

材料の化学 2

第8回講義

担当 菊池明彦
kikuchia@rs.tus.ac.jp

1

1

第8回 不飽和炭化水素5

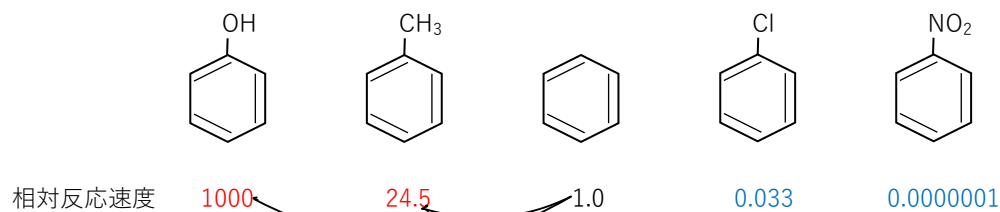
芳香族炭化水素
求電子置換反応 反応機構 (2)
芳香族環を活性化する置換基と不活性化する置換基
 o -, p -配向性基と m -配向性基

2

2

芳香族環を活性化する置換基と不活性化する置換基

以下の芳香族化合物のニトロ化反応を考える



求電子剤。電子密度が高い状態

置換反応では、芳香族環への求電子剤の攻撃が第一段階

電子供与性基は反応性を高める → 芳香族環の電子密度を上げる

電子吸引性基は反応性を低下させる → 芳香族環の電子密度を下げる

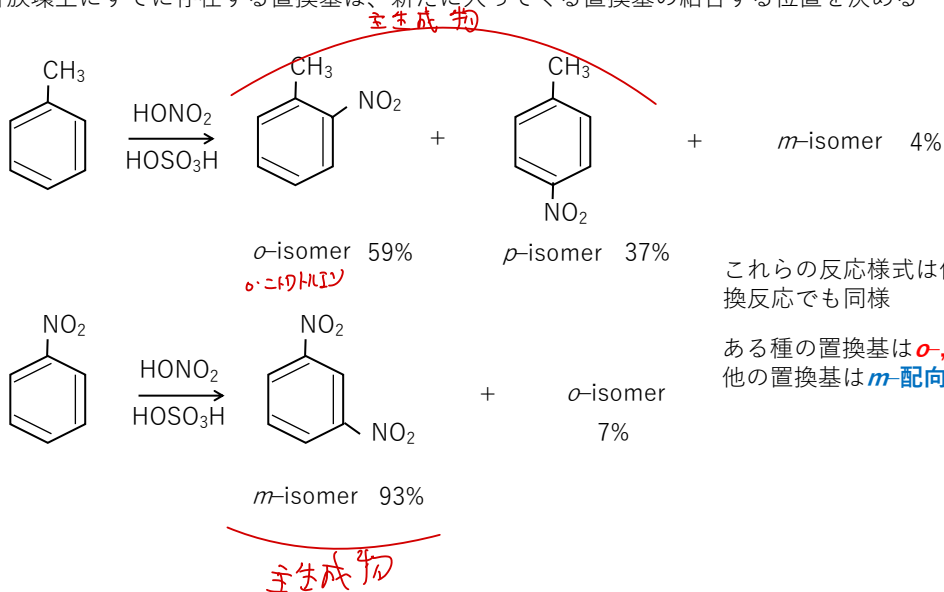
ニトロ化反応だけでなく、多くの反応で同様に考えられる

3

3

o-, *p*-配向性と *m*-配向性

芳香族環上にすでに存在する置換基は、新たに入ってくる置換基の結合する位置を決める



4

4

⇒ なんで?

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)

置換基		活性化
オルト	$-\text{NH}_2$ $-\text{NHR}$ $-\text{NR}_2$ $-\text{OH}$ $-\text{OCH}_3$ $-\text{OR}$	
パラ	$-\text{NHC}(=\text{O})-\text{R}$ $-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ $-\text{R}$	不活性化
配向性	$-\text{F}$ $-\text{Cl}$ $-\text{Br}$ $-\text{I}$ $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ $-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$ $-\text{S}-\text{OH}$ $-\text{CN}$ $-\text{N}^+=\text{O}$	

特徴

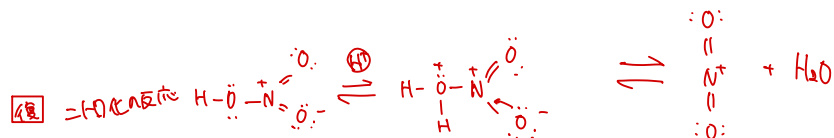
アルキル基を除き、ベンゼン環に直接結合する元素は非共有電子対をもつ

ベンゼン環に直接結合する元素に、電気陰性度の大きい元素が結合している

ベンゼン環の対位に結合する

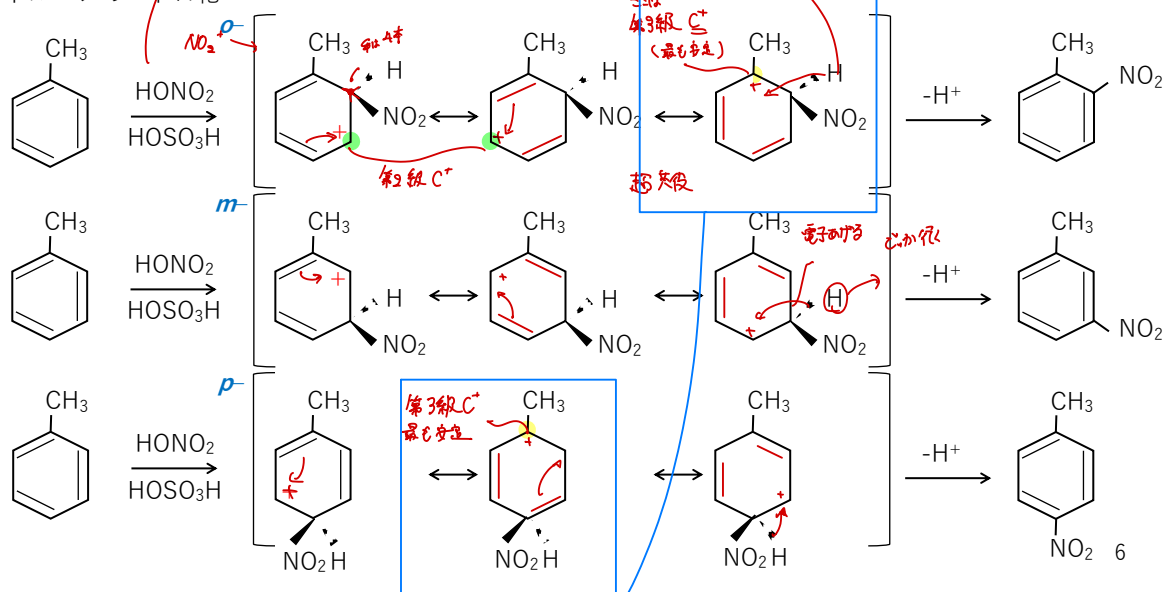
5

5



o-, p-配向性置換基をもつ化合物の求電子置換反応機構

トルエンのニトロ化



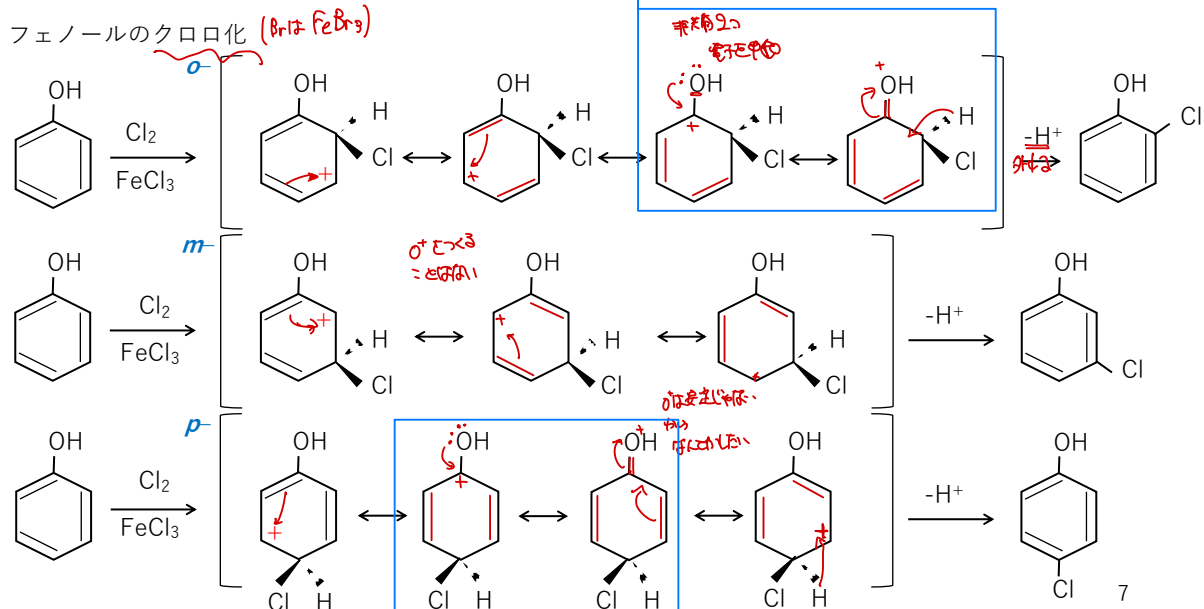
6

中間体で第3級 C^+ を経由する o-, p-の方向に反応する

3

o-, p-配向性置換基をもつ化合物の求電子置換反応機構

フェノールのクロロ化 (BrはFeBr₃)

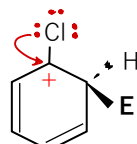
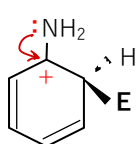
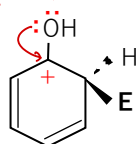


o-p-α 交代の求電子置換反応, 安定になる

電子を与えることが出来るため 安定に生成しやすい

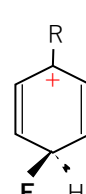
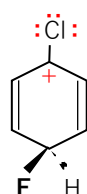
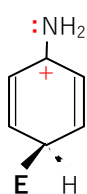
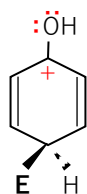
o-, p-配向性置換基
(o, p-で優先的に反応)

置換基に Cl をもつもの (理由が上と同じ)

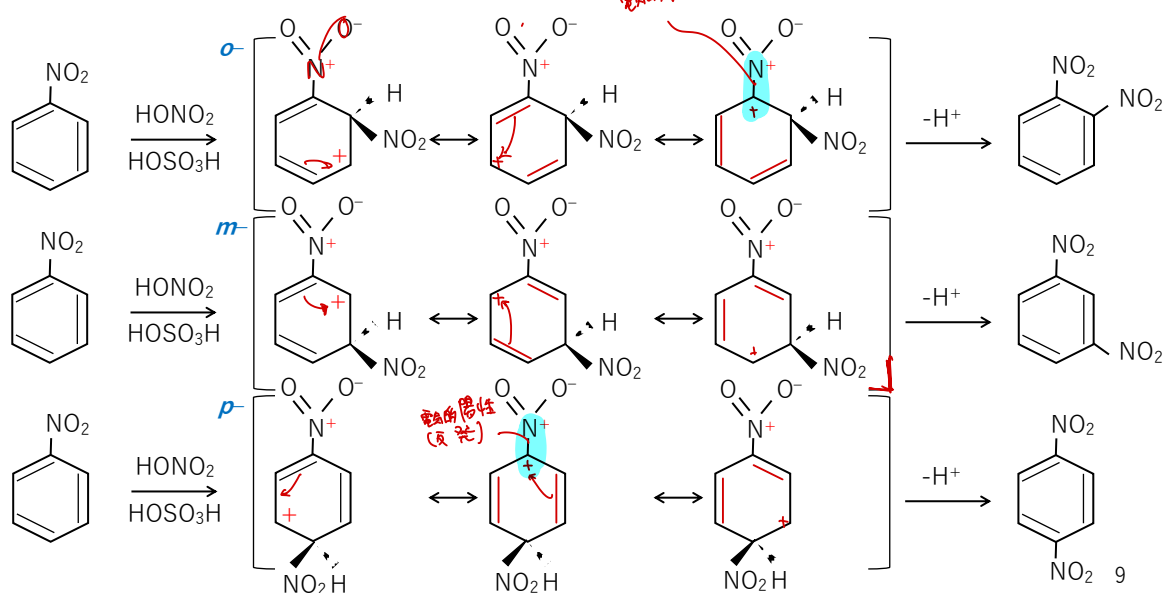


アリール基 (CH₃ CH₃-CH₂-CH₂ etc)

アリール基 C⁺ R
求電子基として反応が結合しやすい (超安定)

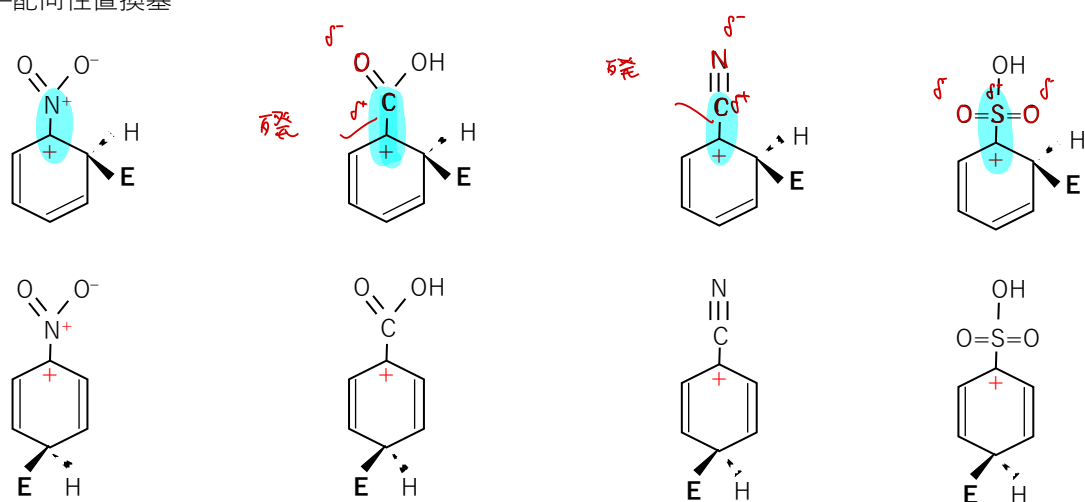


m -配向性置換基をもつ化合物の求電子置換反応機構
ニトロベンゼンのニトロ化



9 O, p^- は 静電吸引あり、弱くなるが、 m^- の方が速いから、

m-配向性置換基



置換基が電子を  から引き取った (電子密度 ↓↓) → 吸電子基が結合したところから反応した

表 16・1 置換ベンゼンにおけるニトロ化の配向性

マクマリー 有機化学 (中) 第8版
p. 553 (2013) 東京化学同人 (東京)

Y	生成物 (%)			Y	生成物 (%)		
	オルト	メタ	パラ		オルト	メタ	パラ
メタ配向性不活性化基				オルト-パラ配向性不活性化基			
-N ⁺ (CH ₃) ₃	2	87	11	-F	13	1	86
-NO ₂	7	91	2	-Cl	35	1	64
-CO ₂ H	22	76	2	-Br	43	1	56
-CN	17	81	2	-I	45	1	54
-CO ₂ CH ₃	28	66	6	オルト-パラ配向性活性化基			
-COCH ₃	26	72	2	-CH ₃	63	3	34
-CHO	13	72	9	-OH	50	0	50
				-NHCOCH ₃	19	2	79

11

第8回講義 まとめ

芳香族炭化水素

求電子置換反応 反応機構 (2)

芳香族環を活性化する置換基と不活性化する置換基

o-, p-配向性基と m-配向性基

第8回講義を終了します。

LETUSに掲載した第8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8回.pdf) を指定期日までにアップ
ロードしてください。

12

12