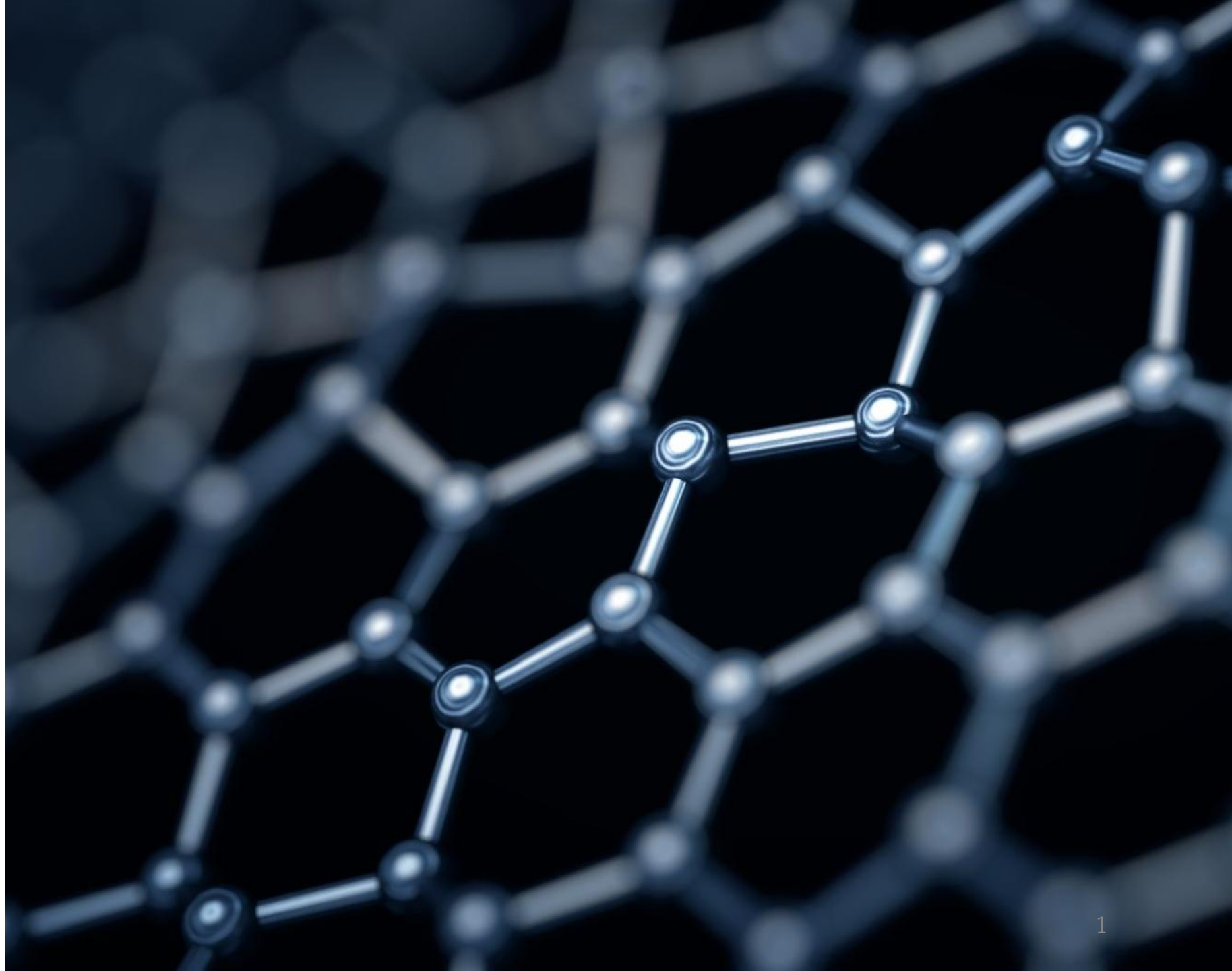


2022年秋学期

化学2 (K2)

第12回目

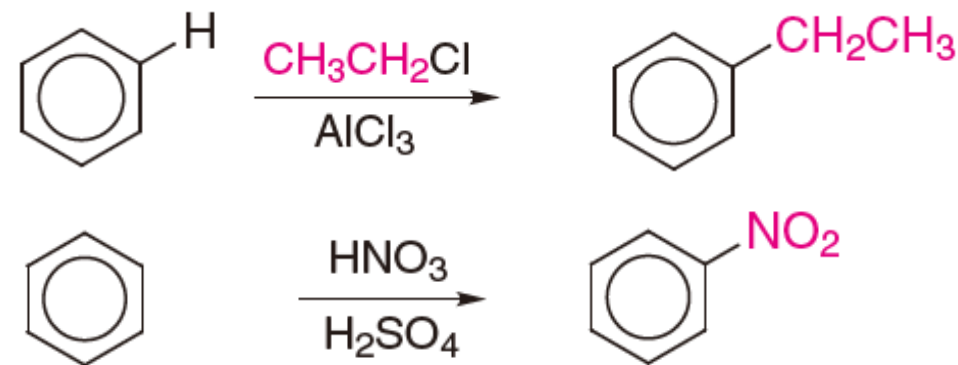
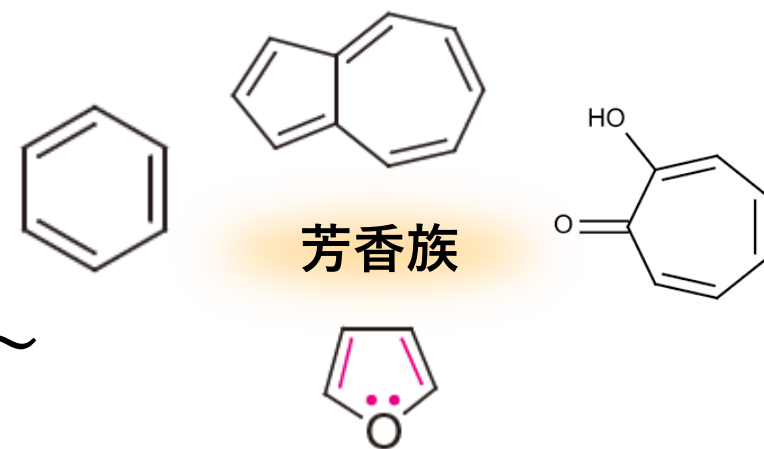
2022年12月14日(水)



本日の目標

★芳香族化合物の反応が説明できる

- 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



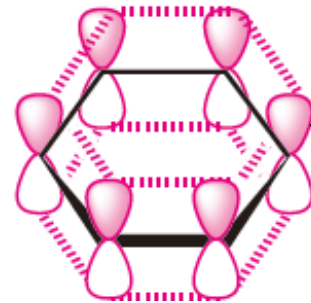
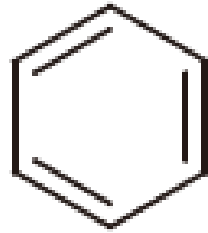
前回の復習

★芳香族化合物の性質が説明できる

- ・ベンゼンは、環状共役構造・ひずみの(ある・ない)平面構造・共鳴効果により、電子が(局在化・非局在化)しているため、極めて安定な物質である。
- ・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、分子はを示す、というものである。
- ・ピリジンとピロールは芳香族性を示すが、塩基性を示すのはのみである。
- ・ベンゼンは求電子核)(付加・置換)反応を起こしやすい。

ベンゼンの構造と安定性

ベンゼン C_6H_6



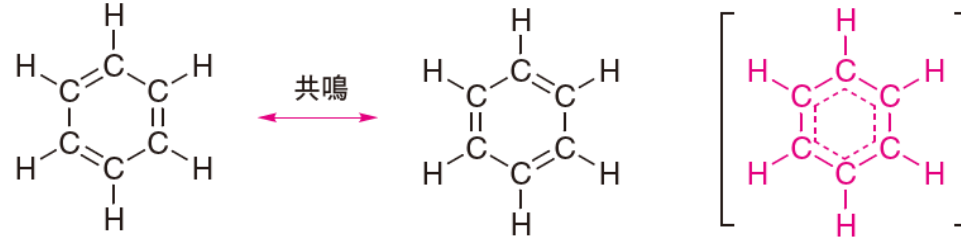
6つの sp^2 炭素

||

平面構造

↓

内角の理想形は 120°



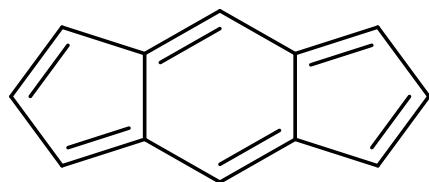
- ・ 内角が 120° → ひずみのない構造
 - ・ 二重結合が交互に配置 → 共役系 = 非局在化
 - ・ 共鳴混成体
- 電子の非局在化

ベンゼン環は**とても安定**な構造をもつ

小テストの解答

1. 次の化合物が芳香族性を示すか示さないか答えなさい。

(i)

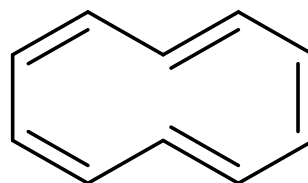


12 π 電子系



芳香族性なし

(ii)

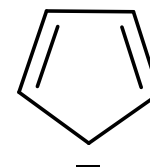


10 π 電子系



芳香族性あり
芳香族性なし

(iii)



6 π 電子系



芳香族性あり

芳香族性を示す条件

- 分子が平面状である
- ヒュッケル則を満たす

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

- 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…

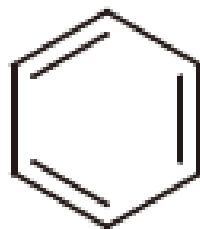
環状に繋がる π 電子の数が $4n + 2$ であれば、芳香族性をもつ

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

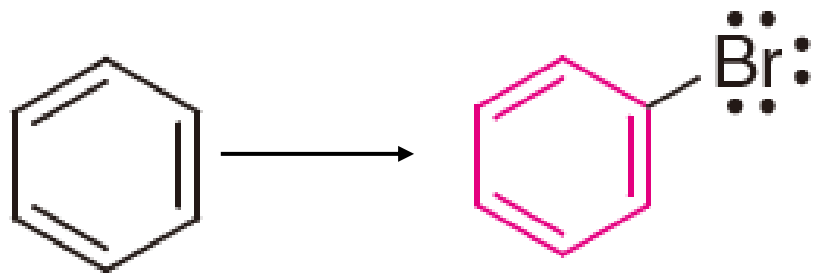
ベンゼンの反応

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？

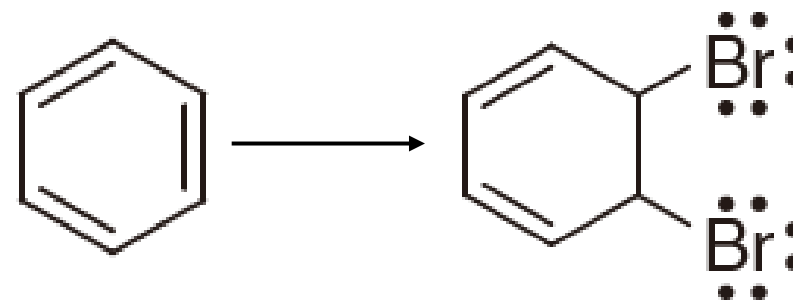


ヒント：
ベンゼンの構造はとても安定

反応



反応



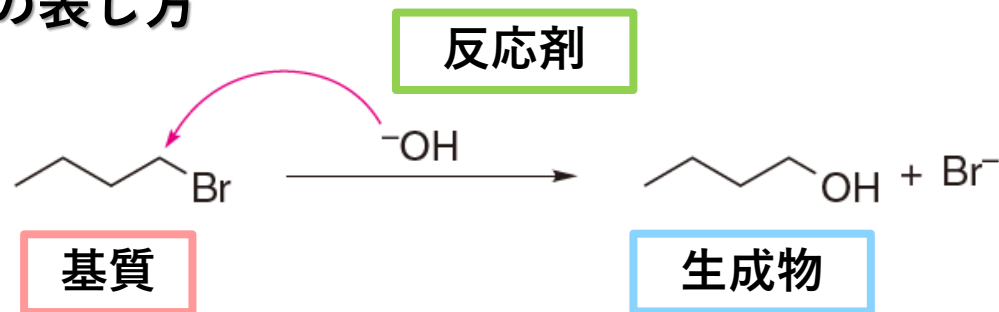
ベンゼン環の共鳴構造が崩れている

ベンゼンは主に**置換反応**をおこす

求核反応と求電子反応

…反応剤がどのように基質を攻撃したか？

有機化学反応の表し方



求核剤
= 電子が豊富



E^+ 電子が不足している
部位をもつ



求核反応

求電子剤
= 電子が不足



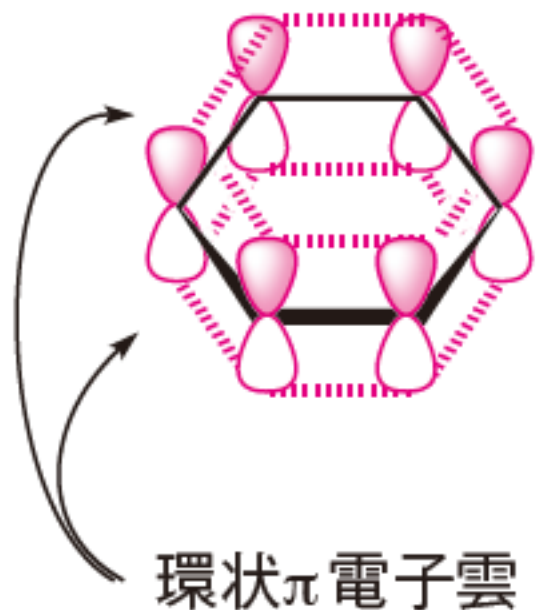
電子が豊富な
部位をもつ



求電子反応

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？



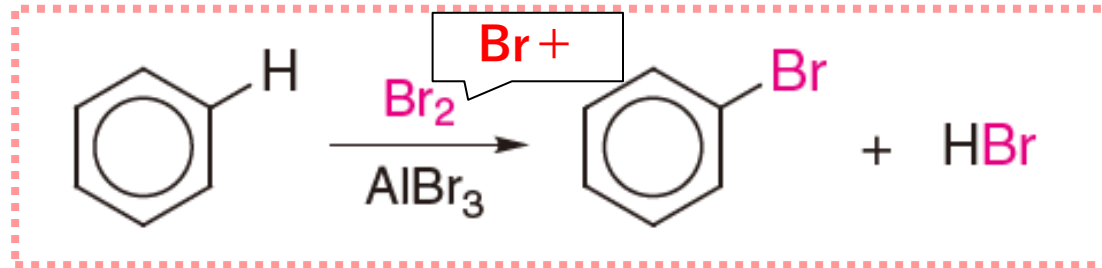
ベンゼン環の π 電子は
環状共鳴構造で非局在化している



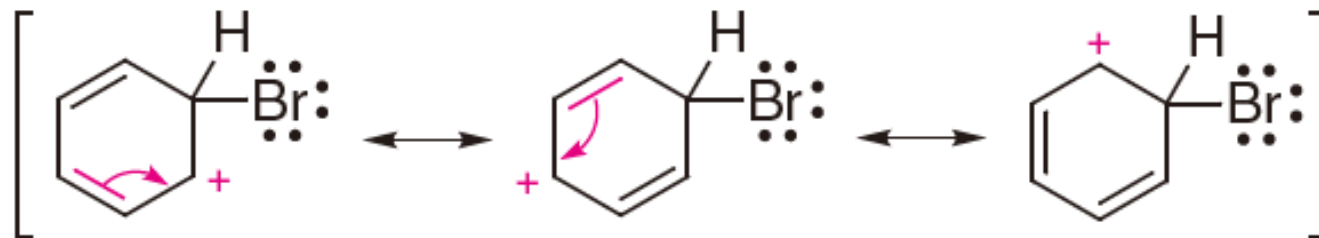
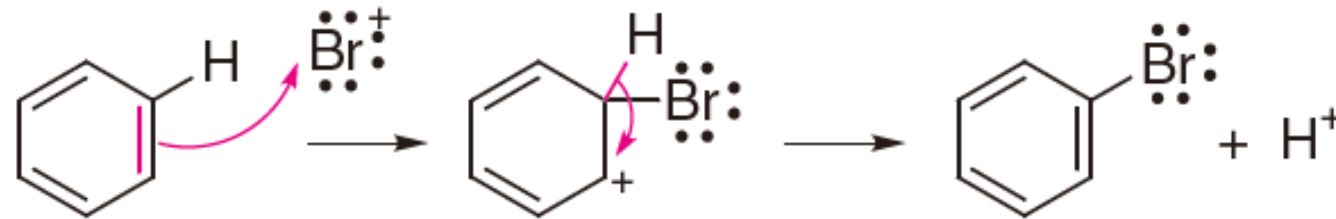
電子が雲のように広く分布している

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

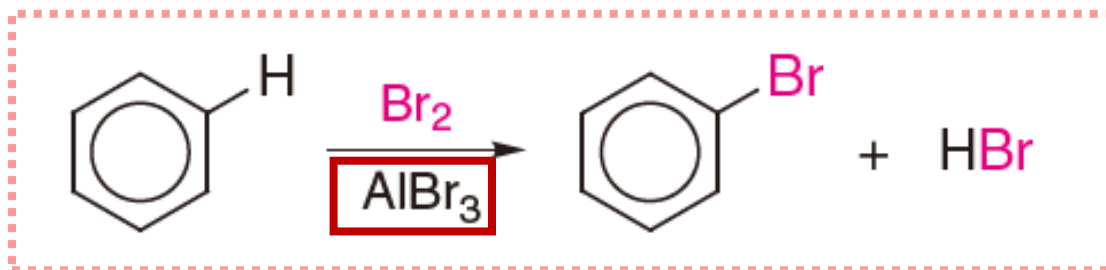


反応機構

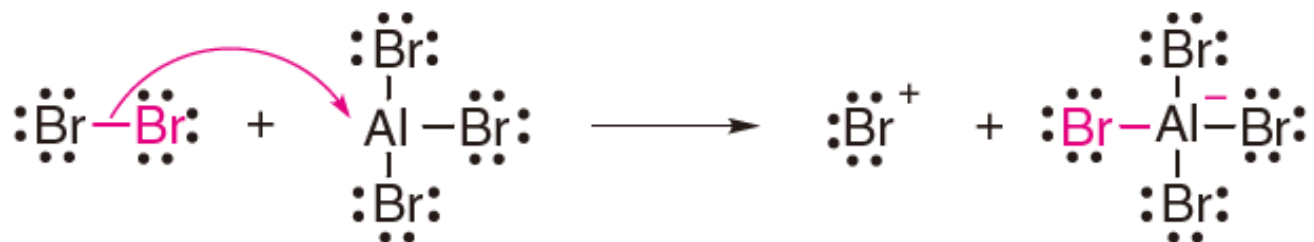


環上にできたカチオンは
共鳴構造により
安定化されている

おまけ：AlBr₃とは？



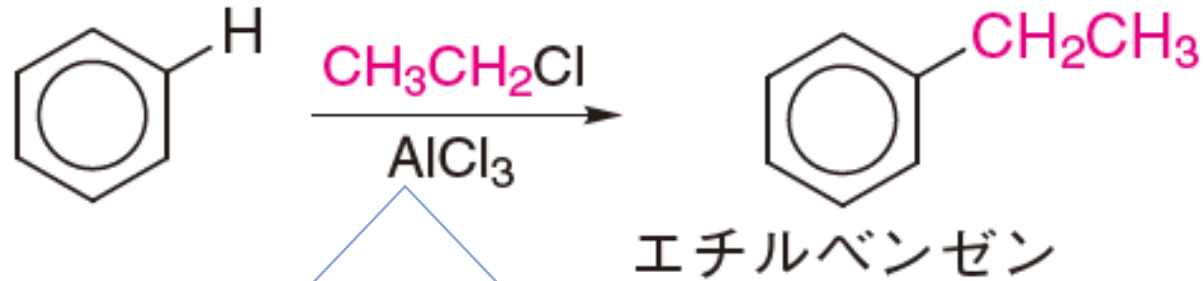
求電子剤Br⁺を生み出すための触媒



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

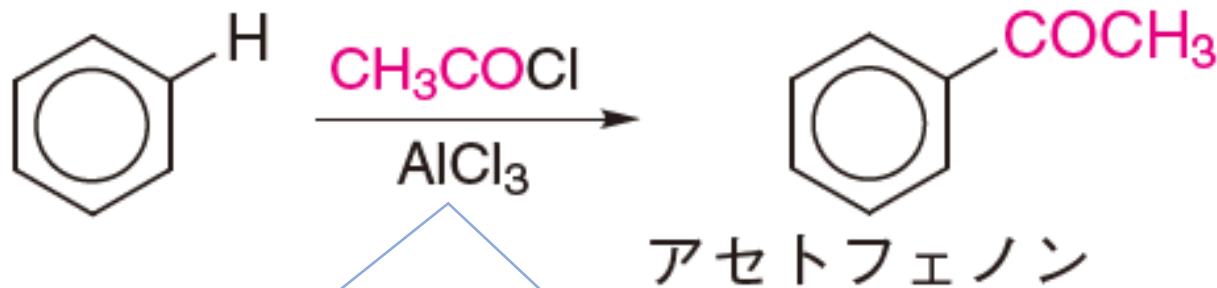
(a) アルキル化



求電子剤

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

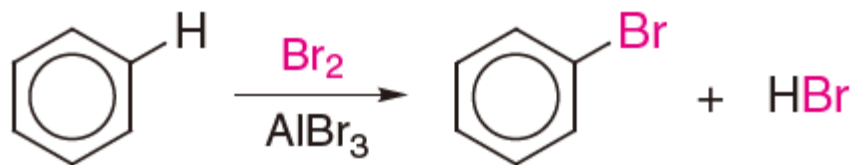


求電子剤

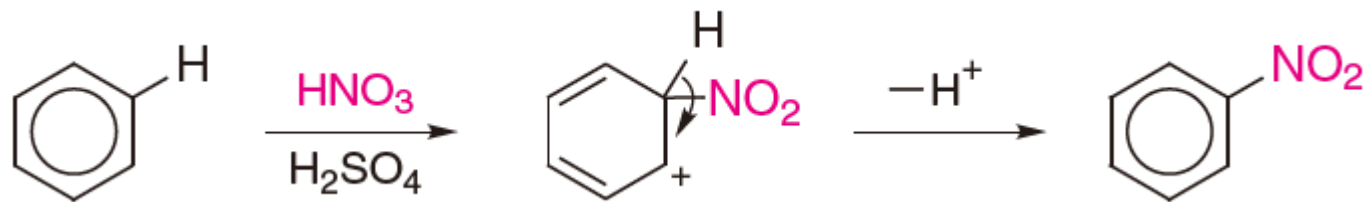
新しいC-C結合を形成
できるので、
複雑な化合物を作
ることができる！

ベンゼンの求電子置換反応まとめ

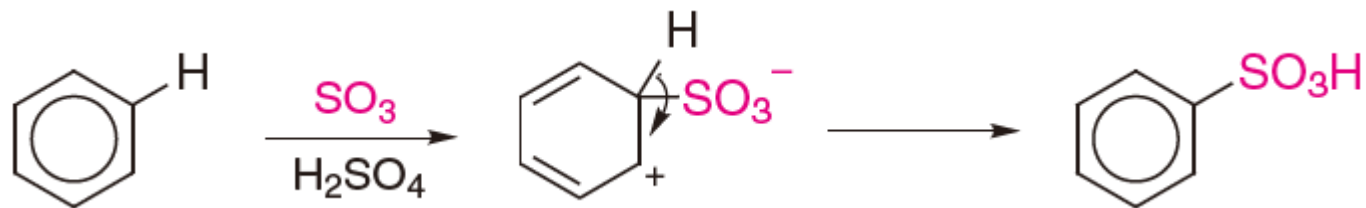
ハロゲン化反応



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…



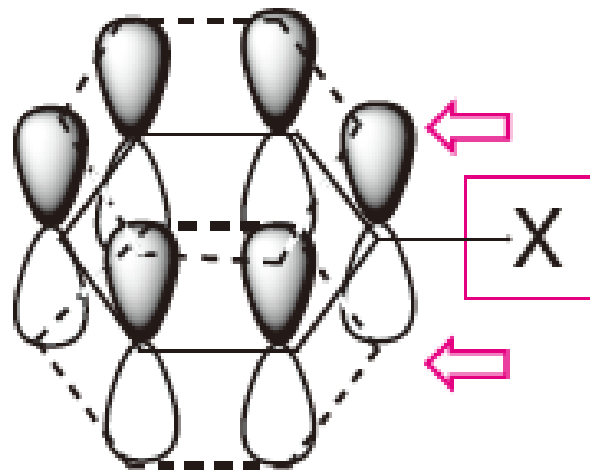
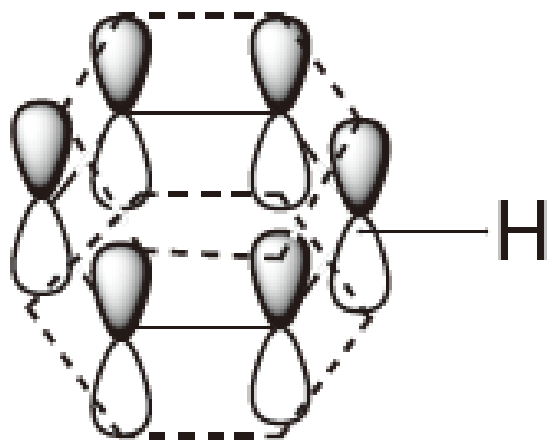
→ どのような置換基が導入されたかによって、

- 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。

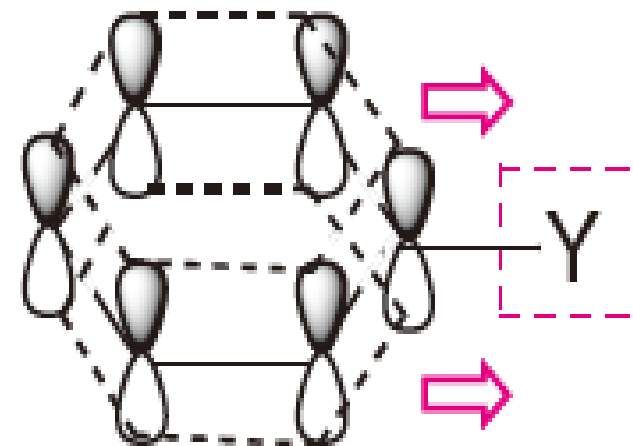
電子**供与性**



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

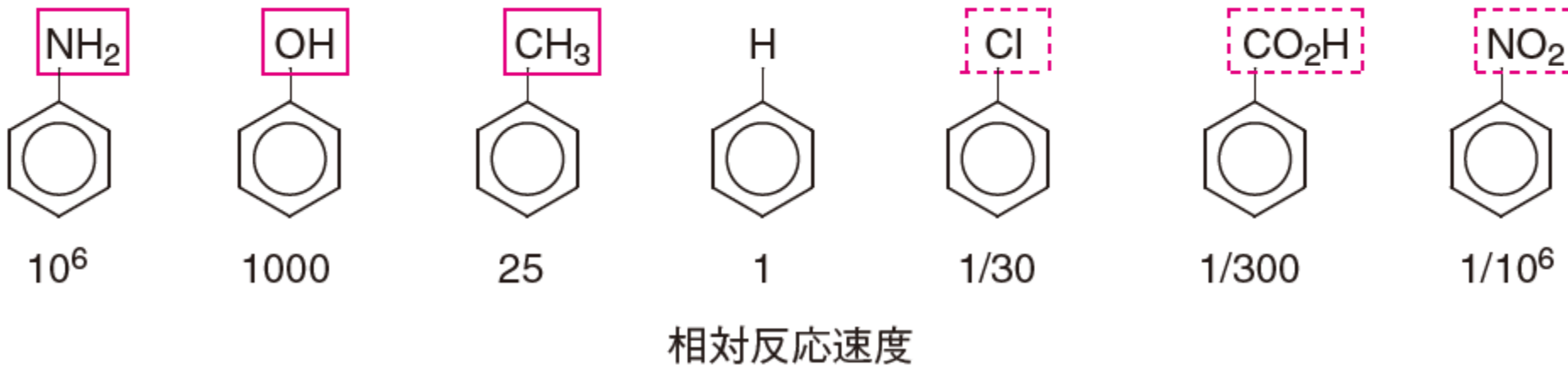
電子をベンゼン環に**供与する**もの → 活性化基
電子をベンゼン環から**吸引する**もの → 不活性化基

反応性UP

反応性DOWN

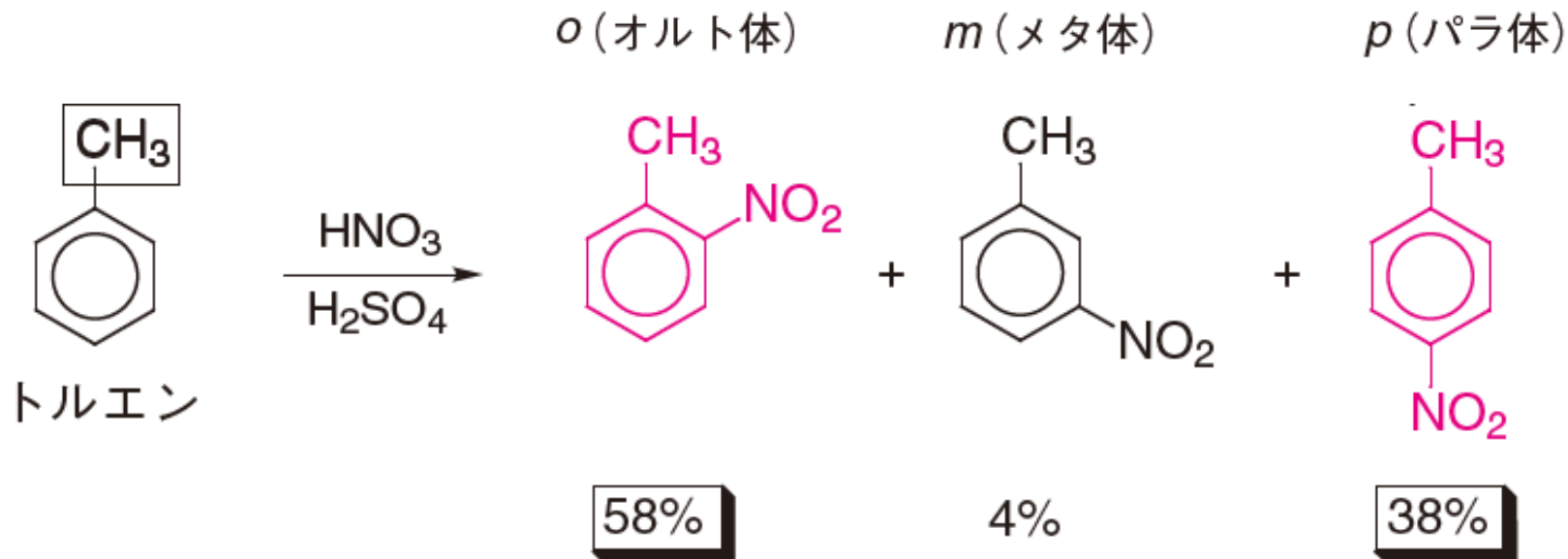
活性化基

不活性化基

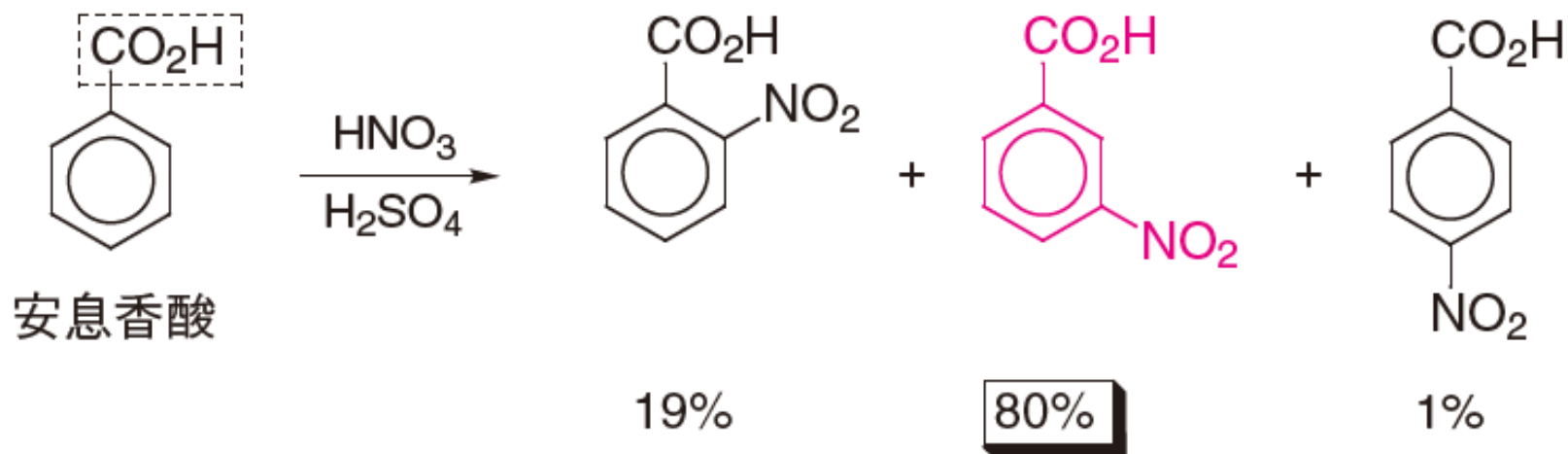


ベンゼンの求電子置換反応と配向性

2つめ以降の置換基がどこに入るか？

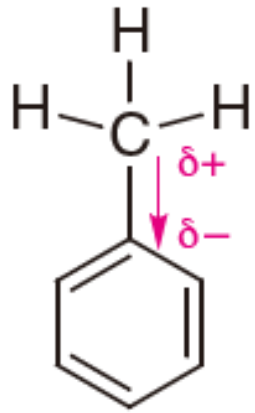


オルト体とパラ体が
多くできている



メタ体が
多くできている

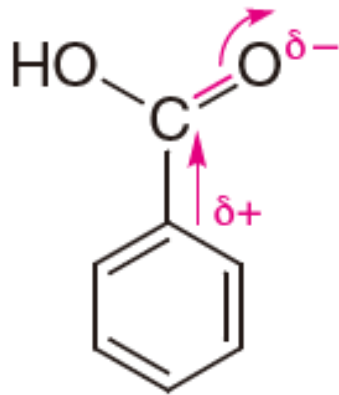
ベンゼンの求電子置換反応と配向性



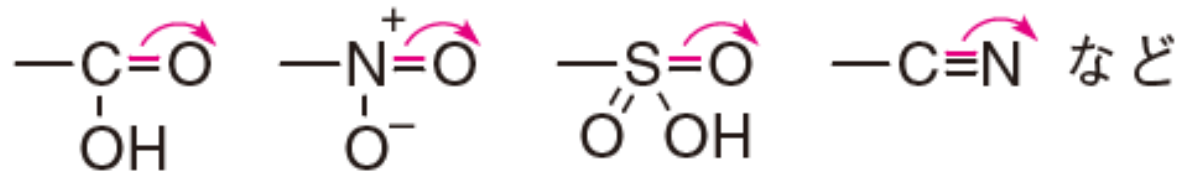
オルト-パラ配向性基



電子供与性



メタ配向性基

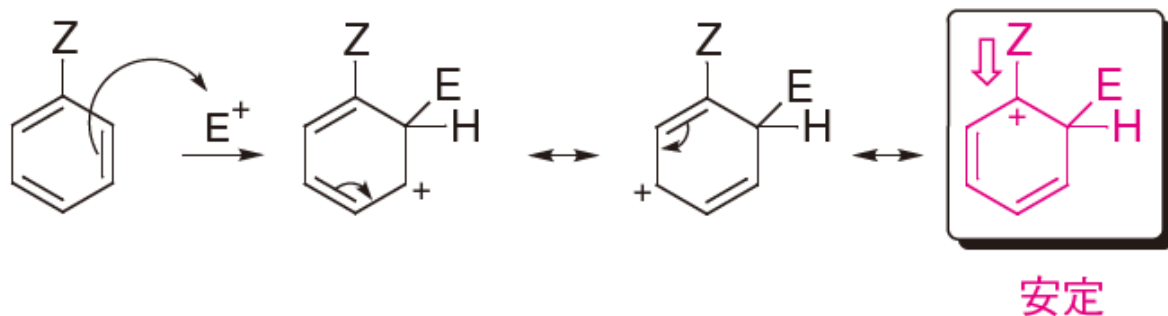


電子求引性

オルト-パラ配向性

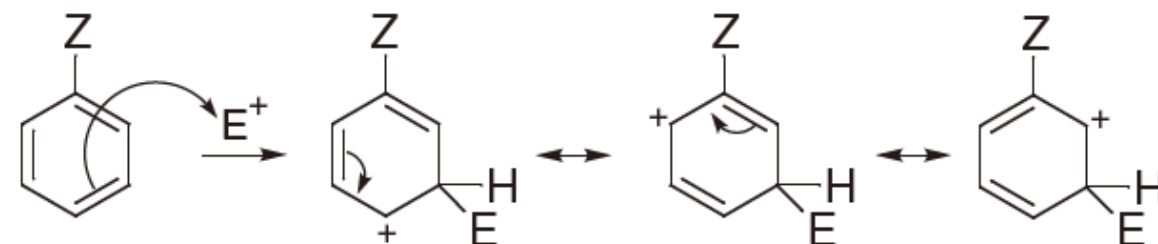
オルト攻撃

安定化



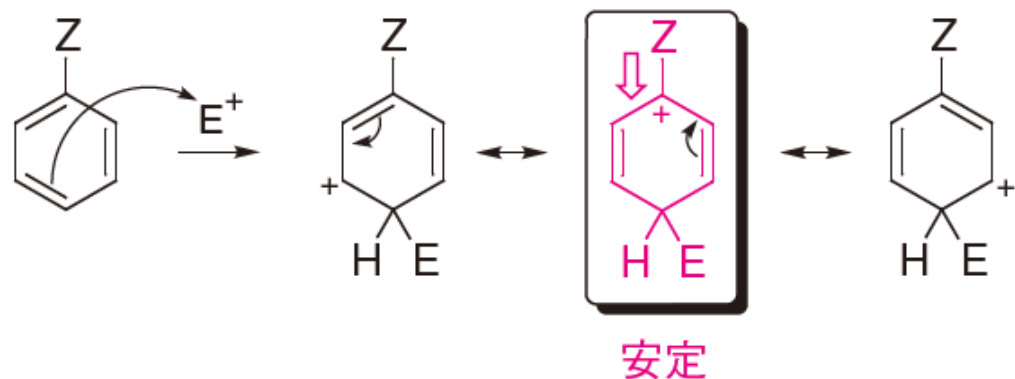
メタ攻撃

変化なし



パラ攻撃

安定化

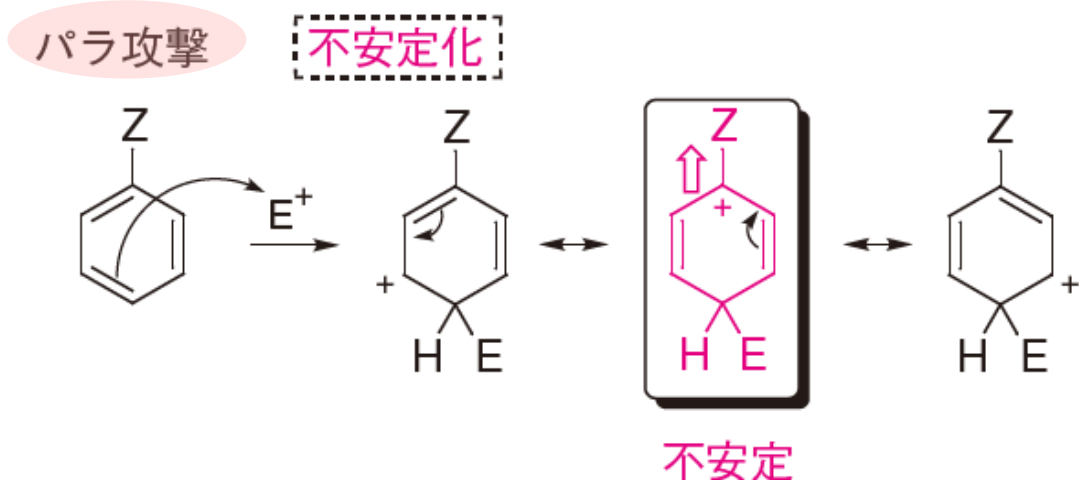
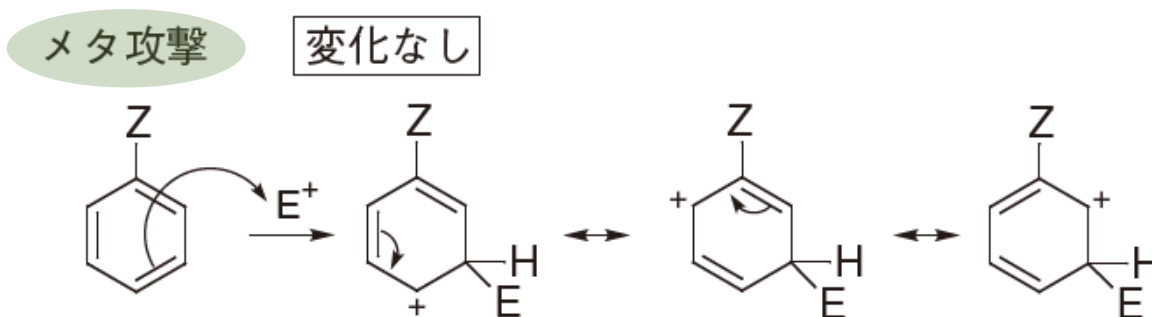
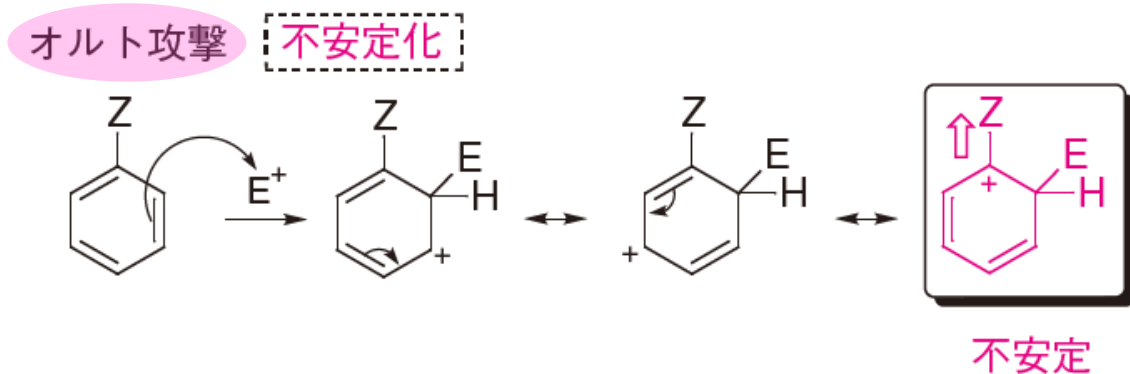


電子供与性基では
オルト-パラ位に
置換基が入ると安定である



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

化合物の構造を
描くには？

構造式描画ソフト

ブラウザ



PubChem, SciFinderなど
Webブラウザ上で構造式を描いて
保存が可能。

ダウンロードソフト



ChemDrawシリーズ
広く使われている
構造式描画ソフト



Marvin Sketch
無料の構造式描画ソフト
Windows/mac/Linuxに対応
(会員登録が必要)

Chem Sketch
無料の構造式描画ソフト
Windowsに対応
(会員登録が必要)

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。