

材料の化学 2

第7回講義

担当 菊池明彦
kikuchia@rs.tus.ac.jp

1

1

第7回 不飽和炭化水素4

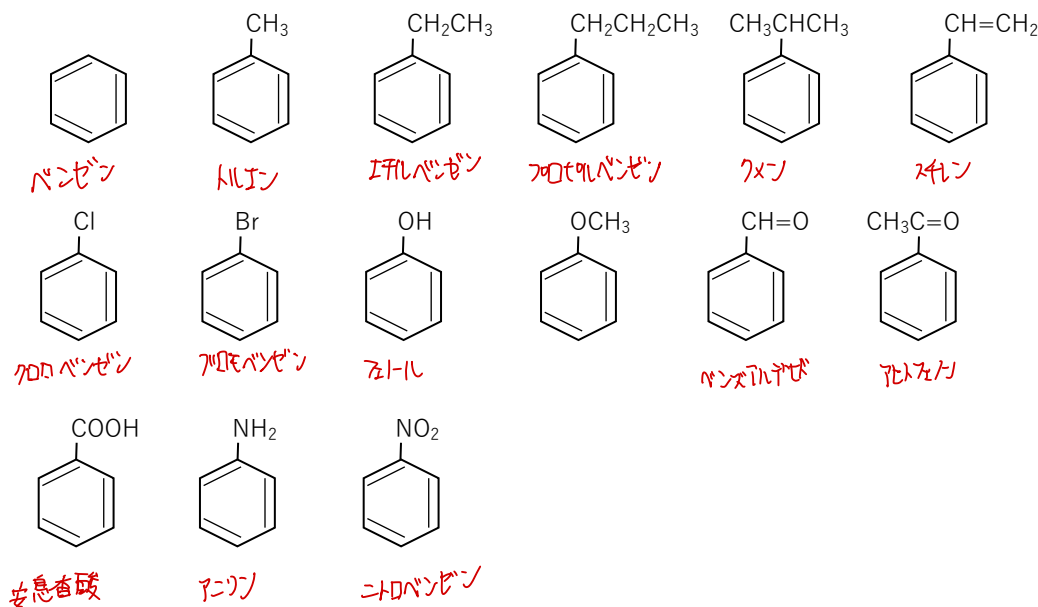
芳香族炭化水素の命名
共鳴エネルギー
求電子置換反応
反応機構 (1)
ハロゲン化
ニトロ化
スルホン化
アルキル化
アシル化

2

2

芳香族化合物の命名1

IUPAC名の確立以前に芳香族化学は進展していたため、歴史的な慣用名をそのまま用いてよい

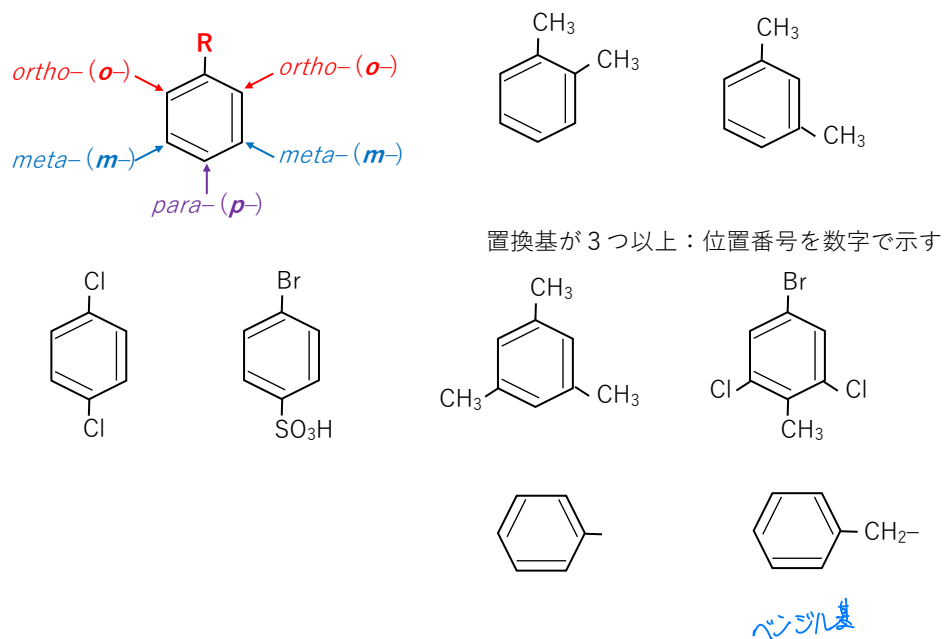


3

3

芳香族化合物の命名2

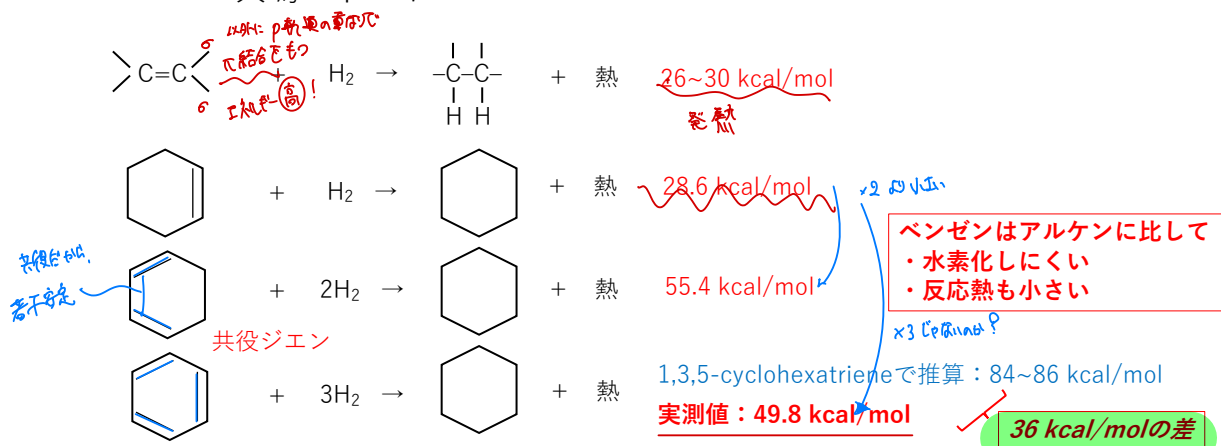
二置換体の命名：接頭語をつけ、置換基の位置を表す（数字で示すことも可能）



4

4

ベンゼンの共鳴エネルギー



共鳴エネルギー(resonance energy) (または安定化エネルギー(stabilization energy))

真の分子(共鳴混成体)の持つエネルギーと共鳴の極限構造式で最も安定なもの(1,3,5-シクロヘキサトリエン)について計算したエネルギーとの差

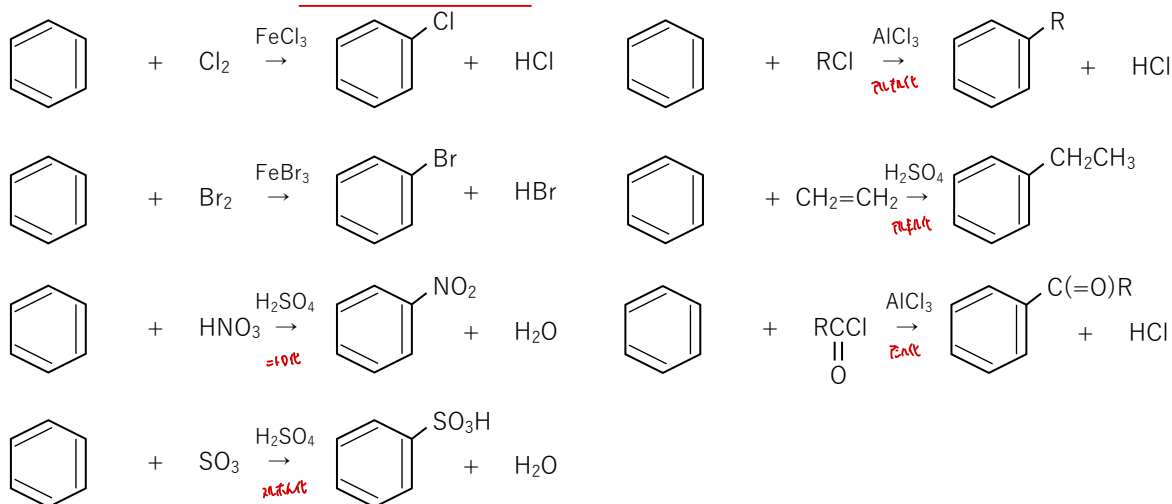
ベンゼンでは 36 kcal/mol → 芳香族化合物は環状構造を保ったまま共鳴エネルギーを保持するよう反応

5

芳香性を保つ
⇒ 化学反応が起きない

5

芳香族化合物における求電子置換反応



いずれの反応も $0 \sim 50^\circ \text{C}$ で進行

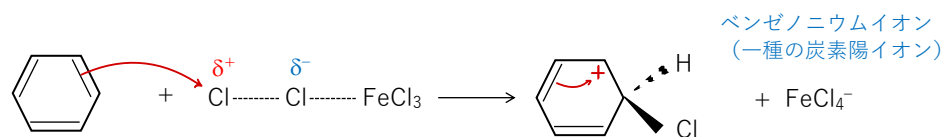
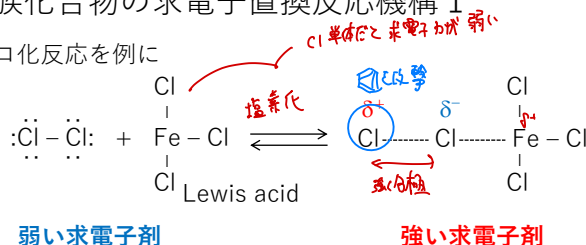
置換基があらかじめ存在する場合は反応条件を変更

6

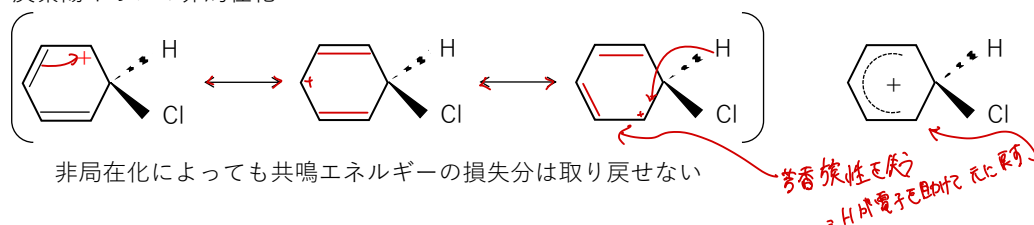
6

芳香族化合物の求電子置換反応機構 1

クロロ化反応を例に

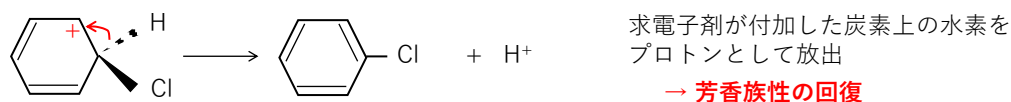


炭素陽イオンの非局在化

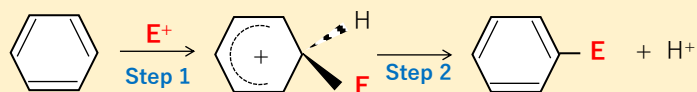


7

芳香族化合物の求電子置換反応機構 2



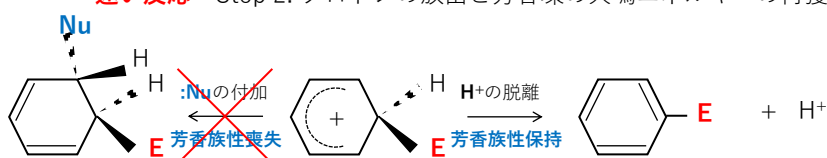
芳香族化合物の求電子置換反応の一般式



Step 1: 芳香環の π 電子系の破壊 \rightarrow 芳香族性の喪失
律速段階 芳香環の共鳴エネルギーの失活

高いエネルギーと強い求電子剤が必要

速い反応 Step 2: プロトンの放出と芳香環の共鳴エネルギーの再獲得



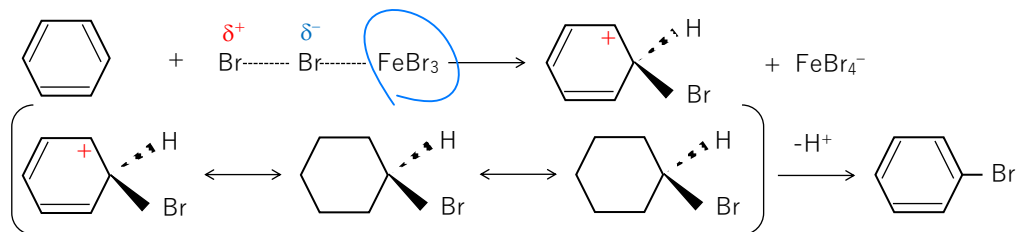
8

8

ハロゲン化

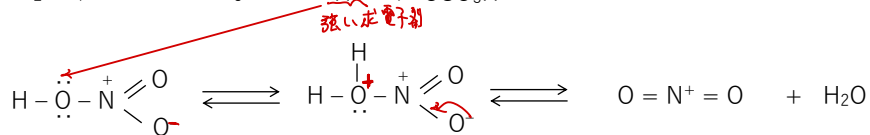
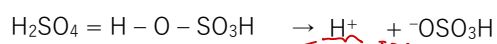
クロロ化反応は既出

ブロモ化：対応するハロゲン化鉄である FeBr_3 をLewis acidとして用いる



フッ素化、ヨウ素化はこの方法では行われない

ニトロ化

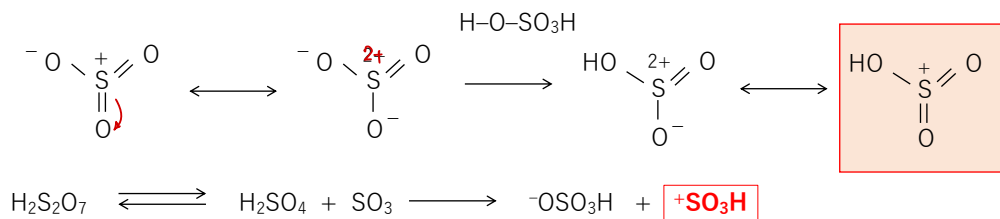


9

9

スルホン化

濃硫酸、あるいは発煙硫酸が用いられる



10

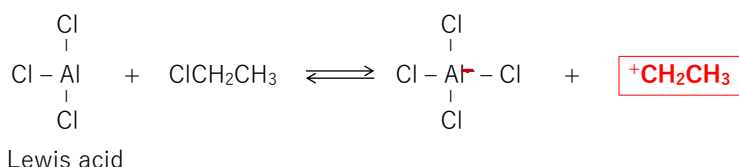
10

アルキル化

Friedel-Crafts反応 1877 Charles Friedel (France), James M. Crafts (USA)が見出す

反応の求電子剤：炭素陽イオン

ハロゲン化アルキルにLewis acidを働かせ、ハロゲン化物イオンを脱離



$^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ とか
 だったら
 炭素陽イオンの安定性考える

Friedel-Crafts反応へのプロモアルカンと AlBr_3 (または FeBr_3)の適用について

原理的には可能だが、試薬が高価

一般的にはより安価で十分反応が進行するクロロアルカンを用いるLewis acidより (NO₂と反応してしまう)

Friedel-Crafts反応の制限

ベンゼン環上にニトロ基、スルホ基が存在する場合、触媒の AlCl_3 がこれらの官能基と錯体形成
 → 反応活性の失活

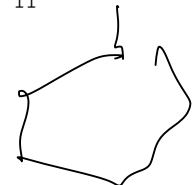
= ニトロベンゼン、ベンゼンスルホン酸のアルキル化にはFriedel-Crafts反応は適用不可

↓

Al₂Cl₆ + 酸触媒で C⁺ を作る

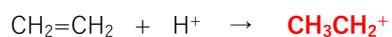
11

11



アルキル化 (別法)

炭素陽イオンを生成する方法としてこれまでに学んだ方法とは？



この方法でプロピルカチオンを生成できるだろうか？ プロペンを用いた場合何が生成する？

アシル化 Friedel-Crafts acylation



12

12

第7回講義 まとめ

芳香族炭化水素の命名
共鳴エネルギー
求電子置換反応
反応機構 (1)
ハロゲン化
ニトロ化
スルホン化
アルキル化
アシル化

第7回講義を終了します。

LETUSに掲載した第7回講義課題をダウンロードし、
解答後、PDFに変換したファイル（ファイル名は学
籍番号_氏名_第7回.pdf）を指定期日までにアップ
ロードしてください。