

# 材料の化学 2

## 第9回講義

担当 菊池明彦  
kikuchia@rs.tus.ac.jp

1

1

## 第9回 不飽和炭化水素6

芳香族炭化水素  
反応速度に及ぼす置換基効果  
合成反応における配向効果の重要性  
多環式芳香族化合物  
アゾ染料の合成反応 (2AM マテリアル工学実験 A5)

2

2

## 反応速度に及ぼす置換基効果

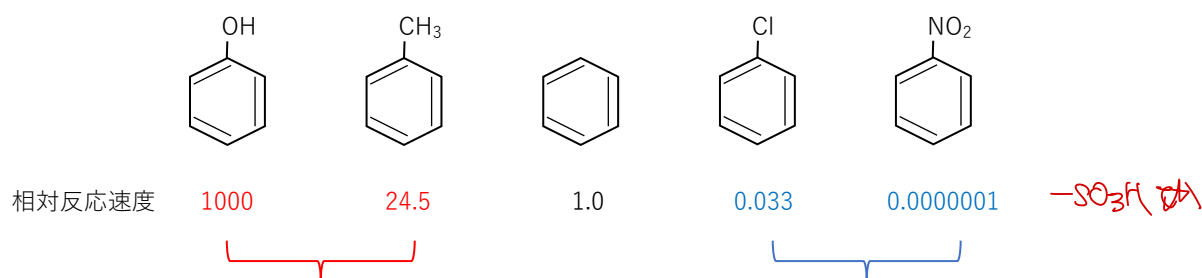
芳香族環上に存在する置換基

1 置換反応の位置を決める

2 反応速度に効果を及ぼす

先週の講義では以下の議論を行った

以下の芳香族化合物のニトロ化反応を考える



これらの置換基は環を活性化  
(activating) している

これらの置換基は環を不活性化  
(deactivating) している

電子密度, 上がるの? 下がるの?

3

## 反応速度への効果と置換反応の配向性との関係

表4・1 既存置換基による配向効果と活性化効果 (教科書p. 145を改変)

オルト パラ 配向性	$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ $-\ddot{\text{N}}\text{HR}$ $-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ $-\ddot{\text{O}}\text{H}$ $-\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$ $-\ddot{\text{O}}\text{R}$ $-\ddot{\text{N}}\text{HC}(=\text{O})-\text{R}$ $-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ $-\text{R}$ $-\ddot{\text{F}}:$ $-\ddot{\text{Cl}}:$ $-\ddot{\text{Br}}:$ $-\ddot{\text{I}}:$	活性化
	$-\text{C}(=\ddot{\text{O}})-\text{R}$ $-\text{C}(=\ddot{\text{O}})-\ddot{\text{O}}\text{H}$ $-\text{C}(=\ddot{\text{O}})-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ $-\text{C}(=\ddot{\text{O}})-\ddot{\text{O}}\text{R}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\ddot{\text{O}}\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ $-\text{CN}$ $-\text{N}^+=\ddot{\text{O}} \quad \ddot{\text{O}}^-$	不活性化

*o*-, *p*-配向性置換基

芳香族環に電子を供与する性質を持つ置換基  
= 芳香族環を活性化

ハロゲン基

非共有電子対の存在により *o*-, *p*-配向性基だが  
強力な電子吸引性基 = 芳香族環を不活性化

*m*-配向性置換基

芳香族環に直接結合する原子が部分的に正電荷  
を帯び、芳香族環から電子を求引する性質を持つ  
置換基 = 芳香族環を不活性化

同様の

不活性化

4

4

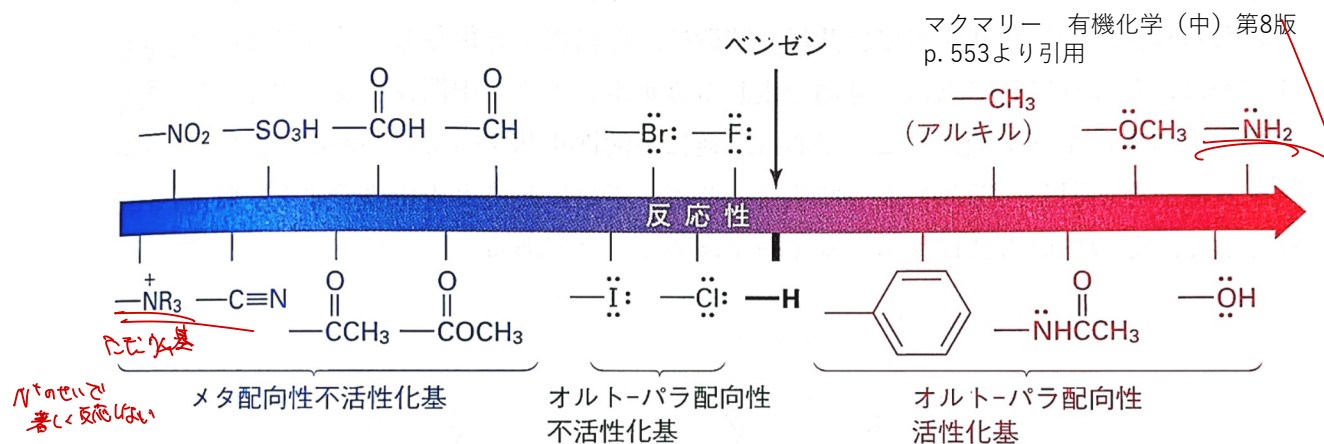
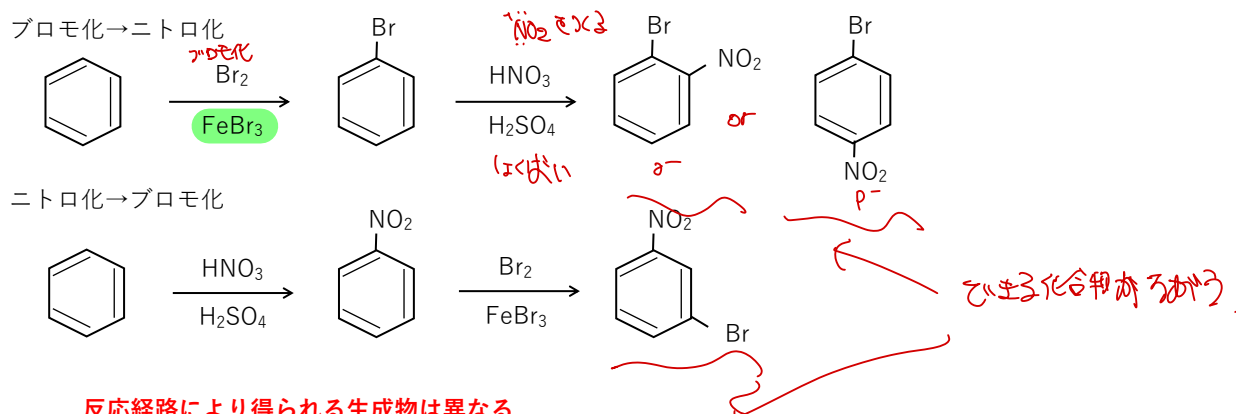


図 16・11 芳香族求電子置換における置換基効果の分類. すべての活性化基はオルト-パラ配向性であり、ハロゲンを除くすべての不活性化基はメタ配向性である. ハロゲンは不活性化基でありながらオルト-パラ配向性であり、独特である.

5

## 合成反応における配向効果の重要性

芳香族環に既存の置換基による配向性、活性化効果を考慮した求電子置換反応による合成経路の設計が必要



反応経路により得られる生成物は異なる

最終生成物を得るためにどのように合成経路を考えるか

はじめに導入した置換基の配向性は？

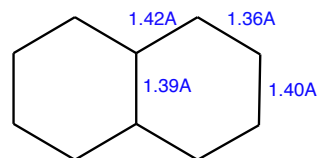
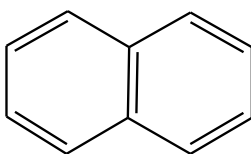
6

6

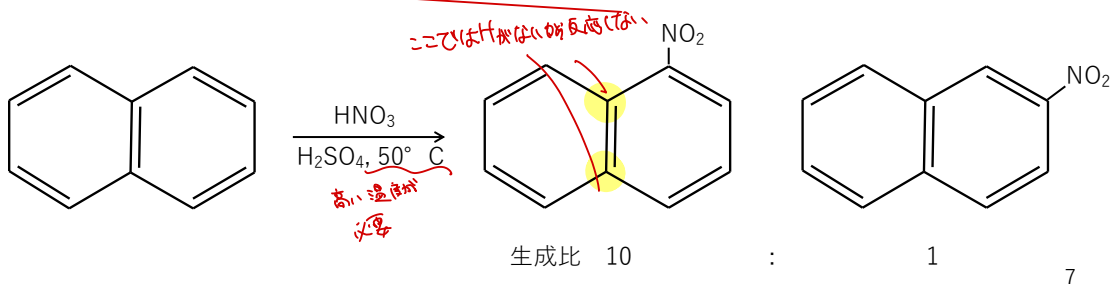
# 多環式芳香族化合物 たにーベンゼンめいさやっ

ナフタレン(naphthalene)

mp. 80° C 昇華性  
平面構造  
結合距離：ベンゼンの結合距離  
(1.39 Åに近い)  
共鳴エネルギー：約60 kcal/mol

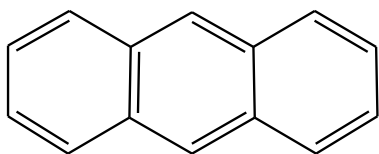


求電子置換反応するがベンゼンに比べ反応条件は穏やか

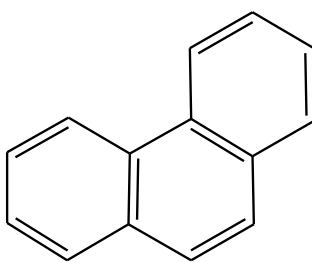


7

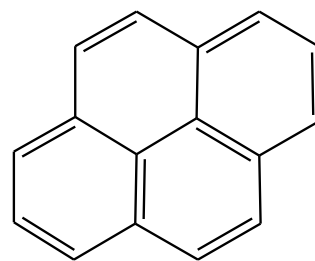
その他の多環式芳香族炭化水素の例



アントラセン



フェナントレン



ピレン

疎水性環境を評価する上で  
重要な蛍光色素

8

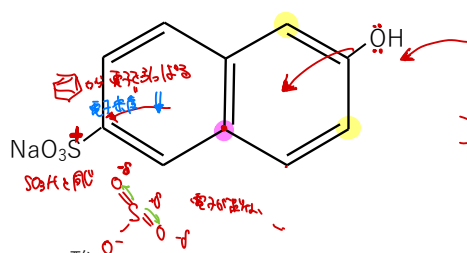
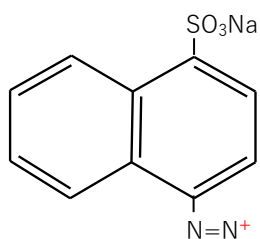
8

## アゾ染料の合成反応 (2AM マテリアル工学実験 A5) に関する解説1

ナフチオン酸ナトリウム (sodium 4-amino-1-naphthalenesulfonate) のジアゾ化

ハート 基礎有機化学 11.12節 (p. 368-369) を参照のこと。反応機構もわかるはず

シェファー酸ナトリウム (sodium 2-naphthol-6-sulfonate)



温度を下げ、  
重炭酸ナトリウム

1. 求電子剤であるジアゾニオ ( $-N_2^+$ ) 基はシェファー酸ナトリウムのどちらの環を攻撃する？

どこの置換基が最も活性化し、  
不活性化しているか？

2. はじめに存在する置換基の配向効果を考えると  
反応する場所はどこだろう？

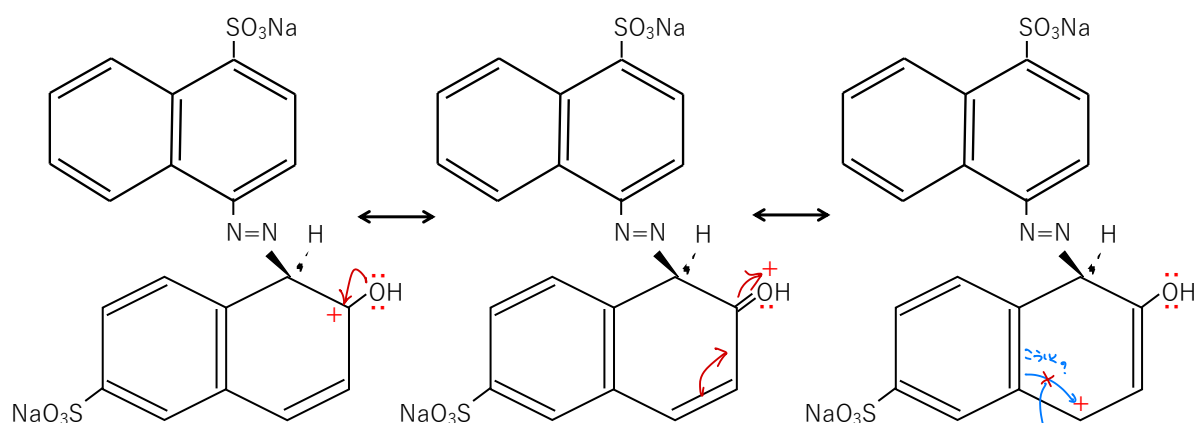
9

9 -OHとSO<sub>3</sub>Naの位置関係、  
m

(たぶん) は Hが抜いちゃX

## アゾ染料の合成反応 (2AM マテリアル工学実験 A5) に関する解説2

シェファー酸ナトリウムのC1位で反応した場合



この反応を行うときのpHはどちらに偏っているだろう？ そのときこの共鳴構造で説明できる？

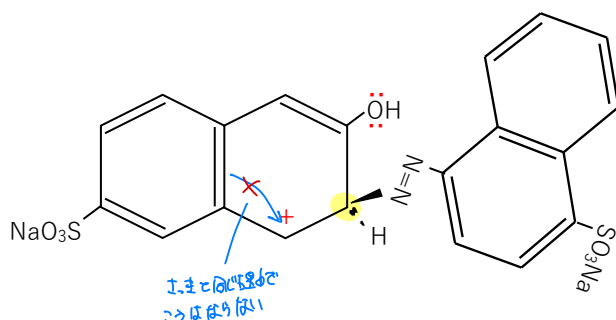
10

あのHを抜いて不安定になるから

10

### アゾ染料の合成反応 (2AM マテリアル工学実験 A5) に関する解説3

シェファー酸ナトリウムのC3位で反応した場合



C1位で反応した場合、C3位で反応した場合のいずれが安定だろうか (より反応が起こりやすいか) ?

この反応を行うときのpHはどちらに偏っているだろうか? そのときこの共鳴構造で説明できる?

11

11

## 第9回講義 まとめ

芳香族炭化水素  
 反応速度に及ぼす置換基効果  
 合成反応における配向効果の重要性  
 多環式芳香族化合物  
 アゾ染料の合成反応 (2AM マテリアル工学実験 A5)

第9回講義を終了します。

LETUSに掲載した第9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9回.pdf) を指定期日までにアップ  
 ロードしてください。

12

12