

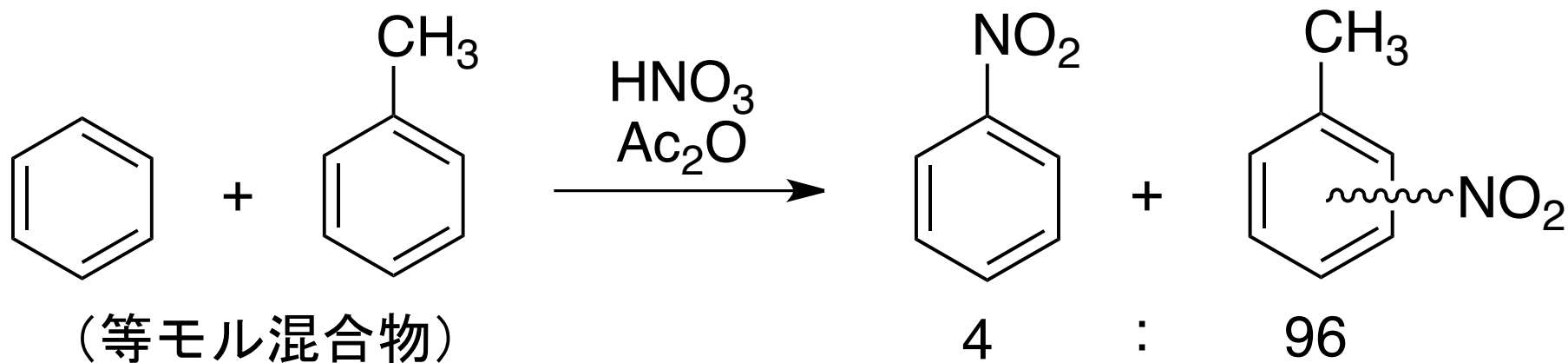
芳香族求電子置換反応の置換基効果

置換基効果①：反応速度

置換基効果②：位置選択性



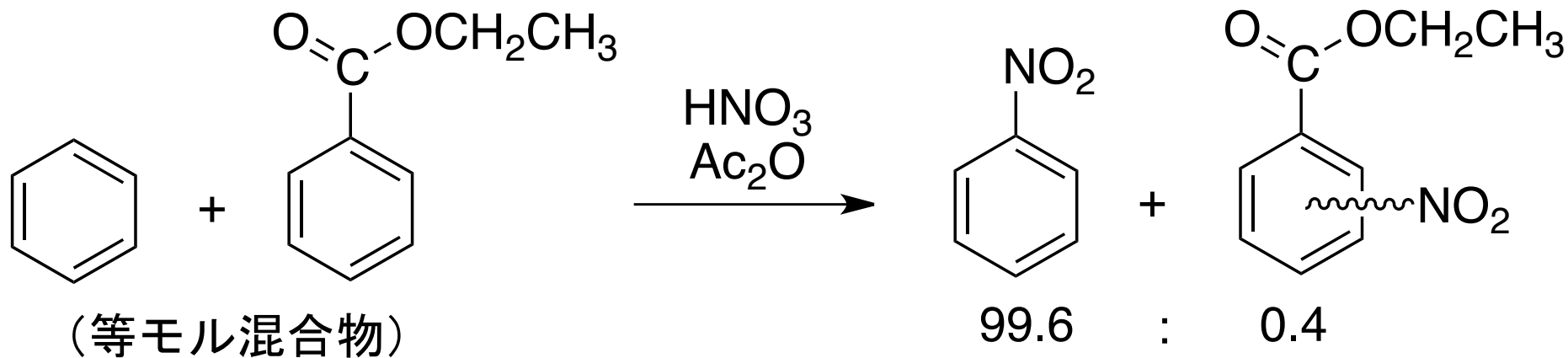
芳香族求電子置換反応の置換基効果①：反応速度



トルエンのニトロ化はベンゼンよりも速い



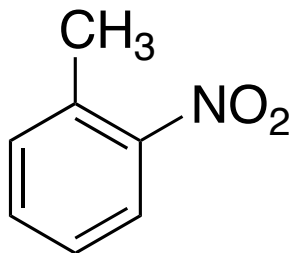
芳香族求電子置換反応の置換基効果①：反応速度



安息香酸エチルのニトロ化はベンゼンよりも遅い

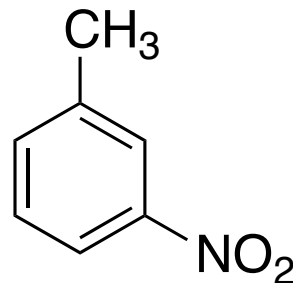


芳香族求電子置換反応の置換基効果②：位置選択性



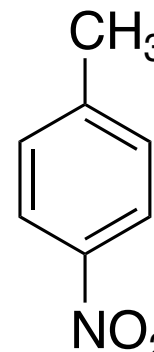
o-ニトロトルエン
(オルト)

59%



m-ニトロトルエン
(メタ)

3%

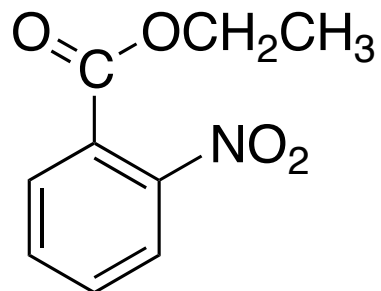


p-ニトロトルエン
(パラ)

38%

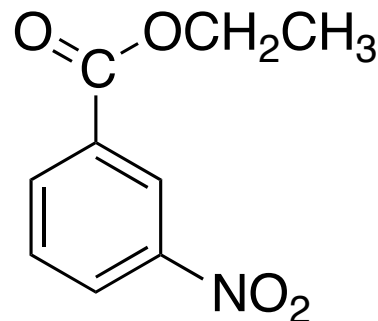


芳香族求電子置換反応の置換基効果②：位置選択性



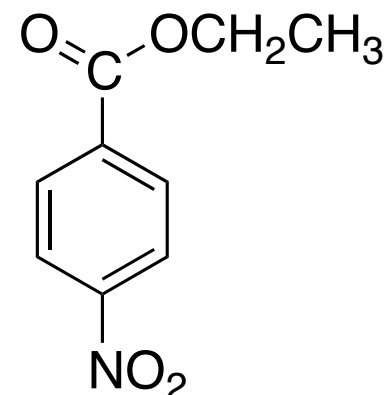
o-ニトロ安息香酸
エチル

24%



m-ニトロ安息香酸
エチル

72%



p-ニトロ安息香酸
エチル

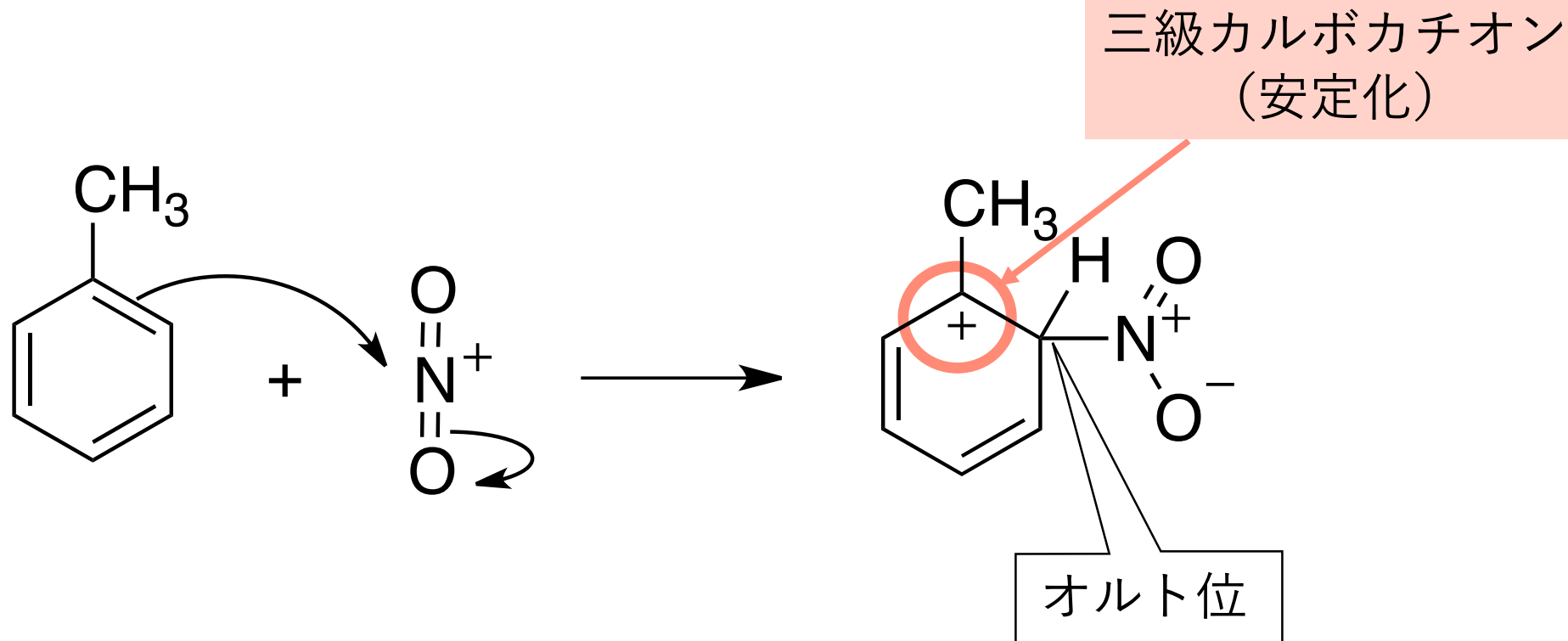
4%



トルエンのニトロ化



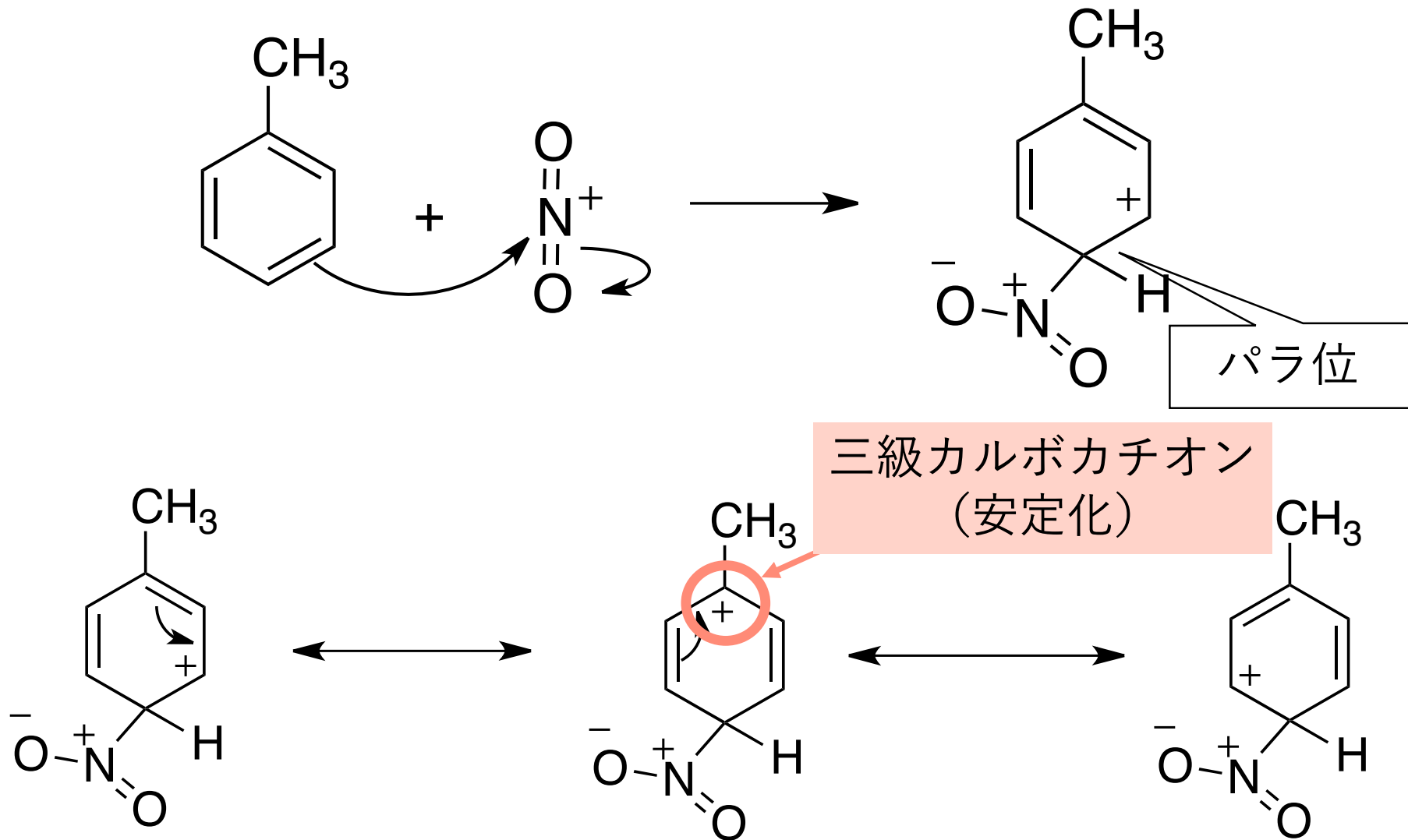
トルエンのニトロ化：オルト位への付加



中間体が安定 = 反応が速くなる
(∵ 活性化エネルギーが小さくなる)



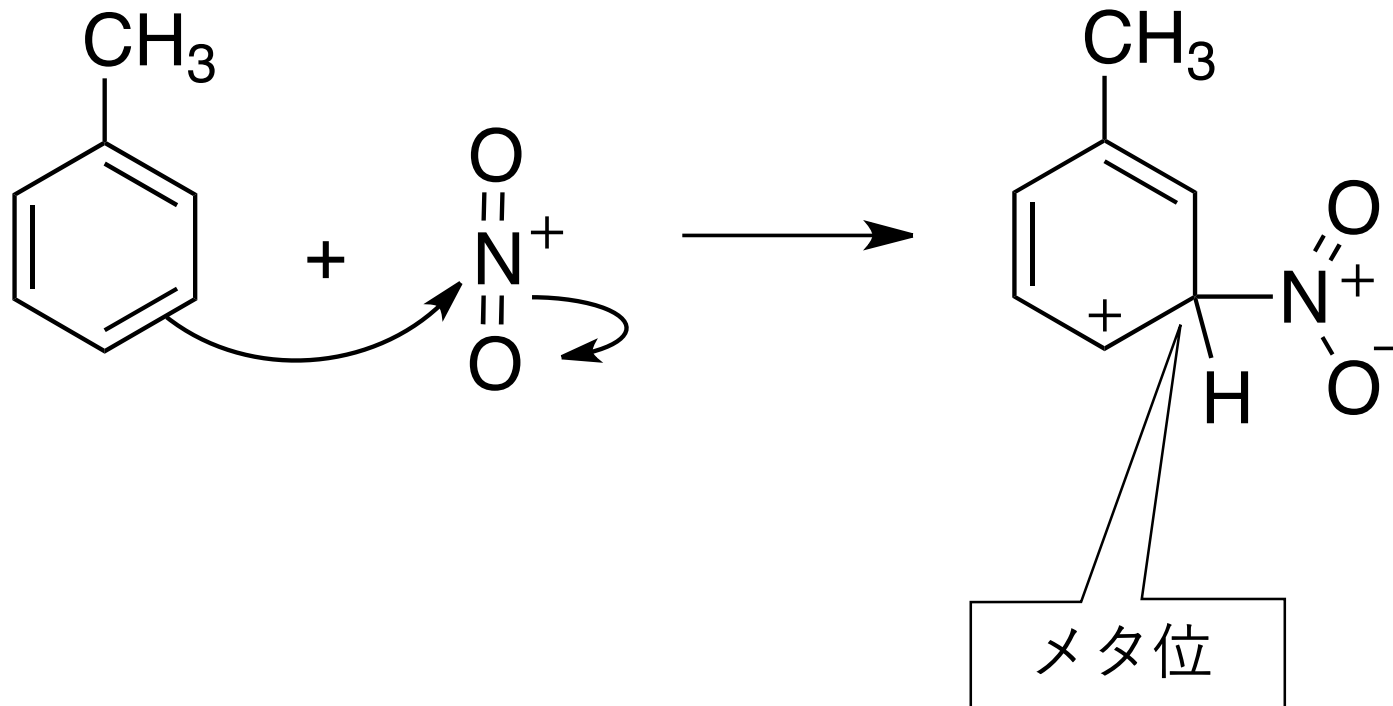
トルエンのニトロ化：パラ位への付加



中間体が安定 = 反応が速くなる



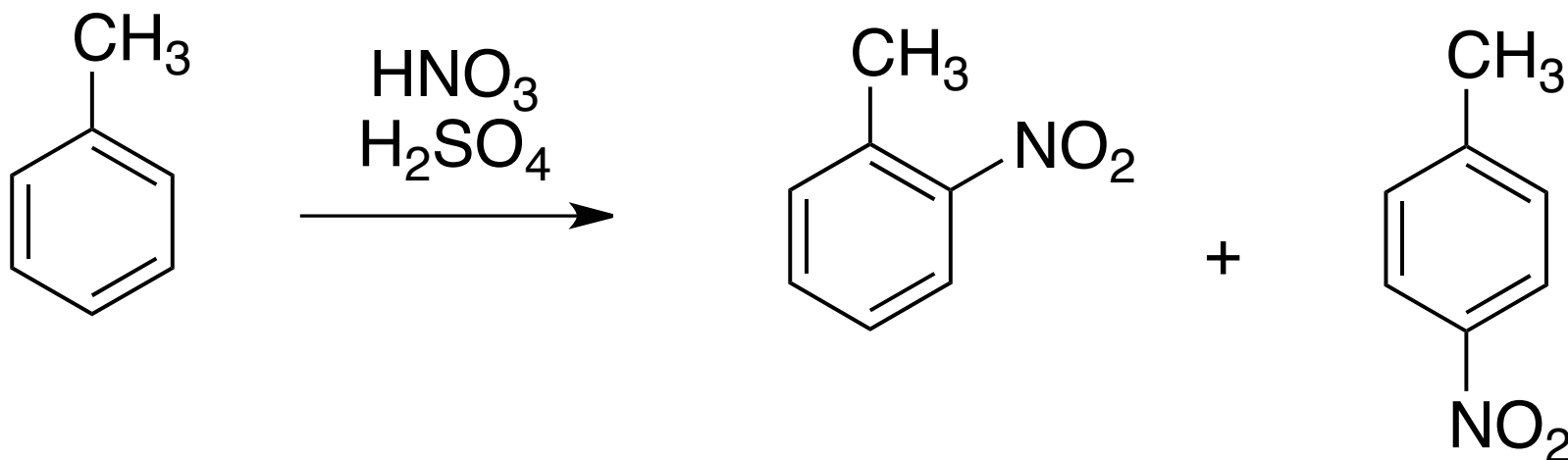
トルエンのニトロ化：メタ位への付加



特別な安定化はない
= 特に加速はされない




メチル基は「活性化基」かつ「オルト・パラ配向性」



メチル基は「活性化基」である

(反応が速くなる、という意味)

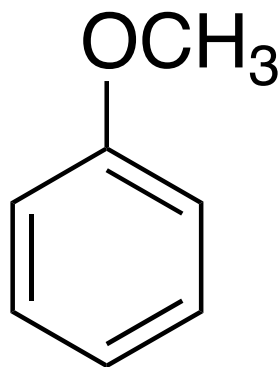
メチル基は「オルト・パラ配向性」である

(オルト・パラ位への反応が優先する、という意味) 

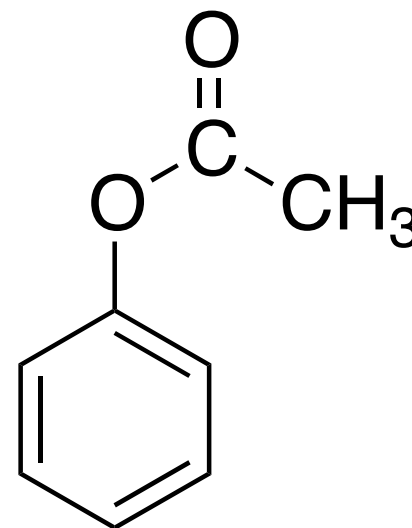
他の「活性化基」の効果

アニソールのニトロ化

酢酸フェニルのニトロ化



アニソール
(メトキシベンゼン)

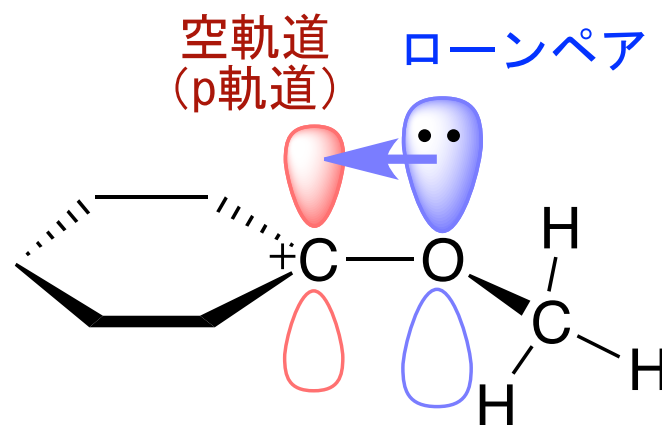
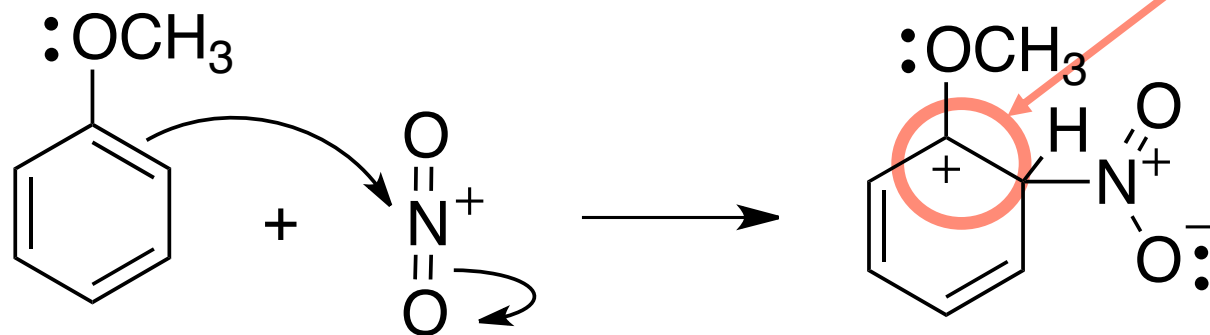


酢酸フェニル



アニソール（メトキシベンゼン）のニトロ化

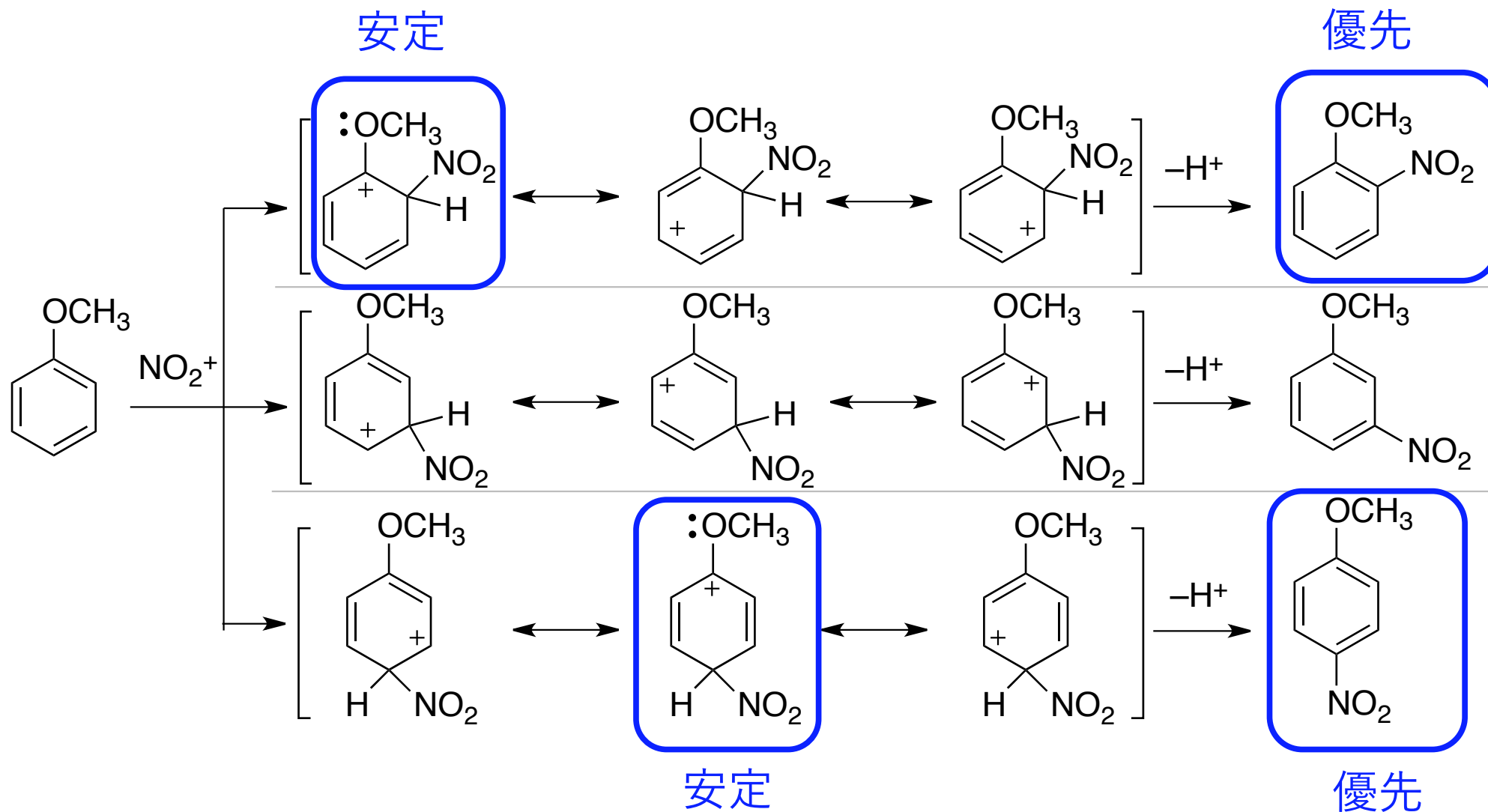
ローンペアに隣接した
カルボカチオン



中間体が安定 = 反応が速くなる

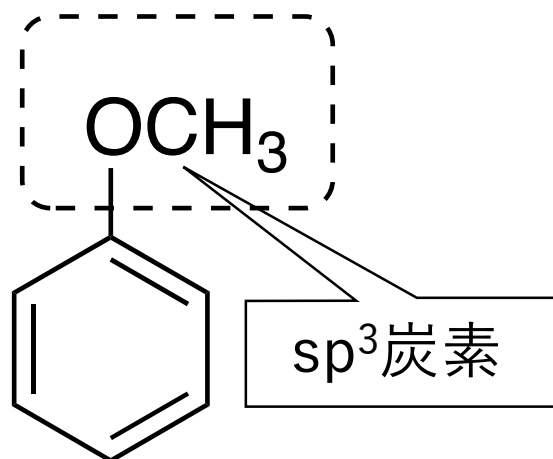


アニソールのニトロ化：活性化、オルト・パラ配向

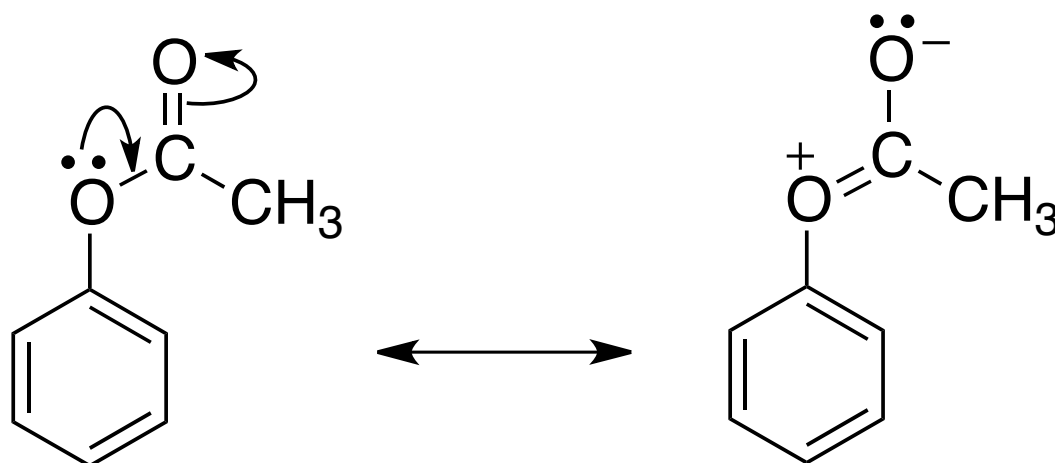
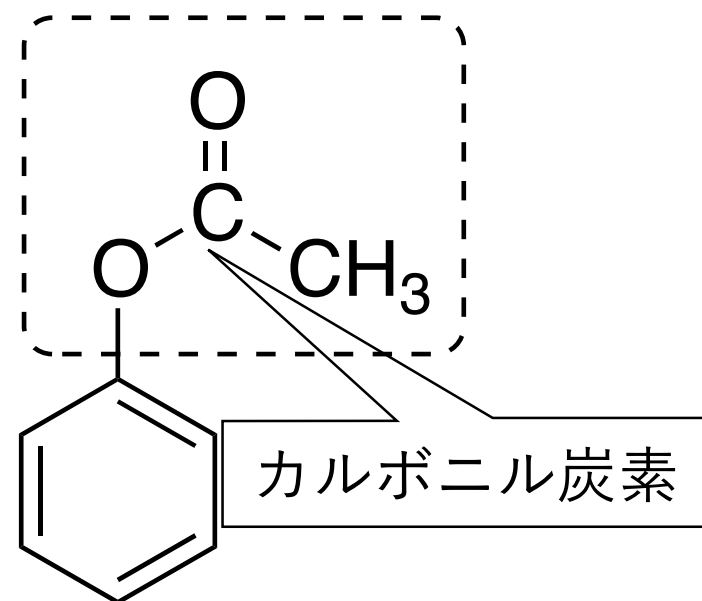


メトキシ基とアセトキシ基

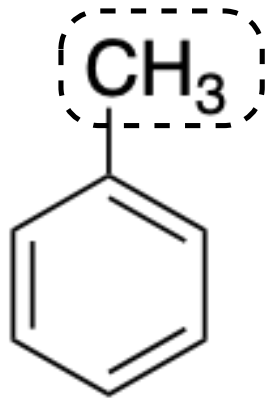
メトキシ基



アセトキシ基

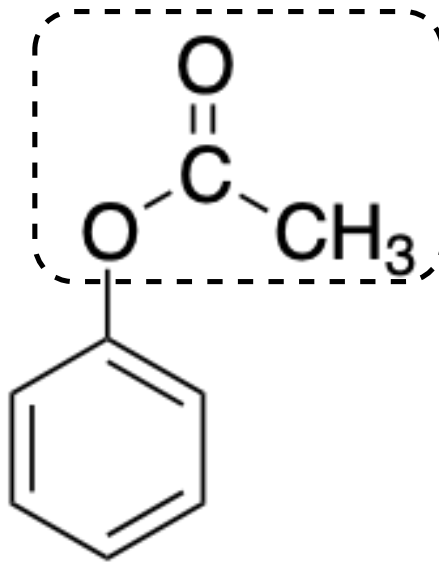


活性化基のまとめ



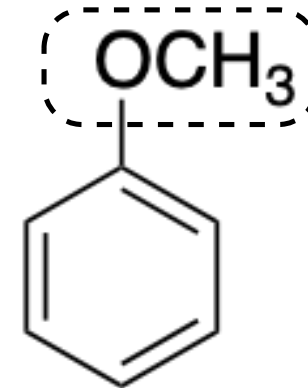
メチル基

(アルキル基)



アセトキシ基

(アシルオキシ基)



メトキシ基

(アルコキシ基)

活性化 (置換) 基 activating substituent

オルト・パラ配向性 ortho-para directing



【練習問題】 アニソールとトルエンの1 : 1の混合物をニトロ化した場合、どちらが優先的にニトロ化されるか。理由をつけて説明しなさい。



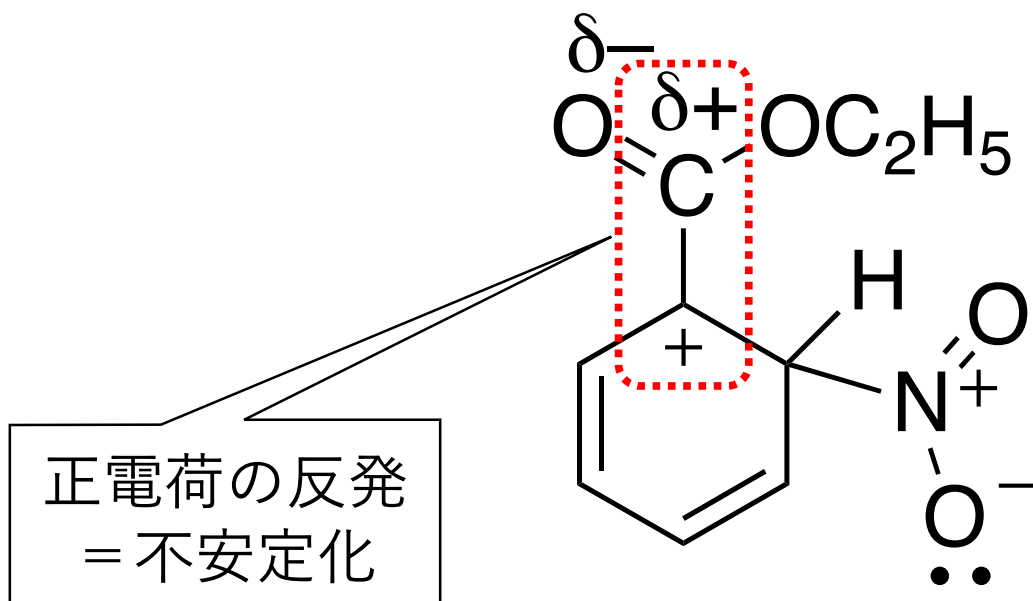
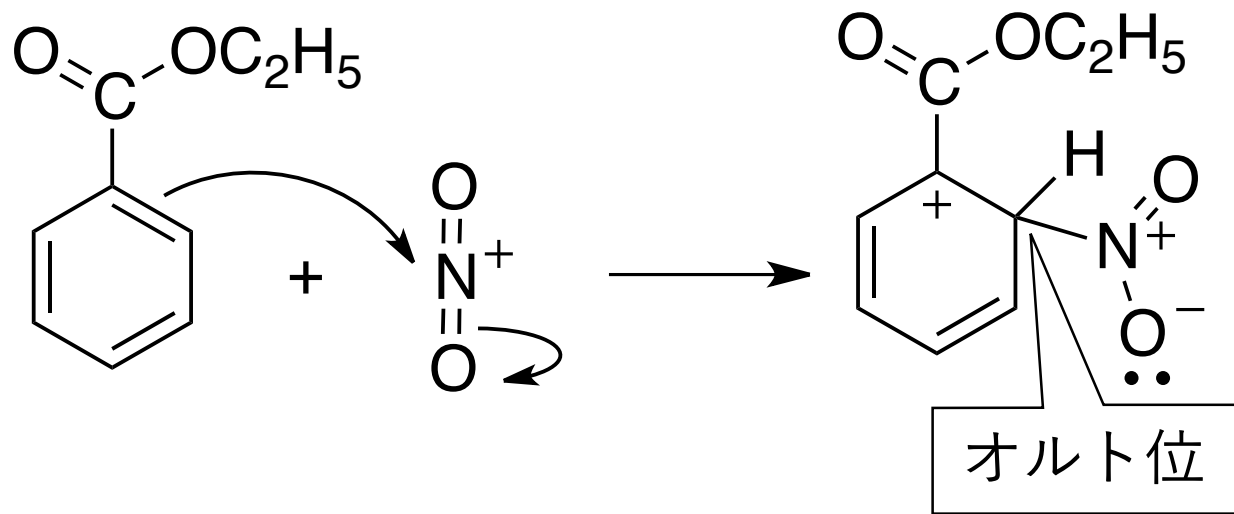
安息香酸エチルのニトロ化

不活性化置換基

メタ配向性

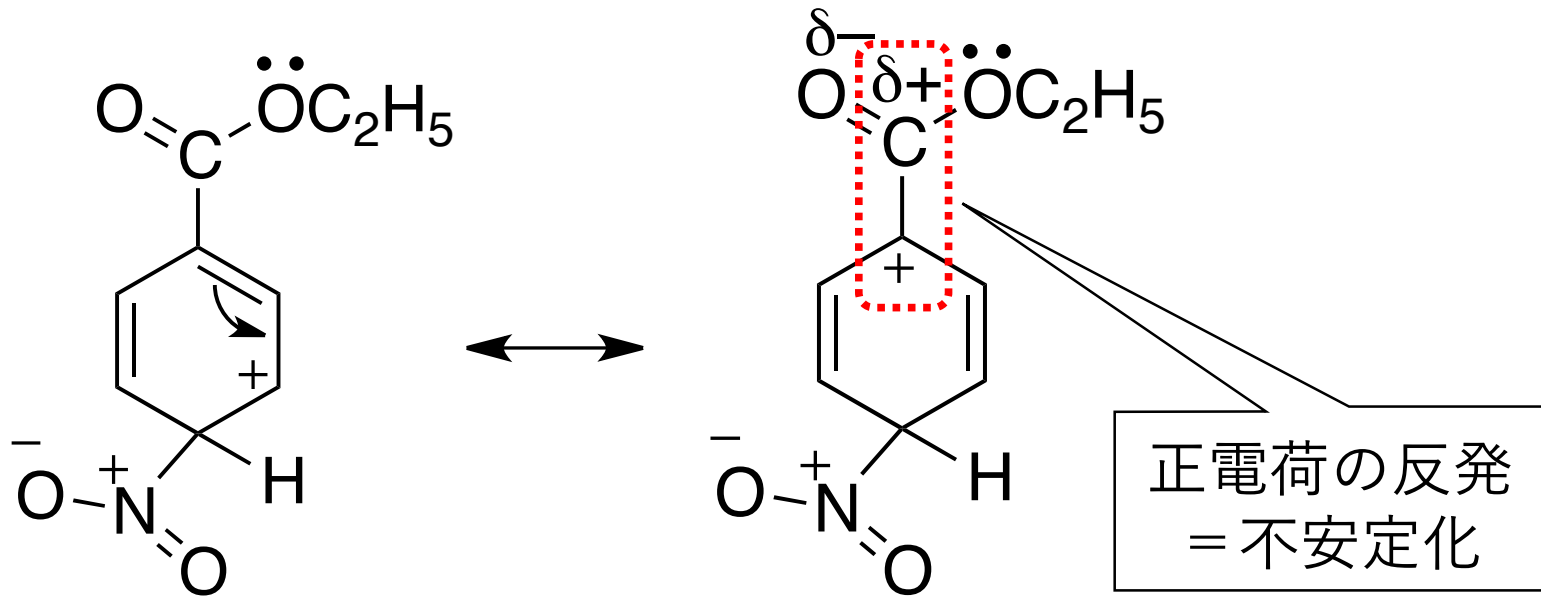


安息香酸エチルのニトロ化：オルト位

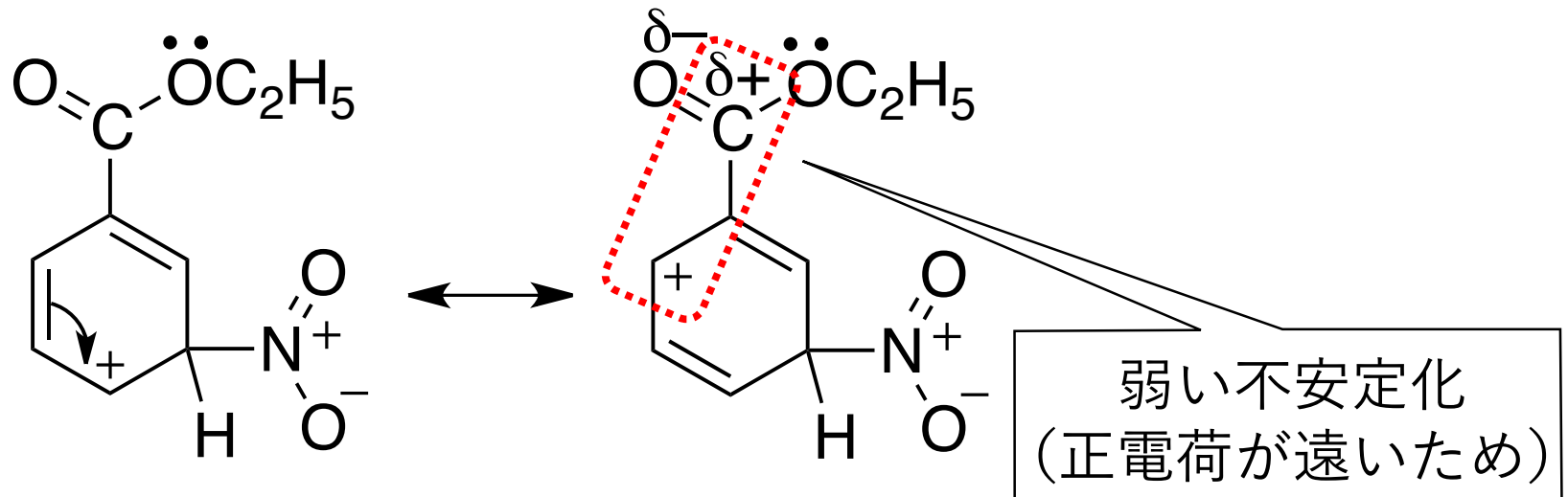


安息香酸エチルのニトロ化：パラ位、メタ位

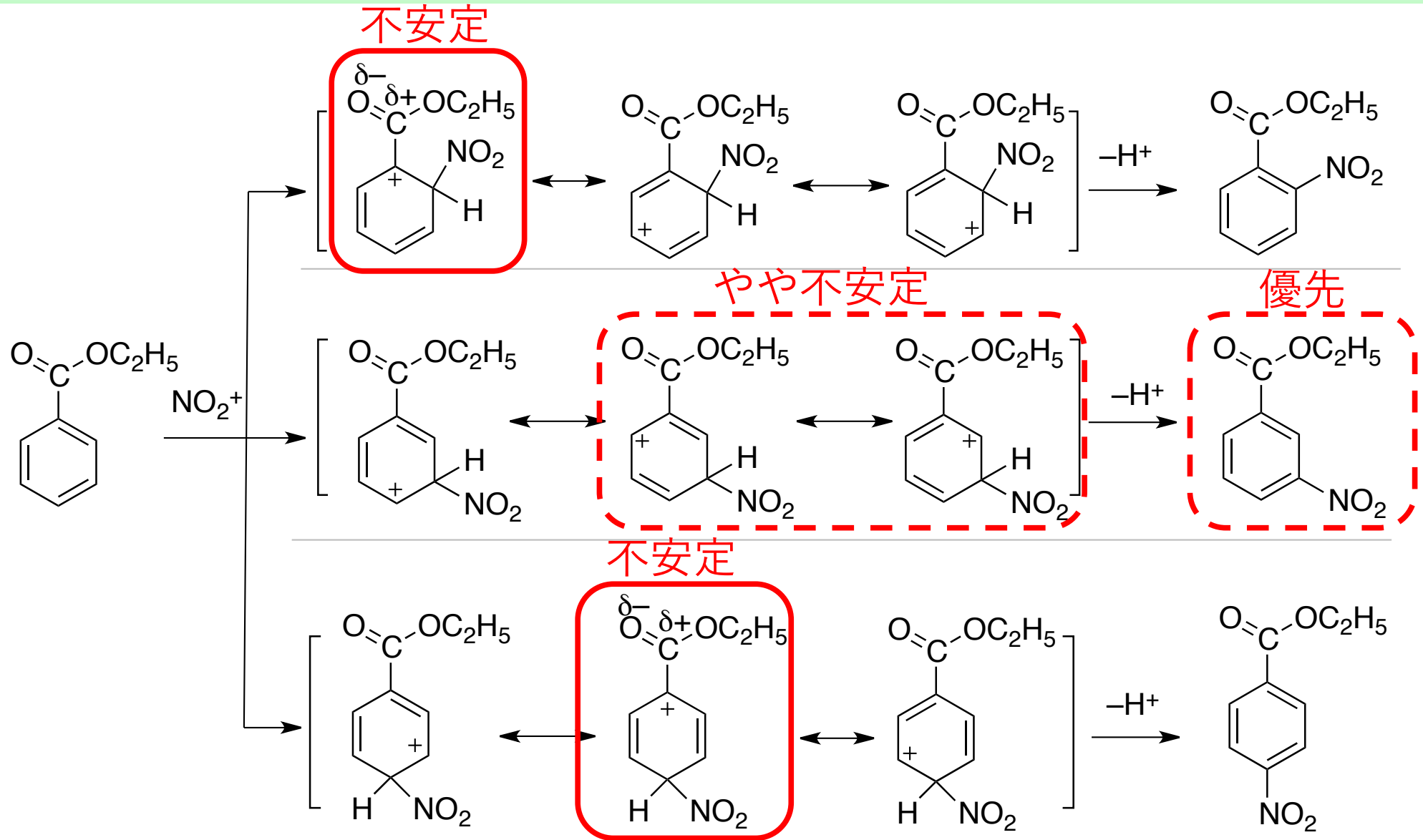
パラ位



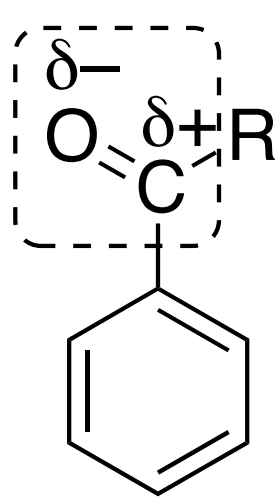
メタ位



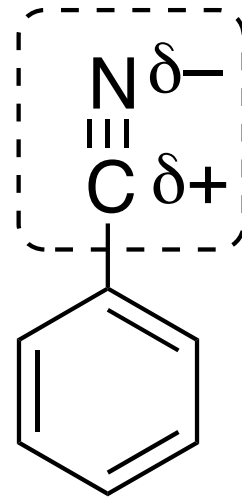
安息香酸エチルのニトロ化：メタ位で起きやすい



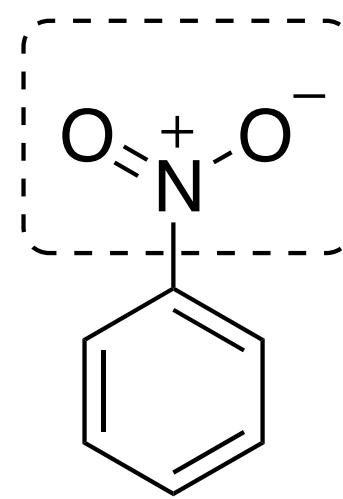
不活性化置換基



カルボニル基



シアノ基



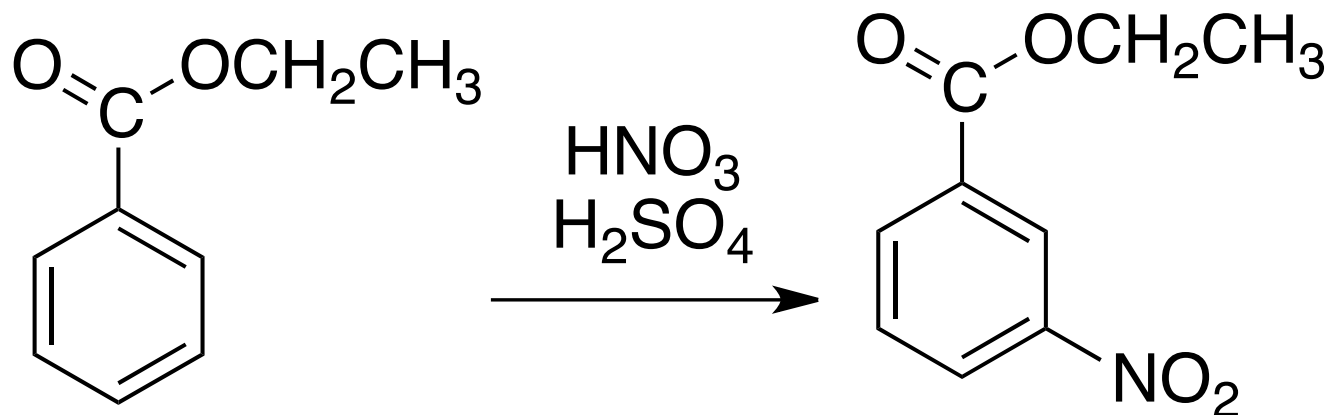
ニトロ基

不活性化（置換）基 deactivating substituent

メタ配向性 meta directing



「配向性」についての注意



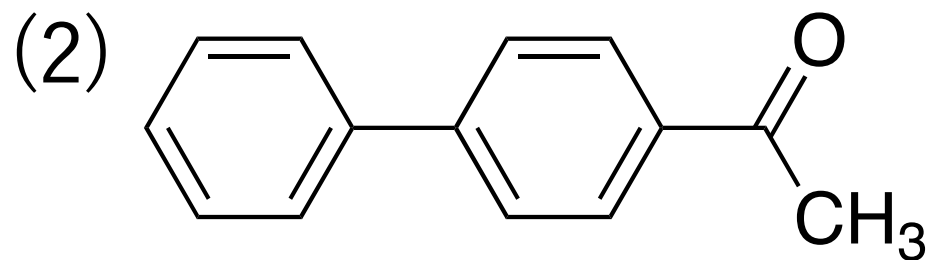
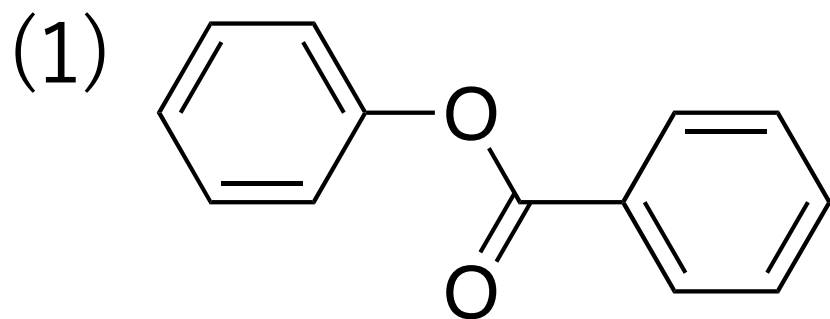
× 「ニトロ基はメタ配向性だからメタ位が優先する」

○ 「カルボニル基はメタ配向性だからメタ位が優先する」

※ 「配向性」は「ベンゼン環にすでに結合している置換基の性質」で、「新しく入ってくる置換基の性質」ではない



【練習問題】 次の化合物を、 FeBr_3 触媒とともに 1 当量の Br_2 と反応させた。主生成物は何か。



置換基効果のまとめ

電子供与基と電子求引基

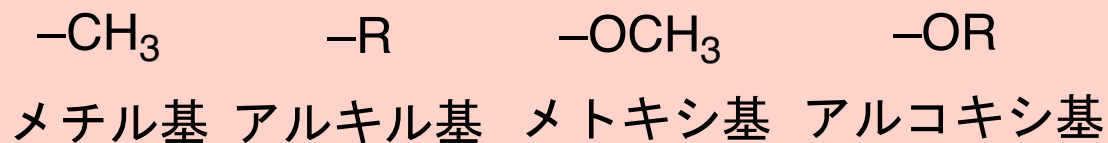
電子供与基は活性化・オルトパラ配向

電子求引基は不活性化・メタ配向

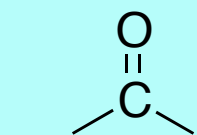
ハロゲンは例外



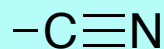
電子供与基と電子求引基



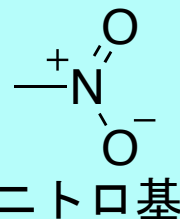
「電子を与える」置換基
電子供与基
electron-donating group



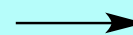
カルボニル基



シアノ基



ニトロ基



「電子を奪おうとする」置換基
電子求引基
electron-withdrawing group

芳香族求電子置換反応では…

電子供与基 = 活性化置換基

電子求引基 = 不活性化置換基



活性化・不活性化基と配向性

芳香族求電子置換反応では…

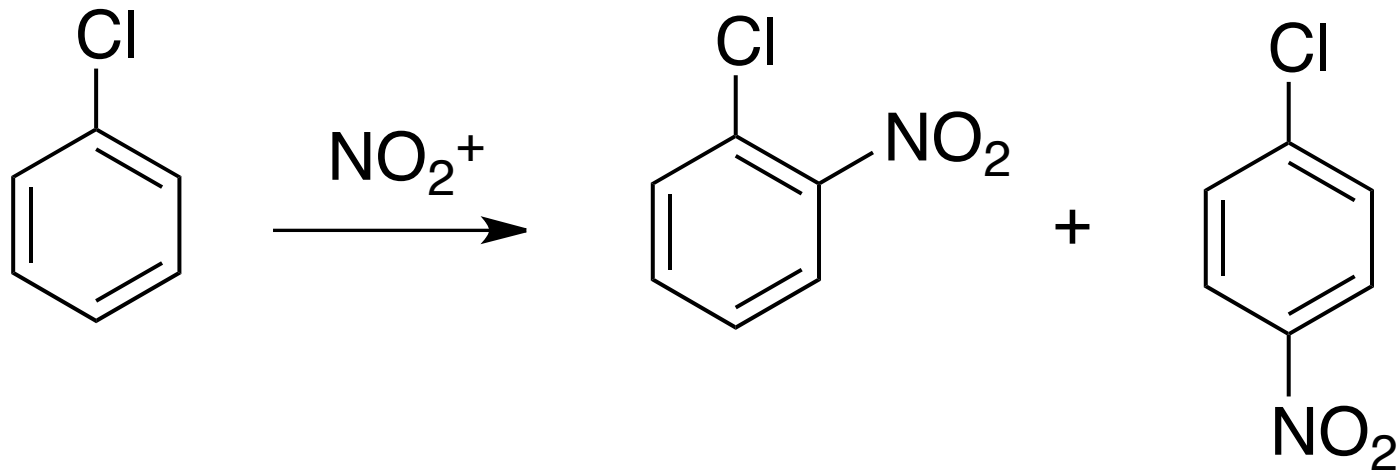
電子供与基 = 活性化置換基 = オルト・パラ配向性

電子求引基 = 不活性化置換基 = (ほとんどは) メタ配向性

例外：ハロゲン



クロロベンゼンのニトロ化



オルト・パラ配向性

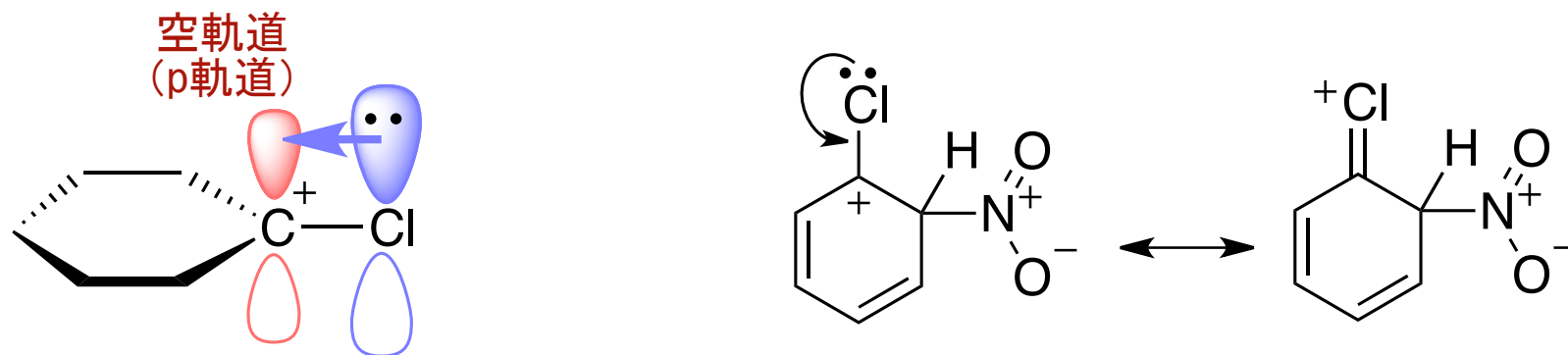
だが

不活性化（ベンゼンより遅い）

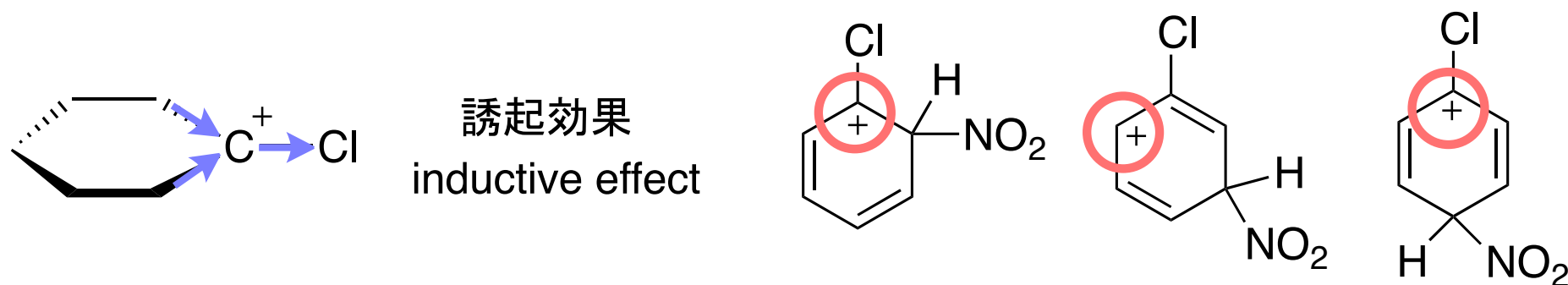


ハロゲンの相反する効果

① ローンペアによるカチオンの安定化 = オルト・パラ配向性



② 高い電気陰性度によるカチオンの不安定化 = 不活性化



誘起効果 = σ 結合を通じた電子求引・供与効果

