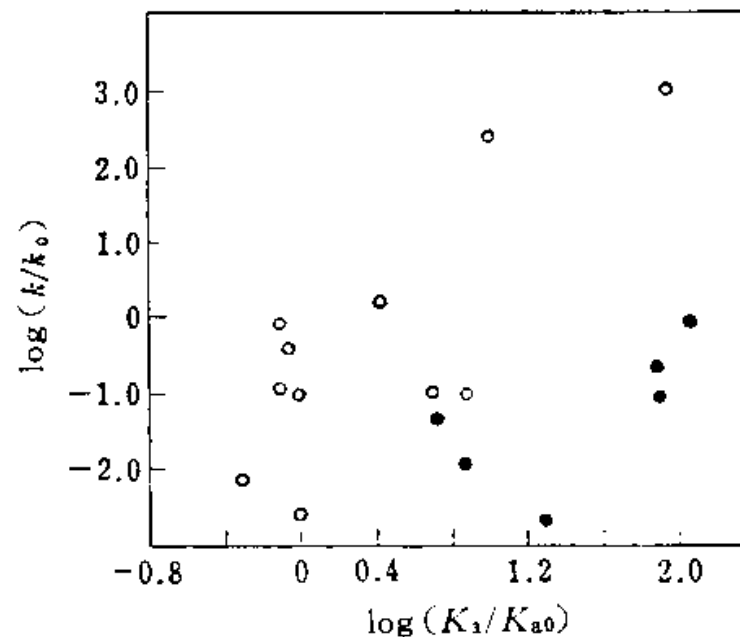


図 20・6 ハメット則はオルト置換体や脂肪族の場合には一致しない (○は [3] を示し, ●は [4] を示す)

オルト置換基と脂肪族化合物の場合の σ —Taft式—

位置の因子を導入し改善

エステルの加水分解において

$$\begin{aligned} \text{酸性条件下で } \log(k_x/k_0)_A &= E_s \\ \text{塩基性条件下で } \log(k_x/k_0)_B &= \rho^* \sigma^* + E_s \end{aligned}$$

$$\log(k_x/k_0) = \rho^* \sigma^* + \delta E_s$$

実験値→大幅に改善され直線関係復活！

Hammett則と反応機構

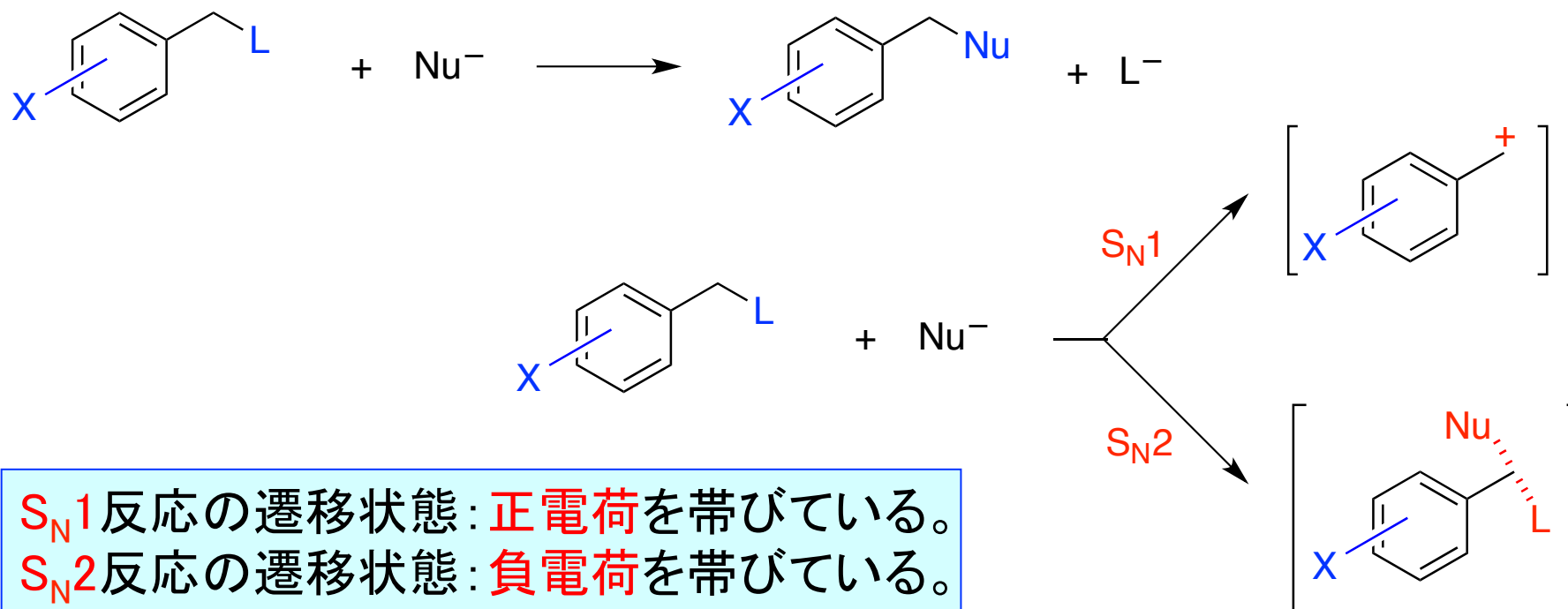
反応定数 ρ : (律速段階の) 反応遷移状態の極性を反映

$\rho > 0$: 電子求引基により反応加速 \rightarrow 遷移状態で負電荷を帯びている

$\rho < 0$: 電子供与基により反応加速 \rightarrow 遷移状態で正電荷を帯びている

例)

反応機構の解明

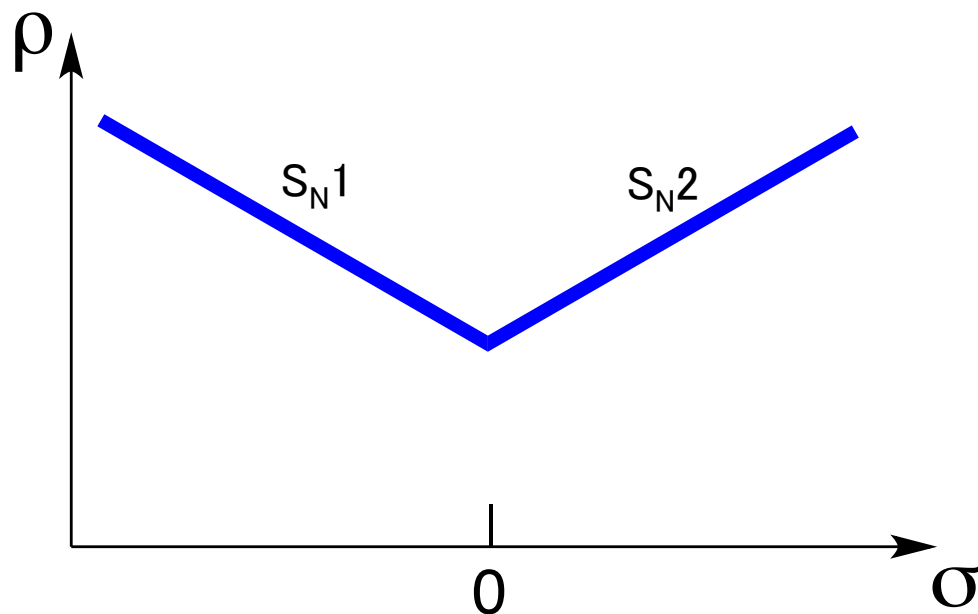
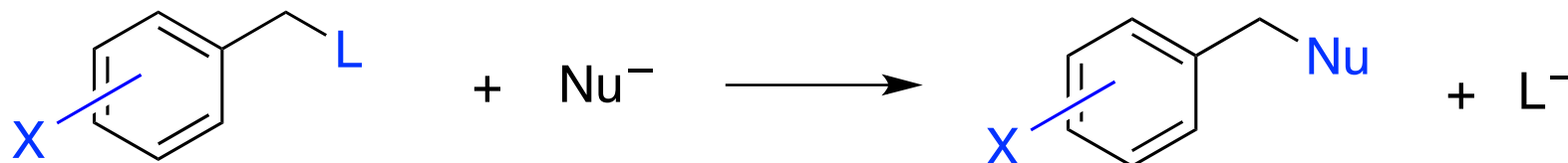


$\text{S}_{\text{N}}1$ 反応の遷移状態: 正電荷を帯びている。

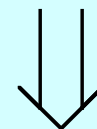
$\text{S}_{\text{N}}2$ 反応の遷移状態: 負電荷を帯びている。

ベンジル位での求核置換反応

- $\rho > 0$ では負電荷遷移状態 (S_N2 機構)
- $\rho < 0$ ならば正電荷遷移状態 (S_N1 機構)

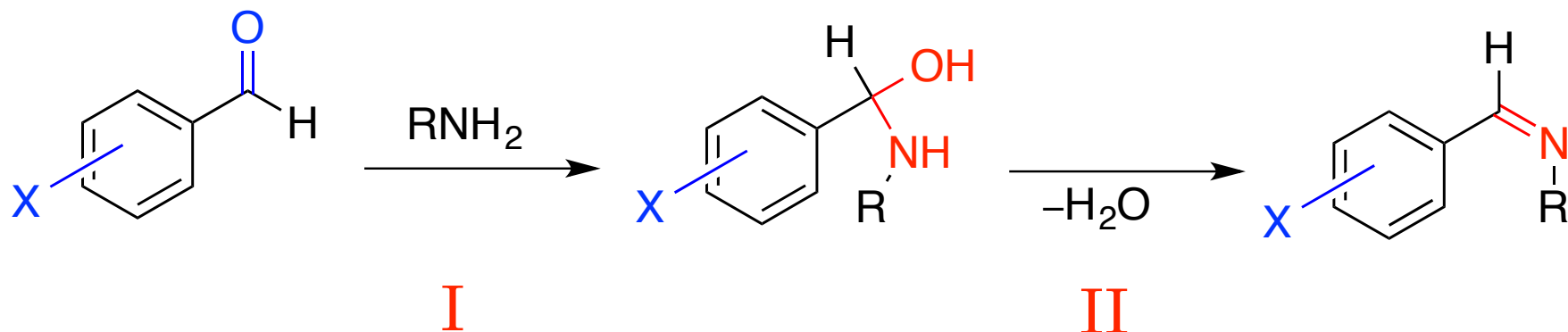


一般に $\sigma = 0$ を境に反応定数の正負が逆転



置換基Xの種類で反応機構が変化

イミンの生成反応



- Xが電子求引性の時は I の反応が律速
- Xが電子供与性の時は II の反応が律速

Hammett則は経験則とはいえ、適用可能反応は数百例と非常に多い。

→ Hammett則の地位を高めている一因