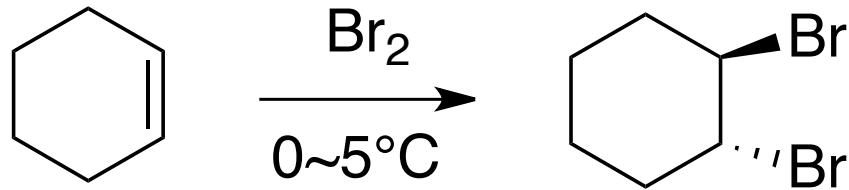


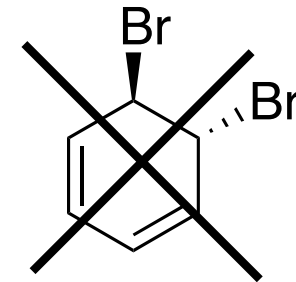
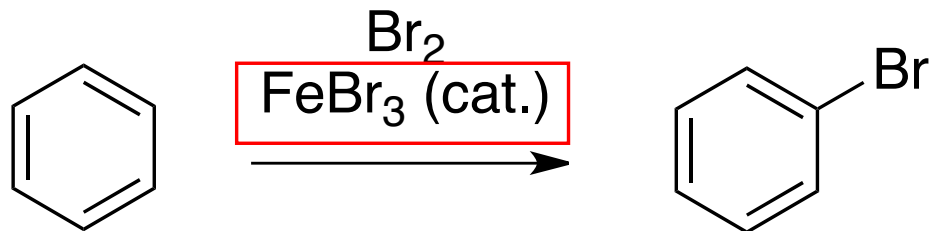
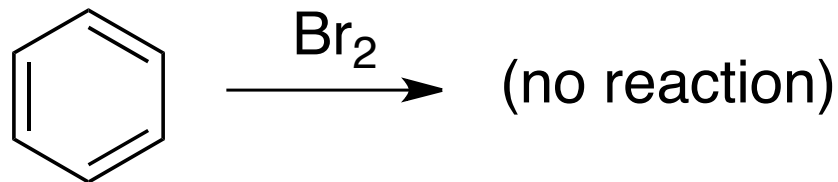
芳香族求電子置換反応



ベンゼンと臭素の反応



(アルケンへの
求電子付加反応)

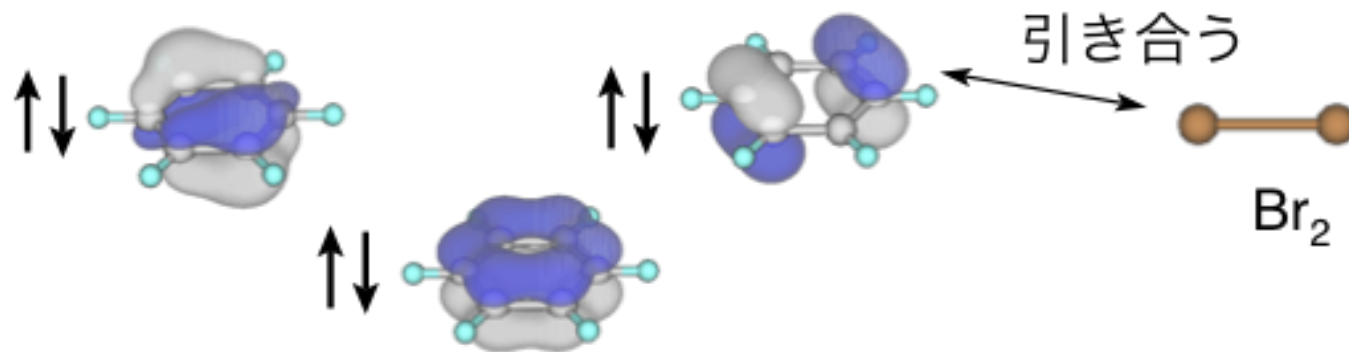


芳香族求電子置換反応



ベンゼンの π 電子と臭素の反応

ベンゼンの π 電子と求電子剤の Br_2 が反応

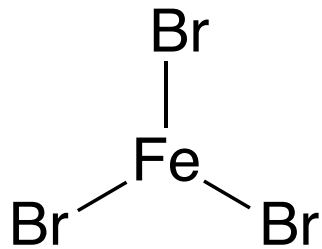


ベンゼンの π 電子 = 芳香族性 = 特別な安定化

Br と結合を作ると、芳香族性が失われる
→ 反応性が低い！



ルイス酸 FeBr₃ の効果

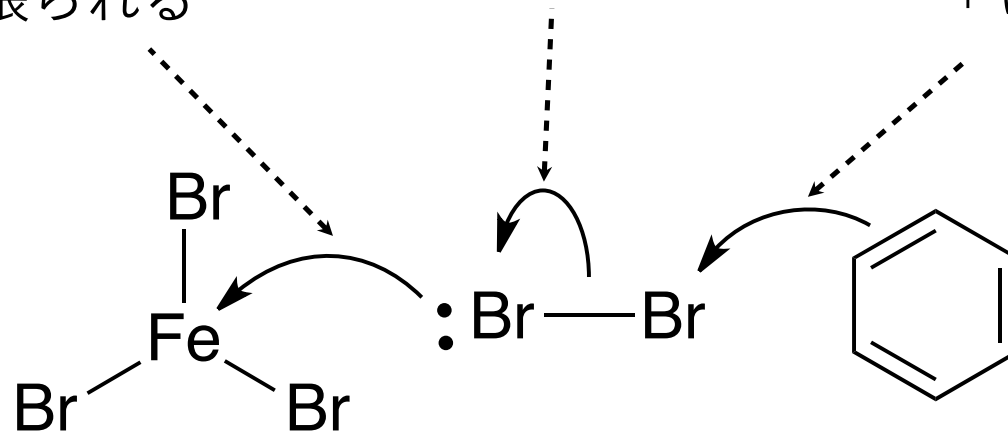


ルイス酸：空軌道（Fe の 3d 軌道）に電子を受け入れて配位結合を作る

① Brのローンペアが FeBr₃ に引っ張られる

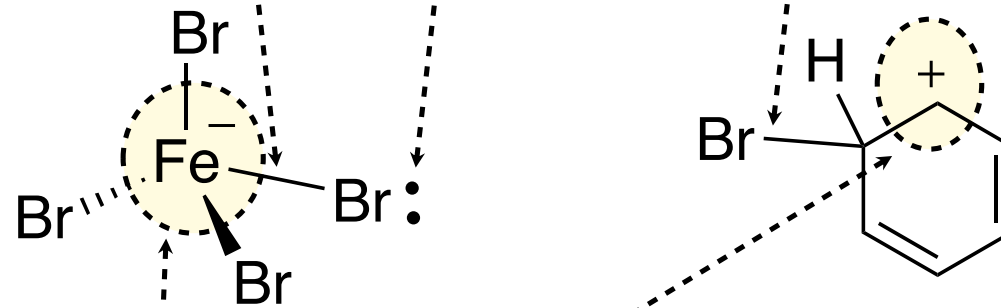
② Br-Br の σ 電子が偏る

③ ベンゼン環の π 電子が + に分極した Br に向かう



中間体の生成

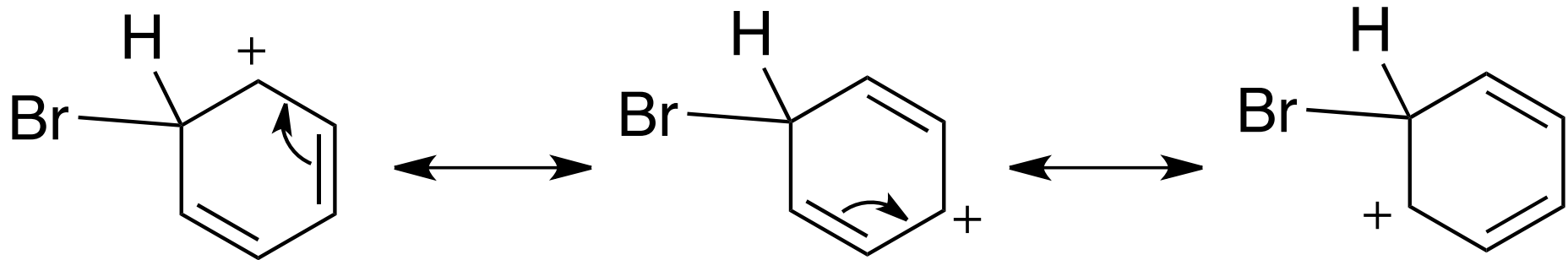
- ① Fe-Br 結合が生成
- ② Br上にローンペアが生成
- ③ C-Br 結合が生成



形式電荷を忘れずに！



アレニウムイオン中間体



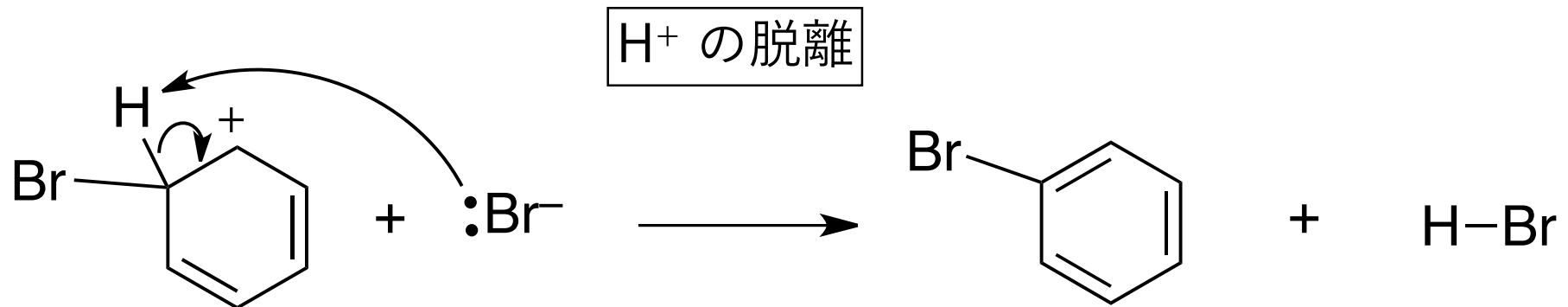
共鳴による安定化がある（＝普通のカルボカチオンよりは安定）

芳香族性は失っている（＝ベンゼンよりは不安定）

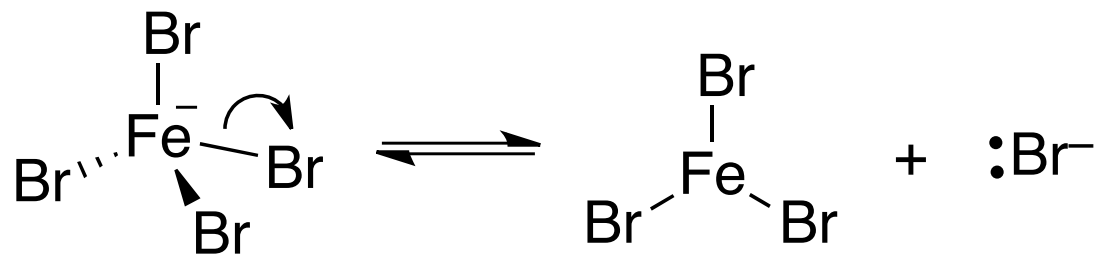
※ 次の段階では芳香族性を回復したい



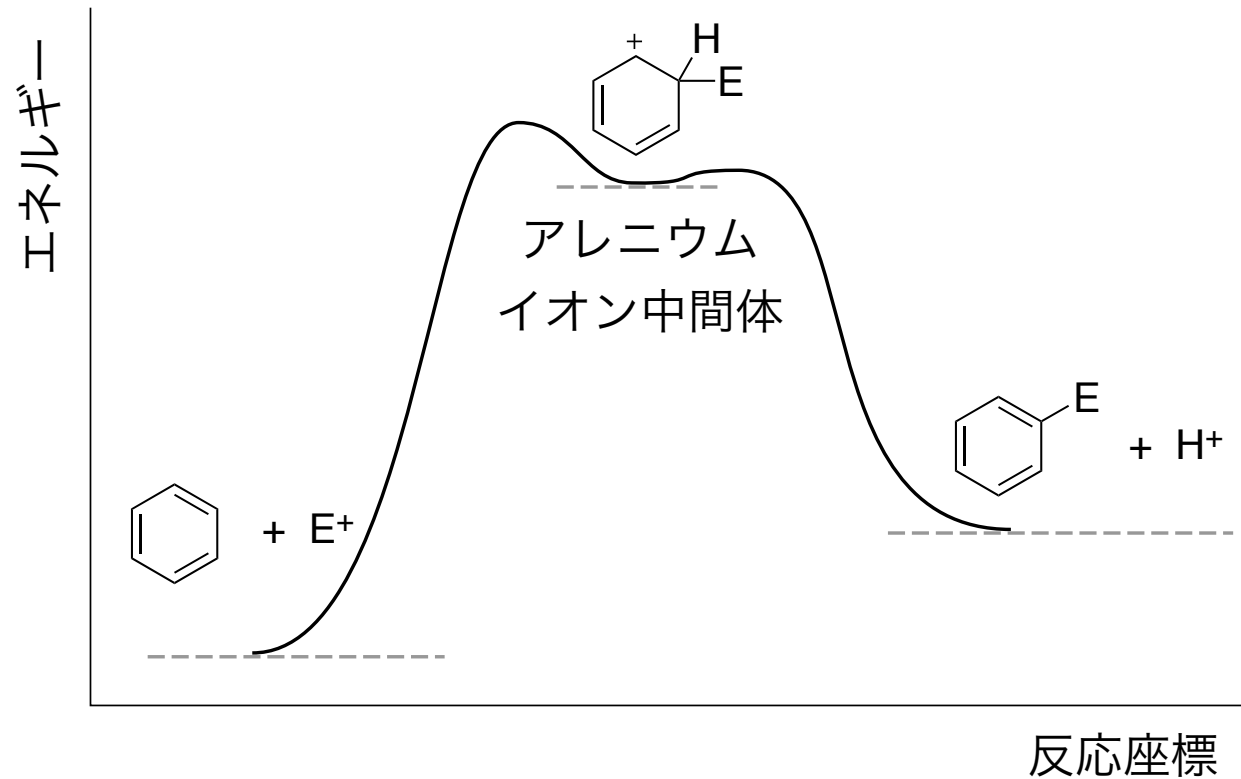
中間体からの H⁺ の脱離



※ Br⁻ は下の平衡により生成している



芳香族求電子置換反応のエネルギー図



- ① アレニウムイオン中間体を通る二段階の反応
- ② 中間体はエネルギーが高い（芳香族性を失う）
- ③ 生成物はエネルギーが低い（芳香族性を回復）



【練習問題】ベンゼンを DCI と反応させると、 C_6D_6 が生成する。この反応について説明しなさい。

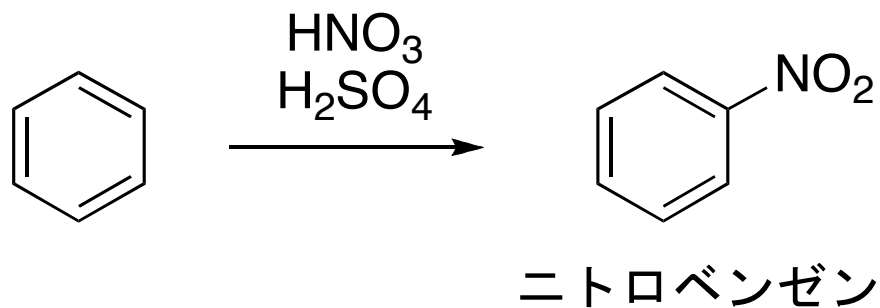


代表的な芳香族求電子置換反応

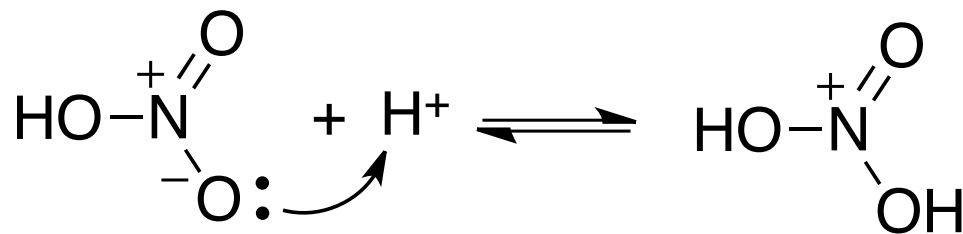
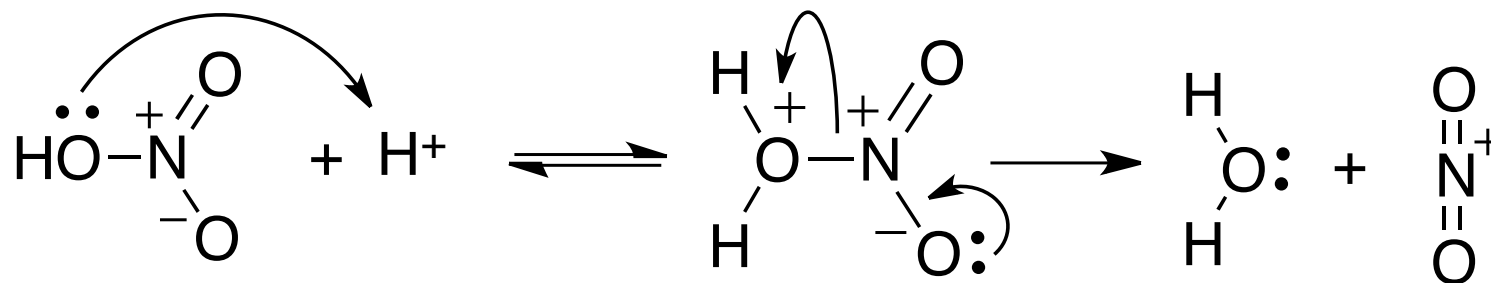
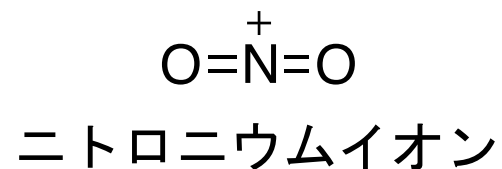
(1) ニトロ化



ニトロ化



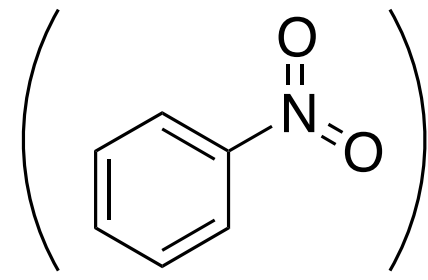
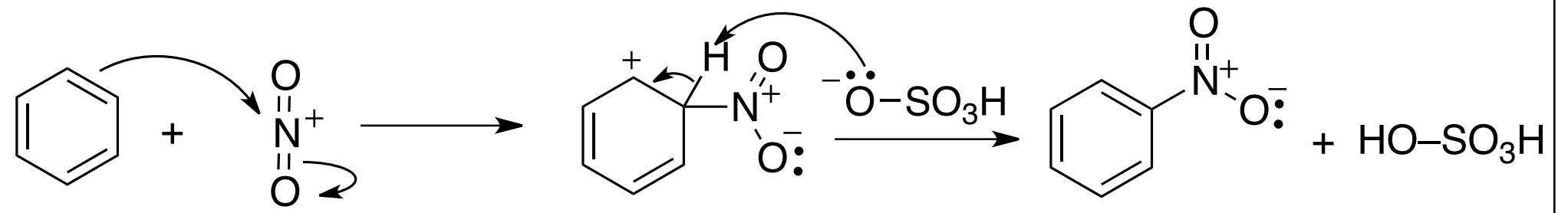
求電子剤



行き止まり平衡



ニトロ化の反応機構

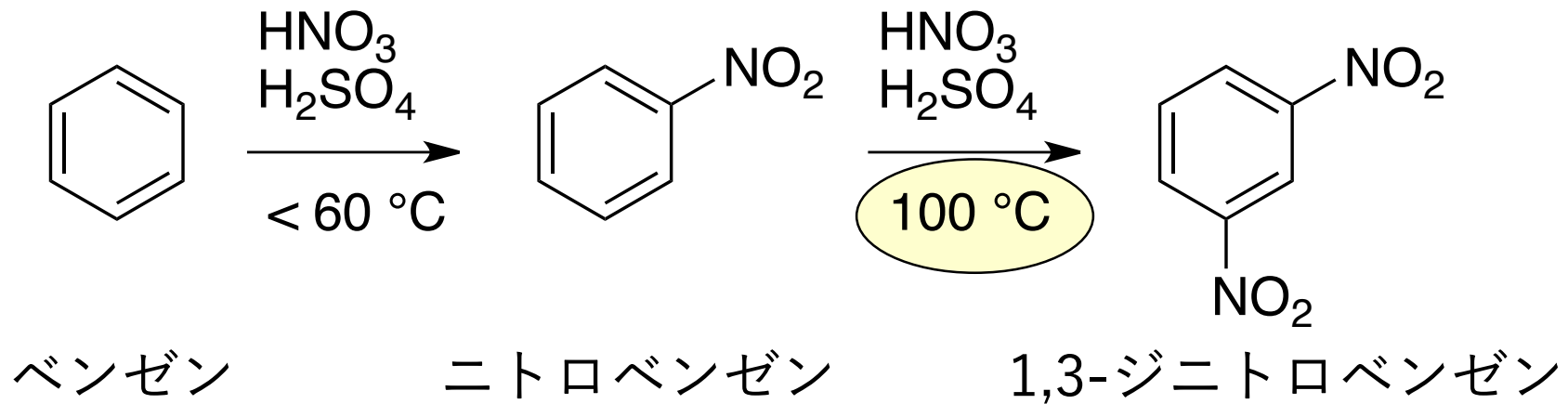


誤り

(Nが10電子)



ニトロ基はベンゼン環の反応性を低くする



- なぜ反応性が低くなるのか？
 - なぜメタ体が主生成物？
- 次回に学ぶ

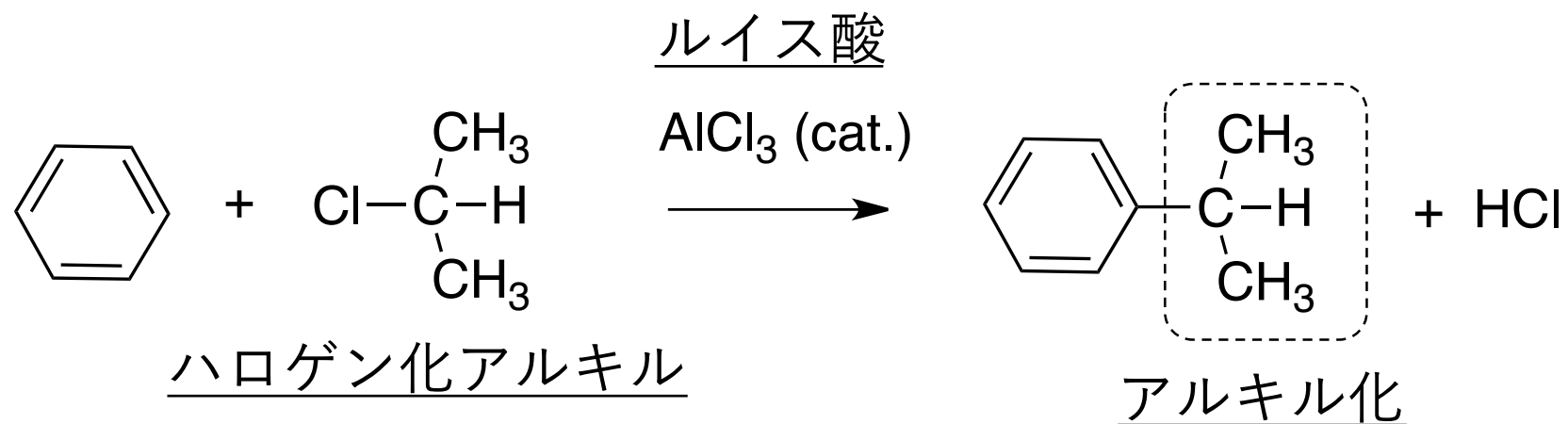


代表的な芳香族求電子置換反応

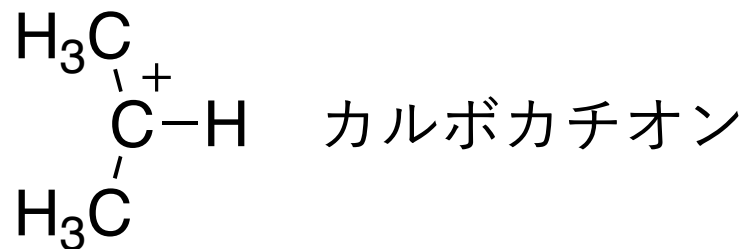
(2) Friedel–Crafts アルキル化



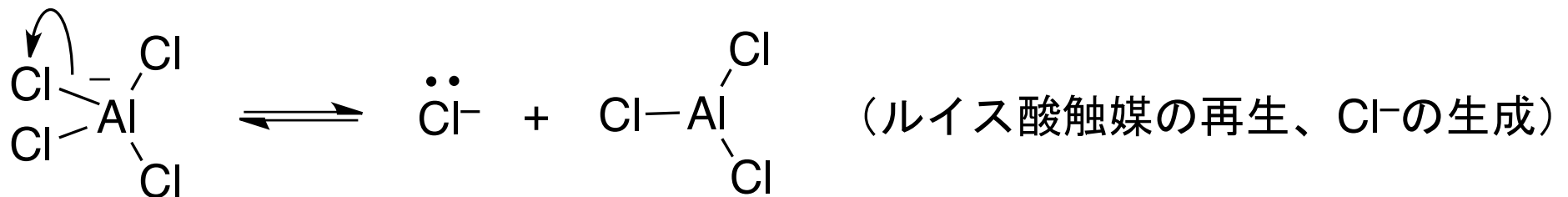
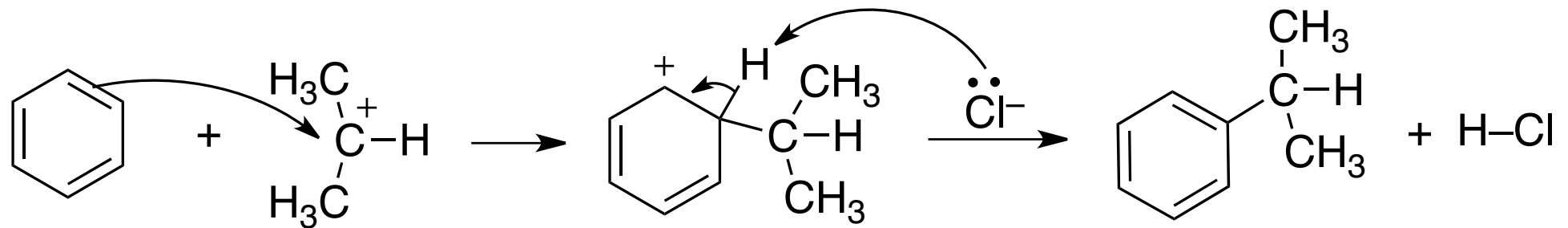
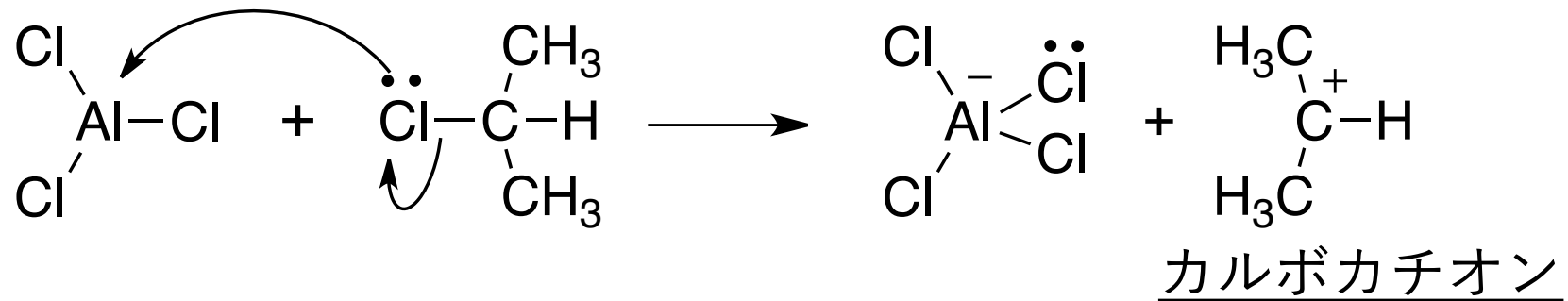
Friedel-Crafts アルキル化



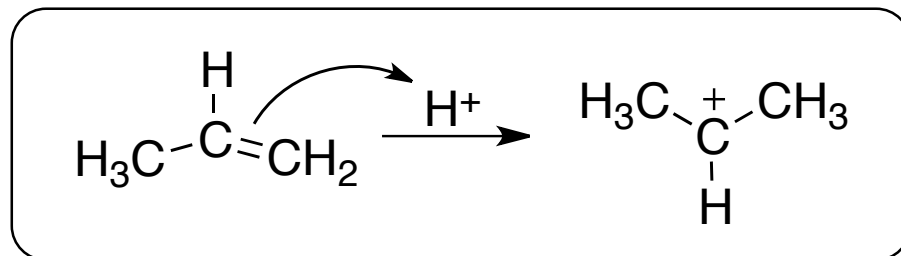
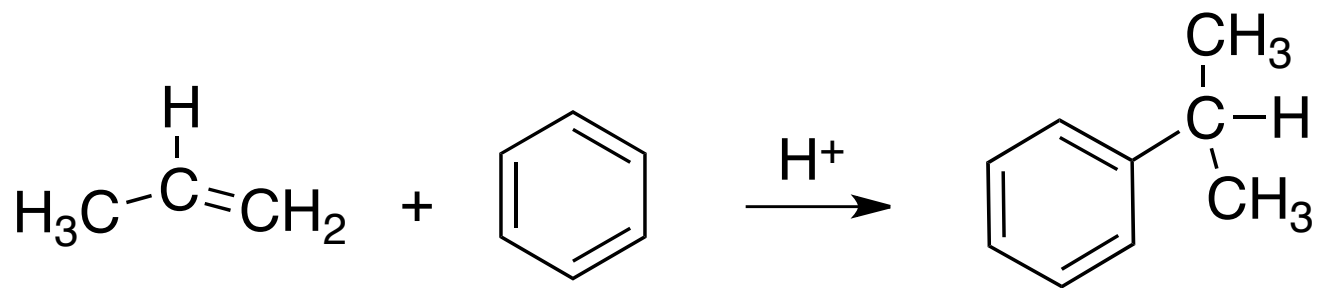
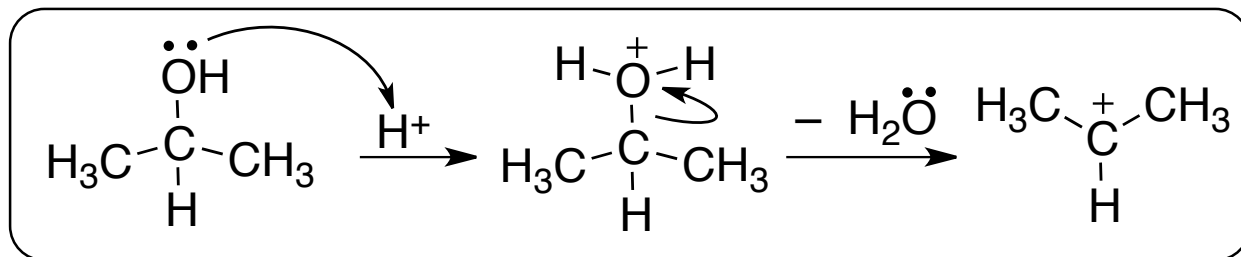
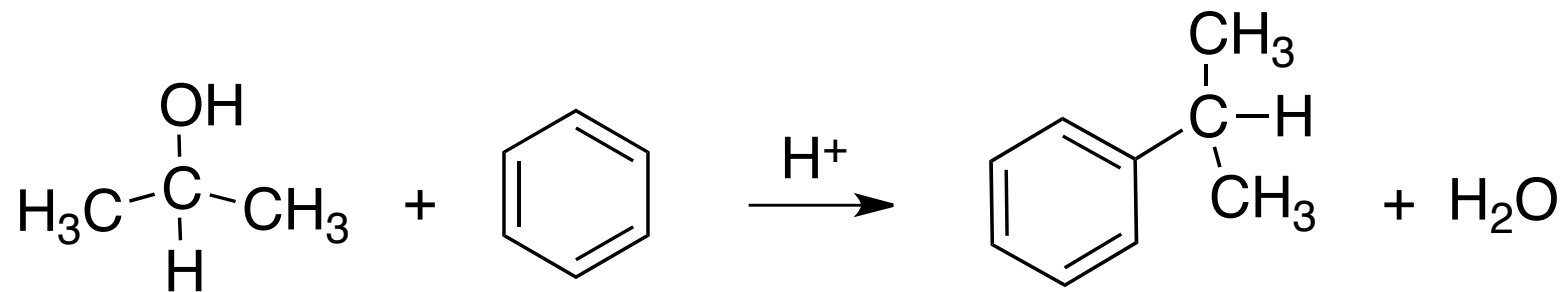
求電子剤



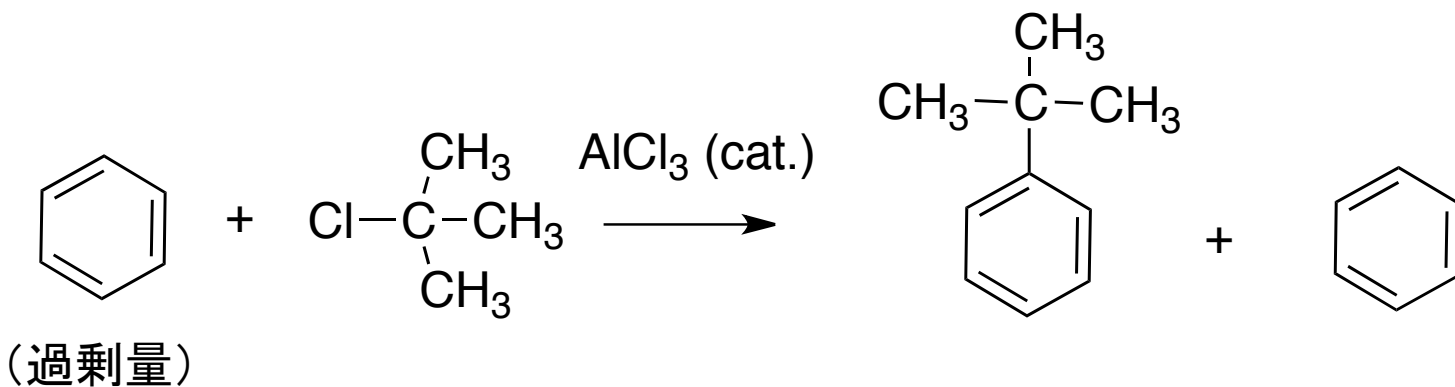
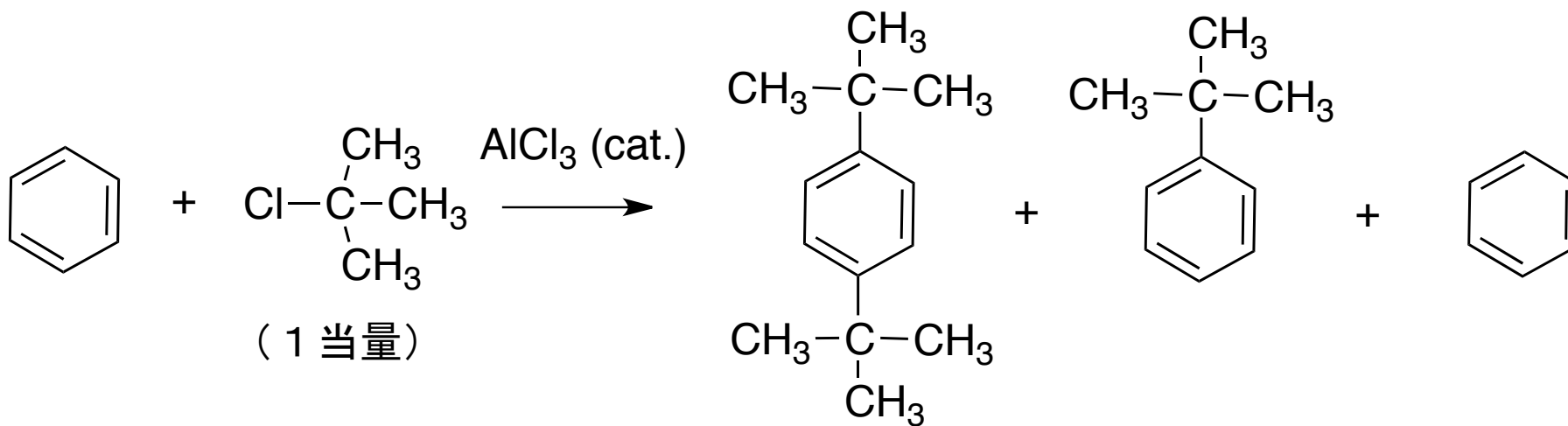
Friedel-Crafts アルキル化の反応機構



アルコール・アルケンを用いた FC アルキル化



FC アルキル化は過剰反応が起きやすい

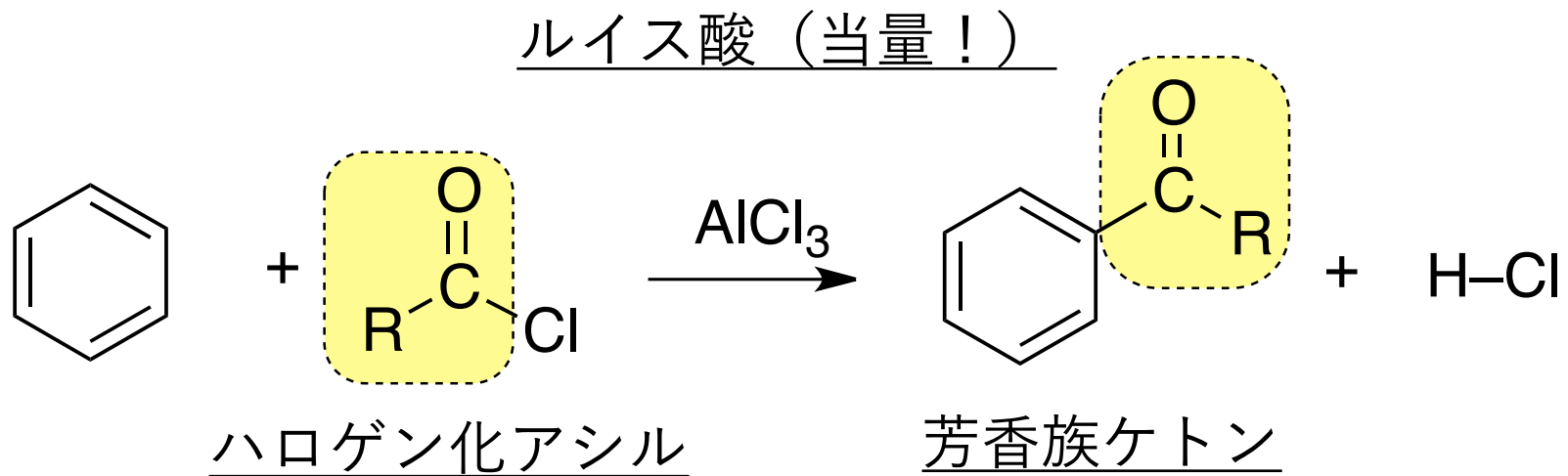


代表的な芳香族求電子置換反応

(3) Friedel–Crafts アシル化



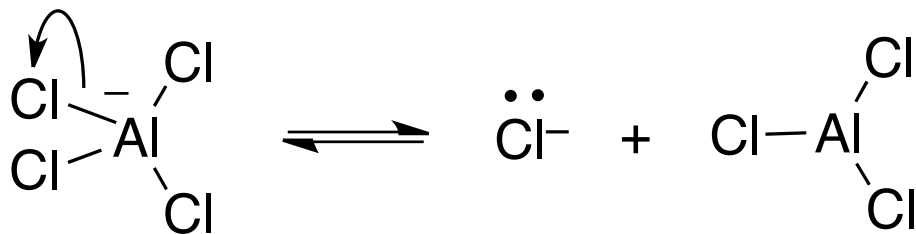
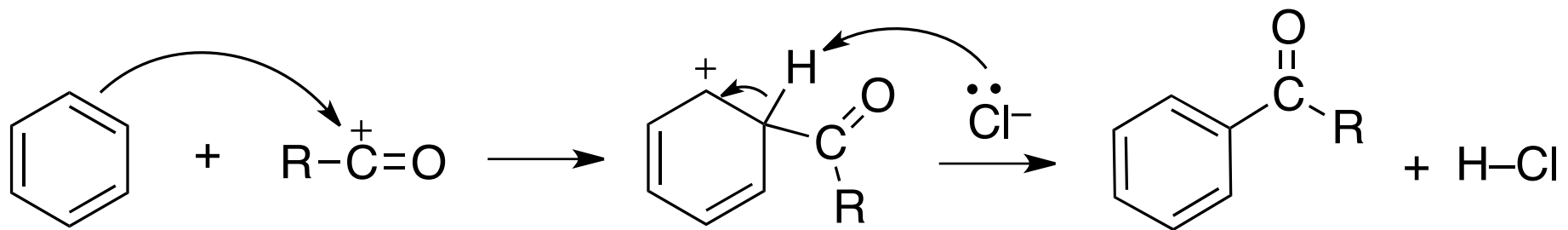
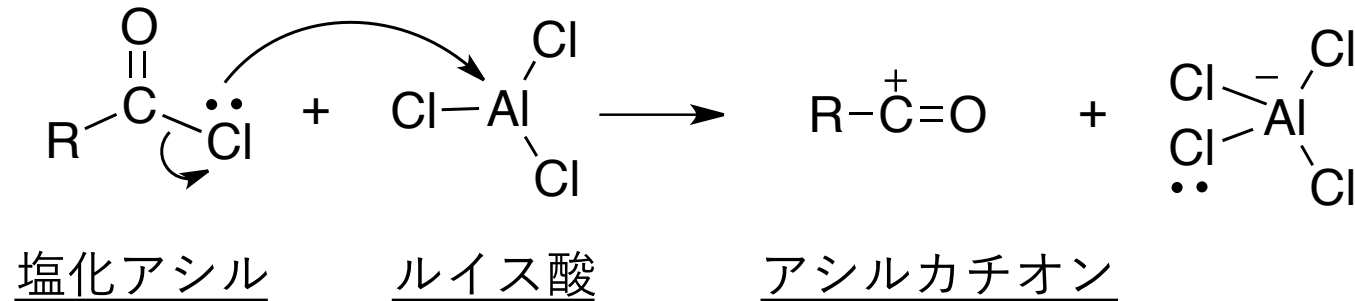
Friedel-Crafts アシル化



求電子剤



Friedel-Crafts アシル化の反応機構

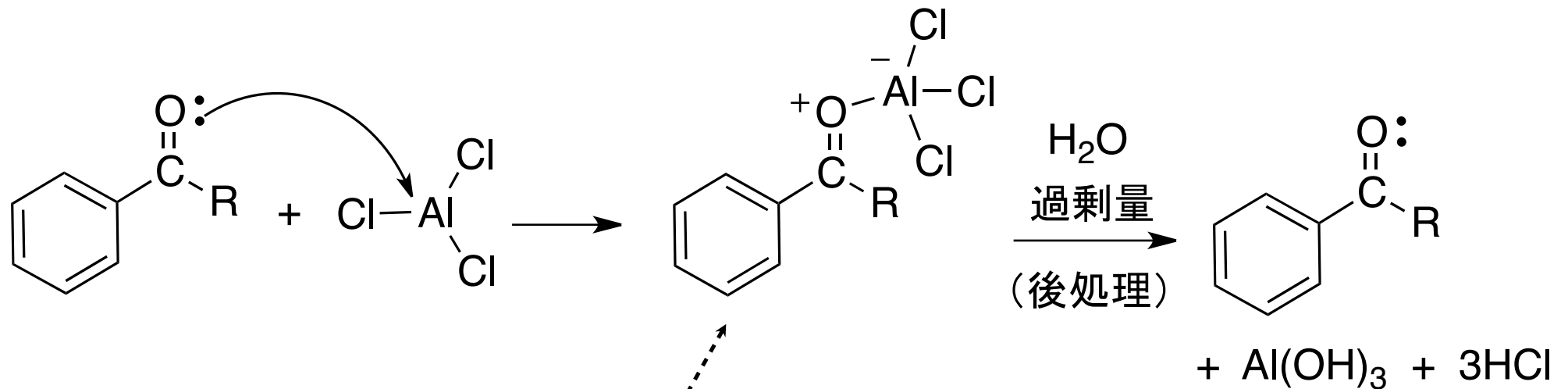


AlCl_3 の再生、 Cl^- の生成

(ただし、 AlCl_3 は消費される。
次のスライド)



FC アシル化の注意点：生成物にルイス酸が結合する

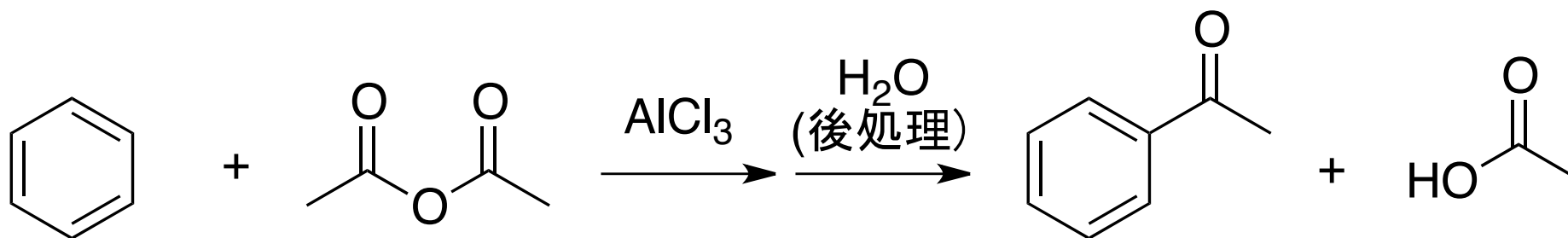


生成物はこの状態で存在している

- ・ルイス酸が消費される：1当量必要
- ・ベンゼン環が不活性化されるためアシル基が2つ入ることは困難



【練習問題】 下の反応について説明しなさい。



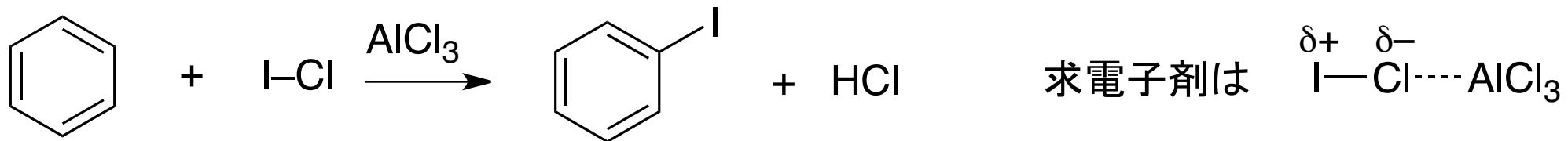
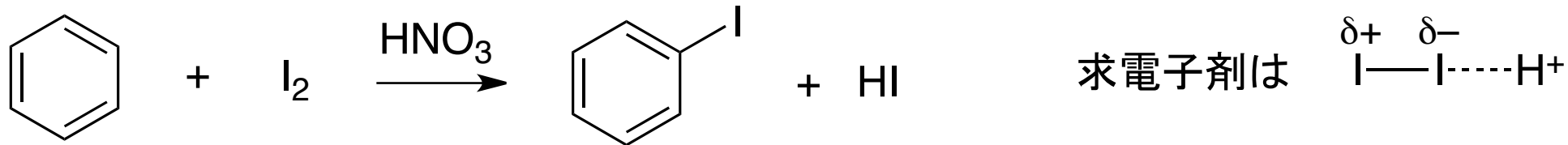
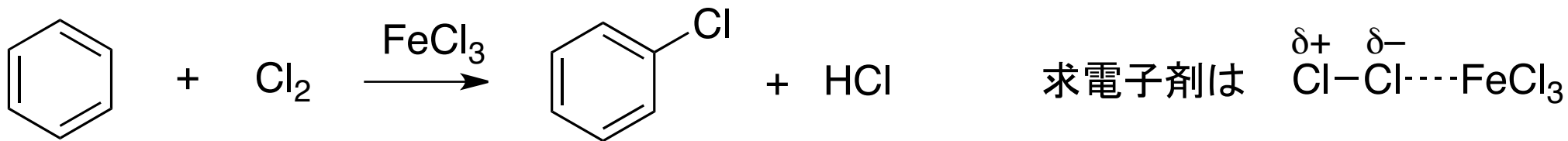
代表的な芳香族求電子置換反応

(4) ハロゲン化

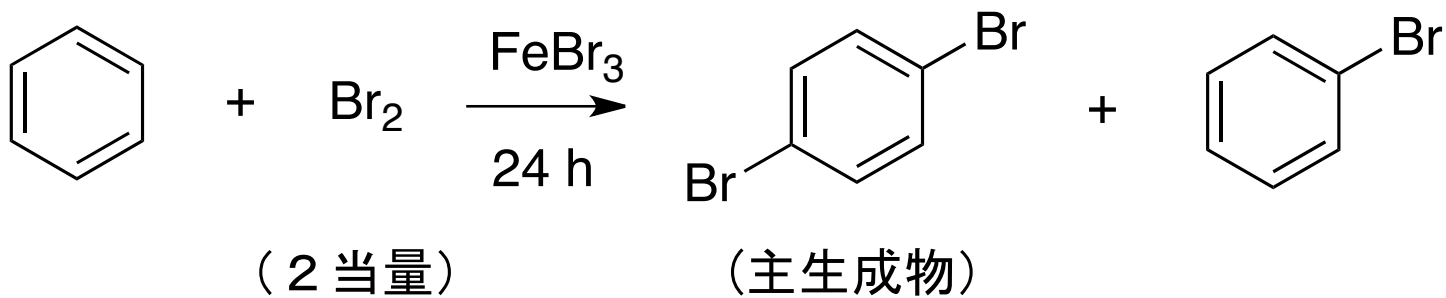
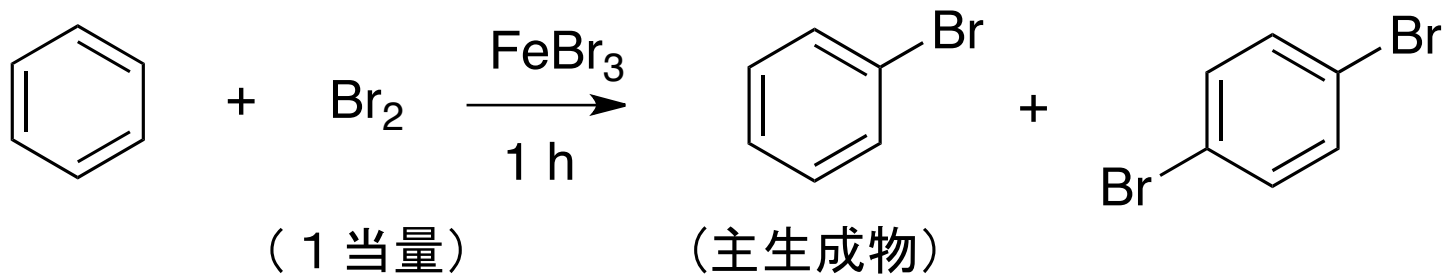
(5) スルホン化



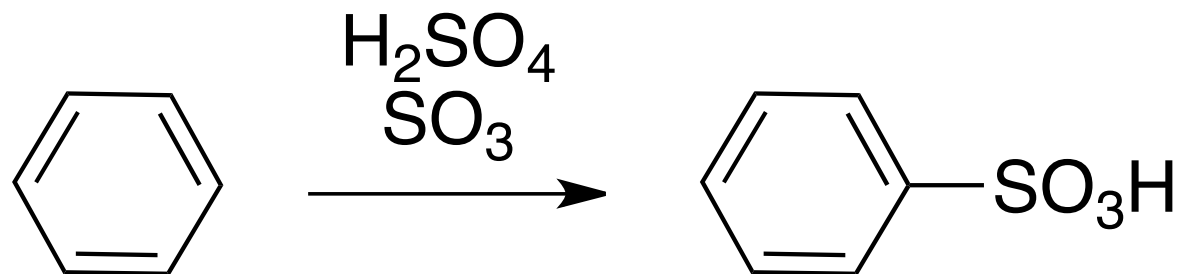
ハロゲン化



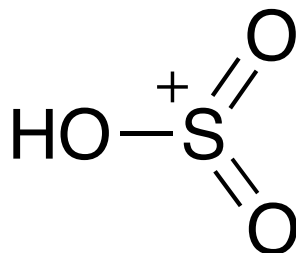
ハロゲン化の過剰反応



スルホン化



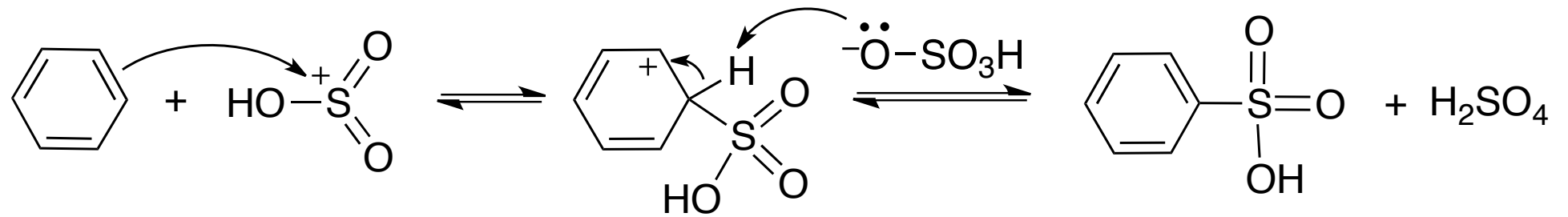
求電子剤



※ SO₃ という説もある



スルホン化の反応機構



スルホン化は可逆反応である

