

Benzen의 반응



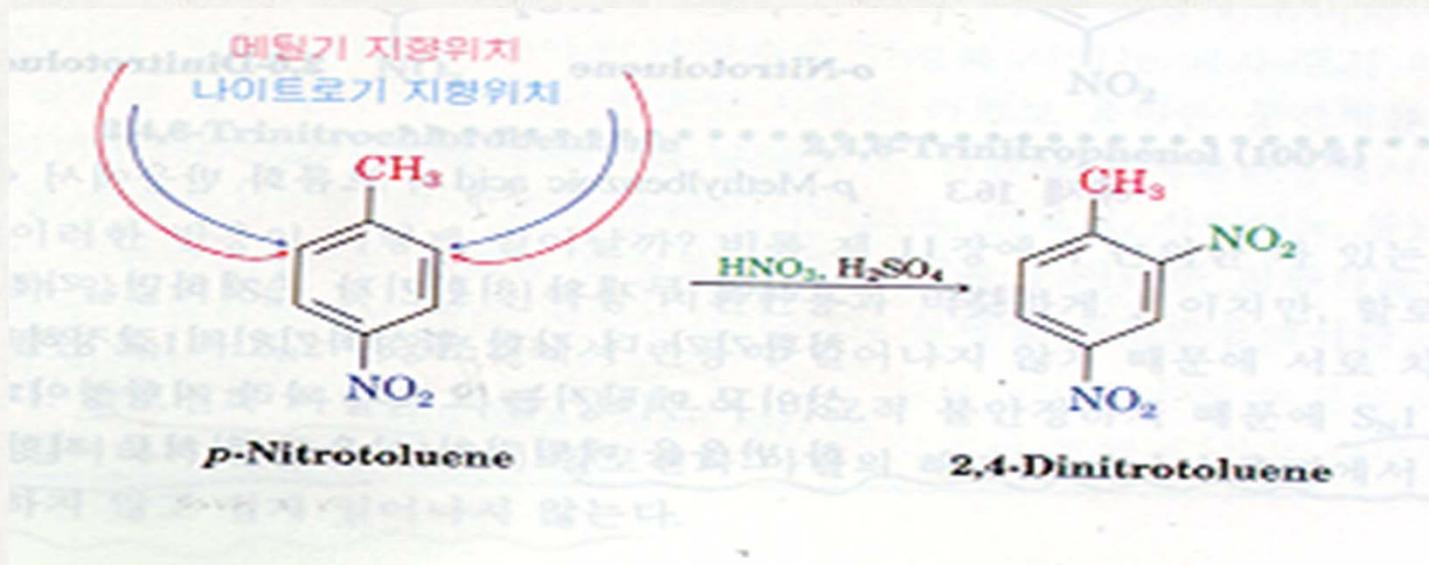
*목차

- 삼치환 Benzene: 효과의 가감성
- 친핵성 방향족 치환반응
- Benzyne
- 방향족 화합물의 산화
- 방향족 화합물의 환원

*삼치환 Benzen:효과의 가감성

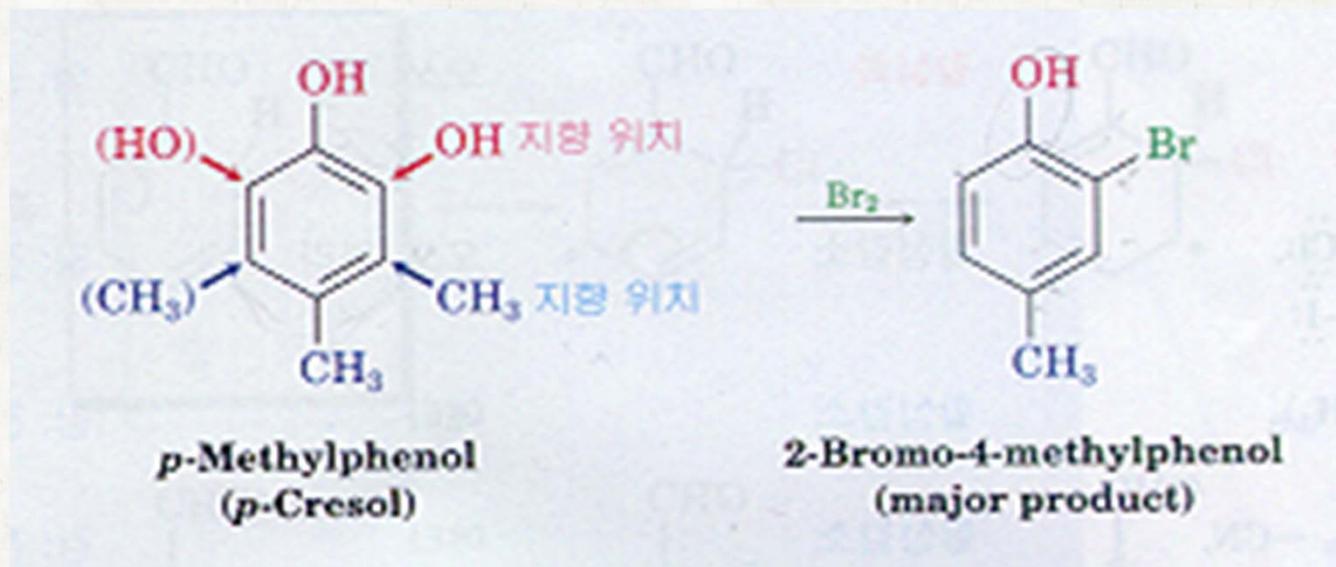
● 규칙1

:만일 두개의 치환기의 지향성효과가 서로 보강된다면 문제가 될 수 없다.



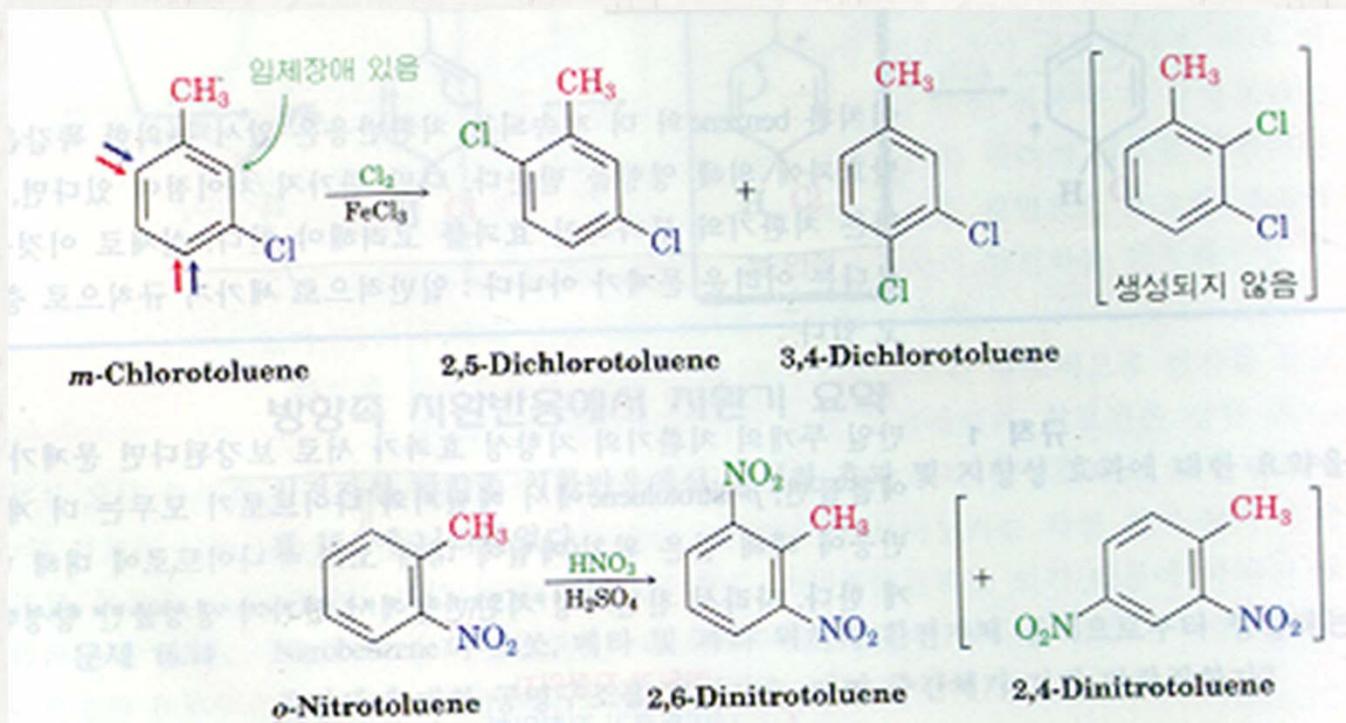
규칙2

:만일 두개의 치환기의 지향효과가 서로 반대이면 보다 강력한 치환기가 우선하게 영향을 미친다.



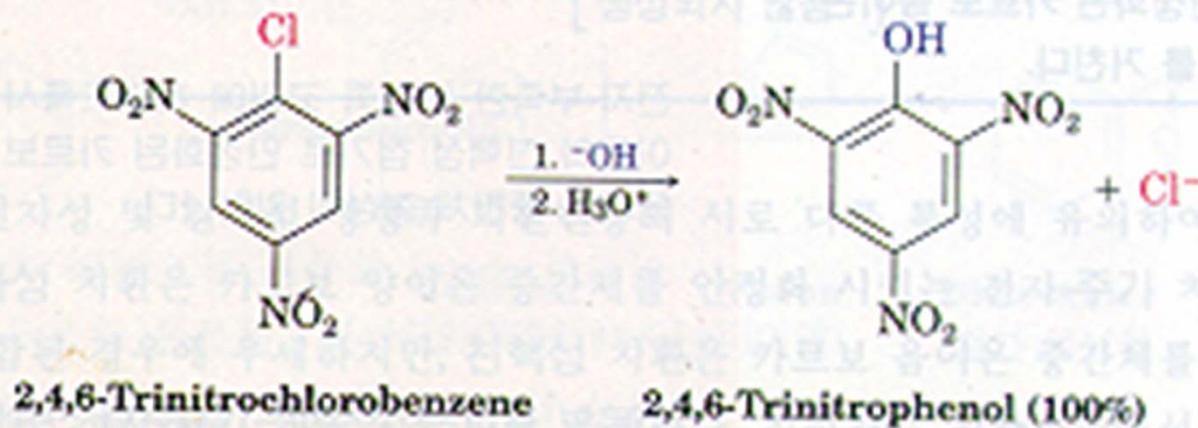
규칙3

:메타 - 이치환 화합물에 있어서 두개의 치환기 위치는 공간이 너무 입체장애가 있어서 반응이 쉽게 일어날 수 없기 때문에 두개의 치환기 사이에서 치환반응이 추가로 일어나기가 어렵다.



* 친핵성 방향족 치환반응

- 방향족 치환 반응은 일반적으로 친 전자성 메커니즘으로 일어나지만 전자를 당기는 치환기를 가지고 있는 할로젠화 아릴 (aryl halide)은 친핵성 방향족 치환반응을 일으킨다

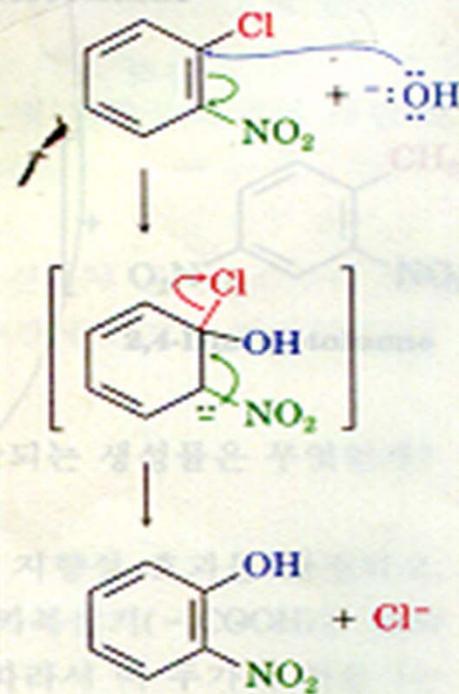


방향족 친핵성 치환반응 메커니즘.

전자-부족한 방향족 고리에 하이드록시 이온의 친핵성 첨가로 안정화된 카르보 음이온 중간체 형성이 일어난다.

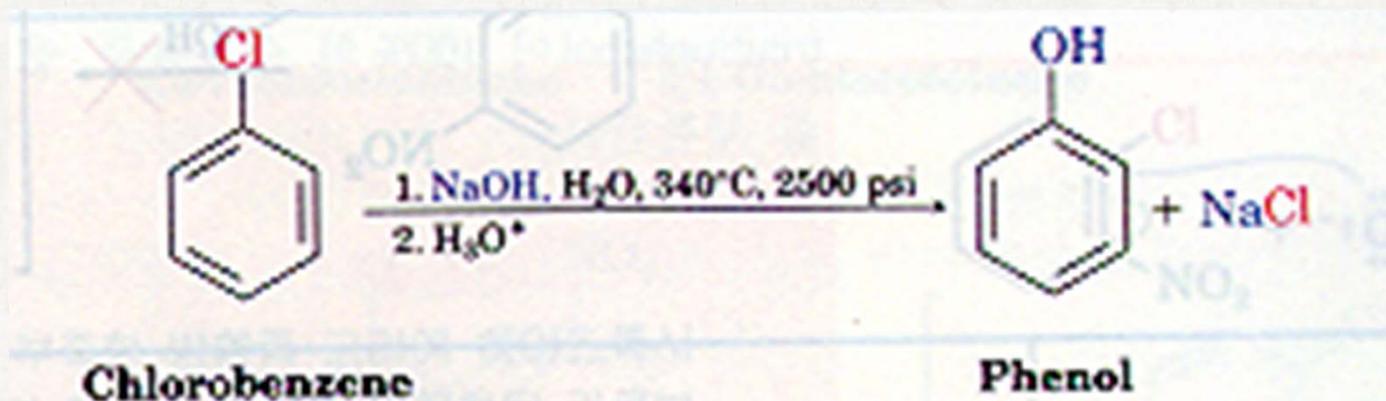
카르보 음이온 중간체는 두 번째 단계에서 염소이온의 제거가 일어나 치환된 생성물이 형성된다.

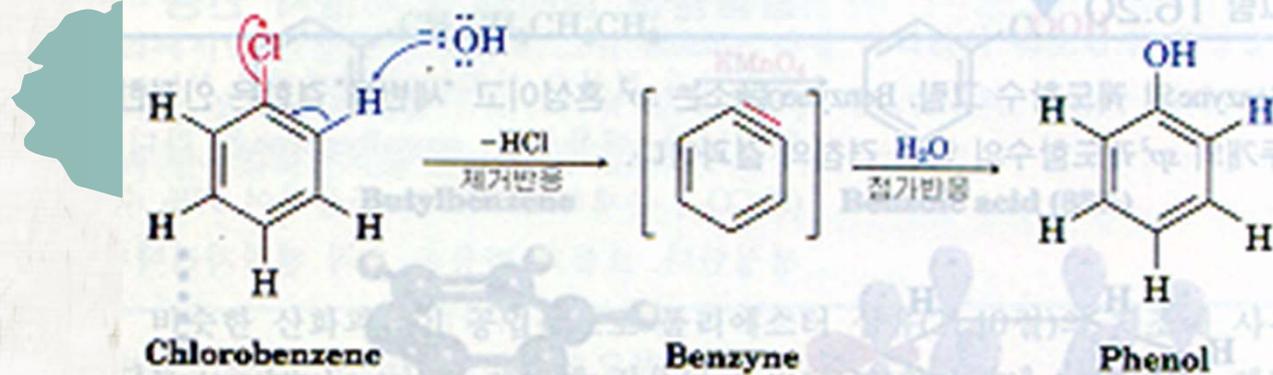
© 1984 JOHN MCMURRY



*Benzyne

- 전자-끌기 치환기가 없는 할로벤젠은 정상적인 조건 하에서 친핵체와 반응하지 않는다. 그러나 매우 높은 온도와 압력에서는 chlorobenzene 은 강제로 반응이 가능하다.





이러한 phenol 합성은 첨가/제거 메커니즘 보다는 제거/첨가 메카니즘이다.

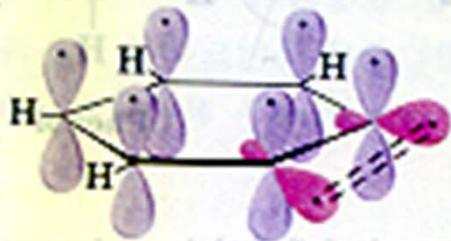
1.강염기가 E2 반응과 같이 할로벤젠으로 부터 HX를 제거하고 매우 반응성이 큰 benzyne 중간체를 형성.

2.benzyne 에 친핵체가 첨가되어 생성물을 형성한다.

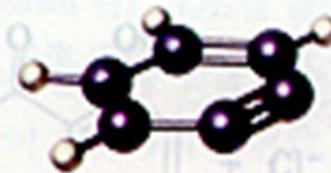
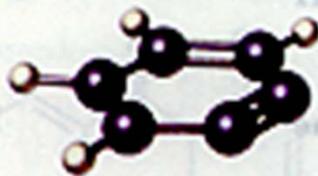
(즉 보통반응 에서는 제거반응전에 첨가이지만 benzyne 반응에서는 첨가전에 제거가 일어난다.)

*벤자인 궤도함수의 그림

Benzynes의 궤도함수 그림. Benzynes 탄소는 sp^2 혼성이고 "세번째" 결합은 인접한 두개의 sp^2 궤도함수의 약한 겹침의 결과이다.



옆에서 본 그림



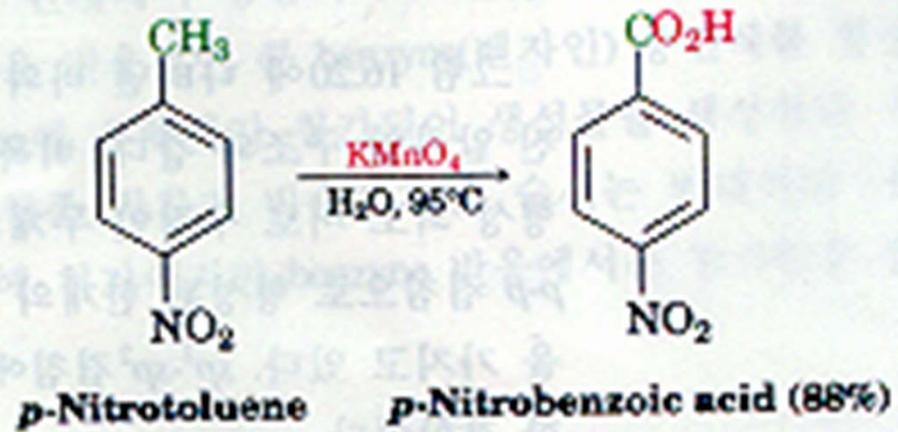
입체 모양

*방향족 화합물의 산화

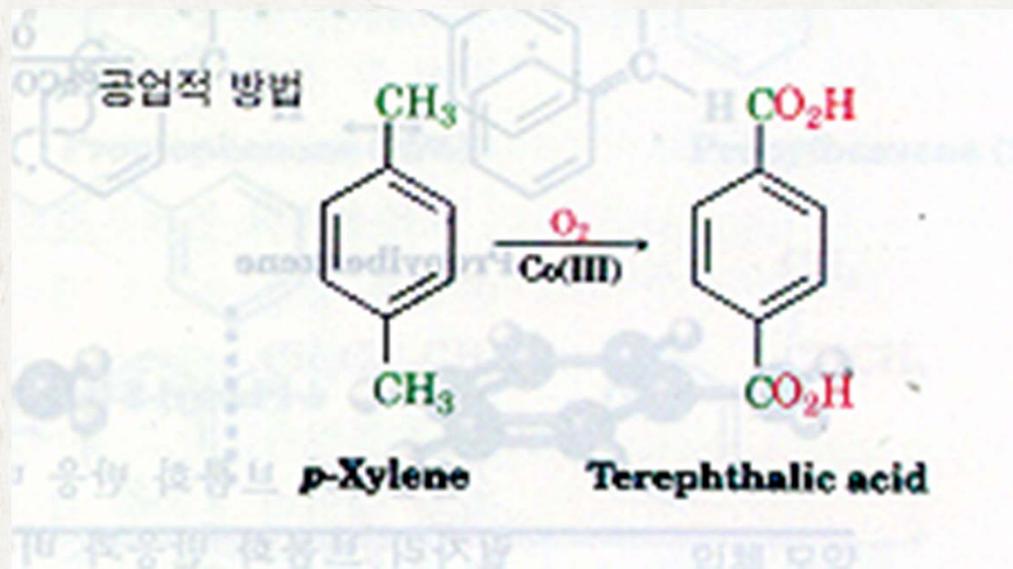
● 알킬벤젠 곁사슬의 산화

:벤젠고리는 불포화 상태이지만 강한 산화제에 대해서 비활성이다. 그러나 알킬기 곁사슬을 가진 방향족 고리는 인상적 효과를 갖는다.

알킬 곁사슬은 산화제에 의해 쉽게 공격을 받아 카복실기, $-COOH$ 로 전환.



비슷한 산화 과정을 통한 terephthalic acid의 제조



*방향족 화합물의 환원

- 아릴 알킬 케톤의 환원

:방향족 고리의 존재가 산화반응에 대해 인접한 벤질 자리 C-H를 활성화 시키는 것과 같이,역시 환원반응에 대해 인접한 카보닐기를 활성화시킨다. 따라서 방향족 고리의 Friedel-Crafts 아실화 반응에의해 합성된 아릴 알킬 케톤은 팔라듐 촉매를 사용한 촉매 수소화 반응에 의해 알킬 벤젠으로 전환될수있다.

(propiophenone의 propylbenzene 으로의 환원)

