

# 有機反応化学

## 第11回

2018年6月29日

芳香族化合物

大学院理学系研究科化学専攻

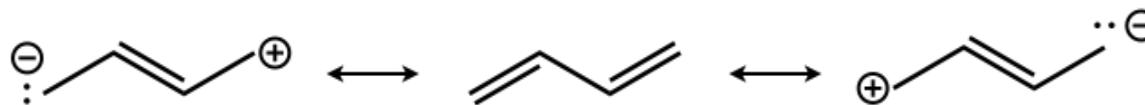
後藤 佑樹



# 前回は… 『共役』 について学んだ

以下では、共役ジエンについてのみに絞って復習

1,3-ブタジエンを例に考えよう



この共鳴構造式から分かること その1

- 真ん中の単結合には、二重結合性がある

そのため、共役ジエンの中央の炭素-炭素結合距離は、アルカンとアルケンの炭素間距離の中間の値である。

そのため、共役ジエンの配座は大きく分けて**2つ**になる

この共鳴構造式から分かること その2

- 共役ジエンは非共役ジエンよりも安定

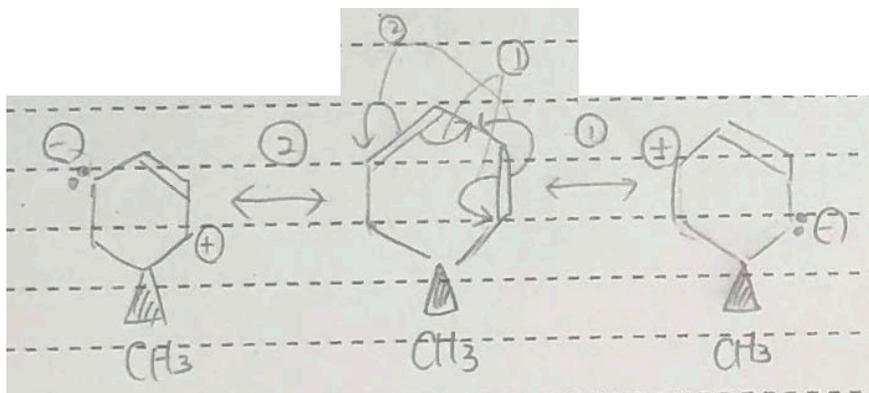
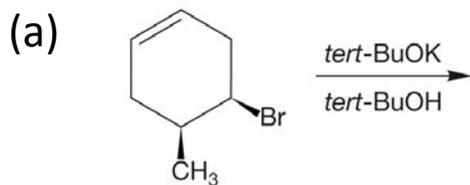
共鳴構造式が描ける = 電荷が非局在化した化合物 = 安定

- 共役ジエンは特別な反応性を示す

1,4-付加、Diels-Alder反応など

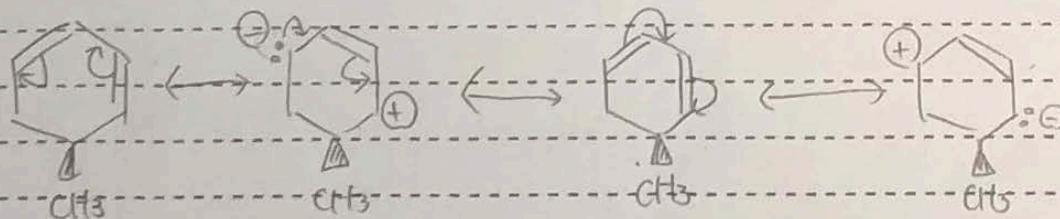
# 質問/コメント集 ~演習問題~

- 共役系をもつと分子は安定化する。  
このことを踏まえて、次の反応の生成物を予測せよ。  
また、生成物の共鳴構造式も書け。

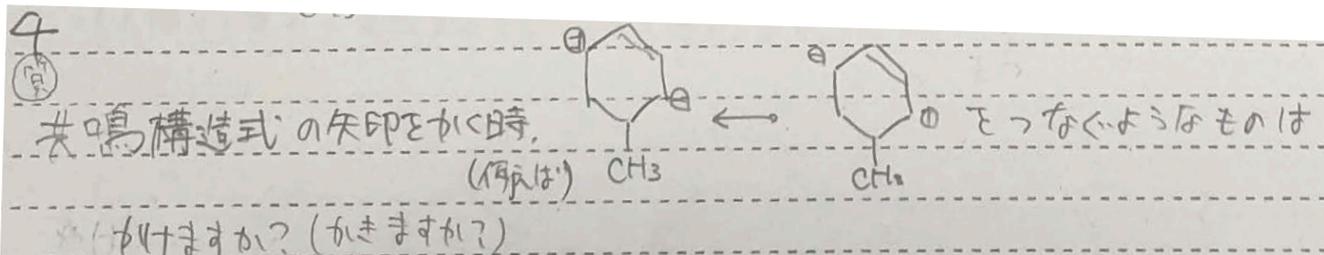


1. (a) のような共鳴構造式の矢印は、上のように番号をふいて書くことは、あまりないでしょうか？

類似質問他にもあり

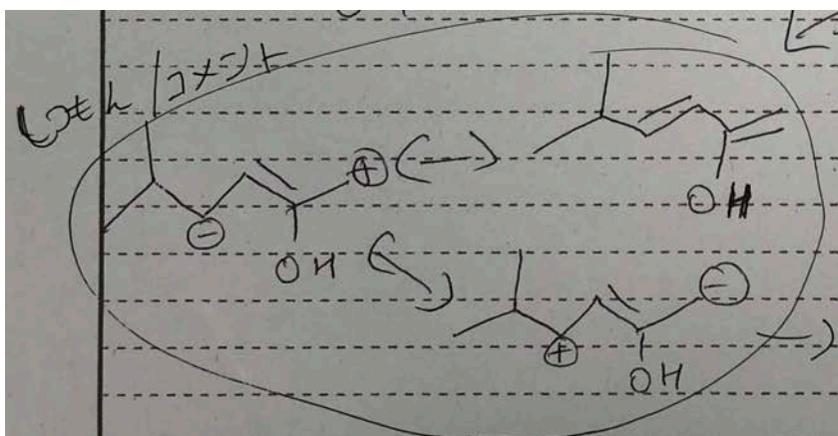
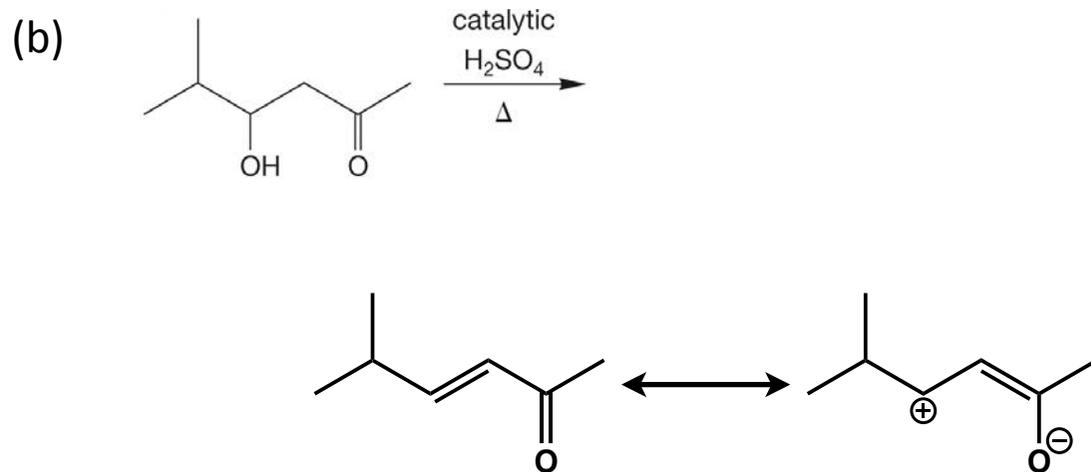


それなどでは、このように、↑等に書いた方がいいのでしょうか？



## 質問/コメント集 ～演習問題～

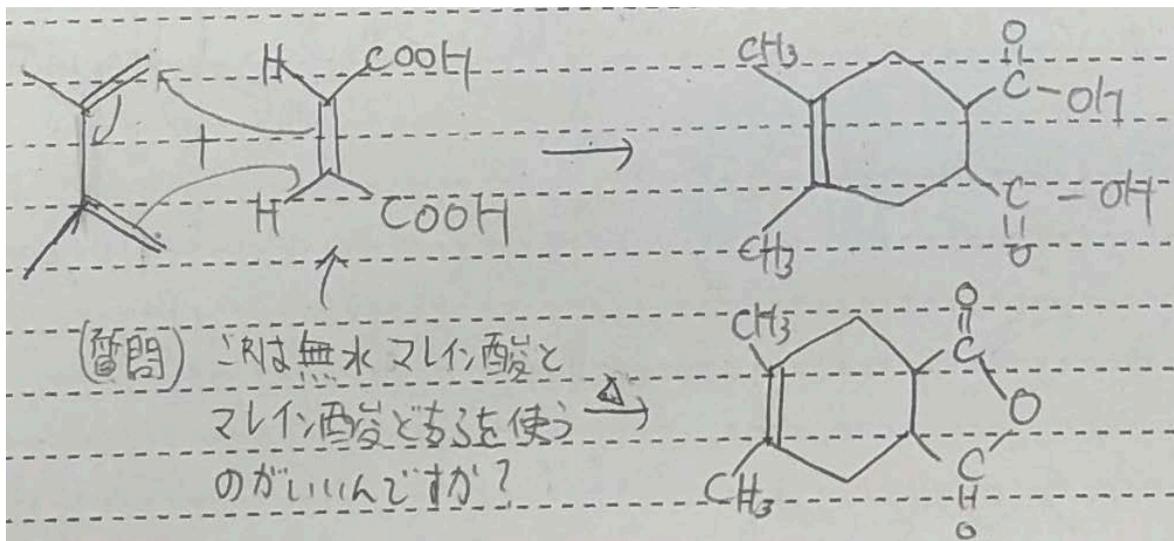
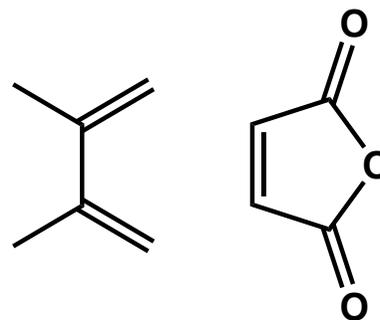
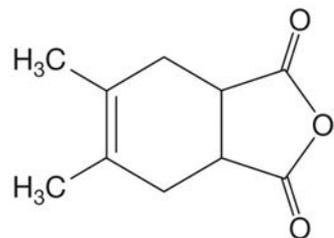
1. 共役系をもつと分子は安定化する。  
このことを踏まえて、次の反応の生成物を予測せよ。  
また、生成物の共鳴構造式も書け。



ありえるっちゃありえるけど、  
共鳴構造式ではない。

## 質問/コメント集 ～演習問題～

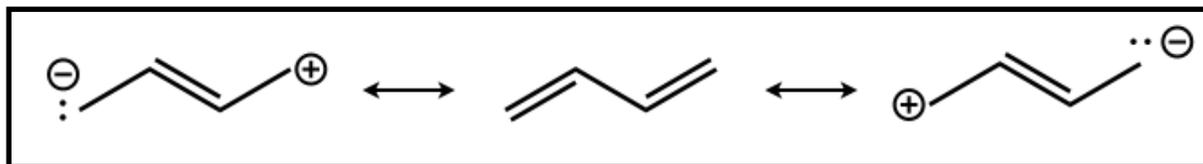
2. 次の化合物をDiels-Alder反応で作る際に必要となる出発物質は何か。



- ・ 問題2の出発物質ってあのなつかしの無水マレイン酸？受験知識忘れすぎ...

電子吸引性官能基を二つ持った無水マレイン酸は非常に良いジエノフィル。(スライド39)

## 質問/コメント集 ～共役ジエン～



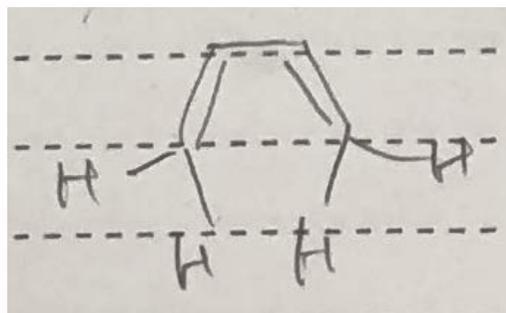
- 1,3-ジエンの共鳴構造式では真ん中に二重結合が存在する極限構造式が二つ描けることになっています。実際にはこれらの構造の寄与は真ん中の構造の寄与と比べて小さいと考えるべきでしょうか。

その通り！

- 共役ジエンの立体配座に関して。s-cis配座だとH同士の軌道がぶつかりませんか？  
この状態から90°ずれてる方がはなれてて安定だと思ったのですが。

鋭いです。  
その通り！

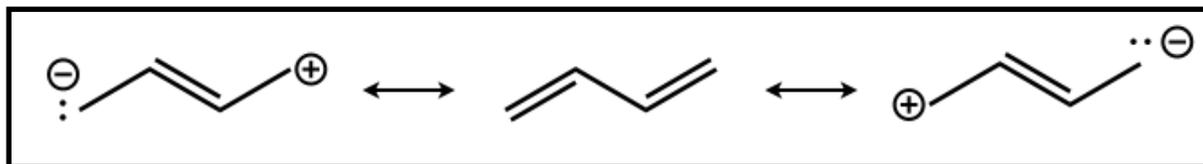
でも、90°にはならないよ。



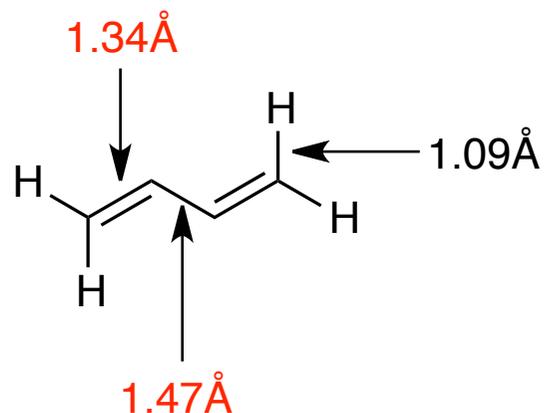
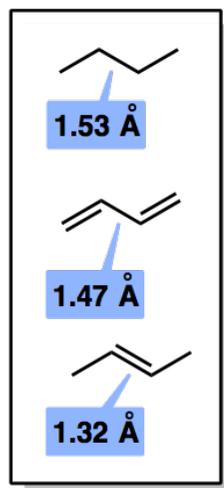
- 二重結合と単結合が交互にきて安定化するなら、 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ とか $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$ とかでも三重結合が $\pi$ 結合を持つため、電子が非局在化して安定になるみたいなことがありますか？

これらも共役してます。共役系的一种です！

## 質問/コメント集 ～共役ジエン～



- ・ブタジエンで真ん中の単結合の長さは通常単結合より短いということでしたが、逆に端の二重結合が通常二重結合より長いということがありますか？



- ・ジエンの定義が「2つ以上の二重結合が単結合を挟んで1,3配置をとること」とあったのですが、2,4-hexadineはジエンなのでしょうか？

↑これは「共役ジエン」の定義。

ジエンは「分子内に二重結合を二つもつ化合物」のこと。

ちなみに、2,4-hexadineはジエンですし、共役ジエンです。

## 質問/コメント集 ～共役ジエンの反応～

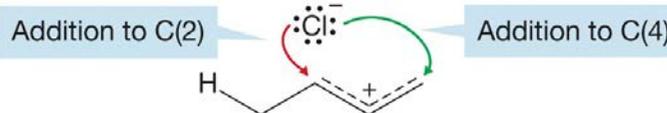
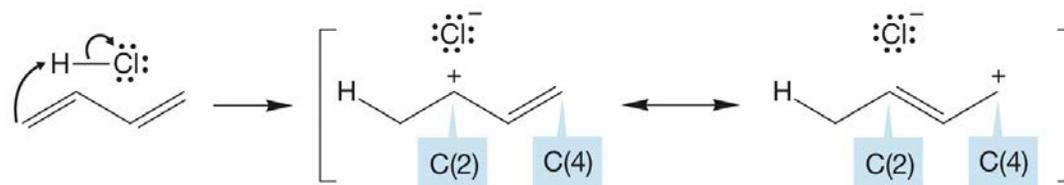
- ・スライド35について、化学反応の過程で“距離”が生成物の割合に関与するのは面白いと思った。(人間から見たら全然変わらないように思えるから。)

### ★★★★ 1,2-付加体は、速度論的生成物である

速度論支配の条件下で優勢な生成物

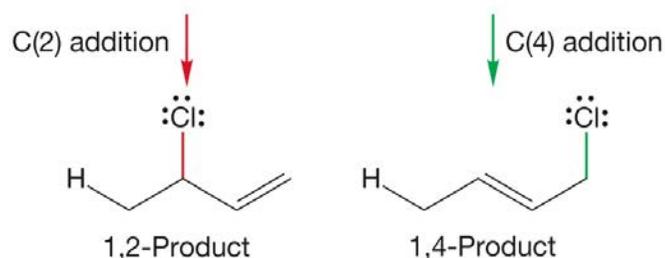
なぜ?【発展】

★★★★



塩化物イオンはC(4)よりもC(2)により近く位置する。

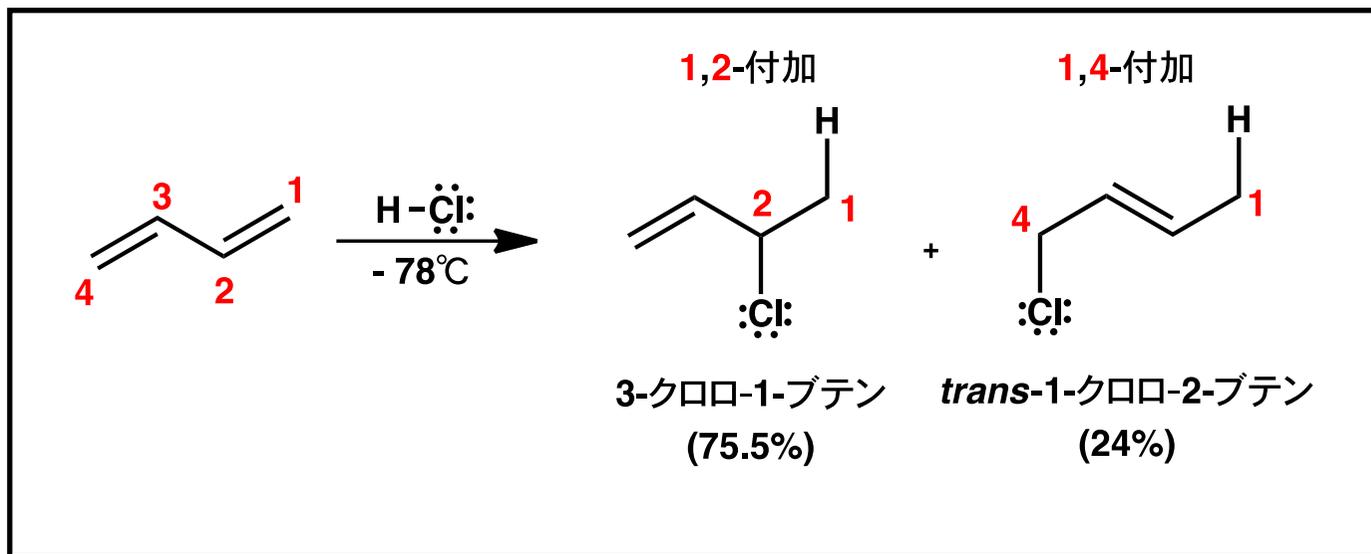
そのため1,2-付加が優先する。



- ・ディールズ・アルダー反応って名前がカッコいいですね。それと次回のベンゼン楽しみです！  
**同意。**
- ・高校の時出てきて戸惑ったDiels-Alder反応が分かって良かったです。

## 質問/コメント集 ～共役ジエンの反応～

- ・ 1,2-付加や1,4-付加の後に残った二重結合にまた付加したりしないですか？



試薬が過剰だとさらに付加が進みます。

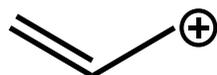
## 質問/コメント集 ～アリルカチオン～

- 安定度は基本的に共役系 > 高級カルボカチオンと考えて良いですか？

★★

### アリルカチオンは特に安定

(復習)



なので、ハロゲン化アリルのSN1反応は早い

復習ポイント！

カチオンの安定性

SN1を起こしうるハロゲン化アルキルの種類

TABLE 13.2 Relative Rates of S<sub>N</sub>1 Solvolysis of RCl in 50% Ethyl Alcohol at 45 °C

| Molecule | Ion                | Relative Rate    | Molecule | Ion                | Relative Rate         |
|----------|--------------------|------------------|----------|--------------------|-----------------------|
|          | 一級                 | 1.0 <sup>a</sup> |          | アリル かつ<br>一級 or 二級 | 1157                  |
|          | 二級                 | 1.7              |          | 三級                 | 3 × 10 <sup>4</sup>   |
|          | アリル かつ<br>一級       | 14.3             |          | アリル かつ<br>一級 or 三級 | 1.9 × 10 <sup>6</sup> |
|          | アリル かつ<br>一級       | 21.4             |          | アリル かつ<br>一級 or 三級 | 7.9 × 10 <sup>6</sup> |
|          | アリル かつ<br>一級 or 二級 | 1300             |          |                    |                       |

<sup>a</sup>The value for the primary substrate is suspect and may include some contribution from S<sub>N</sub>2 reactions.

練習：それぞれのカルボカチオン中間体とその共鳴構造を書け。

## 質問/コメント集 ～その他～

- ・（自習問題の2）反応の矢印の上に $\Delta$ がついているか下に $\Delta$ がついているかの違いは何か意味がありますか？

そもそも「 $\Delta$ 」は何を表していますか？ **類似質問他にもあり**

**加熱の意味です。 上下に特に意味はありません。**

## 質問/コメント集 ～感想～

- ・復習が多めでありがたいです（定着するので）
- ・今日も楽しかったです。ありがとうございました。
- ・六員環となかよく生きていきたいです。
- ・もう一度、これまでの復習をしてきたいと思います
- ・SN1, SN2, E1, E2反応は私にとって鬼問です！！

鬼のように難しいと思われる問題（造語）

- ・今までの付加/脱離反応と今回の共役の両方を考えて生成物を予想する演習問題は難しかったです。
- ・最近自分が授業から遅れている気がするので復習しようと思います。
- ・復習が大事だと実感しました。
- ・SN1, SN2, E1, E2反応を忘れかけているので復習したい。
- ・なぜか第7回～第9回までのプリントがない。本当に配られましたか？
- ・次回のベンゼン楽しみです。
- ・暑いです。

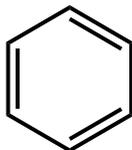
**皆さん、頑張ってください！**

# 今日はベンゼンと 芳香族化合物

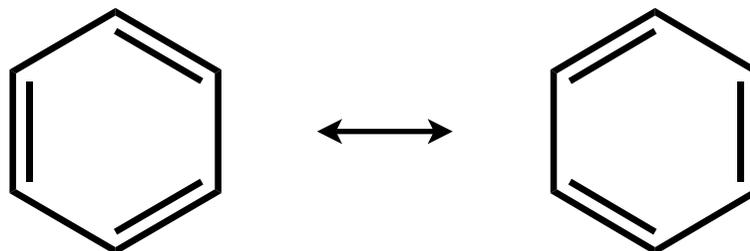


(前回の次回予告)

# ベンゼンは超安定



これも、共鳴構造式で一部説明出来る



ベンゼン中の炭素-炭素結合の長さは？

ベンゼンはどの程度安定化を受けているか？

他にベンゼンと似たような安定な化合物があるか？

ベンゼンの反応性は？



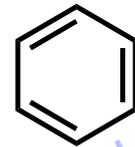
# ベンゼンは超安定



この共鳴構造式から分かること その1

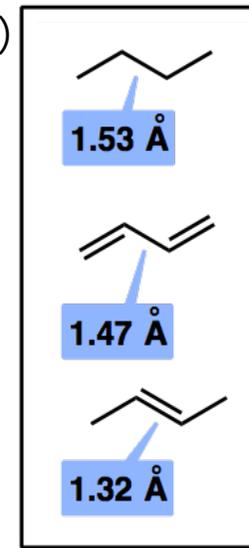
- 6つのC-C結合は全て等価

そのため、ベンゼンの中央の炭素-炭素結合距離は、アルカンとアルケンの炭素間距離の中間の値である。



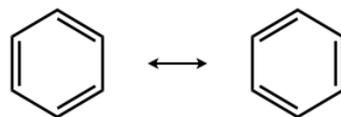
同一の結合距離 (1.39 Å)  
をもつ

(参考)



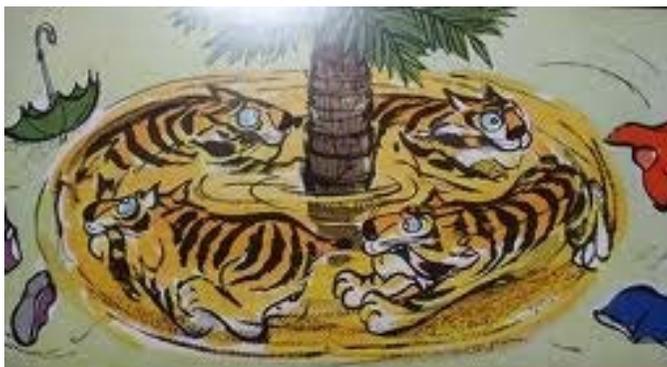
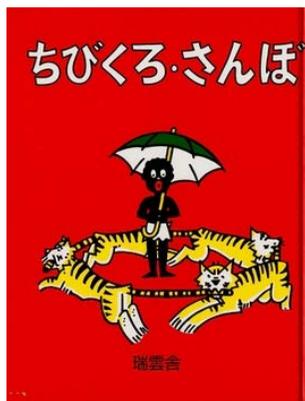
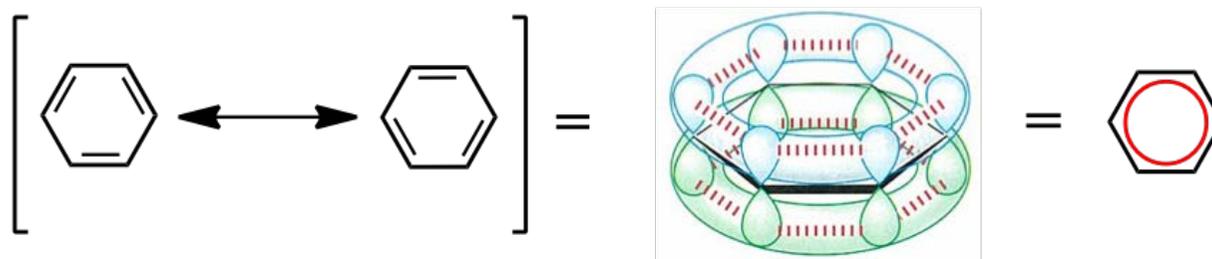


# ベンゼンは超安定



【発展】

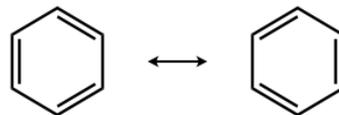
6つの2p軌道が重なることで、ベンゼン環の上下に電子密度をもつ環が存在する。



6つの電子がグルグルと一体化して  
非局在化することで  
超安定に！



# ベンゼンは超安定



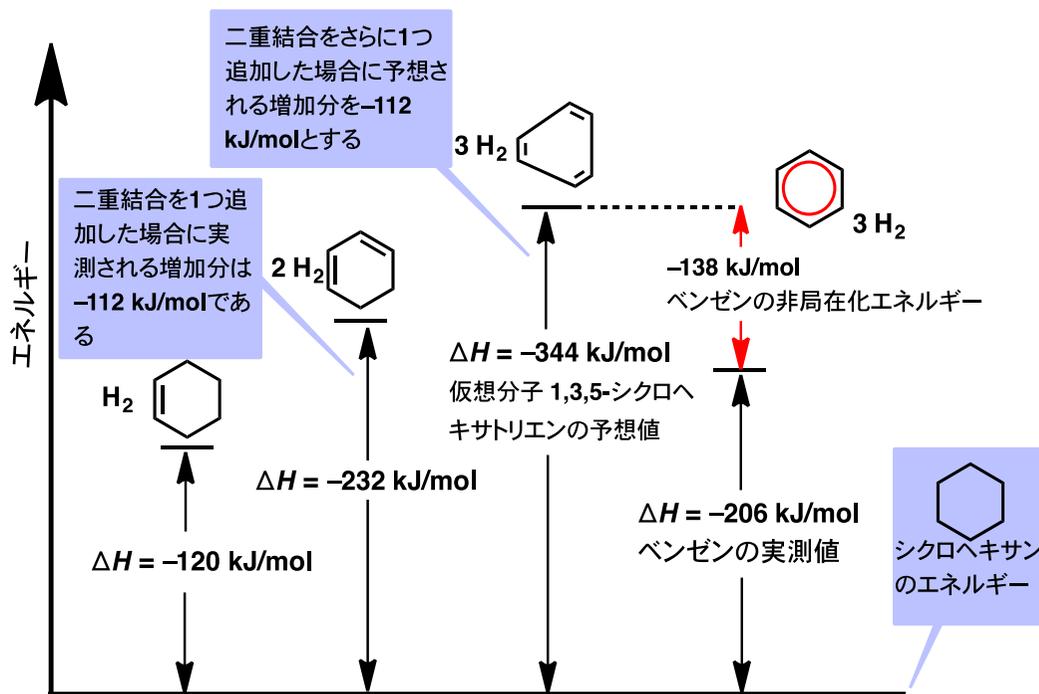
復習ポイント！  
共役ジエンの安定性

この共鳴構造式から分かること その2

## ・ベンゼンはとっても安定

共鳴構造式が描ける = 電荷が非局在化した化合物 = 安定

これは、水素化反応の反応熱（水素化熱）で実験的に比較できる。



水素化熱データからの計算値と実測値との比較から求められたベンゼンの安定化エネルギー(赤の矢印)。ベンゼンは仮想の1,3,5-シクロヘキサトリエンよりも138kJ/mol安定である。この安定化によるエネルギーをベンゼンの共鳴エネルギー (resonance energy)あるいは非局在化エネルギー(delocalization energy)と呼ぶ。

このベンゼンの特別な安定性は**芳香族性 (aromaticity)** と呼ばれる



# ベンゼン以外にも芳香族化合物はある

復習ポイント!

$\pi$ 電子  
sp<sup>2</sup>混成軌道  
2p軌道  
共役

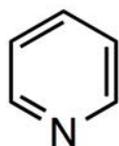
芳香族になるための必要条件4つ

1. 環状構造である。
2. 完全共役 (fully conjugated) している。
3. 平面構造をとる。
4. 一つの環状に  $(4n+2)$  個の  $\pi$ 電子 を含む (Hückel則) 。  $n$  は原子の数とはまったく関係がないよ。  
( $n$  は0以上の整数)      つまり環の原子は全てsp<sup>2</sup>混成もしくはsp混成である必要がある

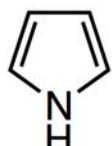
「 $\pi$ 電子」の(不正確だが)分かりやすい解釈

- ・二重結合の二つ目の結合に関与するのは $\pi$ 電子
- ・また、sp<sup>2</sup>混成をしてできた余りのp軌道に入る対電子も $\pi$ 電子としてカウントできる

芳香族化合物の一例



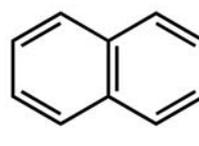
ピリジン  
(6 $\pi$ )



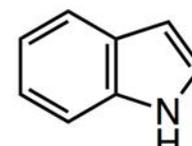
ピロール  
(6 $\pi$ )



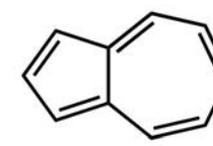
フラン  
(6 $\pi$ )



ナフタレン  
(10 $\pi$ )



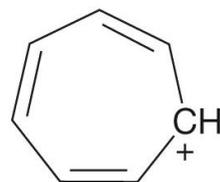
インドール  
(10 $\pi$ )



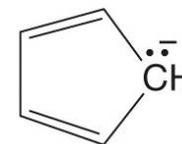
アズレン  
(10 $\pi$ )



(Z,Z,Z,Z,Z)-  
Cyclodecapentaene



トロピリウムイオン



シクロペンタジエニル  
アニオン

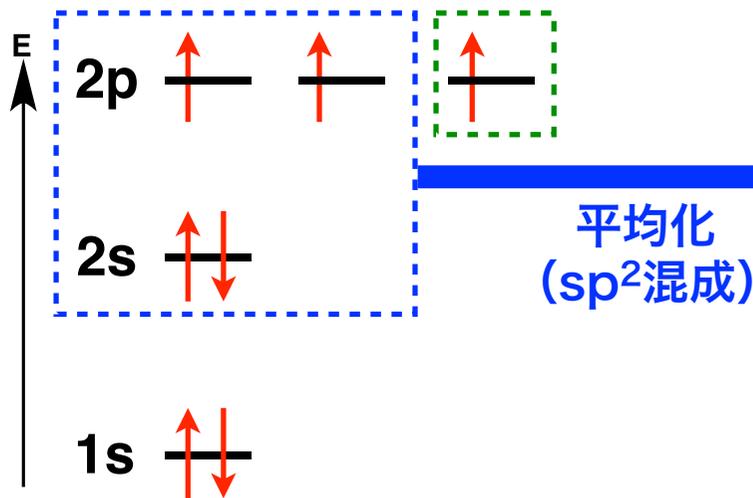
これらは、特別な安定化を受ける



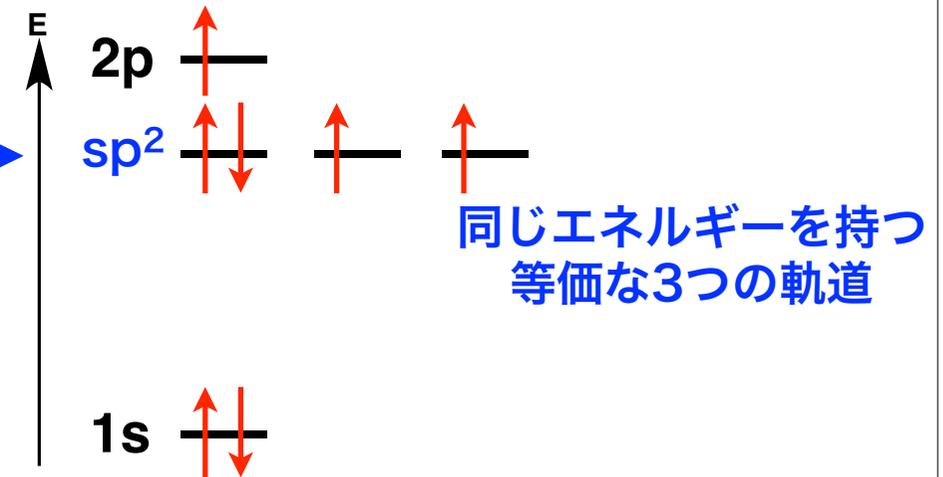
【復習】

# 3方向に電子をもつ原子は、通常、 $sp^2$ 混成軌道をとる

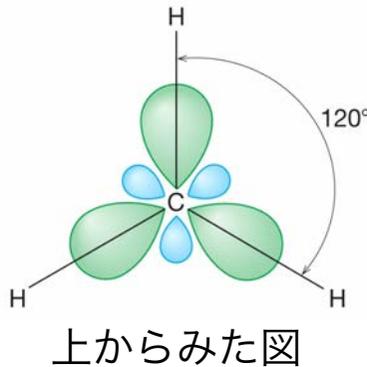
通常の7N原子は…



$sp^2$ 混成した7N原子は…



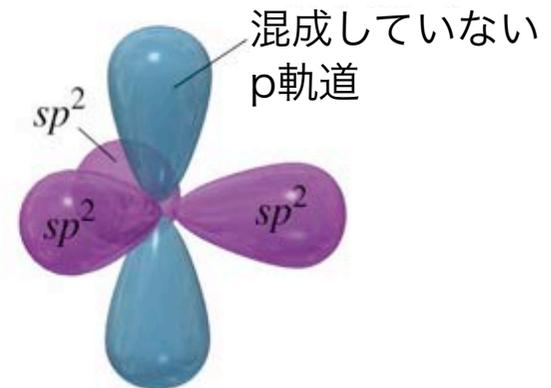
$sp^2$ 混成軌道の形



正三角形 (平面) 型



混成していない2pも重なると…

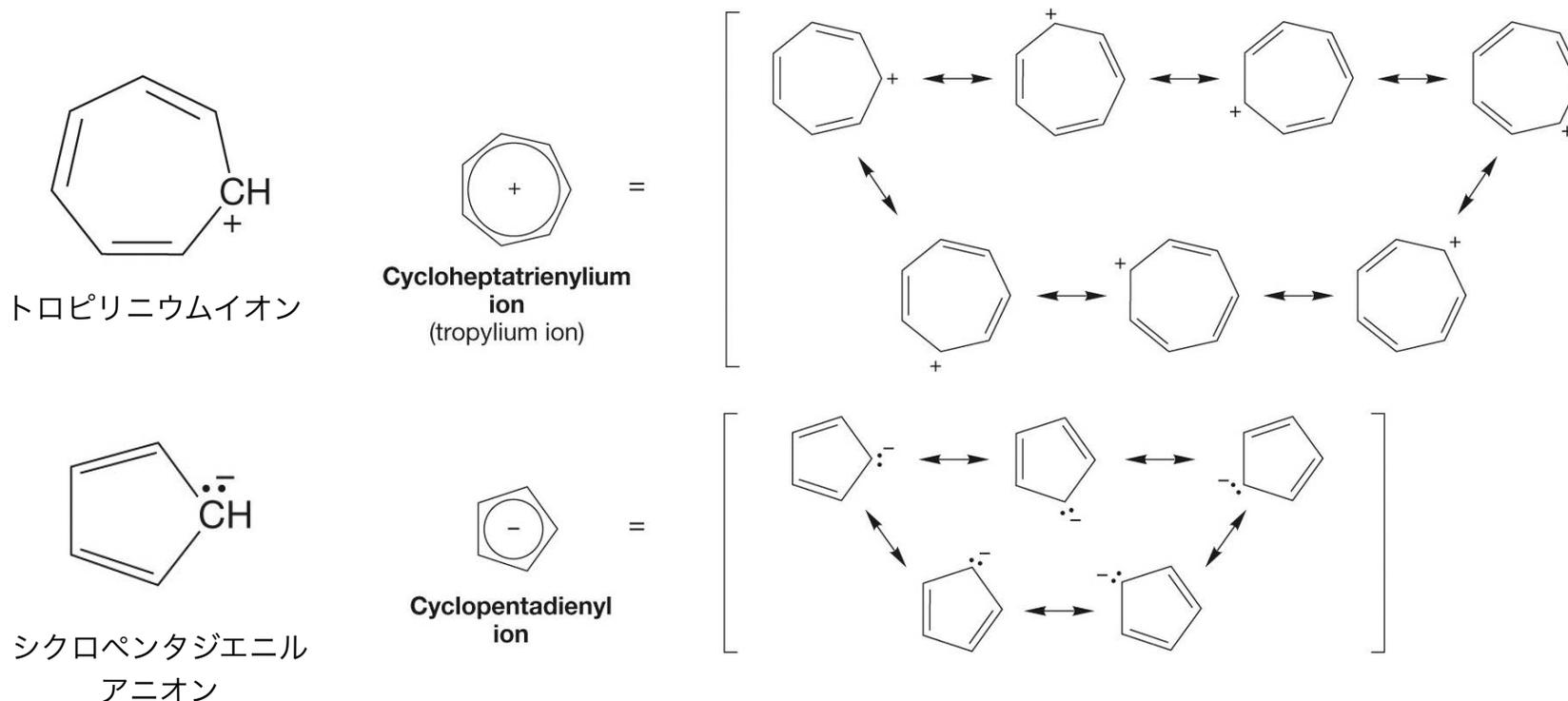




# ベンゼン以外にも芳香族化合物はある

芳香族になるための必要条件4つ

1. 環状構造である。
2. 完全共役 (fully conjugated) している。
3. 平面構造をとる。
4. 一つの環状に  $(4n+2)$  個の  $\pi$ 電子 を含む (Hückel則)。



きちんと共役が一周繋がっているから大丈夫！

# ★★ 芳香族ではない化合物はどんなのが？

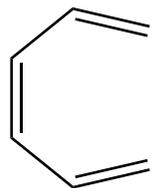
芳香族になるための必要条件 4つ

1. 環状構造である。
2. 完全共役 (fully conjugated) している。
3. 平面構造をとる。
4. 一つの環状に  $(4n+2)$  個の  $\pi$ 電子 を含む (Hückel則)。

条件 1 ~ 3 を満たさないものは  
『非芳香族化合物』 (フツー)  
nonaromatic

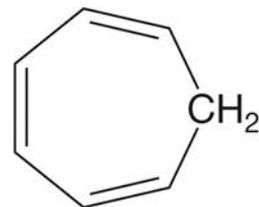
条件 1 ~ 3 を満たし、  
 $\pi$ 電子が  $4n$  個含むものは、  
『反芳香族化合物』 (超不安定)  
antiaromatic

非芳香族化合物の一例



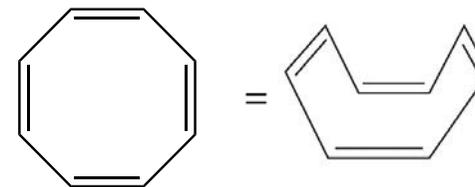
**(Z)-1,3,5-Hexatriene**

環状構造でない



**1,3,5-Cycloheptatriene**

完全共役してない



**cyclooctatetraene**

平面構造でない

# ★★ 芳香族ではない化合物はどんなのが？

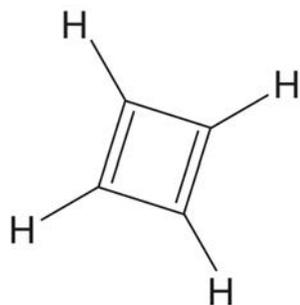
芳香族になるための必要条件4つ

1. 環状構造である。
2. 完全共役 (fully conjugated) している。
3. 平面構造をとる。
4. 一つの環状に  $(4n+2)$  個の  $\pi$ 電子 を含む (Hückel則)。

↑ 条件1～3を満たさないものは  
『非芳香族化合物』 (フツー)  
nonaromatic

↑ 条件1～3を満たし、  
 $\pi$ 電子が  $4n$  個含むものは、  
『反芳香族化合物』 (超不安定)  
antiaromatic

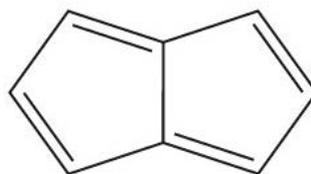
反芳香族化合物の一例



シクロブタジエン

環状・完全共役・平面

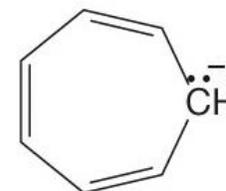
4 $\pi$



ビスクロ[3.3.0]オクタテトラエン

環状・完全共役・平面

8 $\pi$



Cycloheptatrienyl  
anion

環状・完全共役・平面

8 $\pi$

これらは、特別な不安定化をうける

# ★★ 芳香族ではない化合物はどんなのが？

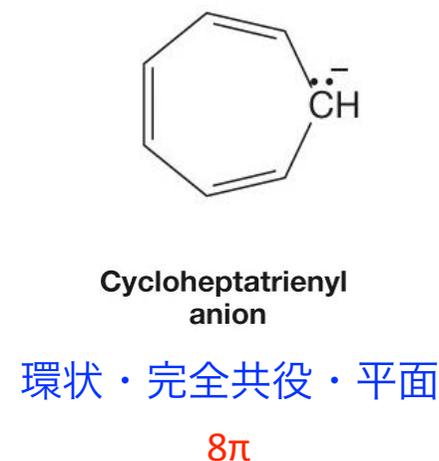
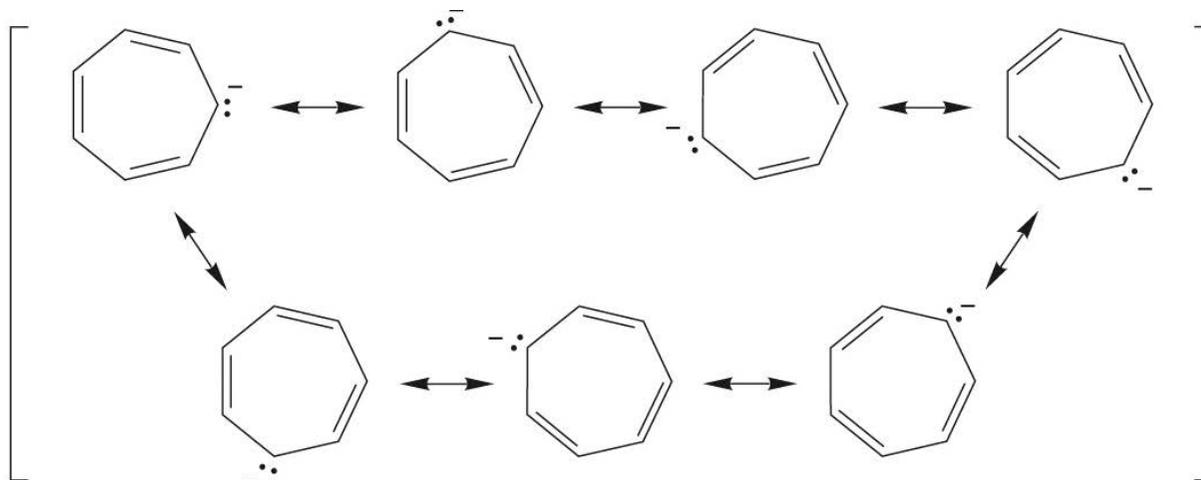
芳香族になるための必要条件4つ

1. 環状構造である。
2. 完全共役 (fully conjugated) している。
3. 平面構造をとる。
4. 一つの環状に  $(4n+2)$  個の  $\pi$ 電子 を含む (Hückel則)。

↑ 条件1～3を満たさないものは  
『非芳香族化合物』 (フツー)  
nonaromatic

↑ 条件1～3を満たし、  
 $\pi$ 電子が  $4n$  個含むものは、  
『反芳香族化合物』 (超不安定)  
antiaromatic

反芳香族化合物の一例

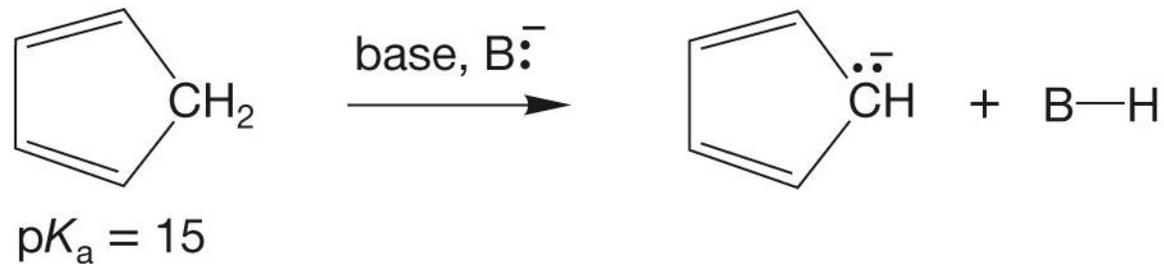


これらは、特別な不安定化をうける

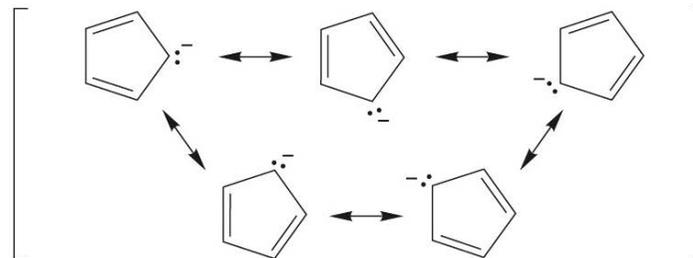


# 芳香族化が物性に影響を与える例

シクロペンタジエンの水素は、  
炭素上の水素としては異常に酸性度が高い



なぜ？



環状・完全共役・平面

6 $\pi$

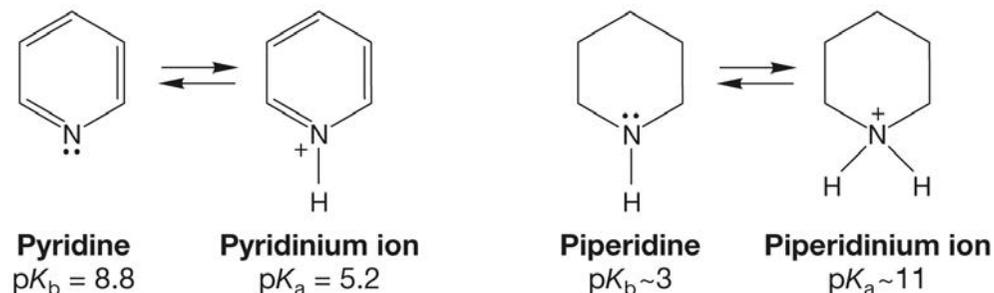
プロトン放出によってできる  
アニオン (A<sup>-</sup>) が芳香族で超安定

(プロトン放出により、非芳香族から芳香族に変わる)



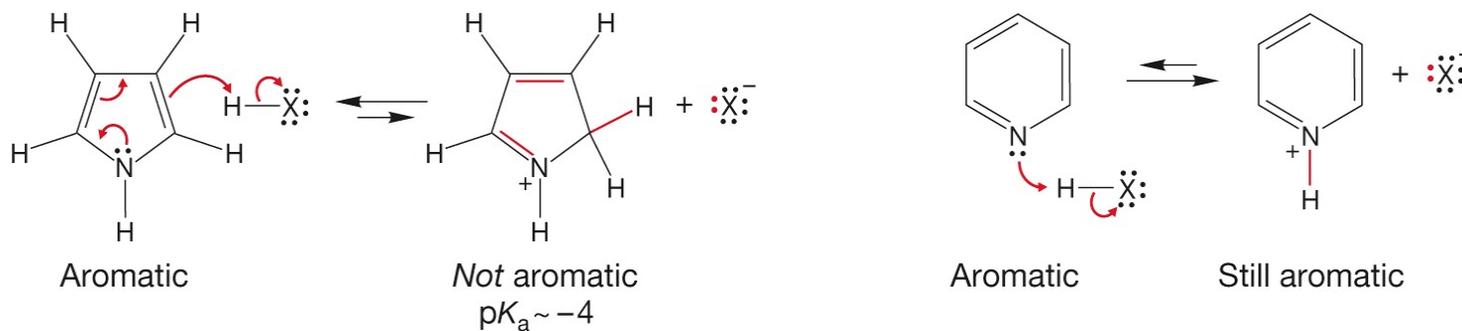
# 芳香族化が物性に影響を与える例

ピリジンの塩基性はピペリジンよりも弱い【参考】



sp<sup>2</sup>混成軌道に存在する非共有電子対は（ピリジン窒素上）、  
sp<sup>3</sup>混成軌道に存在する非共有電子対（ピペリジン窒素上）と比べて、  
より強く核に束縛されているため(sp<sup>2</sup>は軌道のs性が高い)。

ピロールはさらに塩基性が弱い



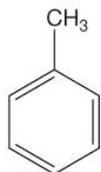
ピロールはプロトンを受けると非芳香族になっちゃう



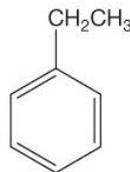
# 色々な置換ベンゼンを紹介

## 一置換ベンゼン

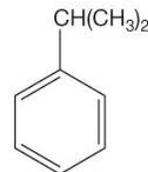
慣用名多い



**Toluene**  
(methylbenzene or phenylmethane)



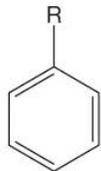
**Ethylbenzene**  
(phenylethane)



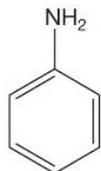
**Cumene**  
(isopropylbenzene or 2-phenylpropane)



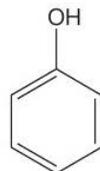
**Biphenyl**  
(phenylbenzene)



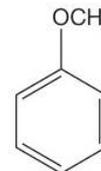
Generic name  
Phenyl R



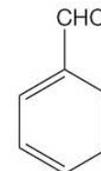
**Aniline**  
(benzenamine or aminobenzene)



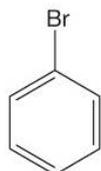
**Phenol**  
(benzenol or hydroxybenzene)



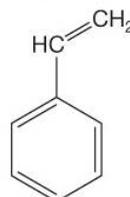
**Anisole**  
(methyl phenyl ether or methoxybenzene)



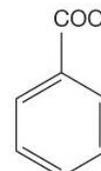
**Benzaldehyde**  
(benzenecarboxaldehyde)



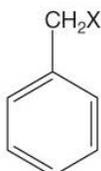
**Bromobenzene**



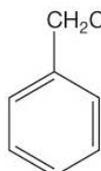
**Styrene**  
(vinylbenzene or ethenylbenzene)



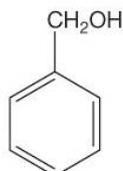
**Benzoic acid**  
(benzenecarboxylic acid)



Benzy X  
Generic name



**Benzyl chloride**  
(chlorophenylmethane)



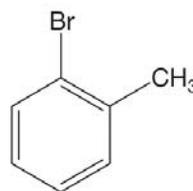
**Benzyl alcohol**  
(phenylmethanol)



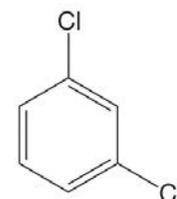
# 色々な置換ベンゼンを紹介

## 二置換ベンゼン

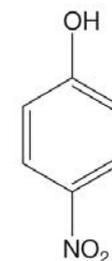
ベンゼンの置換命名法か、よく使う慣用名の置換命名法が多い



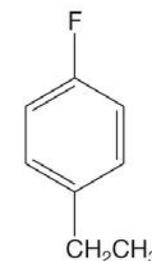
**2-Bromotoluene**  
(*o*-bromotoluene)



**1,3-Dichlorobenzene**  
(*m*-dichlorobenzene)

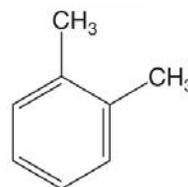


**4-Nitrophenol**  
(*p*-nitrophenol)

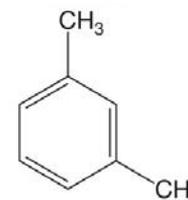


**1-Ethyl-4-fluorobenzene**  
(*p*-ethylfluorobenzene)

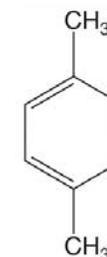
二置換ベンゼンそのものが慣用名を持つものもある



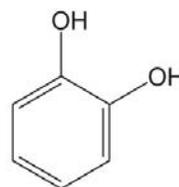
***o*-Xylene**  
(1,2-dimethylbenzene)



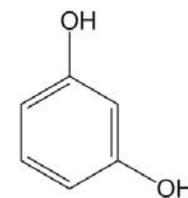
***m*-Xylene**  
(1,3-dimethylbenzene)



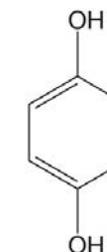
***p*-Xylene**  
(1,4-dimethylbenzene)



**Catechol**  
(*o*-dihydroxybenzene)



**Resorcinol**  
(*m*-dihydroxybenzene)



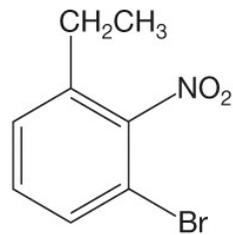
**Hydroquinone**  
(*p*-dihydroxybenzene)



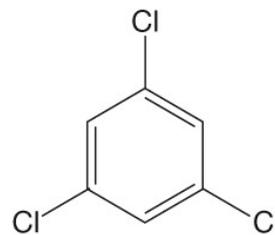
# 色々な置換ベンゼンを紹介

## 多置換ベンゼン

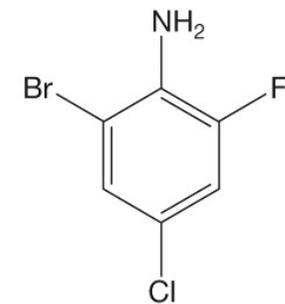
ベンゼンの置換命名法か、よく使う慣用名の置換命名法が多い



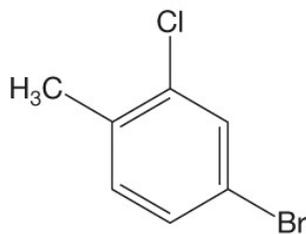
**1-Bromo-3-ethyl-2-nitrobenzene**



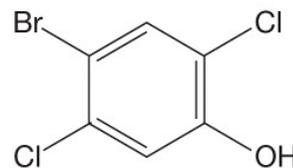
**1,3,5-Trichlorobenzene**



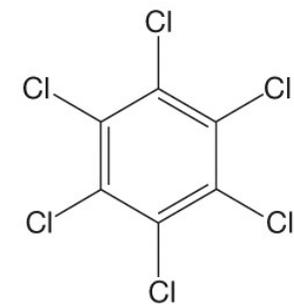
**2-Bromo-4-chloro-6-fluoroaniline**



**4-Bromo-2-chlorotoluene**



**4-Bromo-2,5-dichlorophenol**



**Hexachlorobenzene**

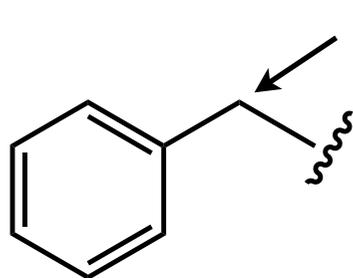
# 芳香族化合物 の反応性



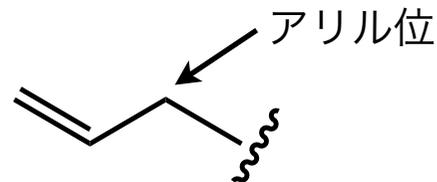
# ベンジル化合物の反応

復習ポイント！  
アリル化合物の特性

ベンジル基 ( $\text{PhCH}_2-$ ) を有する化合物はベンジル位で特別な反応性を示す



ベンジル位



アリル位

(アリル基 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ) と似た挙動)

例えば、ベンジルカチオンはとても安定



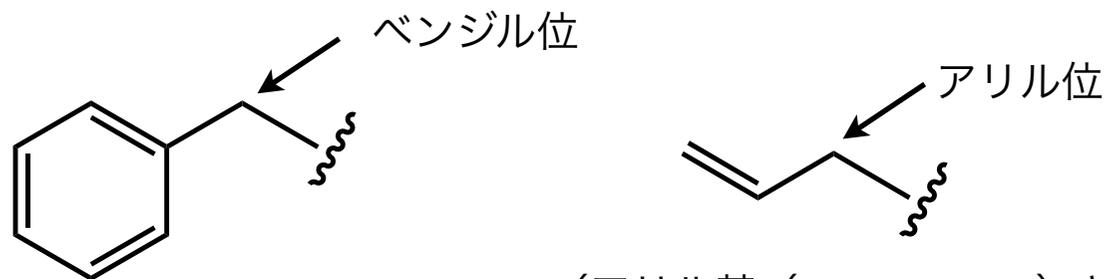
共鳴構造において、正電荷を帯びているベンゼン環上の炭素を(+)で示した



# ベンジル化合物の反応

復習ポイント！  
アリル化合物の特性

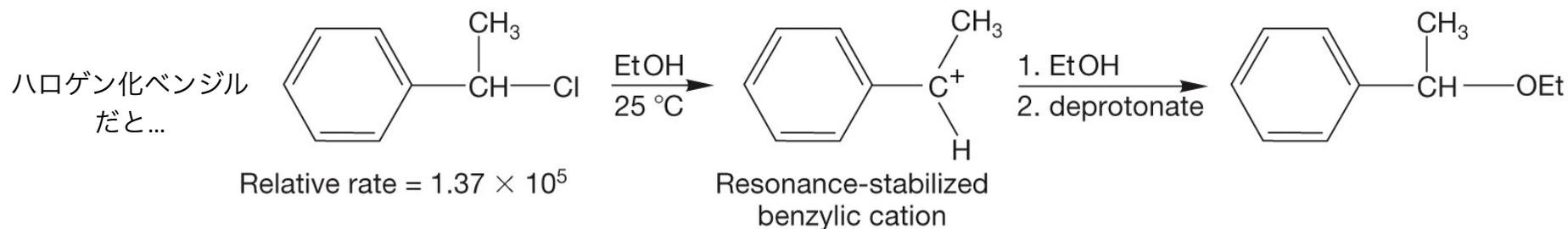
ベンジル基 (PhCH<sub>2</sub>-) を有する化合物はベンジル位で特別な反応性を示す



(アリル基 (CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-) と似た挙動)

例えば、ベンジルカチオンはとても安定

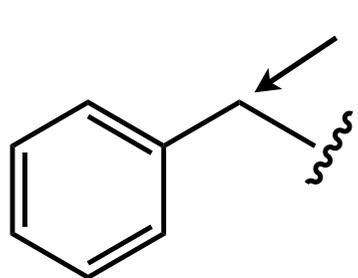
そのため、ハロゲン化ベンジルはS<sub>N</sub>1反応が早い (アリル基の時と一緒に)



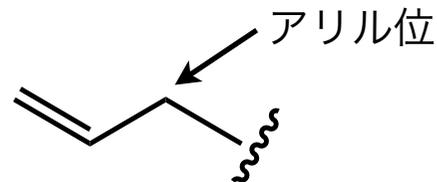


# ベンジル化合物の反応

ベンジル基 (PhCH<sub>2</sub>-) を有する化合物はベンジル位で特別な反応性を示す



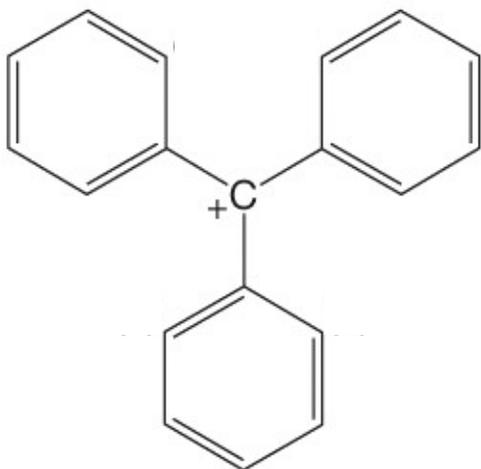
ベンジル位



アリル位

(アリル基 (CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-) と似た挙動)

ちなみに、トリチルカチオンはもっともっと安定



## 練習問題

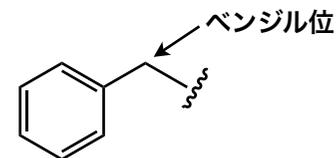
共鳴構造式がいくつ存在するか考えて見よう

復習ポイント！

共鳴構造式の書き方



# ベンジル化合物の反応

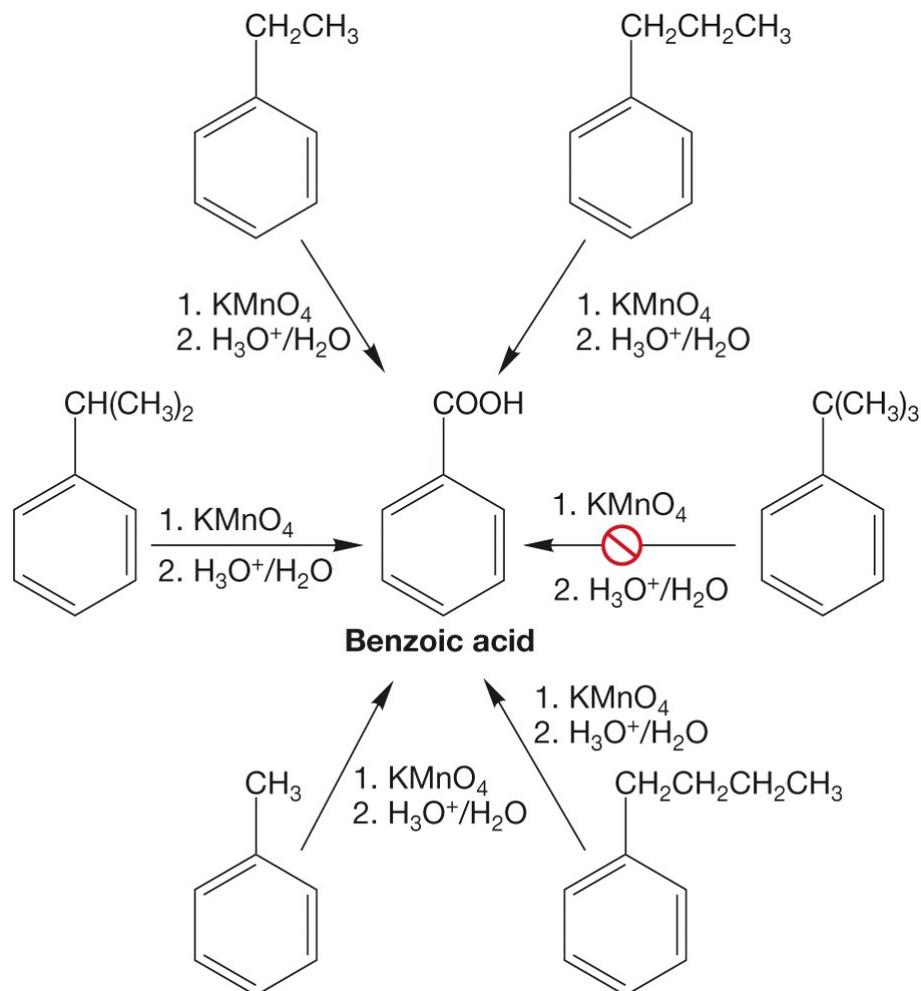


ベンジル基 (PhCH<sub>2</sub>-) を有する化合物はベンジル位で特別な反応性を示す

ベンジル位に水素を有するアルキルベンゼンは酸化されると安息香酸となる

アルキル基の長さは関係なく、ベンジル位で酸化される

第三級炭素側鎖は酸化されない

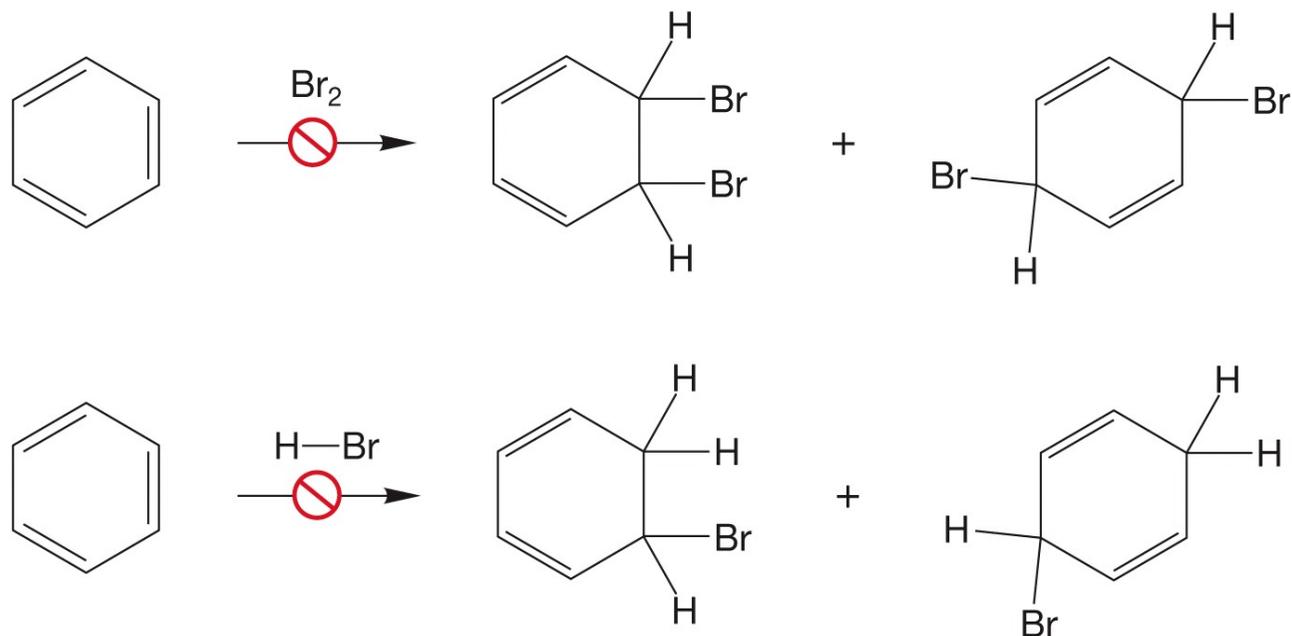




# 芳香環の反応性

芳香環には二重結合がある様に見えるが...

二重結合で勉強してきた付加反応は一切起こらない



その他、前回・前々回・前々々回に学んだ二重結合の反応のほとんどはベンゼン上では起こらない

**反応後に相対的に不安定な非芳香族化合物になってしまうため**

(原料が芳香族でとても安定であるため、  
反応の活性化エネルギーが大きくなりすぎて反応が進行しない)

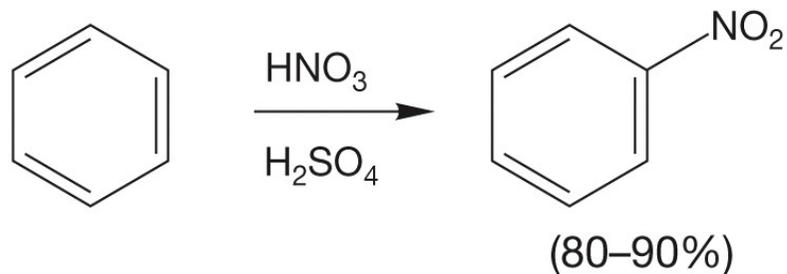


# 芳香環の反応性

では、どんな反応なら起こるのか？

いくつかの例は高校でも習ってる

例えば、



他にも、ブロモ化/クロロ化、スルホン化など

これらは、

## 芳香族求電子置換反応

と呼ばれる反応

その反応機構や反応例を順次見ていこう



# 芳香環の反応性

その前に、芳香環が反応する場合の共通する特徴を、前ふりとして二つ紹介

## 1. 芳香族性は簡単には失えない (非常に反応性が高い試薬が必要)

もし強力な反応剤で芳香族性が失われたとしても....

## 2. 芳香族性が復活するように次の反応が起こる

この二つを頭に入れて、反応機構を見ていこう



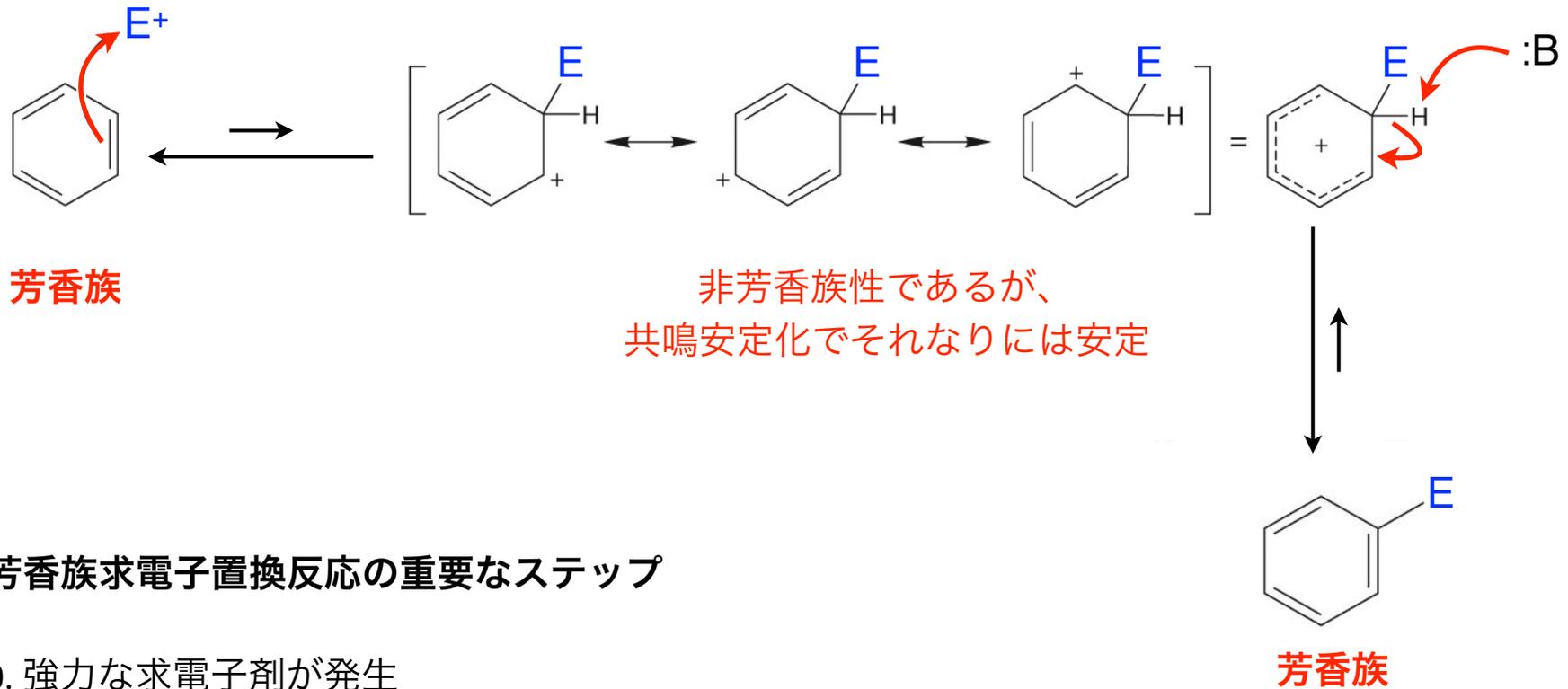
# 芳香族求電子置換反応の一般機構

反応試薬は、ベンゼン環と求電子剤 (electrophile)

ここでは、求電子剤の一般式としてE<sup>+</sup>で示す

復習ポイント！

二重結合へのHX付加の反応機構



## 芳香族求電子置換反応の重要なステップ

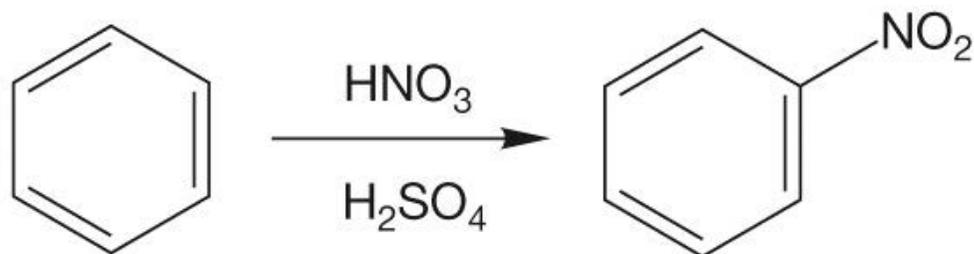
0. 強力な求電子剤が発生
1. 芳香環上のπ電子が求電子剤を攻撃：非芳香族性のカチオン中間体を生成
2. 酸性度の高い水素が脱離：芳香族性が復活



# 芳香族求電子置換反応の具体例

## ニトロ化

ベンゼンを濃硝酸/濃硫酸の混合液中で加熱するとニトロベンゼンが生成



## 芳香族求電子置換反応の重要なステップ

0. 強力な求電子剤が発生
1. 芳香環上の $\pi$ 電子が求電子剤を攻撃：非芳香族性のカチオン中間体を生成
2. 酸性度の高い水素が脱離：芳香族性が復活



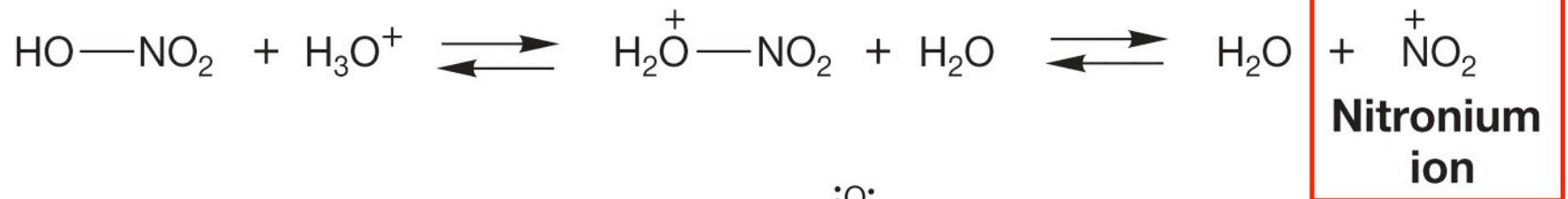
# 芳香族求電子置換反応の具体例

## ニトロ化

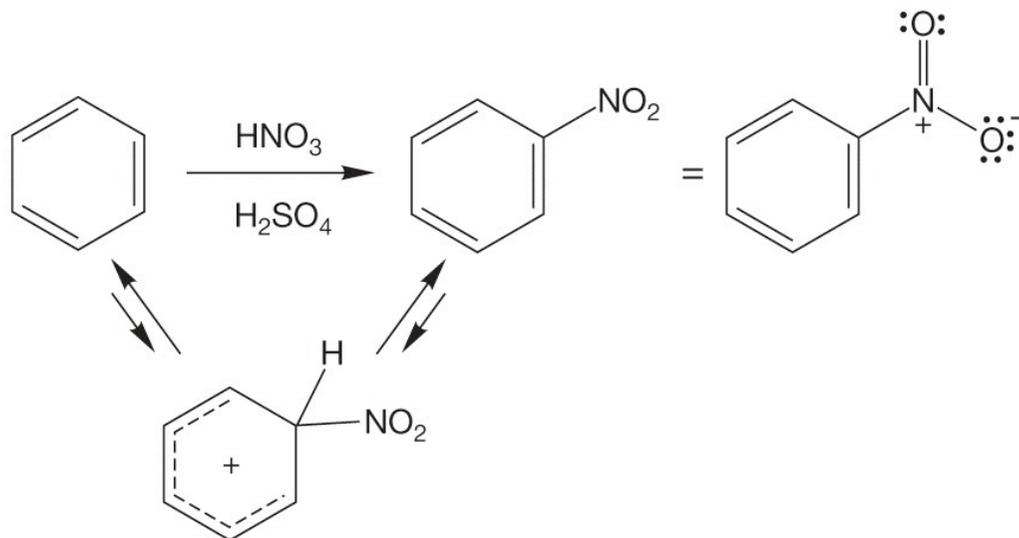
ベンゼンを濃硝酸/濃硫酸の混合液中で加熱するとニトロベンゼンが生成

### 芳香族求電子置換反応の重要なステップ

0. 強力な求電子剤が発生
1. 芳香環上のπ電子が求電子剤を攻撃：非芳香族性のカチオン中間体を生成
2. 酸性度の高い水素が脱離：芳香族性が復活



強力な求電子剤

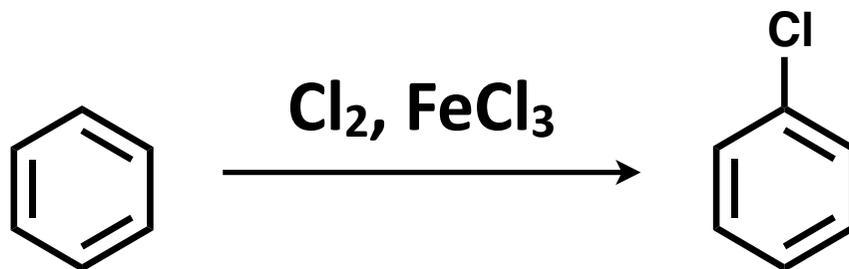




# 芳香族求電子置換反応の具体例

## ハロゲン化

ベンゼンを $\text{FeBr}_3$ や $\text{FeCl}_3$ などのルイス酸触媒存在下で $\text{Br}_2$ や $\text{Cl}_2$ と反応させるとハロベンゼンが生成



## 芳香族求電子置換反応の重要なステップ

0. 強力な求電子剤が発生
1. 芳香環上の $\pi$ 電子が求電子剤を攻撃：非芳香族性のカチオン中間体を生成
2. 酸性度の高い水素が脱離：芳香族性が復活



# 芳香族求電子置換反応の具体例

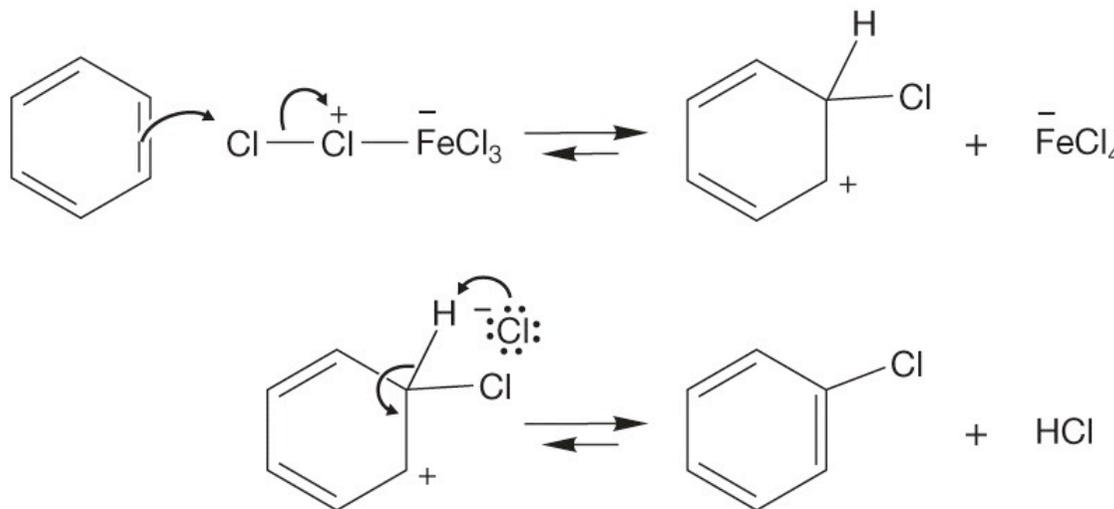
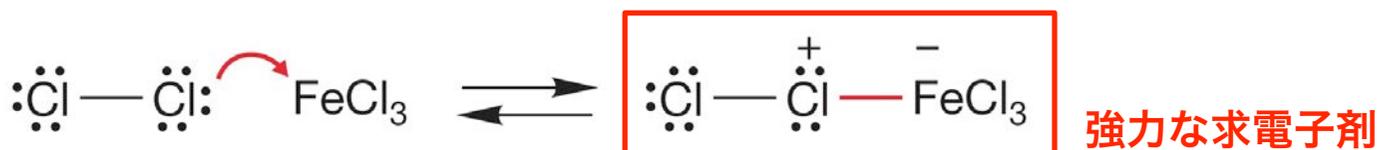
## ハロゲン化

ベンゼンをFeBr<sub>3</sub>やFeCl<sub>3</sub>などのルイス酸触媒存在下でBr<sub>2</sub>やCl<sub>2</sub>と反応させるとハロベンゼンが生成

## 芳香族求電子置換反応の重要なステップ

0. 強力な求電子剤が発生
1. 芳香環上のπ電子が求電子剤を攻撃：非芳香族性のカチオン中間体を生成
2. 酸性度の高い水素が脱離：芳香族性が復活

復習ポイント！  
ルイス酸

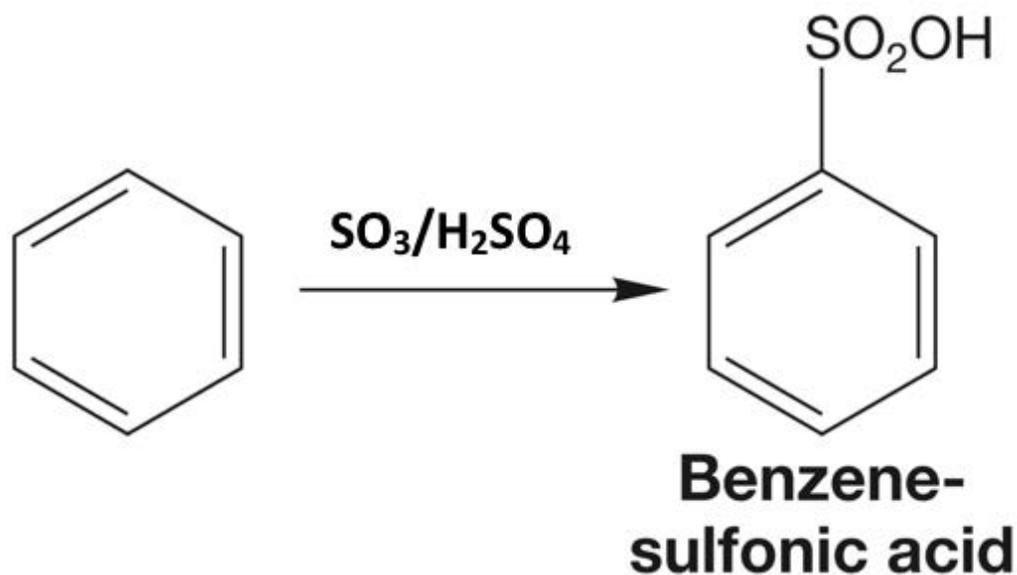




# 芳香族求電子置換反応の具体例

## スルホン化

ベンゼンを発煙硫酸（三酸化硫黄の硫酸溶液）と反応させるとベンゼンスルホン酸が生成



## 芳香族求電子置換反応の重要なステップ

0. 強力な求電子剤が発生
1. 芳香環上の $\pi$ 電子が求電子剤を攻撃：非芳香族性のカチオン中間体を生成
2. 酸性度の高い水素が脱離：芳香族性が復活



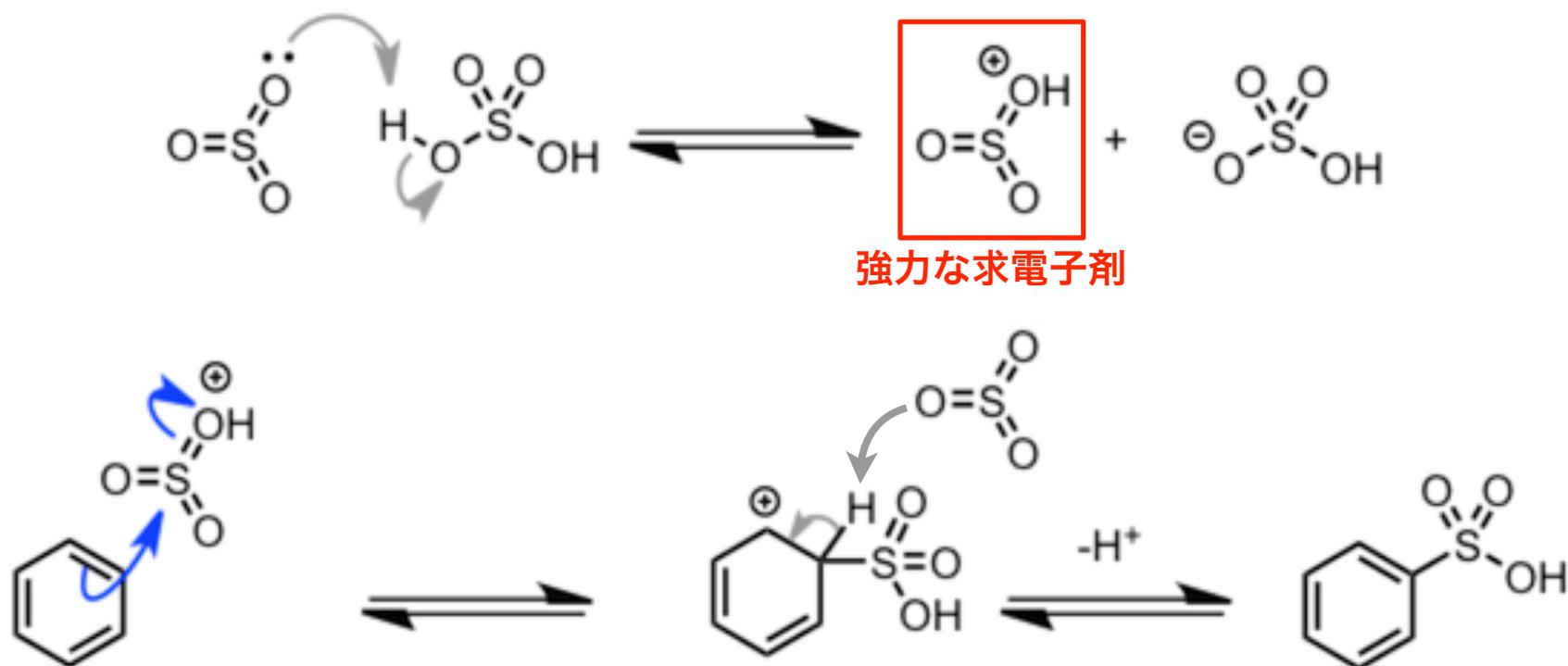
# 芳香族求電子置換反応の具体例

## スルホン化

ベンゼンを発煙硫酸（三酸化硫黄の硫酸溶液）と反応させるとベンゼンスルホン酸が生成

## 芳香族求電子置換反応の重要なステップ

0. 強力な求電子剤が発生
1. 芳香環上の $\pi$ 電子が求電子剤を攻撃：非芳香族性のカチオン中間体を生成
2. 酸性度の高い水素が脱離：芳香族性が復活

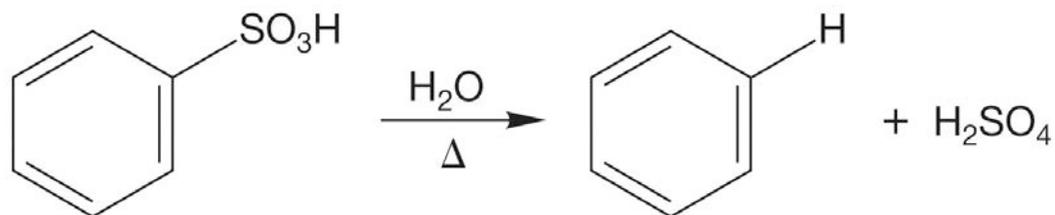




# 芳香族求電子置換反応の具体例

スルホン化は可逆：高温条件下で水と反応させると逆反応が進む

つまり、ベンゼンスルホン酸を熱水蒸気にさらすと、ベンゼンができる



これも芳香族求電子置換反応の一種

反応機構を考えてみよう 答えはWEBで

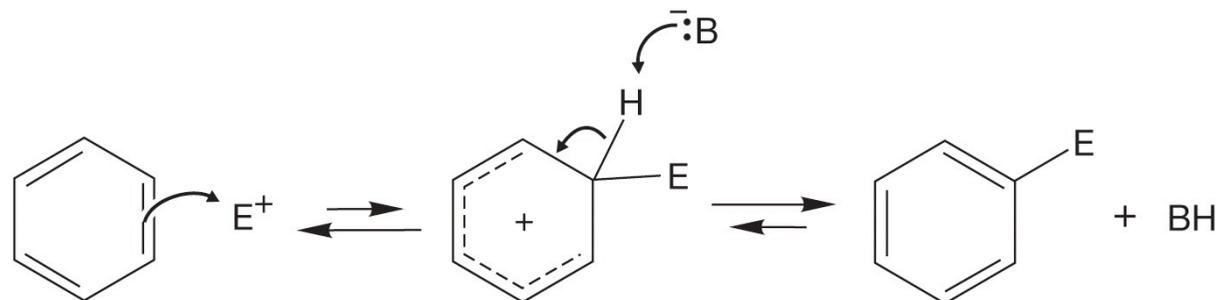


# 芳香族求電子置換反応のまとめ

ベンゼンは高い安定化を受けている

なので、ほとんどの付加反応試薬と反応しない。

ただし、強力な求電子剤が存在すれば、ベンゼンは求核剤として働く  
その後は、水素（もしくは他の官能基）が脱離し、芳香族性が復活する



## 1. 芳香族性は簡単には失えない (非常に反応性が高い試薬が必要)

もし強力な反応剤で芳香族性が失われたとしても....

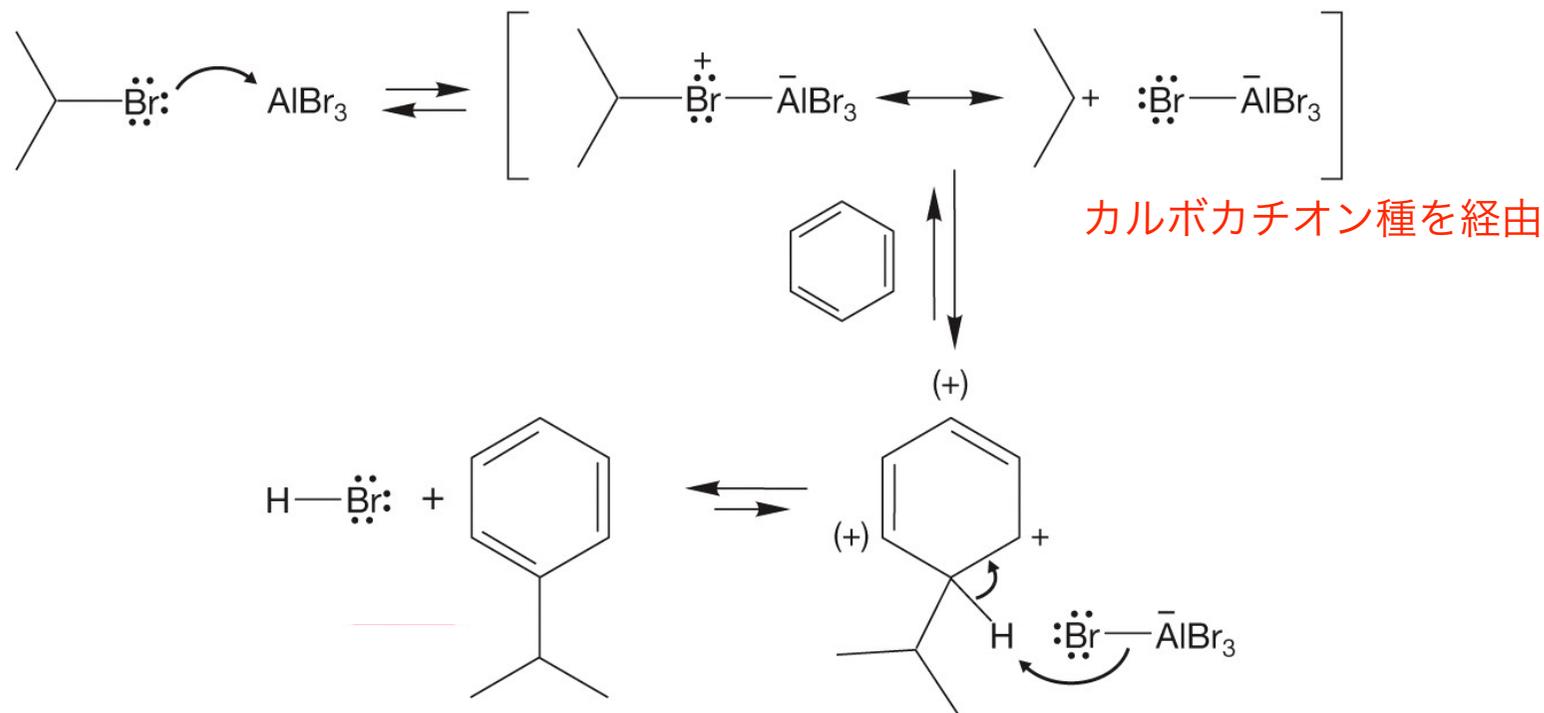
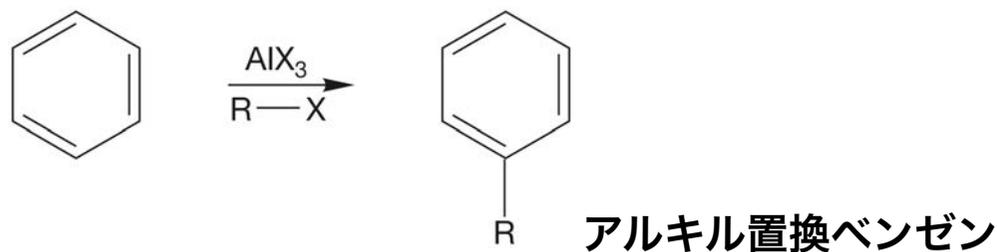
## 2. 芳香族性が復活するように次の反応が起こる



# ベンゼンのアルキル化

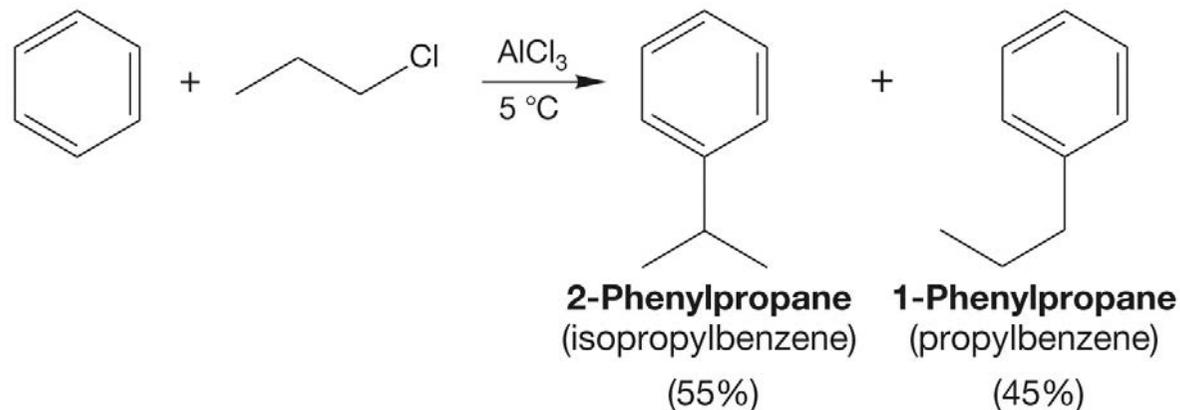
## Friedel-Craftsアルキル化反応

ベンゼンを $\text{AlBr}_3$ や $\text{AlCl}_3$ などのルイス酸触媒存在下で $\text{R-Br}$ や $\text{R-Cl}$ と反応させると $\text{R-Ph}$ を生成



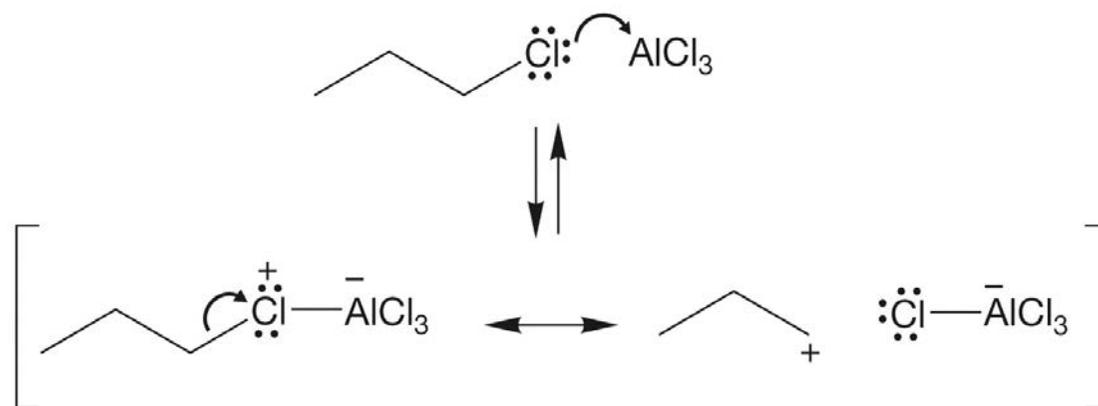


# Friedel-Craftsアルキル化反応における転位



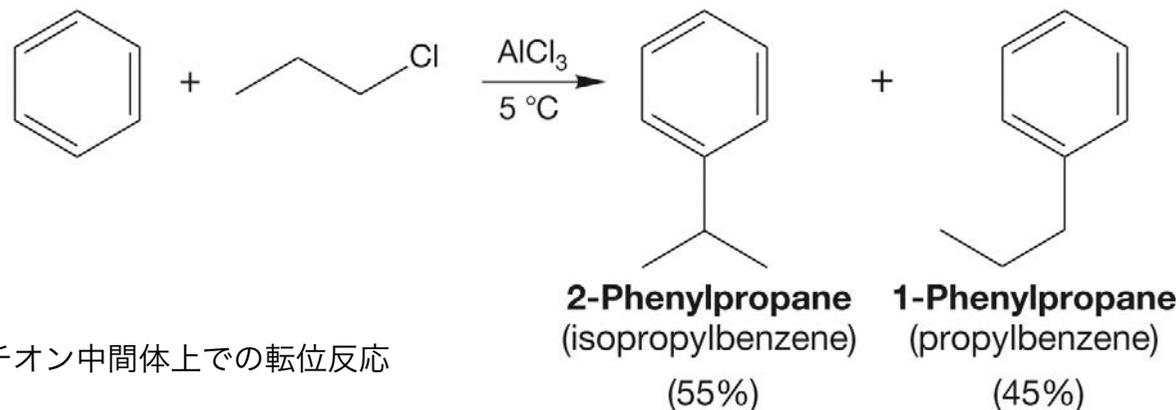
なぜ？

最初のステップは...





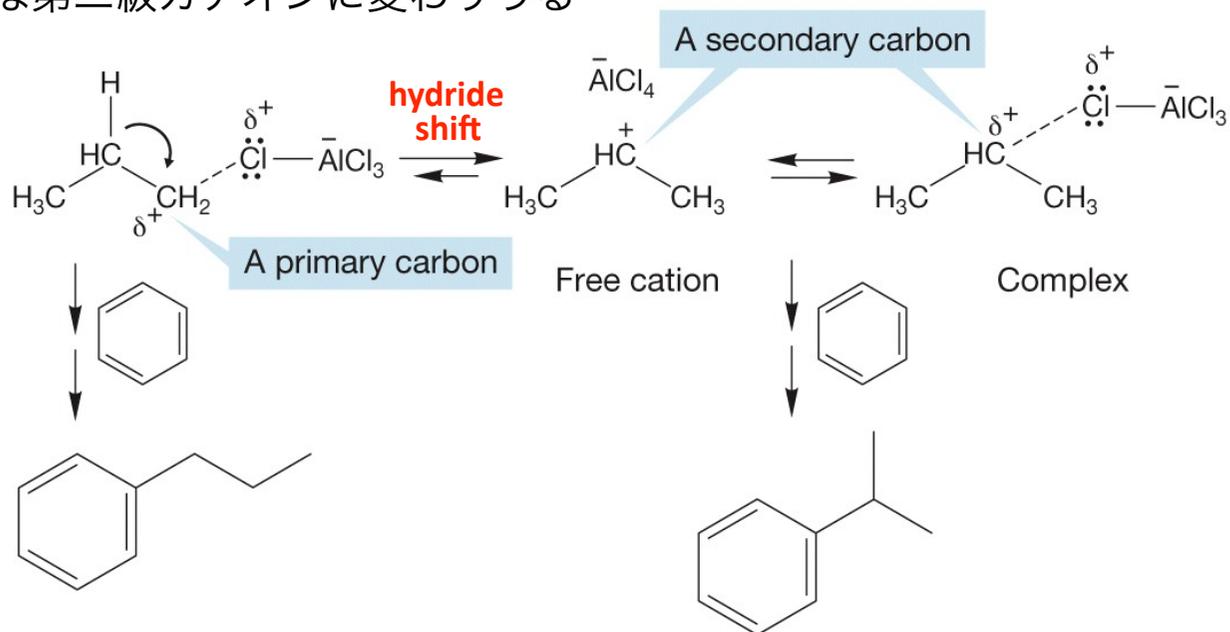
# Friedel-Craftsアルキル化反応における転位



## 復習ポイント！

付加反応におけるカチオン中間体上での転位反応

発生したカルボカチオン種はヒドリド転位によって、  
より安定な第二級カチオンに変わりうる

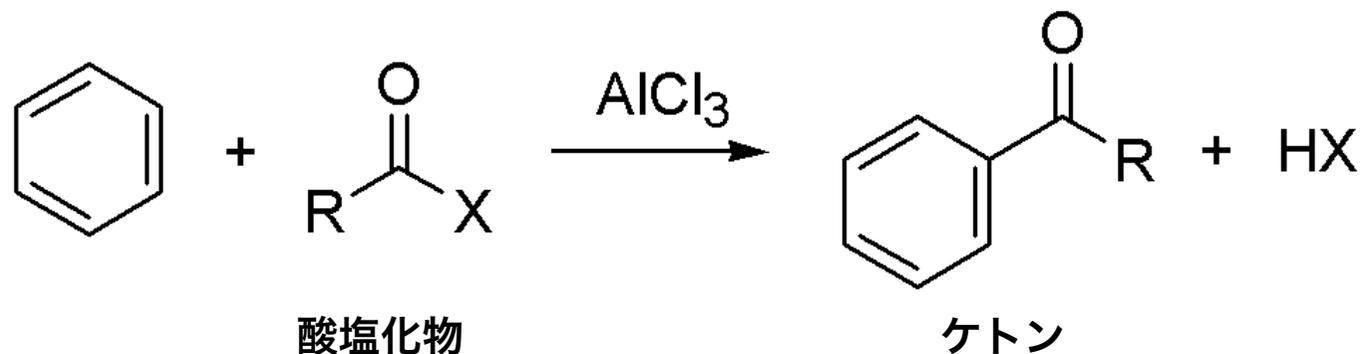




# ベンゼンのアシル化

## Friedel-Craftsアシル化反応

ベンゼンをルイス酸 $\text{AlCl}_3$ 存在下で酸塩化物 $\text{R-CO-Cl}$ と反応させるとアシル化ベンゼンを生成



アシル基や酸塩化物の特徴や反応性については次回/次々回により詳しく勉強する

Friedel-Crafts アルキル化反応では $\text{AlCl}_3$ は触媒量で済んだが、  
Friedel-Crafts アシル化反応では一当量の $\text{AlCl}_3$ が必要であることに注意

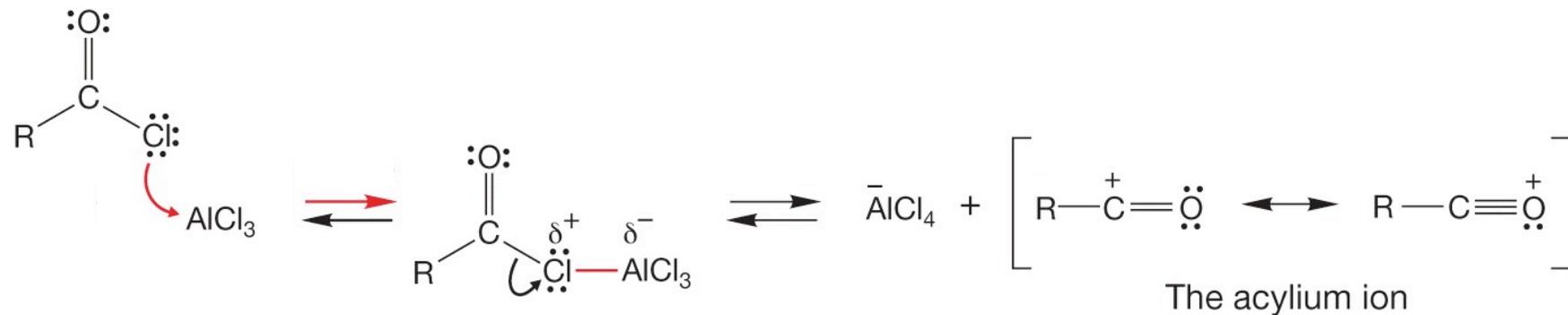


# ベンゼンのアシル化

## Friedel-Craftsアシル化反応

ベンゼンをルイス酸 $\text{AlCl}_3$ 存在下で酸塩化物 $\text{R-CO-Cl}$ と反応させるとアシル化ベンゼンを生成

ルイス酸 $\text{AlCl}_3$ により、酸塩化物がより強い求電子剤に変換



Friedel-Craftsアルキル化反応の時のカルボカチオンと違って、  
Friedel-Craftsアシル化反応のアシリウムイオンは転位をおこさない

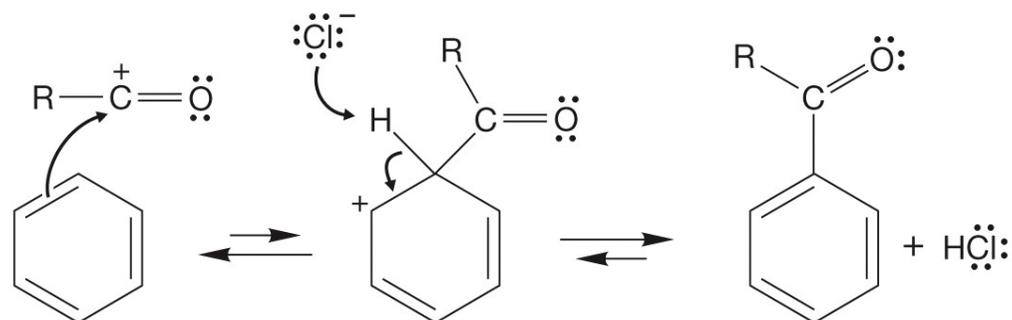


# ベンゼンのアシル化

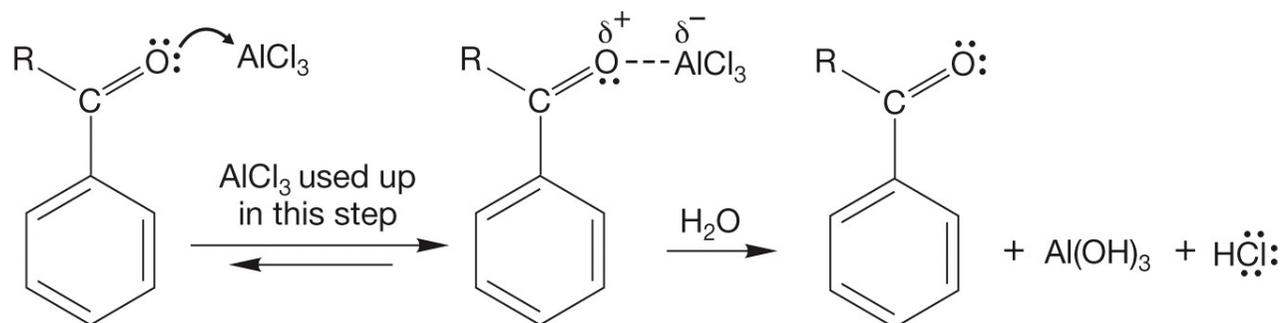
## Friedel-Craftsアシル化反応

ベンゼンをルイス酸 $\text{AlCl}_3$ 存在下で酸塩化物 $\text{R-CO-Cl}$ と反応させるとアシル化ベンゼンを生成

芳香族求電子置換反応でベンゼンがアシル化される



できたアシル化ベンゼンはルイス酸 $\text{AlCl}_3$ と反応してしまうので、一当量の $\text{AlCl}_3$ が必要



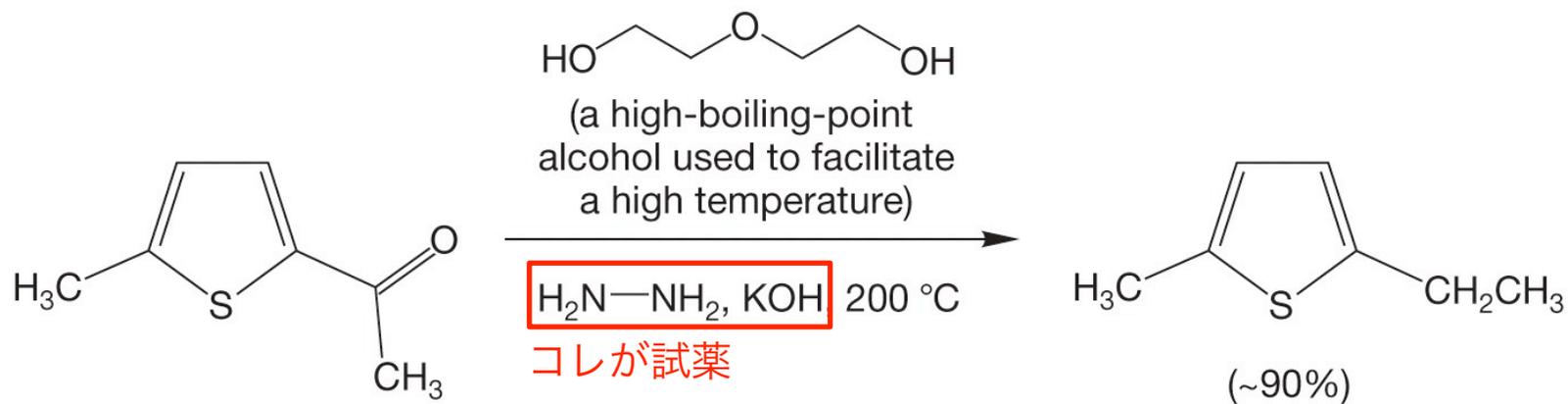
A final hydrolysis step liberates the ketone, an acyl benzene

# ★★ ケトン (C=O) からメチレン (CH<sub>2</sub>) への還元反応

Clemmensen reduction

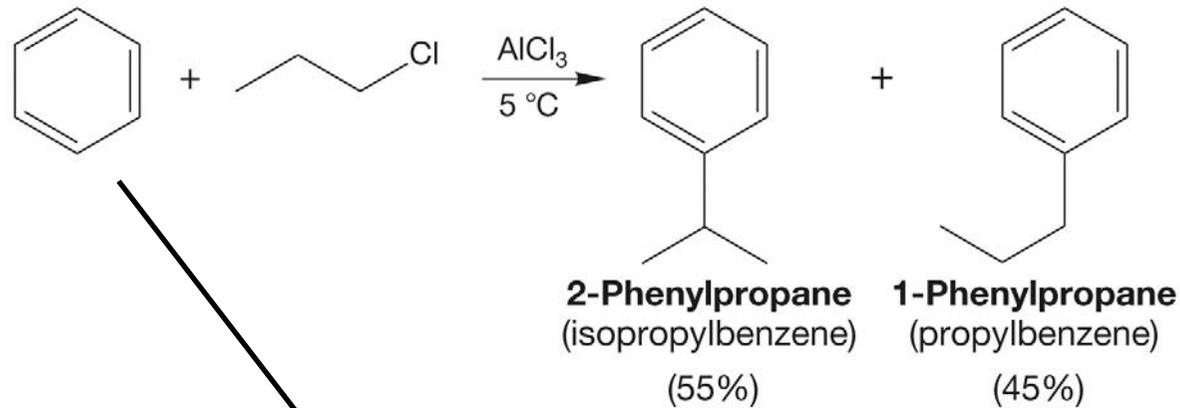


Wolff-Kishner reduction

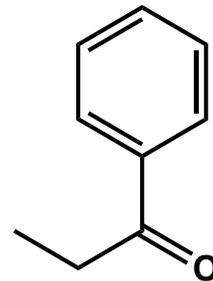




# 一級アルキル置換ベンゼンの合成



Friedel-Craftsアシル化反応



ケトン→メチレン還元