

第13講 求電子置換反応の配向性概論

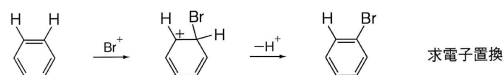
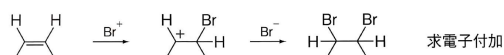
本日の学習到達目標

- ・ 簡略したルイス構造式を用いて化合物を記述できる
- ・ 反応機構に使う巻き矢印について理解する
- ・ 求電子置換反応の配向性を理解する

1014

求電子置換反応の再考

臭素の求電子反応という点では、ベンゼンのブロモ化とアルケンへの臭素の付加とは似ている。どちらも、第1段階では sp^2 炭素が sp^3 炭素となって C-Br 結合が生じるからである。



しかし、その後の求電子置換反応では H^+ が脱離するのに対し、求電子付加反応では臭素分子から遊離する Br^- が第2の C-Br 結合に関与するという違いが生じる。

1015

ヒュッケル則

芳香族炭化水素がもつ特別な安定性や反応性を **芳香族性** という。



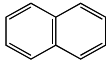
芳香族性とは、単環状共役系を構成する π 電子の数が $4n+2$ 個 ($n=0,1,2,\dots$) である系に備わった性質である。この一般則を **ヒュッケル則** という。

ベンゼン



6 π 電子系

ナフタレン

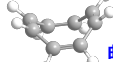


10 π 電子系

シクロオクタテトラエン



8 π 電子系

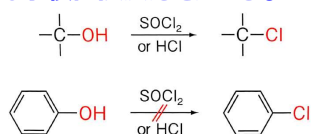


曲がった構造をもち単結合と二重結合を区別する

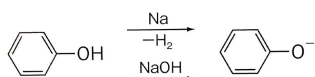
1016

フェノールの反応性

- フェノールのOH基は脂肪族アルコールと異なりOH基が脱離基となる求核置換反応を起こさない

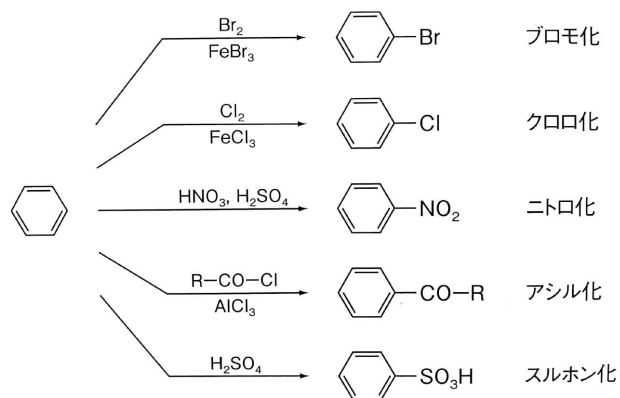


- フェノールは脂肪族アルコールと異なり酸性を示し、塩基と反応してフェノキッドと呼ばれるアニオンを生成する。しかし、その酸性度はカルボン酸ほど高くないので、炭酸水素ナトリウムのような弱い塩基とは反応しない。



1017

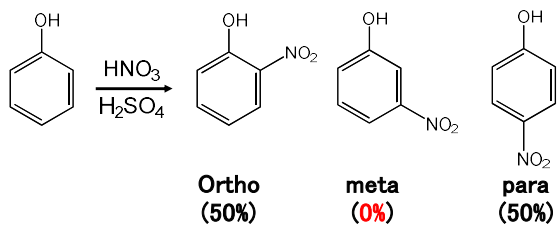
求電子置換反応の例



1018

求電子置換反応における置換基の影響

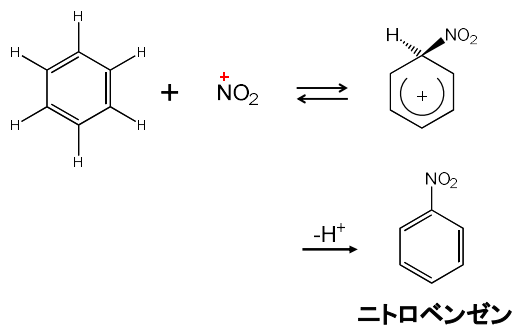
二個目の置換基をベンゼンに導入したいときは、一個目の置換基の性質で、*o*-, *p*-配向性が*m*-配向性が決まる。



1019

ニトロ化反応

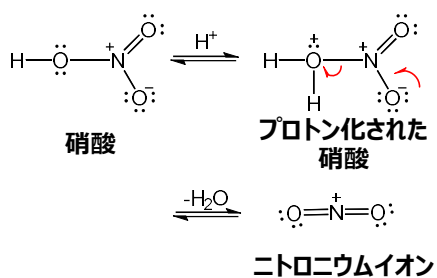
ニトロニウムイオン (NO_2^+) が求電子剤としてベンゼン環を攻撃する。



1020

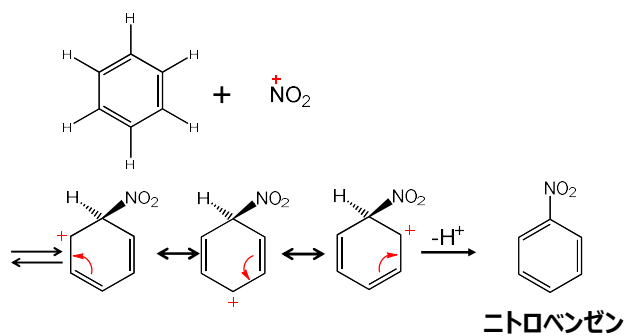
ニトロニウムイオンの生成

ニトロニウムイオンは、硫酸触媒の存在下で、硝酸と混合すると発生する。



1021

ベンゼンのニトロ化

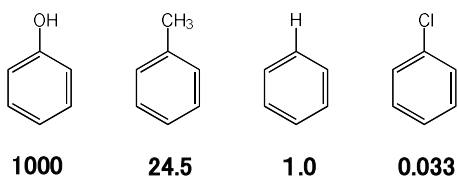


1022

ニトロ化反応における置換基の影響

求電子置換反応を用いると、芳香族化合物に様々な置換基が導入できる。このとき、芳香族環上にあらかじめ導入されている置換基が次の置換反応の**反応速度に著しい影響を与える**。

ベンゼンを基準にすると

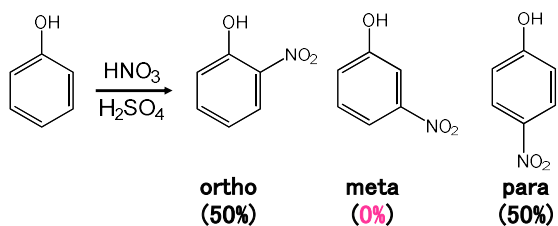


芳香族環に導入されている置換基が電子供与性の場合には反応を加速させる。

1023

求電子置換反応における配向性

ベンゼンに結合した置換基は、環の選択性にも大きく影響を与える。



二個目の置換基をベンゼンに導入したいときは、一個目の置換基の性質で、o-, p-配向性がm-配向性が決まる。

オルト体とパラ体はどのように精製する？

1024

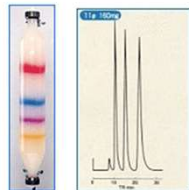
混合物から純物質を取り出す方法

- ・再結晶 (食塩と硝酸カリウムの分離)
- ・抽出 (植物からトコフェロールの単離)
- ・昇華 (高純度ナフタレンの単離)
- ・クロマトグラフィー

分液ロート



液体クロマトグラフィー



1025

既存置換基の配向性

オルト、パラ配向性

$\text{—}\ddot{\text{O}}\text{H}$ $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{R}$ $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{HR}$ 非共有電子対が炭素陽イオンを安定化
 —CH_3 $\text{—CH}_2\text{CH}_3$ —R 三級の炭素陽イオンを形成して安定化
 $\text{—}\ddot{\text{F}}:$ $\text{—}\ddot{\text{Cl}}:$ $\text{—}\ddot{\text{Br}}:$ $\text{—}\ddot{\text{I}}:$ 大きな電気陰性度を持つので、炭素陽イオンを不安定化する（反応速度の低下）。一方で、非共有電子対を持つことでオルト、パラ配向性を示す。

メタ配向性

$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—H}$ $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}$ $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\ddot{\text{O}}\text{—R}$ $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\ddot{\text{O}}\text{H}$
 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S—}\ddot{\text{O}}\text{H}$ $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N}^+\text{—}\ddot{\text{O}}:$ $\text{—C}\equiv\text{N}$ すべてのメタ配向置換基は、芳香族環に結合する原子がプラスの電荷を帯びている。

R:アルキル基

1026

例題

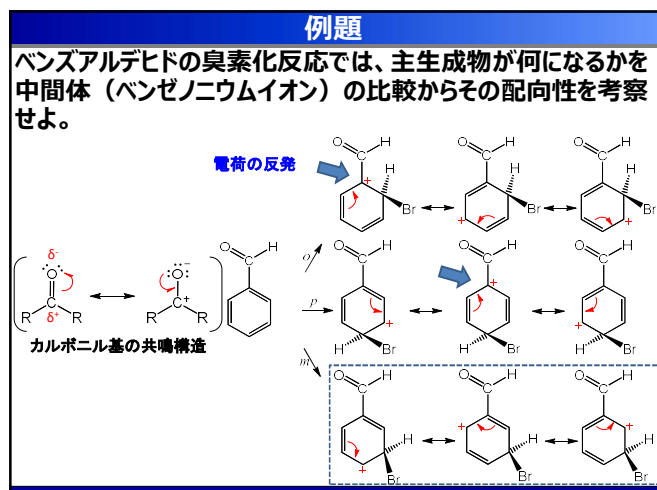
トルエンへの臭素化における共鳴構造をオルト、パラ、メタ位別にそれぞれ記して、その配向性を考察せよ。

1027

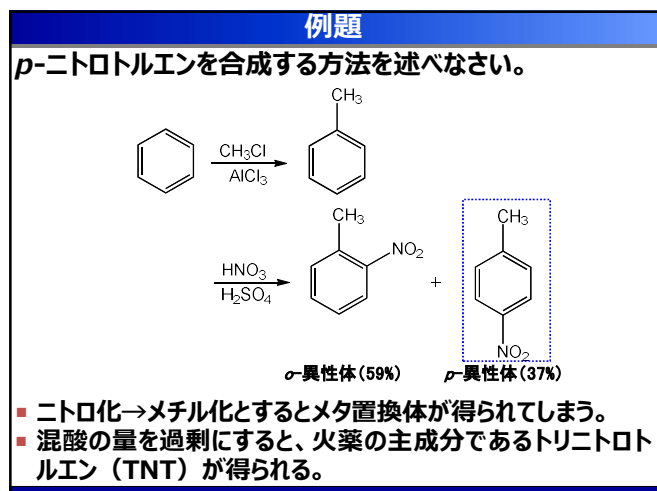
例題

フェノールやメトキシベンゼンへの臭素化における共鳴構造をオルト、パラ、メタ位別にそれぞれ記して、その配向性を考察せよ

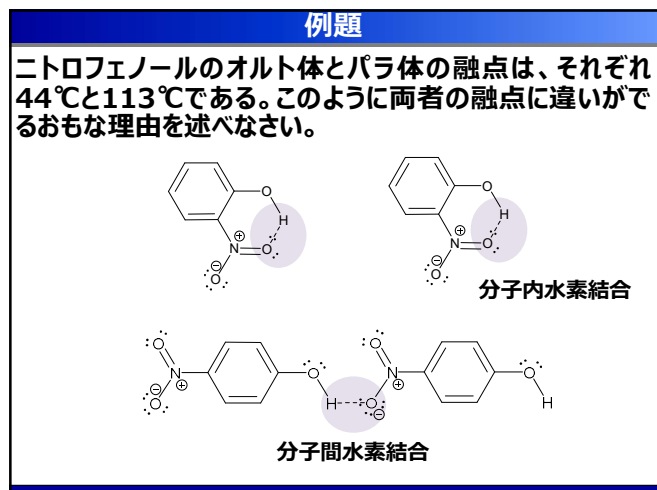
1028



1029



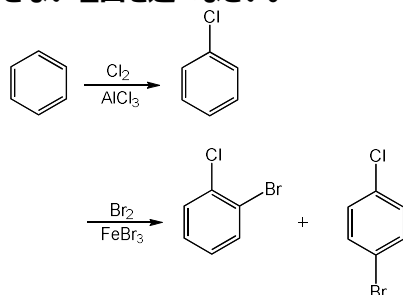
1030



1031

例題

求電子置換反応を二回繰り返して*m*-ブromoklorobenzenは合成できない理由を述べなさい。

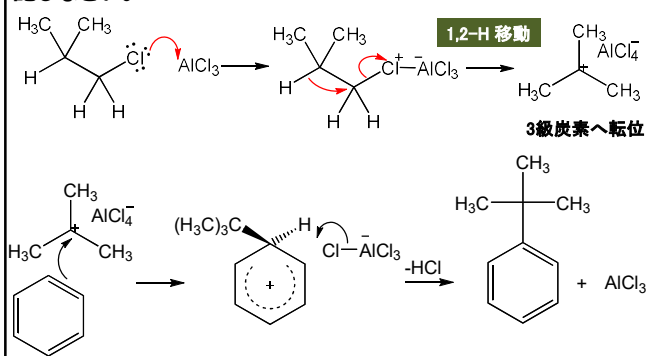


ハロゲン元素は、オルト・パラ配向性を示すので求電子置換反応を二回繰り返してもメタ位に臭素を導入することはできない。

1032

(発展) 求電子置換反応の例題

Friedel-Crafts Alkylationを用いて1-クロロ-2-メチルプロパンとベンゼンから得られる化合物は何か。また、反応機構も記しなさい。



1033