

3540 : 芳香族求電子置換反応

求電子試薬として働く分子は, E-A の構造を持っていて, 反応時に E⁺生成し, E⁺が求電子試薬となると考えます.

例

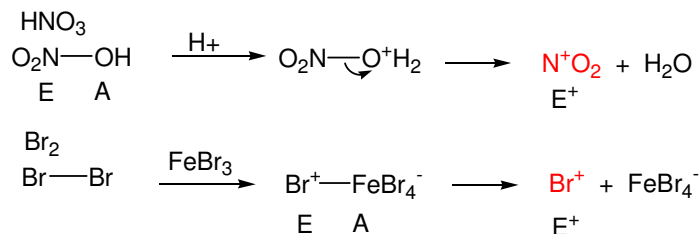


図 1. 有電子試薬は E-A の構造を持つ, 赤字が求電子試薬.

ベンゼン等の誘導体の芳香環は π 電子が豊富にあるため, 求電子試薬の攻撃を受けやすくなります. 下図に, ベンゼンに対する求電子置換反応の代表的例を示します.

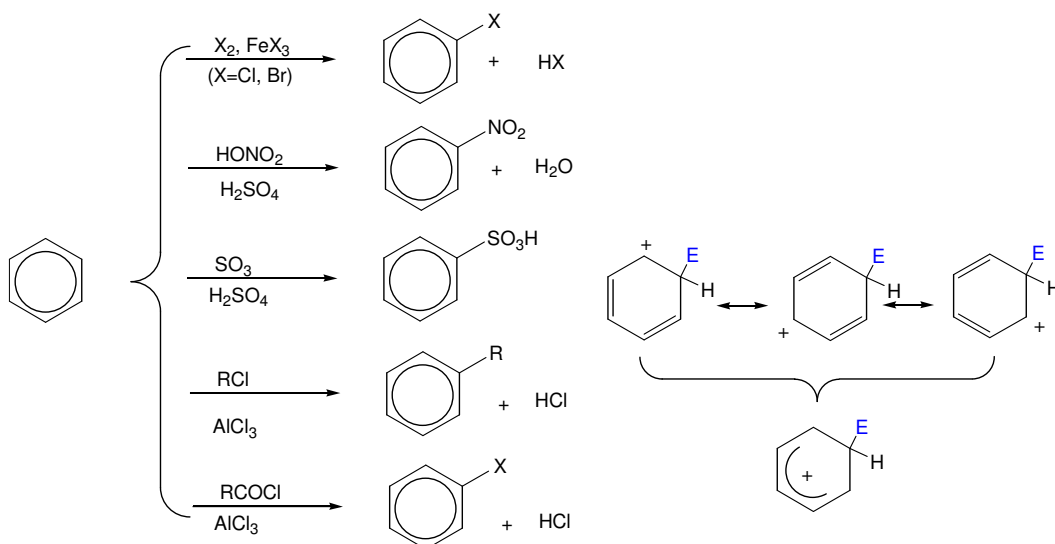


図 2. 芳香族求電子置換反応の例とアレニウムイオンの共鳴極限構造 (右)

求電子試薬 E の攻撃を受けた付加体は**アレニウムイオン (areniumu ion)** とよばれる比較的安定な中間体となります. アレニウムイオンは, **ベンゼノニウムイオン (benzenonium ion)**, **σ-錯体 (σ-complex)** ともよばれます.

アレニウムイオンは, H⁺が脱離して安定な芳香環を復元する傾向にあり, このとき芳香環の H が E で置換します.

ベンゼンのハロゲン化

ベンゼンは Lewis 酸の存在でハロゲンと求電子置換反応します. Lewis 酸として主にハロゲン化鉄 (FeX₃) が用いられます. 反応過程は, 初めにハロゲンと Lewis 酸が反応して E-A

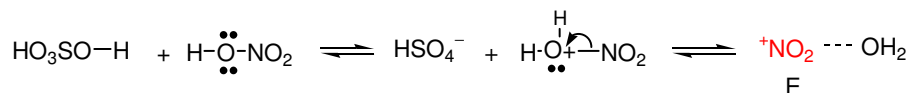
を生成します。



ハロゲンは, F, Cl, Br で, I の反応性は極端に乏しくなります。

ベンゼンのニトロ化

ベンゼンは硝酸と硫酸の存在下, 反応してニトロベンゼンを与えます. E-A の E は下式のように硫酸によりプロトン化によって生成します. また, A は H₂O となります。



ベンゼンのスルホン化

ベンゼンのスルホン化では, 濃硫酸や**発煙硫酸**(硫酸に SO₃ を溶かしたもので, 発煙硫酸を入れた容器の栓を開けると空気中の水分が凝集され煙のように見えるのでこの名称があります) を用いますが, いずれの場合も SO₃ が求電子試薬です. 濃硫酸の反応は, 2 分子から 1 分子の SO₃ ができます. SO₃ は S⁺O₃⁻ の構造をとり E⁺ として働きます。

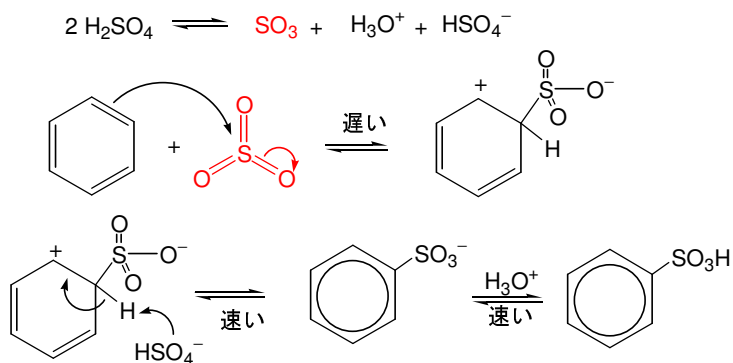


図 3. ベンゼンのスルホン化

Friedel-Crafts 反応

塩化アルミニウム (AlCl₃) または BF₃ などの強力な Lewis 酸と塩化物を用い芳香族環に炭素結合を導入する反応を Friedel-Crafts 反応といいます。

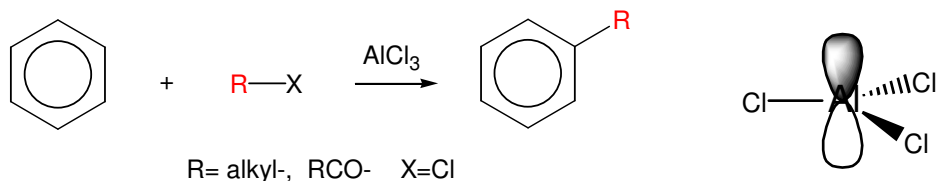
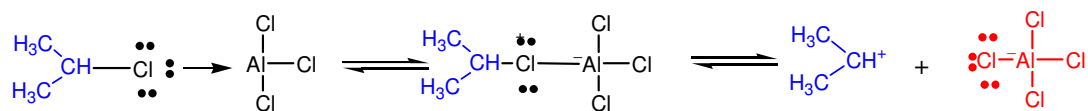


図 4. Friedel-Crafts 反応と AlCl₃ の構造

Friedel-Crafts 反応では, 触媒として主に AlCl₃ が用いられます. (AlCl₃ {Ne; 3s²3p}) は BF₃ {He; 2s²2p} と同じ振る舞いをすることは, それらの構造を比較するとよく分かります. つまり, AlCl₃ の構造: 3s 軌道と 2 つの 3p 軌道で, sp² 混成軌道を作り, Cl 原子と結合す

る。空の $3p$ 軌道があり，そこに電子が入ります。 BF_3 の関与する反応機構と同じであることがわかります。

アルキル化反応: アルキル化反応では， AlCl_3 はアルキルカチオンの生成のときに働きます。アルキルカチオンは芳香族求電子置換反応での E-A の E に相当， A は AlCl_4^- です。



一方，Friedel-Crafts 反応は， AlCl_3 や BF_3 の他に HF を用いて進行する場合があります。

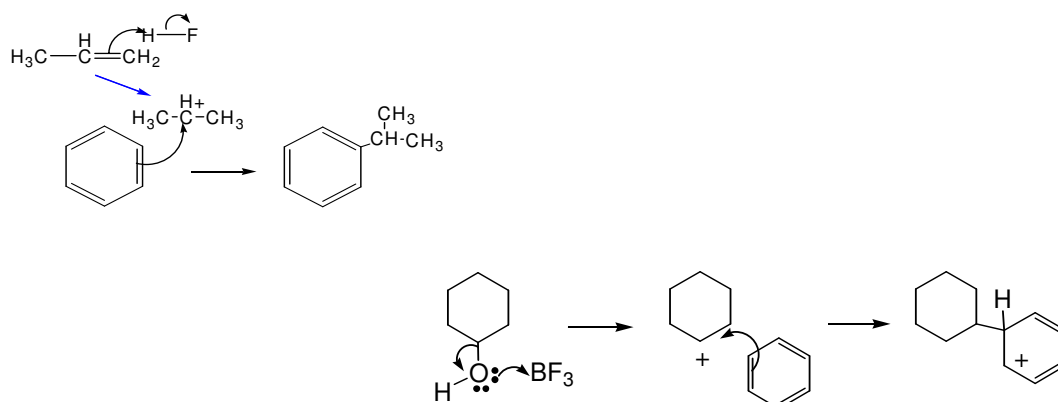


図 5. 触媒として HF と BF_3 を用いた Friedel-Crafts 反応の例

アシル化反応: 酸塩化物 (RCOCl)，酸無水物 ($(\text{RCO})_2\text{O}$) と AlCl_3 はつぎの次のようにしてアシリウムイオン ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{O}^+$) が生成します。

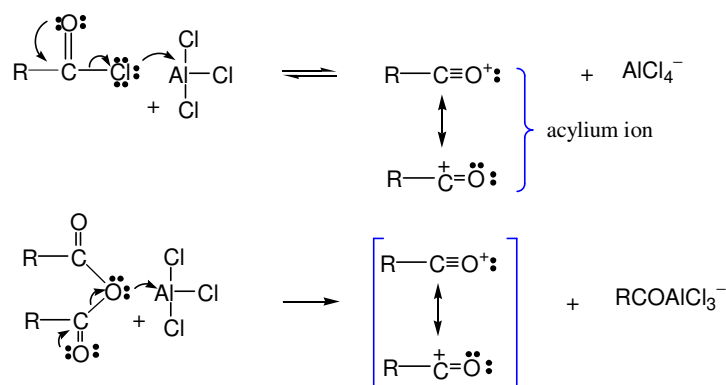


図 6. 塩化アシル，酸無水物と AlCl_3 によるアシリウムイオンの生成

アシリウムイオンは共鳴構造をとり，比較的安定です。アシリウムイオンは，芳香族求電子置換反応での E-A の E に対応し， A は AlCl_4^- あるいは RCOAlCl_3^- に対応します。

つぎはアシルウムイオンとベンゼンの反応です。

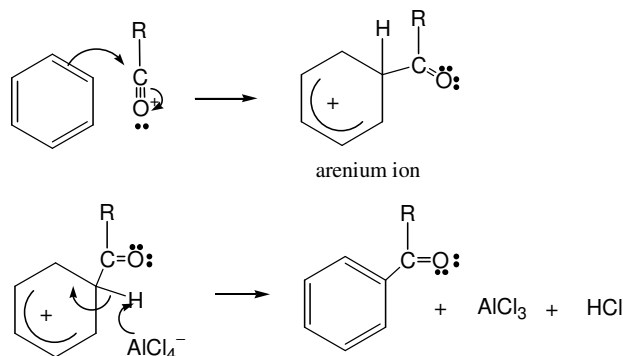


図 7. ベンゼンとアシルウムイオンとの反応.

Friedel-Crafts 反応の注意すべき点

Friedel-Crafts 反応は、C-X (X はハロゲン) を塩化アルミニウム等の強力な Lewis 酸でカルボカチオン (C⁺) を生成させ、ベンゼン核に直接 C-C 結合を形成する求電子置換反応です。C⁺を生成するものとして、ハロゲン体以外の場合もあります。合成化学的な利用価値が高い方法ですが、以下の点に注意する必要があります。

アルキルカチオンの転位の問題：ハロゲン化アルキルによる Friedel-Crafts 反応では、求電子試薬のアルキルカチオンができますが、アルキルカチオンは、より安定なイオンへ転位する傾向にあります。そのため、アルキル化体 (アルキルベンゼン) は混合物となります。

反応例

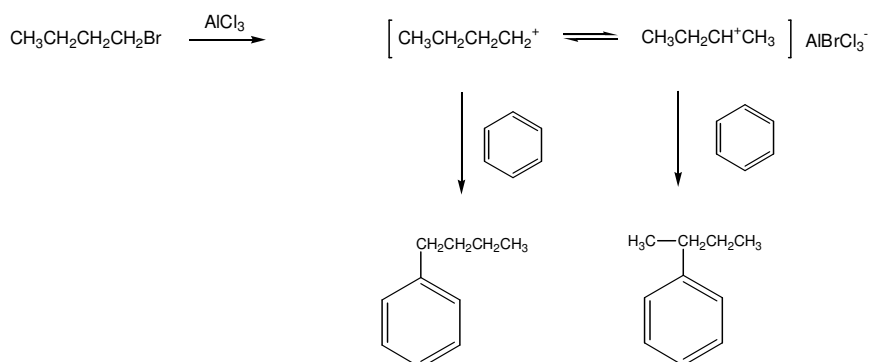
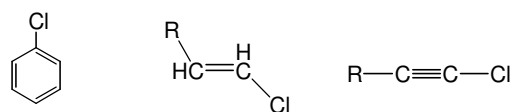


図 8. アルキルカチオンの水素転位により、アルキルベンゼンの混合体となる。

カルボカチオンの生成しにくい場合がある：sp や sp² 混成軌道に結合した塩化物 (下図に示すような化合物) は、AlCl₃ 等ではアルキルカチオンが生成しにくいので Friedel-Crafts 反応によるベンゼン核のアルキル化はできません。ただし、sp² 炭素原子に結合したハロゲンでもアシル基の場合は、カルボニルの非結合電子対によるカルボカチオンの安定化の寄与があるため、Friedel-Crafts 反応によるアシル化は容易に進行します。



電子吸引性置換基を持つベンゼン核には反応は起こりにくい： Friedel-Crafts 反応は求電子反応ですので、ベンゼン核のπ電子が少なければ反応速度が遅いか、全く反応しなくなります。例えば下図のような電子吸引性の置換基を持つベンゼンの誘導体では反応は進みません。

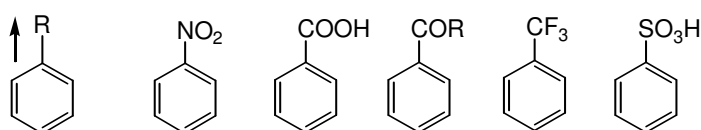


図9. 電子吸引性置換基のついたベンゼン誘導体ではFriedel-Crafts反応は起こらない。

アミノ基等塩基性の強い置換基を持つベンゼン核にも反応は起こりにくい： 電子供与性の置換基であっても、Lewis酸と結合して電子吸引性置換基となることがあります。その場合は、反応は起こりません。

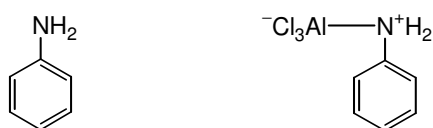


図10. アミノ基はAlCl₃が孤立電子対を取り込み電子吸引性基に変わる。

多置換アルキル化体となる場合がある： Friedel-Crafts 反応でアルキルベンゼンができると、アルキル基は電子供与性の基であるため、アルキルベンゼンの方がベンゼンより Friedel-Crafts 反応が起こりやすくなります。そのため、ベンゼンに複数のアルキル基が置換されたものもできます。

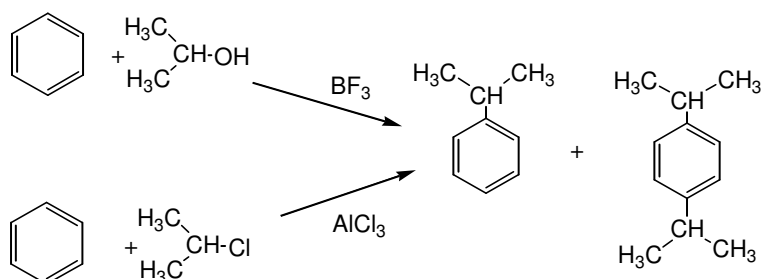


図11. Friedel-Crafts 反応によるベンゼンのアルキル化は多置換体を与える