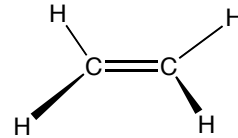
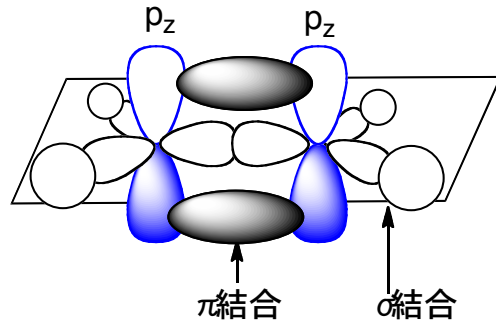


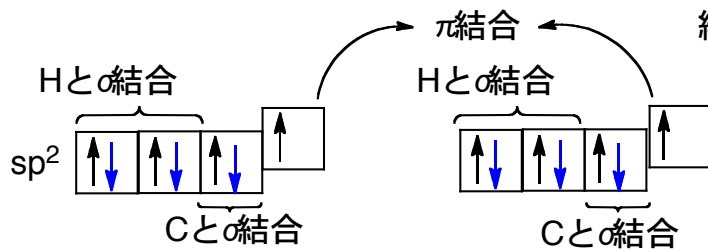
★ 第10章 芳香族 問題の解答

★ ★授業の前にやっておこう!!★★

1

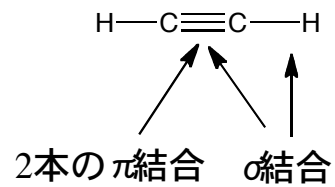
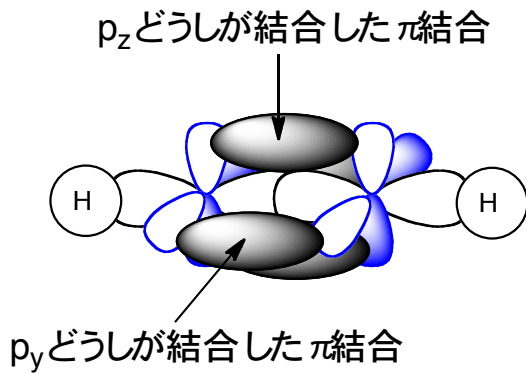


エチレンでは炭素-炭素
 σ 結合のほかに、
高エネルギーの電子どうしの
結合である π 結合を形成する。



左の炭素の sp^2 混成軌道

右の炭素の sp^2 混成軌道



2.

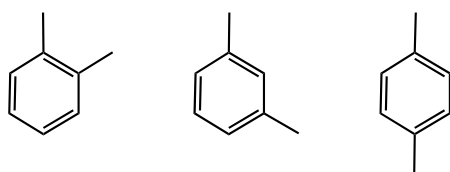


3.

アルケンの特徴は π 電子でできた二重結合があることである。そのためアルケンは電子不足の試薬と求電子付加反応を起こしやすい。アルケンの π 電子は電子豊富なため、正の電荷を持つ試薬や δ^+ 性の試薬と反応し、 π 電子を渡して求電子試薬と反応した飽和炭化水素となる。

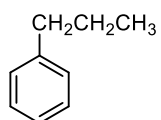
4.

3種類 オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン

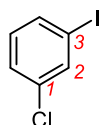


★★本文の解答★★

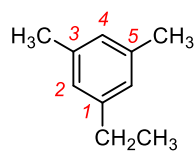
問 1



プロピルベンゼン



1-クロロ-3-ヨードベンゼン

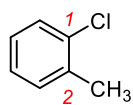


1-エチル-3,5-ジメチルベンゼン

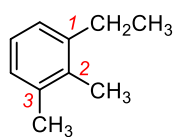
置換基の位置を示し、置換基がアルファベット順になるように並べる。

問 2

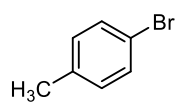
(1) 1-クロロ-2-メチルベンゼン



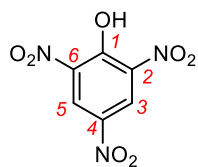
(2) 1-エチル-2,3-ジメチルベンゼン



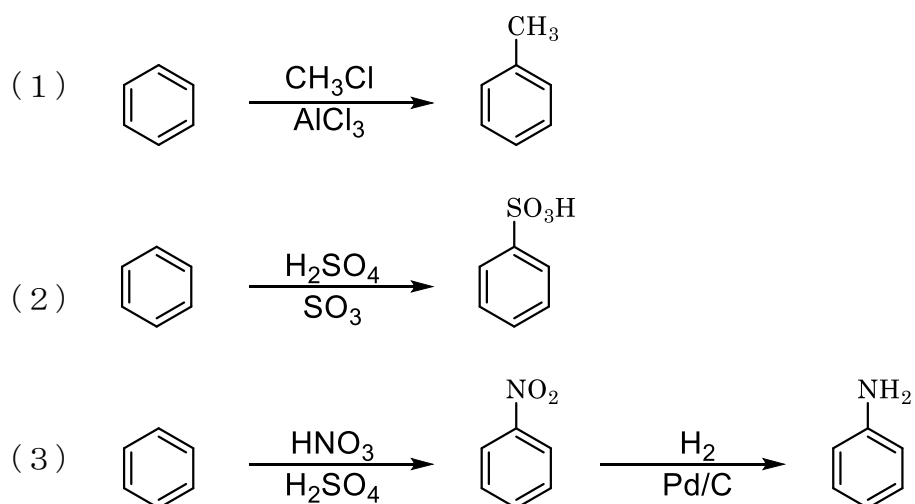
(3) *p*-ブロモトルエン



(4) 2,4,6-トリニトロフェノール



問 3

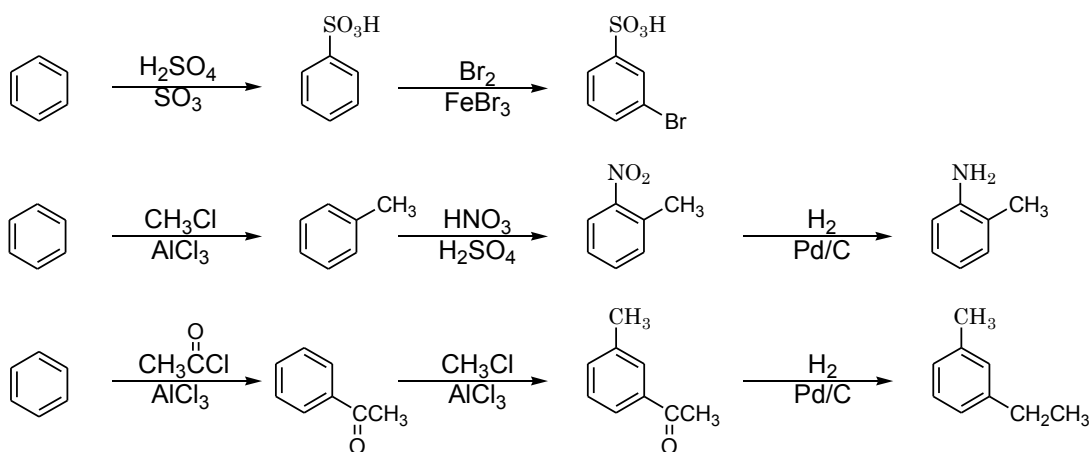


(1) フリーデルクラフツアルキル化反応を用いる。この場合、多アルキル化を防ぐため一般にベンゼンを過剰に用いる。

(2) ベンゼンのスルホン化反応を用いる。

(3) ベンゼンを直接アミノ化するのは困難であるため、一旦ニトロ化し、官能基変換により還元してアニリンに導く。接触水素添加または LiAlH_4 などの強力な還元剤を用いる。

問 4



(1) スルホン基はメタ配向なので先にスルホン化する。臭素を先に導入するとオルトパラ配向なので希望する物質は得られない。

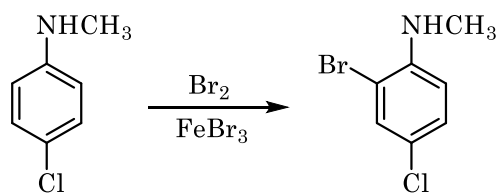
(2) トルエンはオルトパラ配向なので先にメチル基を導入する。なお、ニトロベンゼンは π 電子密度が極めて低いためフリーデルクラフツ反応は起こらない。

(3) 紙の上では上記の方法で合成可能であるが、実際のところこの方法でアセチル化すると π 電子密度が低下するため、次のフリーデルクラフツのアルキル化がうまく進行しないこともある。

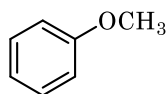
実際の合成では、反応制御のため温度や濃度、触媒量などさまざまな条件を試みて、最適のものを利用するのが一般的である。

問 5

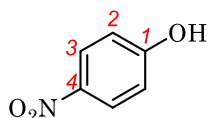
-NHCH₃は強力なオルト (*o*)、パラ (*p*) 活性化基であり、-Cl は弱い不活性化基である。よって強力な活性化基である-NHCH₃の配向性に従う。



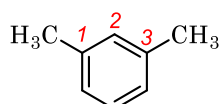
10—A1 次の化合物を命名しなさい。



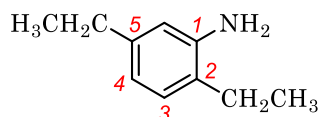
メトキシベンゼン



p-ニトロフェノール



1,3-ジメチルベンゼン
(*m*-キシレン)



2,5-ジエチルアニリン

10—A2

o,p-配向

トルエン、ブロモベンゼン、アセトアニリド

トルエン、アセトアニリドの官能基であるメチル基、アセトアミノ基はI効果(誘起効果)が正に働いてベンゼン環内の π 電子密度を上げるため、芳香族を活性化させる。また、アセトアニリドはアセトアミノ基の窒素の孤立電子対がベンゼン環に対し共役の位置にあり、R効果(共鳴効果)が正に働いて *o,p*-位が+になるように共鳴するため、*o,p*-配向となる。(図 7.6 参照)

なお、ブロモベンゼンは R 効果(共鳴効果)が正に働いて *o,p*-配向となるが、臭素がハロゲンであるため芳香族の π 電子に対する I 効果は負に働いて、基準となるベンゼンより反応性が低くなる。

m-配向

ニトロベンゼン、ベンズアルデヒド

ニトロ基、アルデヒド基(またはホルミル基)は芳香族に対して電子供与せず、

むしろ電子を吸引する。(負の I 効果) また、 σ, p -位の電子を吸い上げる (負の R 効果) ためニトロニウムイオンは m 位しか反応できない。(図 7.6 参照)
 簡便に表にまとめるとこのような関係になる。

I 効果	+	0	-	-
R 効果	+	0	+	-
例	アセトアニリド	ベンゼン	ブロモベンゼン	ニトロベンゼン

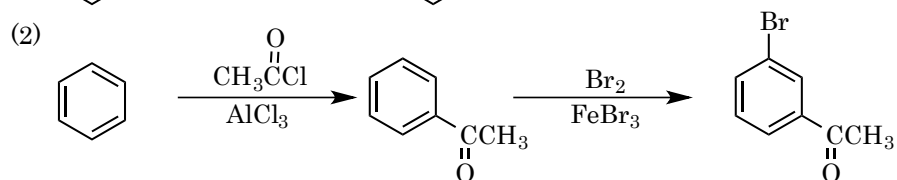
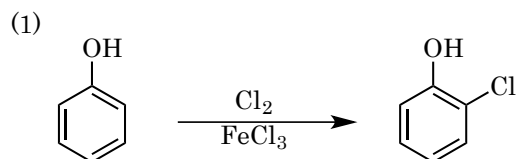
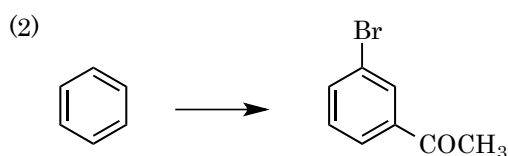
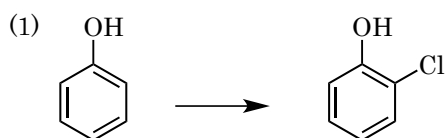
10-A3

(3) > (1) > (2) > (4)

の順になる。

メトキシ基は強力な活性化基であり極めて早く反応する。メチル基などのアルキル基も電子供与性なので活性化基である。ニトロ基は強力な不活性化基であるので、簡単にはニトロ化は起こらず、発煙硝酸などを用いる。

10-A4



ヒドロキシル基はオルトパラ配向である。

アシル基はメタ配向である。ハロゲン化にはハロカチオンが必要なため、ハロゲンとルイス酸であるハロゲン化鉄が必要である。

▲▲演習問題 B もっと使えるようになりましょう▲▲

10-B1

芳香族にアルキル基を導入する場合にはフリーデルクラフツのアルキル化反応を用いる。但し、アルキル化された芳香族は問1にあったとおり、I効果が正に働くため、次のアルキル化試薬がベンゼンでなく、アルキルベンゼンと反応するため、複数のアルキル基が導入されてしまう。(多アルキル化)

これを回避するためには、試薬に対して大過剰のベンゼンを用いるか、多アシル化を起こさないフリーデルクラフツのアシル化を行った後、カルボニル基を接触水素還元するか、Clemensen還元またはWolff-Kishner還元するなどしてアルカンにすれば良い。

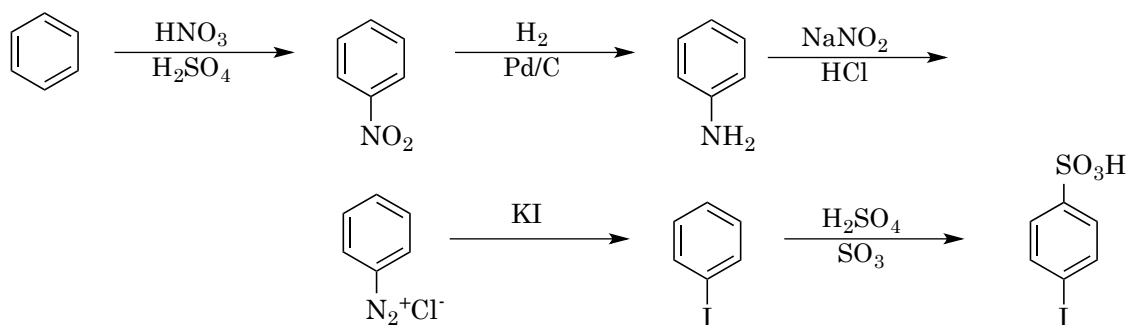
10-B2

芳香族は π 電子密度が高いため、通常、求電子試薬とは反応するが求核試薬とは静電的に反発するため、反応を起こしにくい。本書で学ぶ唯一の例外はSandmeyer反応である。ジアゾニウム基は大変脱離しやすい脱離基でこの際芳香族とジアゾ基の間の電子を奪って脱離するため、芳香族上にカチオンができる。そのため S_N1 機構を経由して脱離するため、求核試薬がこのカチオンと反応する。

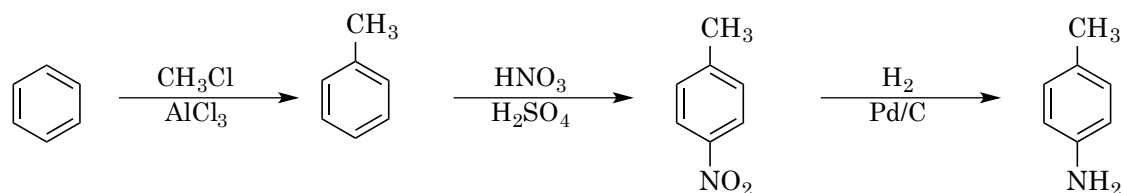
Webにリンク

これ以外の例外として、強い電子吸引性置換基が結合したハロベンゼンの求核置換反応やベンザイン中間体を経由する反応などがある。

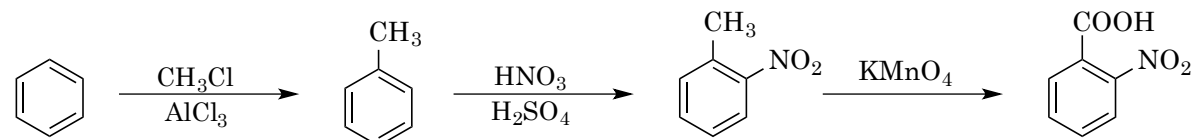
(1)



(2)



(3)



(1) ヨウ素化するにはベンゼンをニトロ化して還元し、アニリンとしたものをザンドマイヤー反応させる必要がある。ザンドマイヤー反応は通常1価の銅塩を使うが、ヨウ素化の場合はヨウ化カリウムでも進行する。

(2) オルトパラ配向であるメチル基を先に導入する。ニトロ化を先にするとメタ配向であるほか、ニトロベンゼンは反応性が極めて低くフリーデルクラフツ反応を起こさない。

(3) トルエンのニトロ化によりオルト位にニトロ基を導入して、ベンジル位を強烈に参加する KMnO_4 を用いると安息香酸に導くことができる。

7-B 4

例としてトルエンの塩素化を行った場合について考えてみる。塩素の付加により以下のようなカルボカチオン中間体が生成する。ほとんどの場合第 2 級カルボカチオンが生成するが、オルトとパラのみより安定な第 3 級カルボカチオンが生成する。よって安定な中間体を経ることができるオルトとパラが優先的に生成する。

