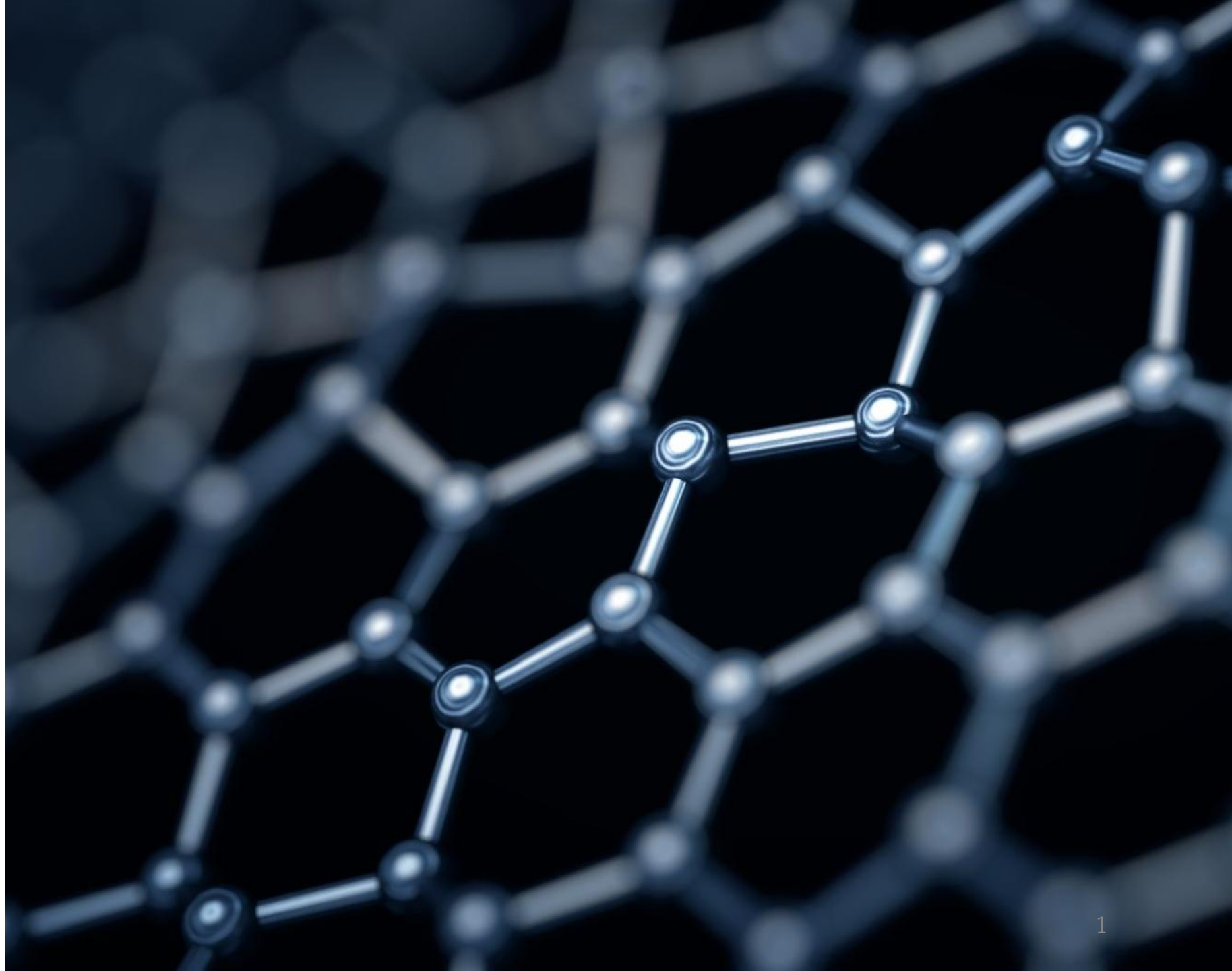


2022年秋学期

化学2 (K2)

第11回目

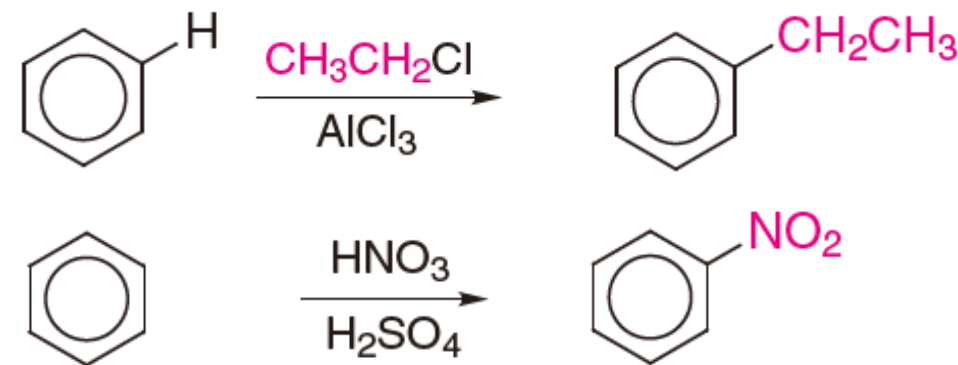
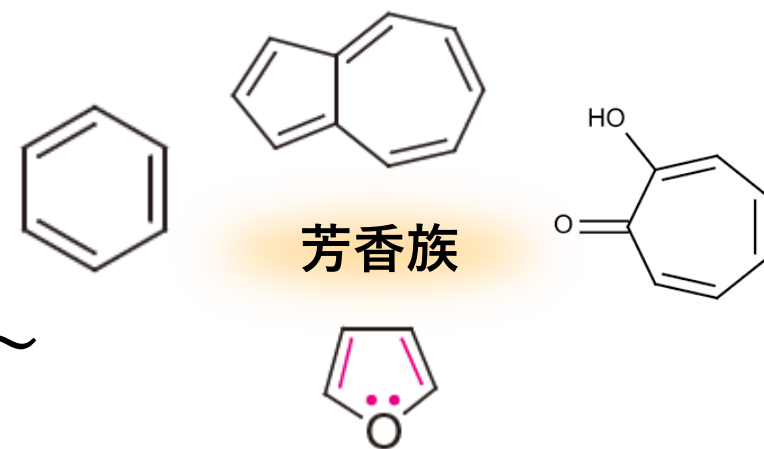
2022年12月7日(水)



本日の目標

★芳香族化合物の性質と反応が説明できる

- ベンゼン環の構造
- 「芳香族性」とは？～ベンゼン以外の芳香族～
 - ヒュッケル則
- ベンゼンの求電子置換反応
 - フリーデル-クラフツ反応
 - オルト-パラ配向性とメタ配向性



前回の復習

★アルケンの求電子付加反応について学ぶ

- ・ 求電子付加反応では、電子(豊富・不足)である求(電子・核)剤が基質の電子(豊富・不足)な部分と反応する。
- ・ π 結合は求電子剤による反応を受け(やすい・にくい)。
- ・ アルケンへのハロゲン化水素の付加では、まず が付加し、そのあとで が付加する。
- ・ 水素イオンの付加は、基本的に 則に従い、水素が多くついている方の炭素に水素イオンが結合する。
- ・ アルケンへのハロゲン付加では、(逆・同じ)方向にハロゲン原子が付加する。
(型の付加物を生じる)

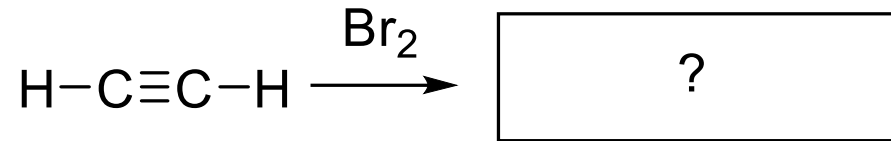
小テストの解答

1. 次の文章の空欄を埋めなさい。

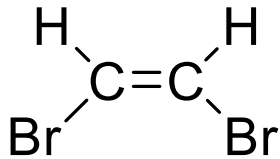
- a) アルケンへの求電子付加反応において、水素イオン(もしくはカチオン性を帯びた物質)は水素がより多くついている方の炭素に結合する、という法則を 則という。
- b) 脱離反応において、アルキル基の置換がより多いアルケンが優先的に生成する、という法則を 則という。

小テストの解答

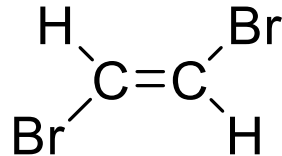
2. 次の求電子付加反応の生成物を選択肢から選びなさい。



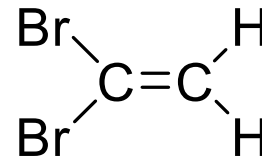
1.



2.

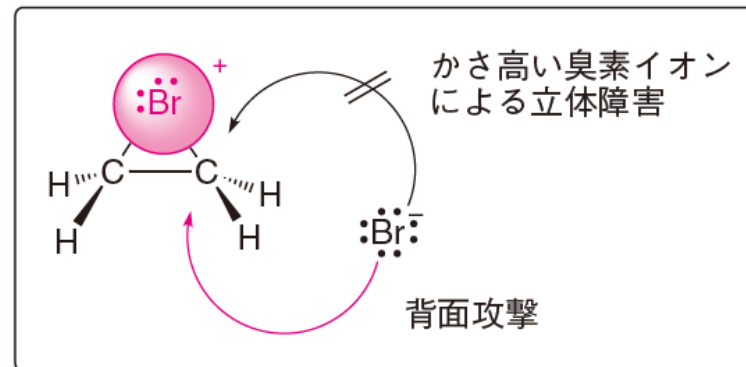


3.



2

不飽和結合への
ハロゲンの
求電子付加反応



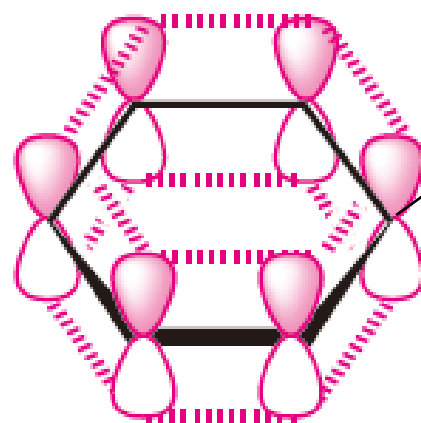
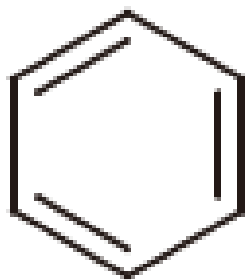
背面攻撃の結果、
互いに逆方向に
ハロゲン原子が付加する

本日の内容

- **ベンゼン環の構造**
- 「芳香族性」とは？～ベンゼン以外の芳香族～
 - ・ ヒュッケル則
- ベンゼンの求電子置換反応
 - ・ フリーデル-クラフツ反応
 - ・ オルト-パラ配向性とメタ配向性

ベンゼンの構造と安定性

ベンゼン C_6H_6



6つの sp^2 炭素

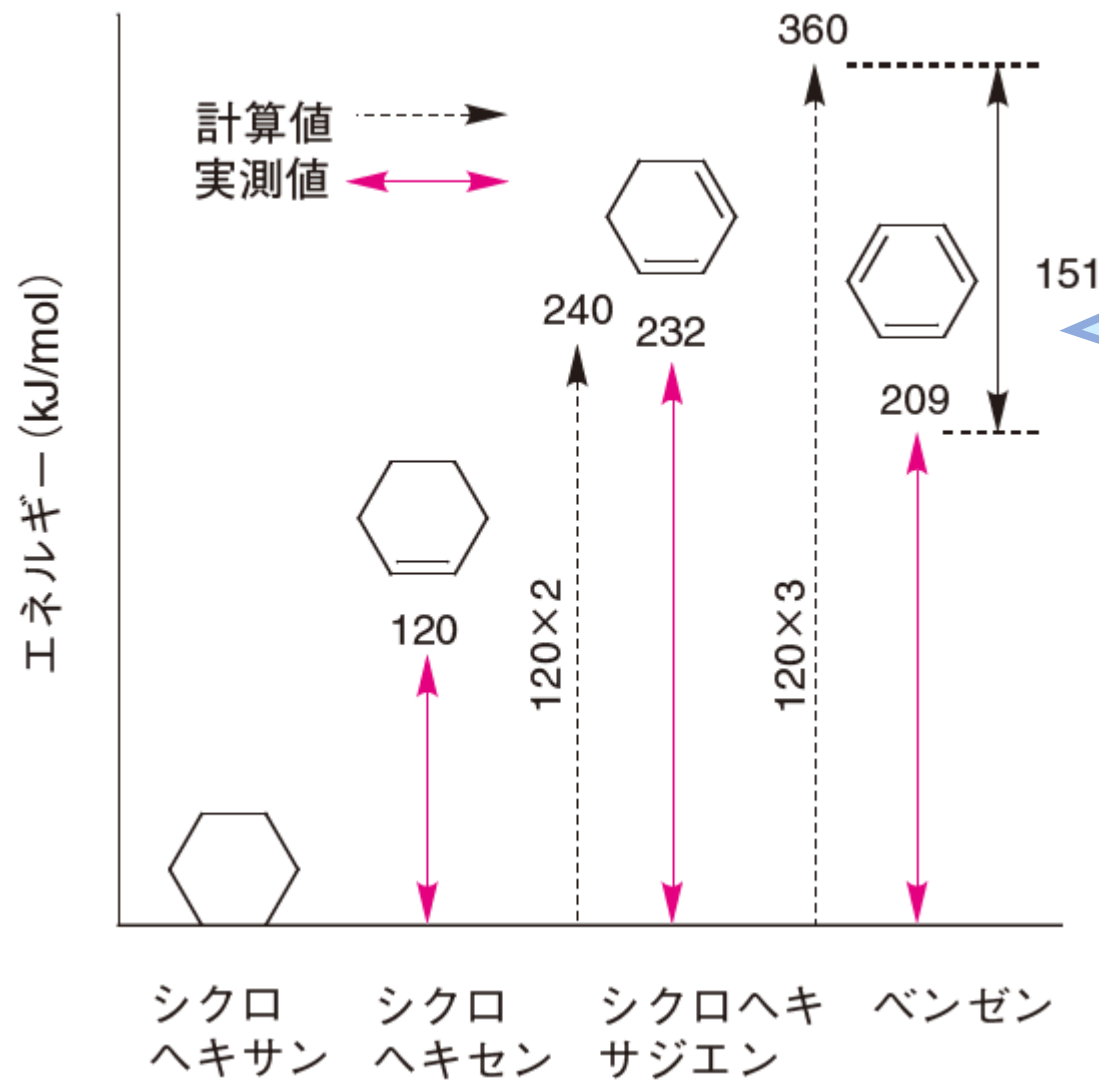
||
平面構造

↓
内角の理想形は 120°

- ・ 内角が $120^\circ \rightarrow$ ひずみのない構造
- ・ 二重結合が交互に配置 \rightarrow 共役系 = 非局在化

ベンゼン環は**とても安定**な構造をもつ

ベンゼンの構造と安定性

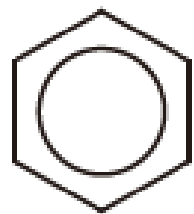


ベンゼンのもつエネルギーは、
計算による予想値より
151kJも小さい！

ケクレ構造と共鳴混成体



ケクレ構造

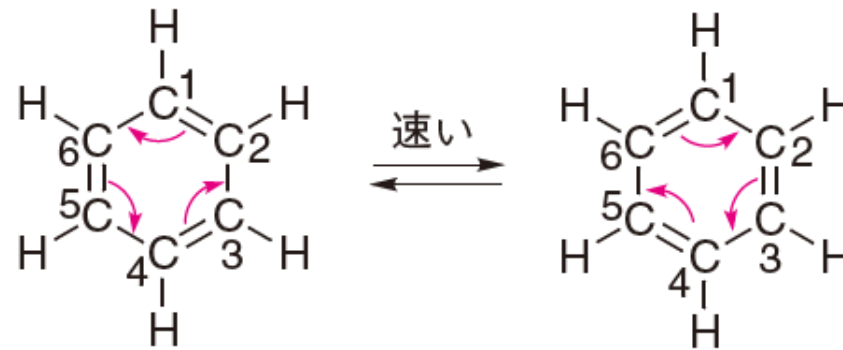


1.5重結合

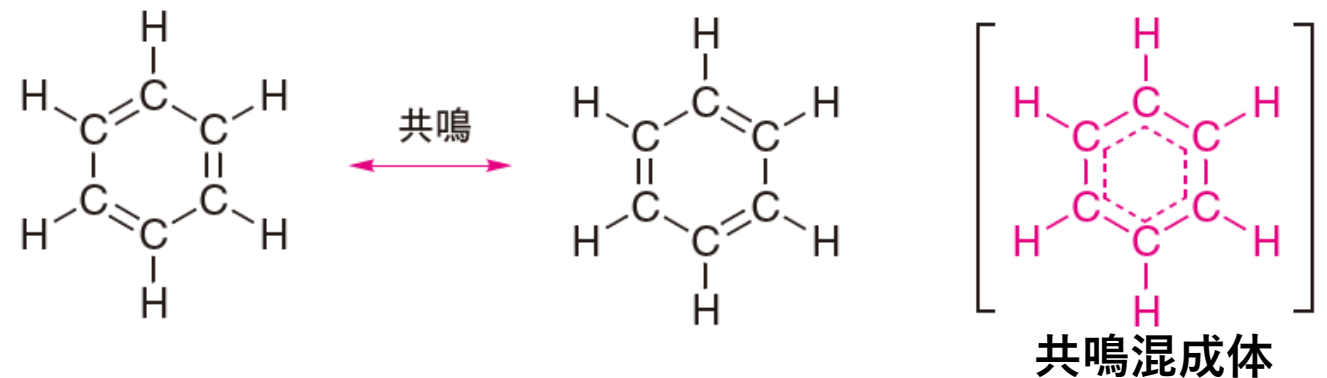


ベンゼンはどのように存在しているのだろうか？

A) 2つのケクレ構造が素早く変換している

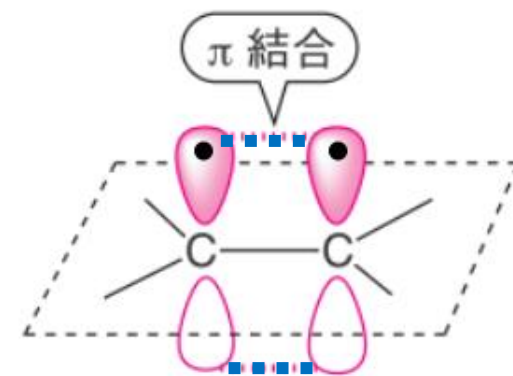
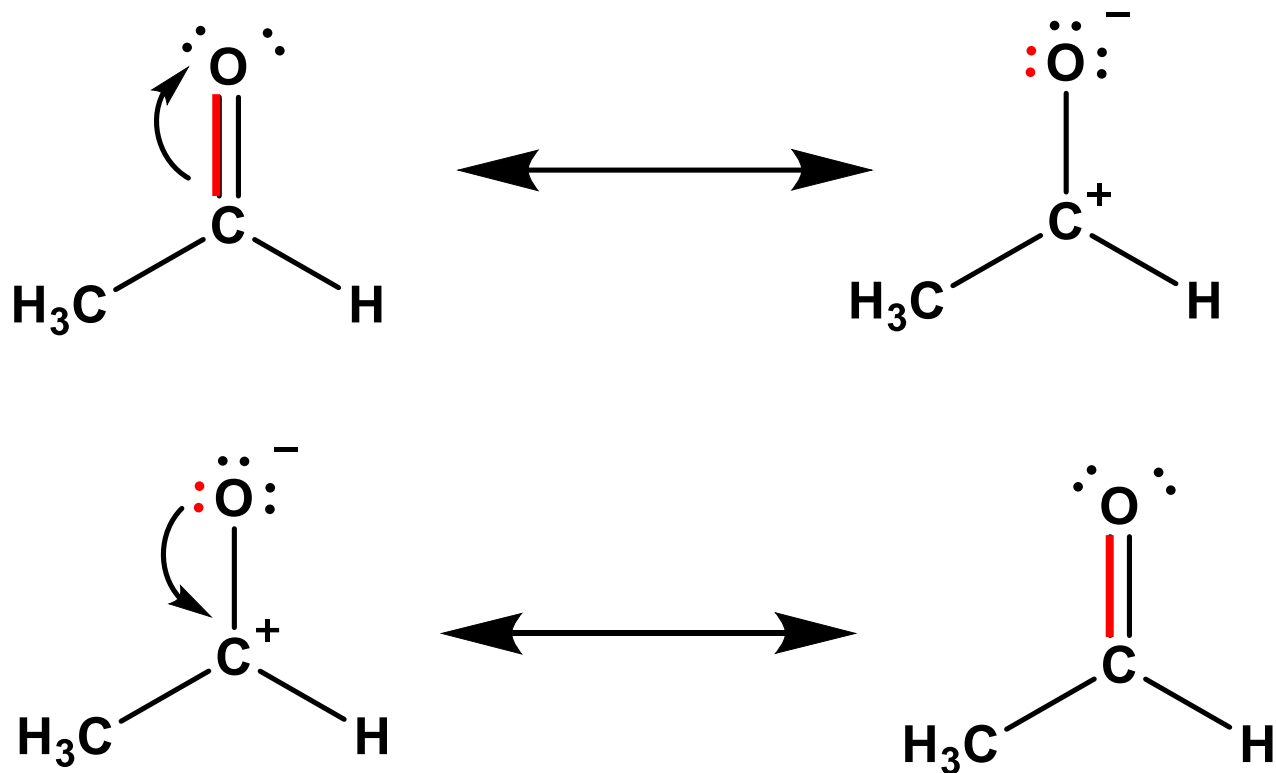


B) 2つのケクレ構造のちょうど中間の構造をとっている(共鳴)



ベンゼンは2つのケクレ構造の中間の構造(共鳴混成体)として存在する

(復習)共鳴効果



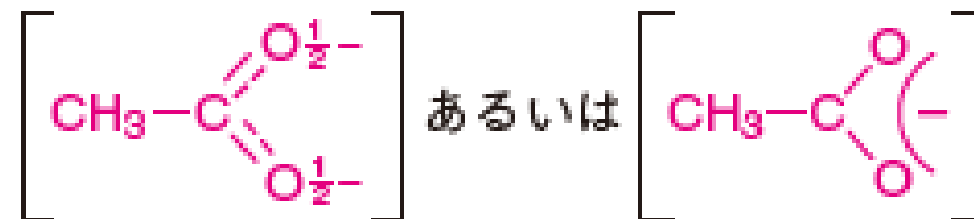
π 結合はゆるい結合なので、
分極の結果、電子が完全に片
側の原子に移動する

π 結合を介する **電子** の移動により起こる分極 → **共鳴効果**
(原子の配置は変わらず、電子の配置のみ異なっている)

(復習)共鳴混成体

共鳴の説明で出てくる構造

実際の構造



共鳴混成体(実際の構造)

共鳴混成体は[]で
囲んで表す

XとYは仮想構造であり、実際は**共鳴混成体**として存在している

※有機化学の反応の説明では、イメージしやすいので左の図がよく使われます。

本日の内容

- ベンゼン環の構造
- 「芳香族性」とは？～ベンゼン以外の芳香族～
 - ヒュッケル則
- ベンゼンの求電子置換反応
 - フリーデル-クラフツ反応
 - オルト-パラ配向性とメタ配向性

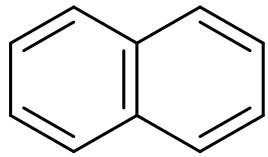
「芳香族性」とは？～ベンゼン以外の芳香族～

芳香族はどんな性質があるだろう？

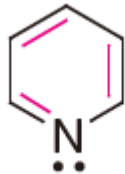
- ・ π 電子をもつ原子が環状に並んでいる
- ・ 一般に、安定性が高い
- ・ 置換反応を起こしやすい(付加反応を起こしにくい) など



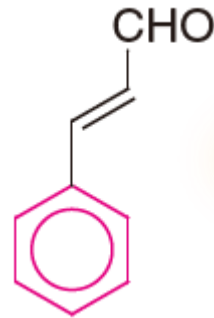
いい匂い(芳香)とは限らない…



防虫剤の香り

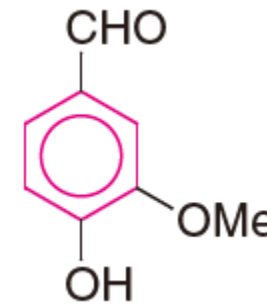


腐り果てた魚の香り

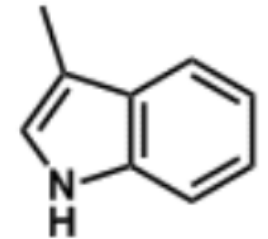


シナモンの香り

芳香族



バニラの香り



大便の香り

化合物が芳香族性を持つか？ ⇒ **ヒュッケル則**

芳香族性：ヒュッケル則

- どのような化合物が芳香族性をもつか？

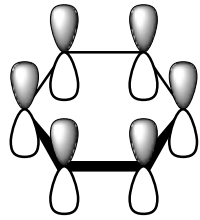
環状共役構造をもつ(二重結合と単結合が交互)
平面構造をもつ
ヒュッケル則に従う


ヒュッケル則とは…

環状に繋がる π 電子の数が $4n + 2$ であれば、芳香族性をもつ

芳香族性：ヒュッケル則

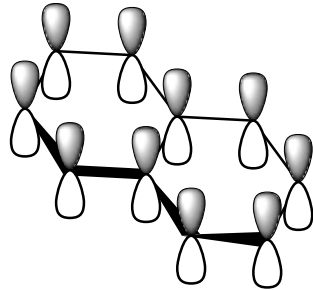
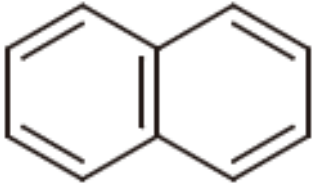
ベンゼン



π 電子が6つ 

芳香族性
あり

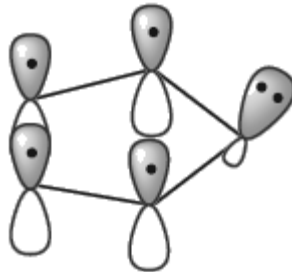
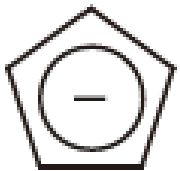
ナフタレン




π 電子が10つ 

芳香族性
あり

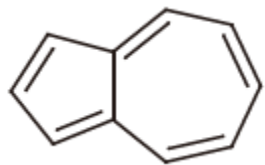
シクロペンタジエニルアニオン



π 電子が6つ 

芳香族性
あり

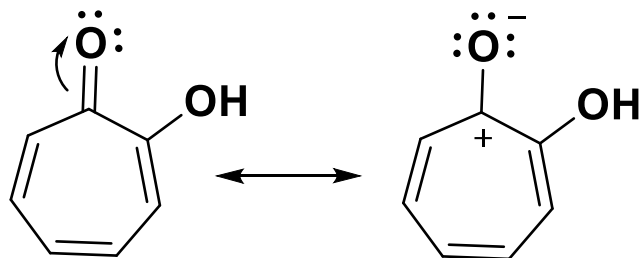
練習問題



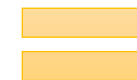
π 電子が つ



芳香族性



π 電子が つ



芳香族性



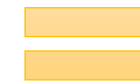
π 電子が つ



芳香族性



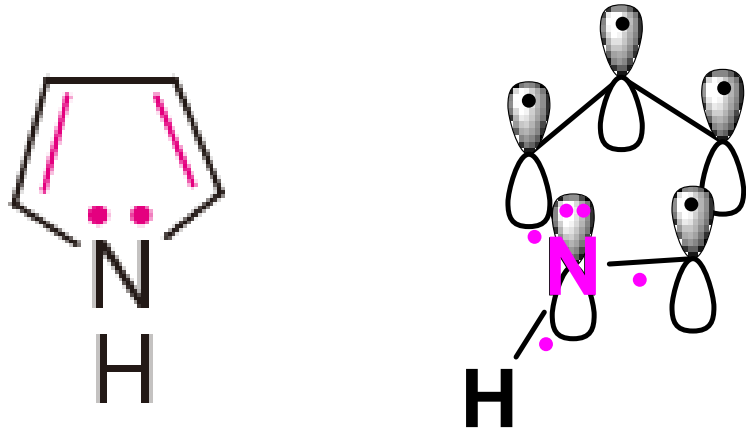
π 電子が つ



芳香族性

ピリジンとピロール

ピロール



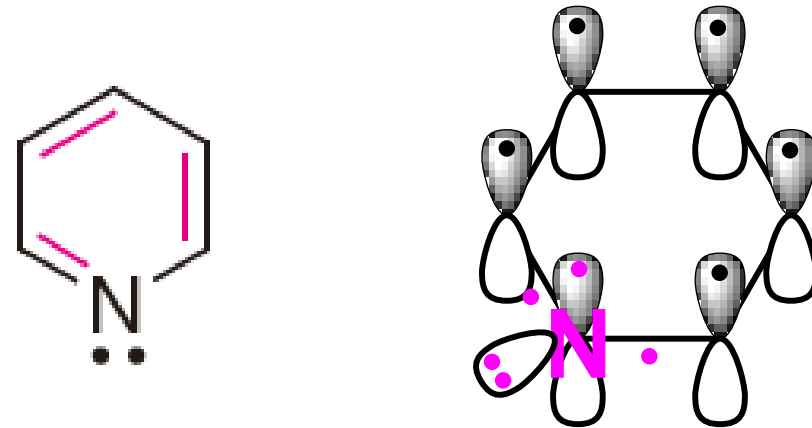
π 電子の数 \rightarrow

芳香族性 :

塩基性 :

ピロールでは非共有電子対が π 電子としてはたらく

ピリジン



π 電子の数 \rightarrow

芳香族性 :

塩基性 :

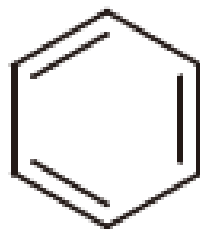
ピリジンでは非共有電子対が π 結合には使われず余っている

本日の内容

- ベンゼン環の構造
- 「芳香族性」とは？～ベンゼン以外の芳香族～
 - ヒュッケル則
- ベンゼンの求電子置換反応
 - フリーデル-クラフツ反応
 - オルト-パラ配向性とメタ配向性

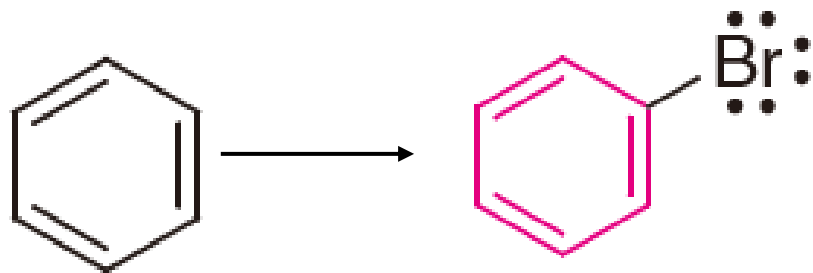
ベンゼンの反応

ベンゼンは、置換反応と付加反応のどちらを起こしやすいだろう？

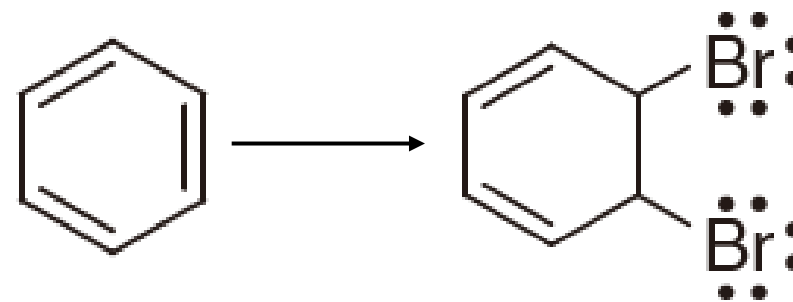


ヒント：
ベンゼンの構造はとても安定

反応



反応

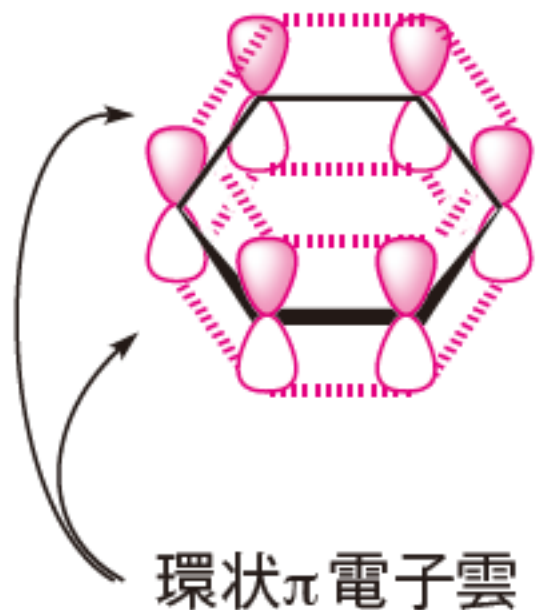


ベンゼン環の共鳴構造が崩れている

ベンゼンは主に**置換反応**をおこす

ベンゼンの反応

ベンゼンは、求核剤と求電子剤のどちらの攻撃を受けやすいだろう？



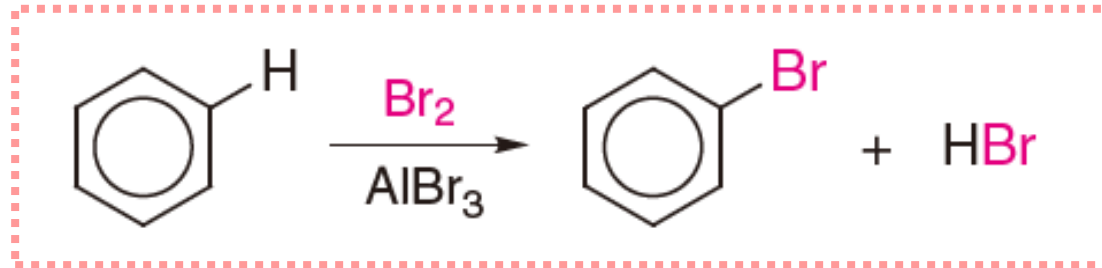
ベンゼン環の π 電子は
環状共鳴構造で非局在化している



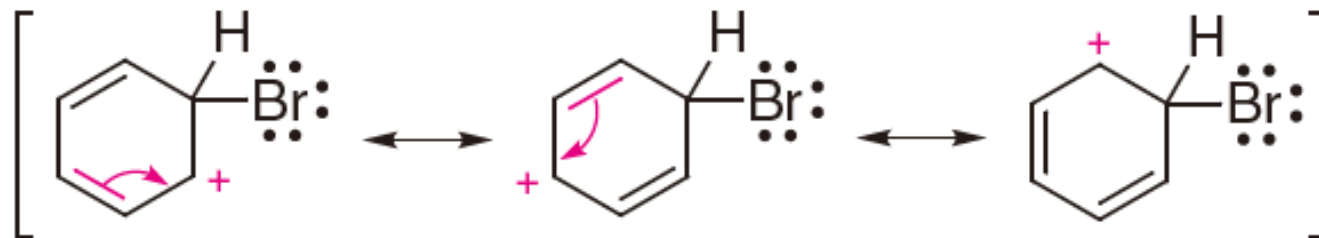
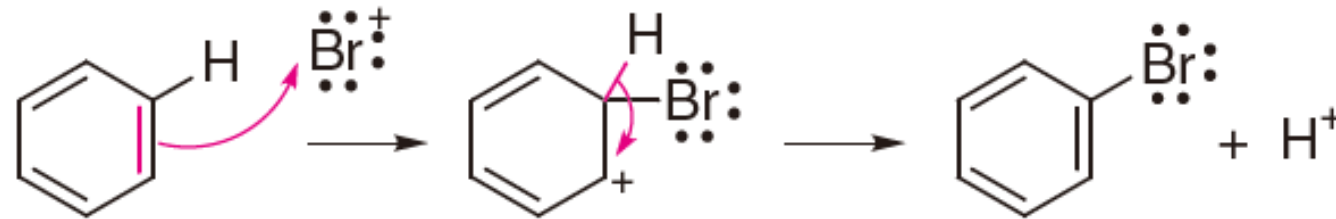
電子が雲のように広く分布している

ベンゼンでは**求電子置換反応**が起きやすい

ベンゼンの求電子置換反応

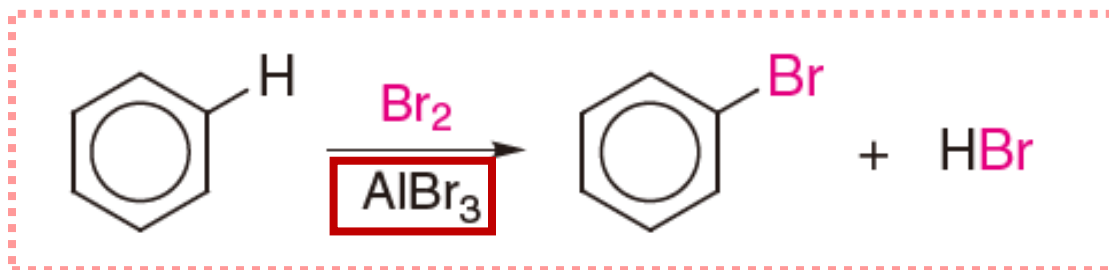


反応機構

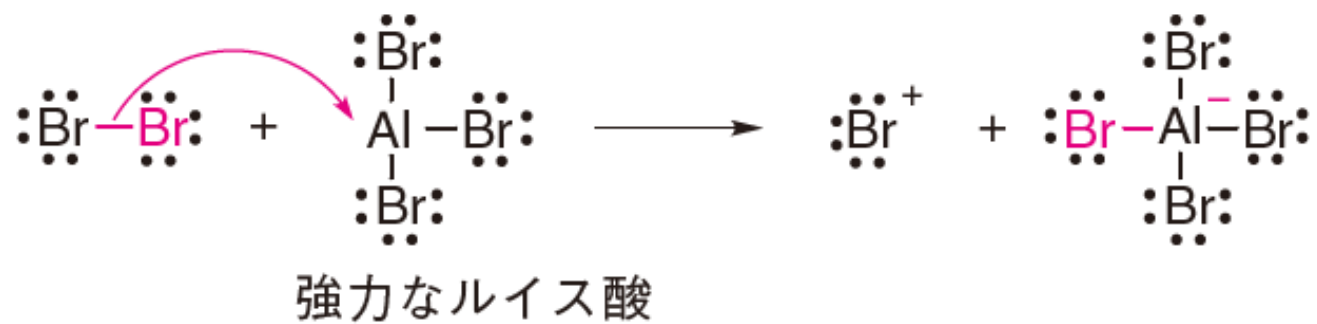


環上にできたカチオンは
共鳴構造により
安定化されている

おまけ：AlBr₃とは？



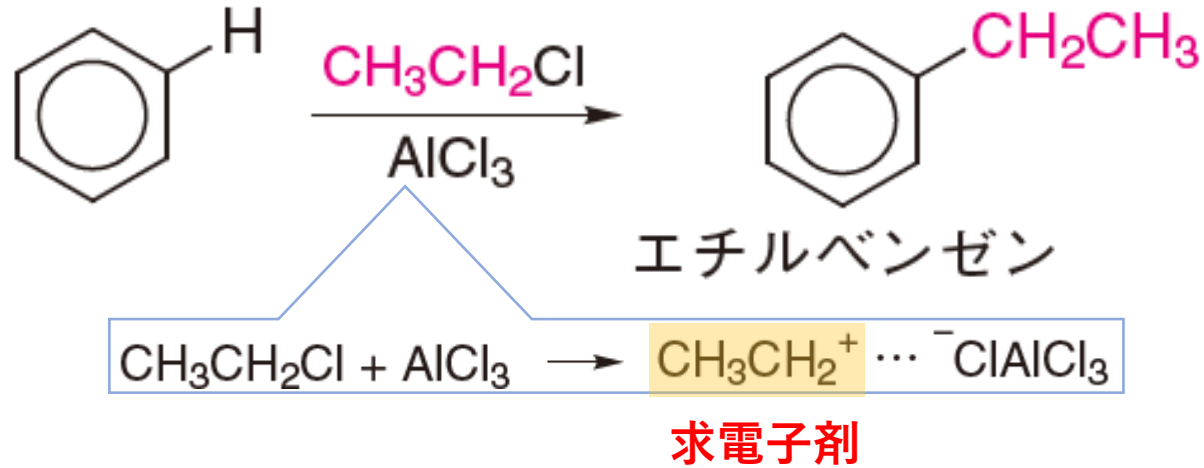
求電子剤Br⁺を生み出すための触媒



触媒とは？…反応速度を向上させるもの。触媒自身の構造は反応前後で変化しない。

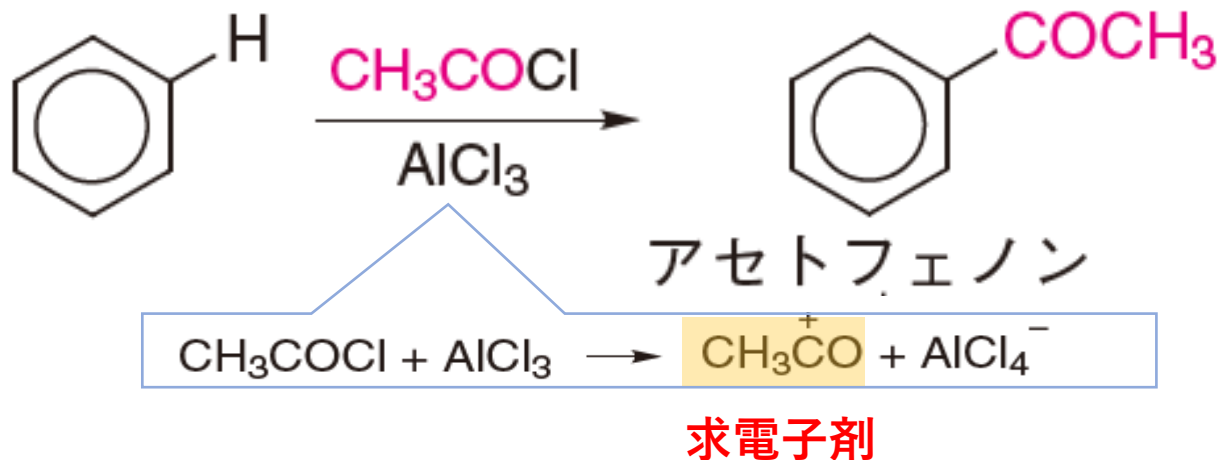
フリーデル-クラフツ反応

(a) アルキル化



難しく見えるが、
前のスライドと同じ
求電子置換反応。

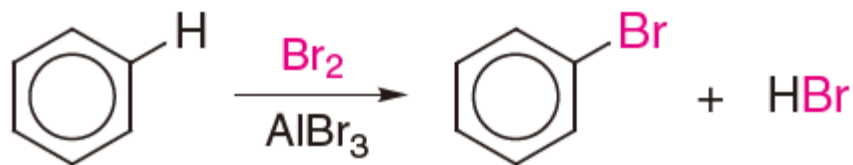
(b) アシル化



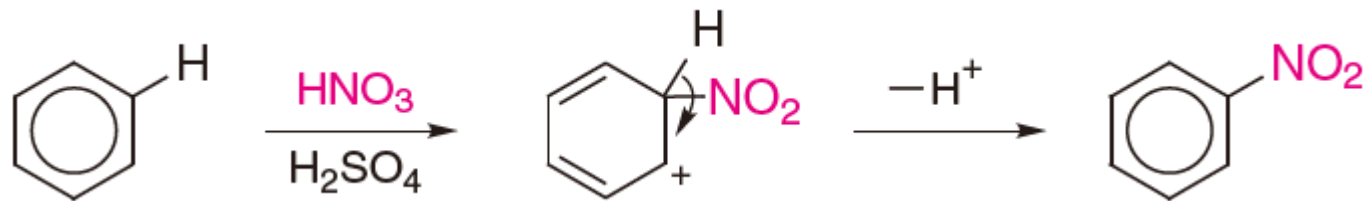
新しいC-C結合を形成
できるので、
複雑な化合物を作
ることができる！

ベンゼンの求電子置換反応まとめ

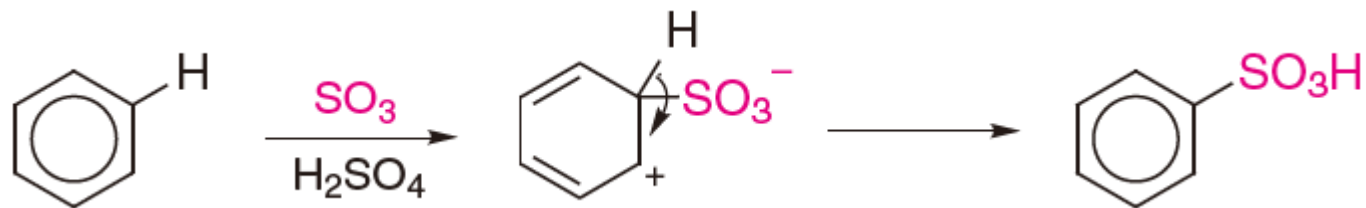
ハロゲン化反応



ニトロ化反応

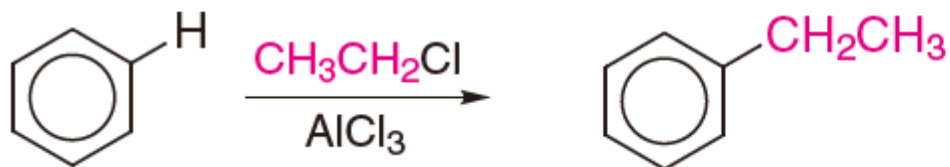


スルホン化反応



フリーデル-クラフツ反応

(a) アルキル化



(b) アシル化



ベンゼンの求電子置換反応

ベンゼンに1つの置換基が導入された状態を考えてみよう…



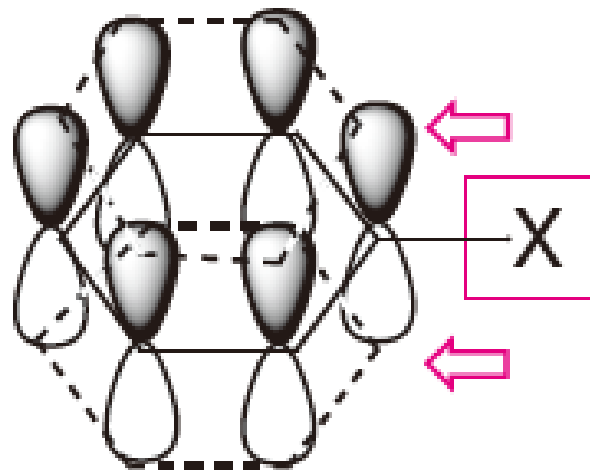
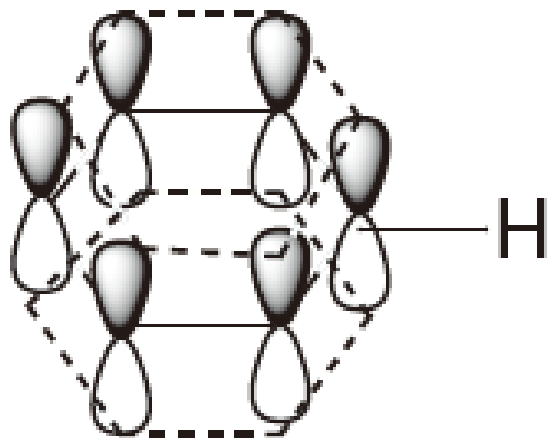
→ どのような置換基が導入されたかによって、

- 反応性が上がったたり下がったりする
- 2つめ以降の置換基が入る位置が変わる

ベンゼンの求電子置換反応と反応性

置換基には、電子をベンゼン環に**供与する**ものと、ベンゼン環から電子を**吸引する**ものがある。

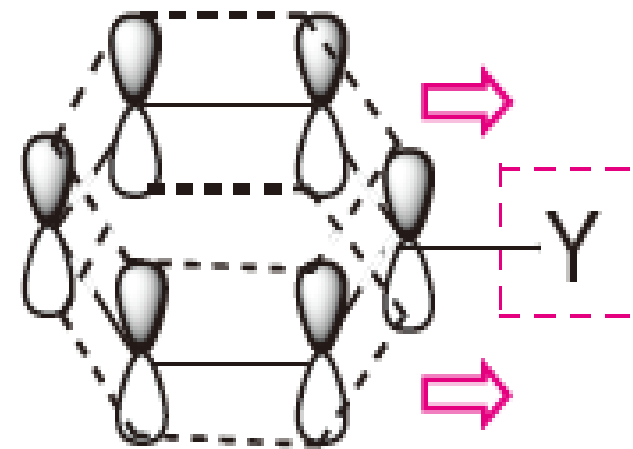
電子**供与性**



反応性UP

さらに求電子置換反応を受けやすくなる

電子**吸引性**



反応性DOWN

求電子置換反応を受けにくくなる

ベンゼンの求電子置換反応と反応性

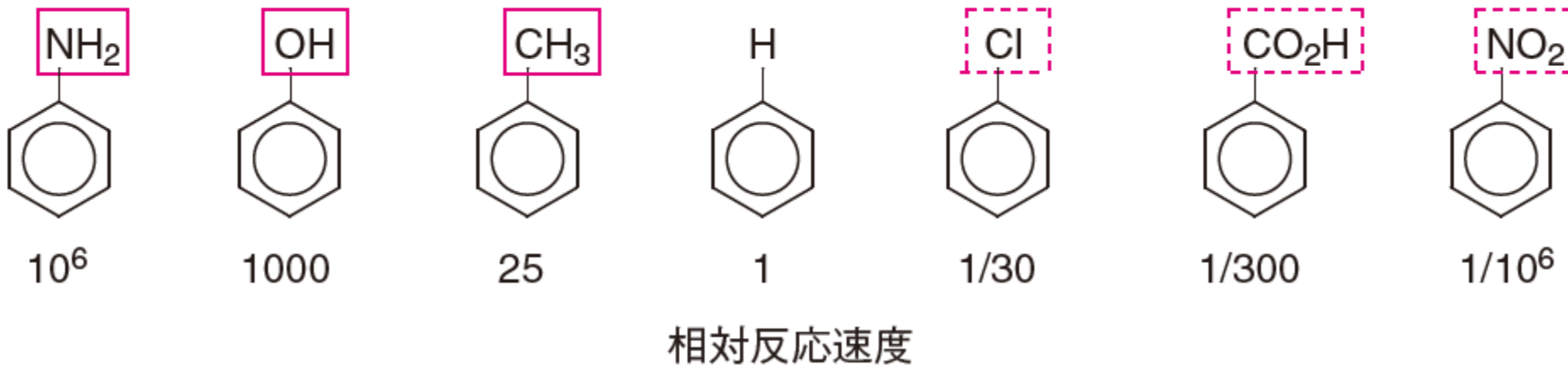
電子をベンゼン環に**供与する**もの → 活性化基
電子をベンゼン環から**吸引する**もの → 不活性化基

反応性UP

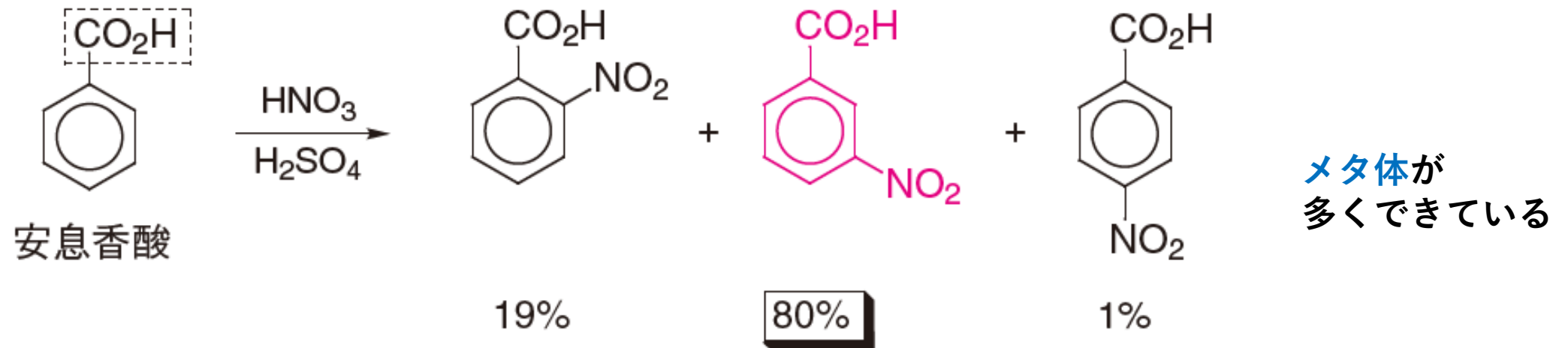
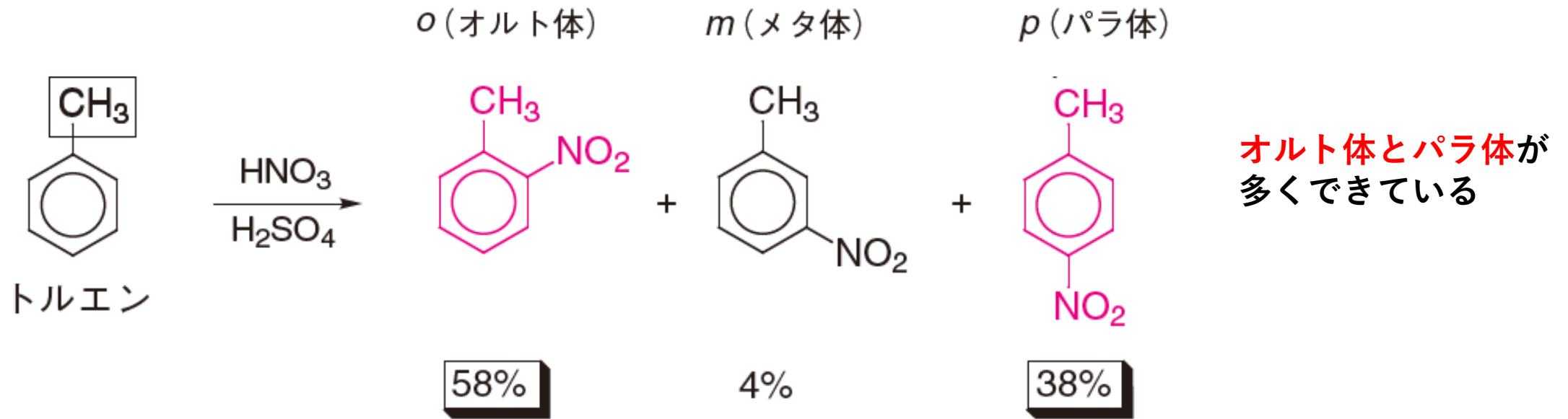
反応性DOWN

活性化基

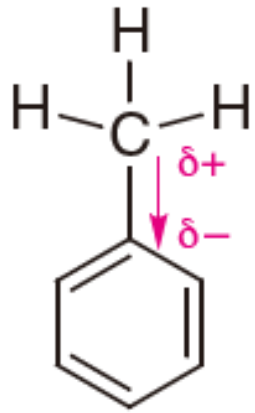
不活性化基



ベンゼンの求電子置換反応と配向性



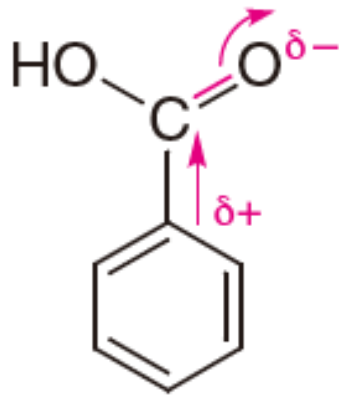
ベンゼンの求電子置換反応と配向性



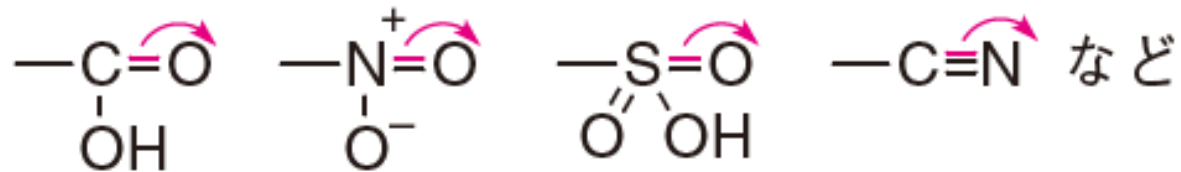
オルト-パラ配向性基



電子供与性



メタ配向性基

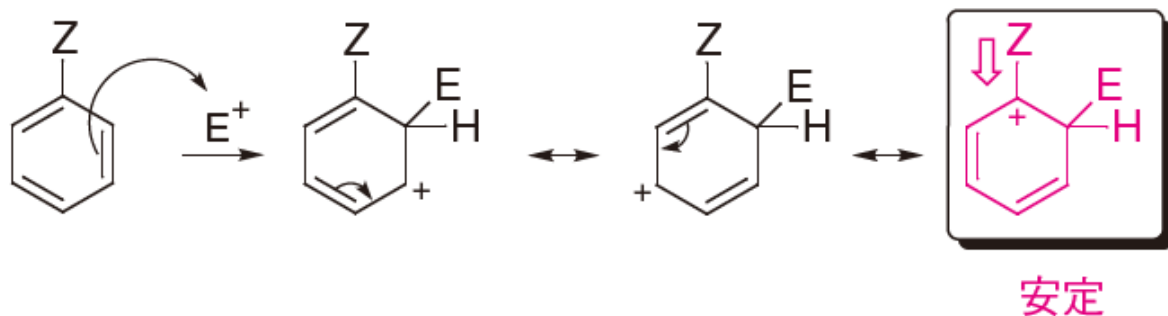


電子求引性

オルト-パラ配向性

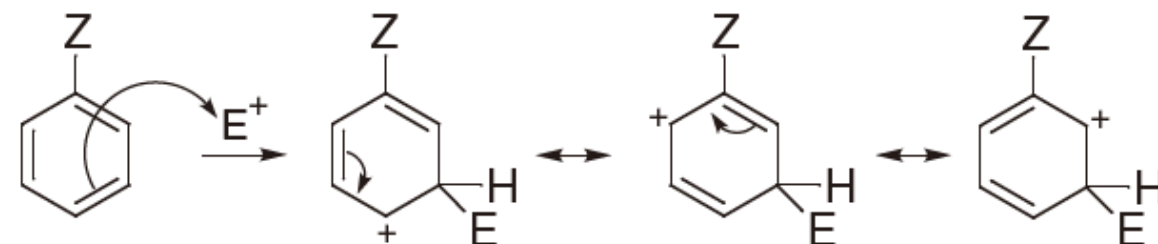
オルト攻撃

安定化



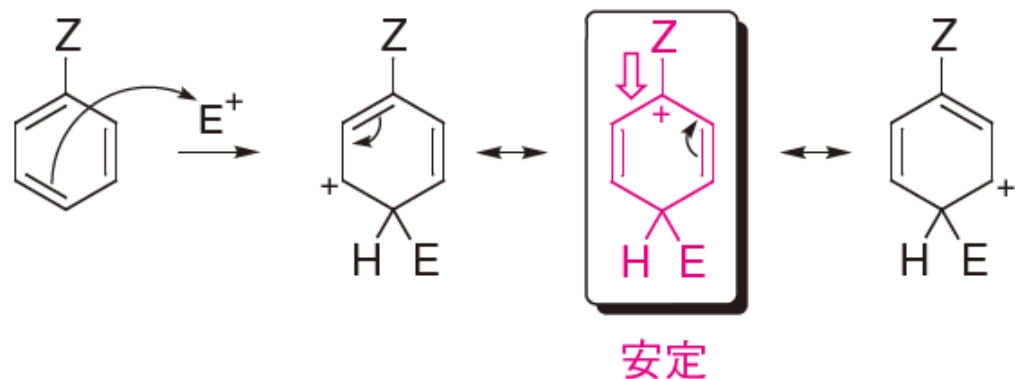
メタ攻撃

変化なし



パラ攻撃

安定化

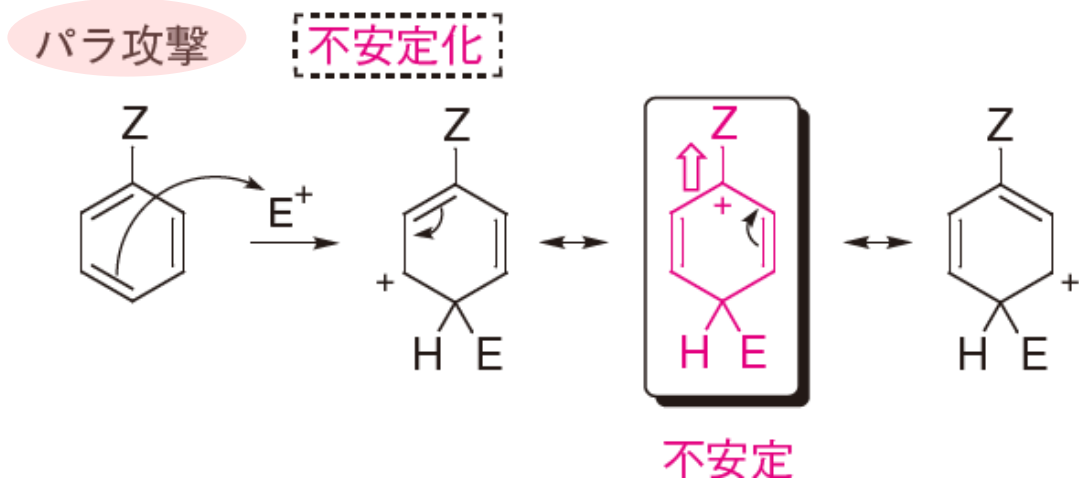
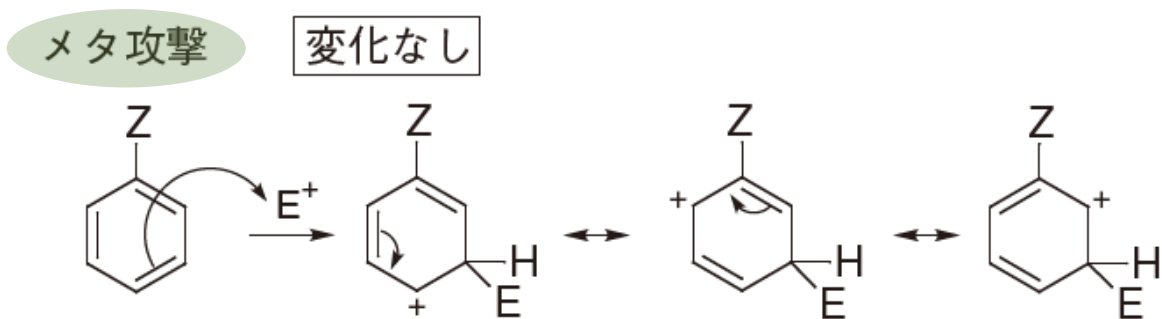
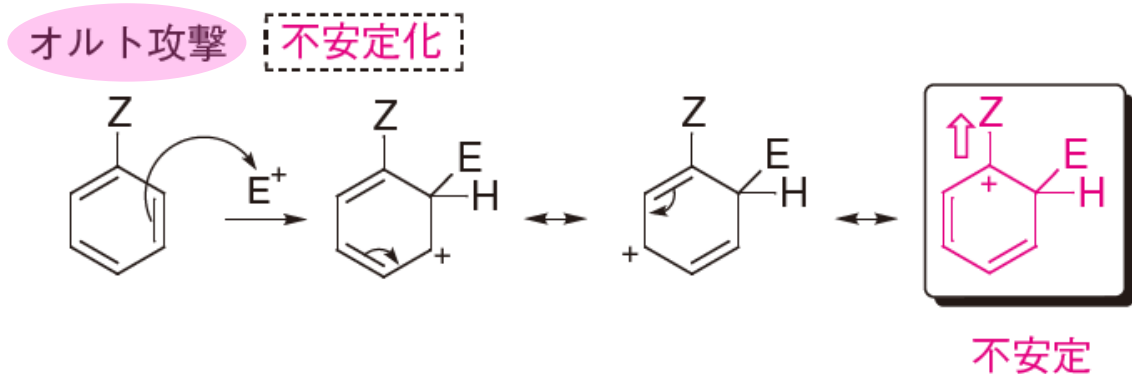


電子供与性基では
オルト-パラ位に
置換基が入ると安定である



オルト-パラ位の置換が優先的に起こる

メタ配向性



電子吸引性基では
オルト-パラ位に
置換基が入ると不安定である



メタ位の置換が優先的に起こる

本日のまとめ

- ・ベンゼンはとても安定な構造をもつ。
- ・環状共役構造・分子が平面状・ヒュッケル則を満たすとき、分子は芳香族性を示す。
- ・ヒュッケル則とは、環を構成する π 電子の数が $4n+2$ であるとき、分子は芳香族性を示す、というものである。
- ・ベンゼンは求電子置換反応を起こしやすい。(付加反応は起こしにくい)
- ・フリーデル-クラフツ反応は求電子置換反応であり、炭素-炭素結合を形成する。
- ・ピリジンとピロールは芳香族性を示すが、塩基性を示すのはピリジンのみである。
- ・電子供与性基がついたベンゼン環はオルト-パラ配向性を示す。
- ・電子吸引性基がついたベンゼン環はメタ配向性を示す。