

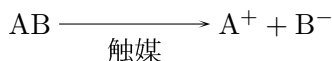
.....13.2.....

芳香族化合物の置換反応とその反応機構

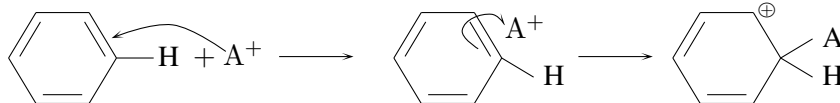
13.2.1 置換反応の反応機構

ベンゼン環は π 電子雲にはさまれた構造をしているので、その π 電子と反応しやすい物質(NO_2^+ 、 Cl^+ 、 SO_3 など)と置換反応を起こす。ベンゼンに対する置換反応は、一般に、次のような3段階の反応を経て進行する。ここでは置換反応を起こす分子をABで表すことにする。また、図中の \curvearrowright は原子または原子団の移動を表し、 \curvearrowleft は電子対の移動を表す。

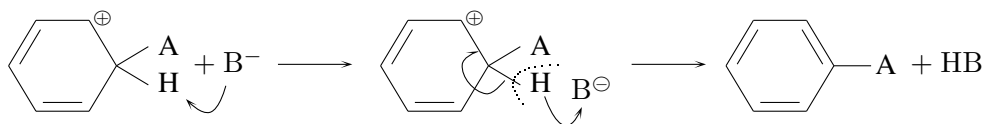
1. 分子ABから陽イオン A^+ と陰イオン B^- が形成する。このとき、普通、触媒が用いられる。



2. 陽イオン A^+ はベンゼン環の π 電子に近づき、ベンゼン環の2個の π 電子と結合して次のような中間体が形成される。



3. この中間体は不安定なので、陰イオン B^- が H^+ を引き抜いて共鳴安定化した元のベンゼン環に戻る。



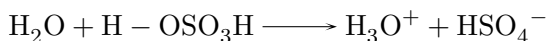
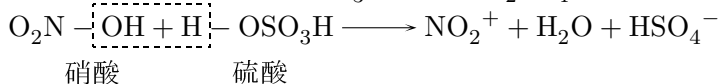
この反応では、共鳴安定化が起こって水素イオン H^+ が引き抜かれるため、アルケンのような付加反応は起こらない。

以上のように芳香族化合物の置換反応は、陽イオンがベンゼン環の電子を攻撃することによって起こるので、親電子置換反応と呼ばれている。

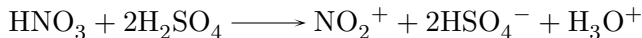
【例】ニトロ化反応の反応機構

1. 硝酸 HNO_3 は硫酸 H_2SO_4 と反応して、ニトロニウムイオン(またはニトロイルイオン)

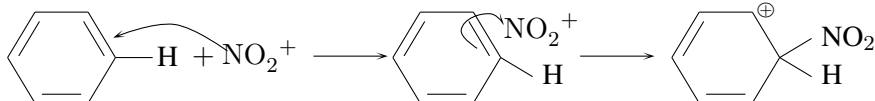
NO_2^+ を生成する。このとき、 HNO_3 は塩基、 H_2SO_4 は酸としてはたらく。



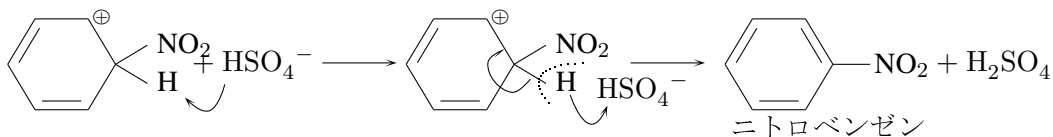
上記二つの反応式をまとめると、



2. NO_2^+ は C_6H_6 と反応して中間体を生成する。



3. 中間体から H^+ が引き抜かれる。このとき、 HSO_4^- と H^+ が反応して H_2SO_4 が生成する。



H_2SO_4 は1.で消費されるが3.で生成するので、全体として、その量は変化しない。すなわち、 H_2SO_4 は触媒としてはたらいっていることになる。

【例】塩素化反応の反応機構

塩素化反応では、次のようにして生成したクロロニウムイオン Cl^+ がベンゼン環の π 電子と攻撃することによって置換反応が起こる。

1. $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{FeCl}_3$
2. $\text{FeCl}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{FeCl}_4^- + \text{Cl}^+$
3. 生成した Cl^+ が上記の NO_2^+ と同様の反応機構によって反応してクロロベンゼン を生成する。

【例】スルホン化反応の反応機構

スルホン化反応では、次のようにして生成した極性の大きい三酸化硫黄 SO_3 がベンゼン環の π 電子を攻撃することによって置換反応が起こる。

