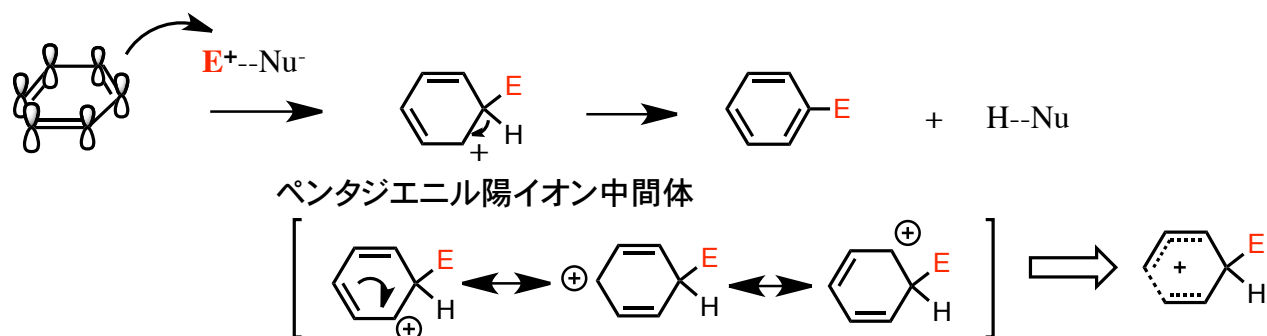


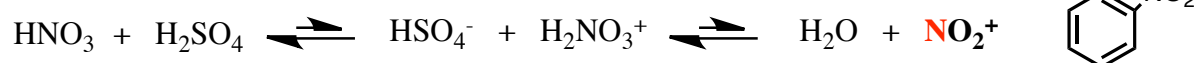
14. 芳香族求電子置換反応 Electrophilic Aromatic Substitution



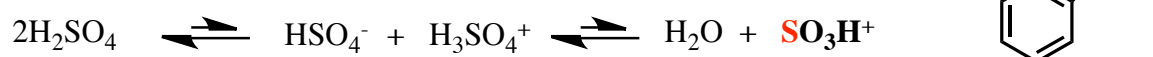
14.1. 求電子試薬 Electrophiles

求電子試薬 生成物

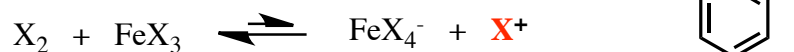
ニトロ化



スルホン化



ハロゲン化 (Cl, Br)



アルキル化



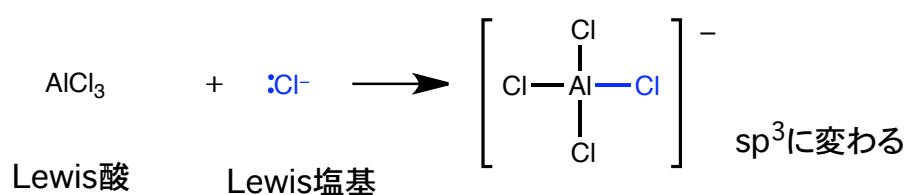
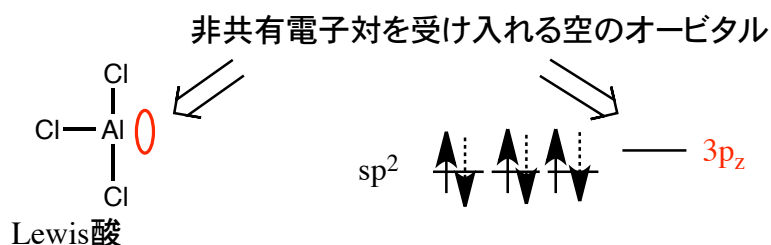
アシル化



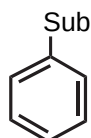
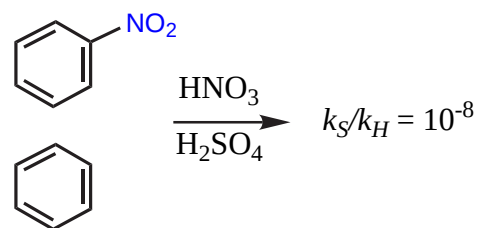
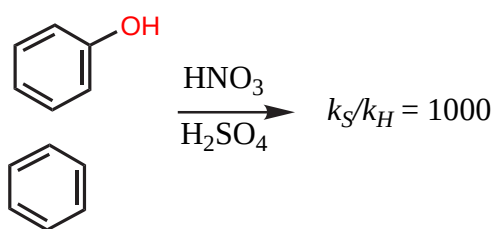
Friedel-Crafts反応

(補足)Lewis酸: 非共有電子対の受容体(無機化学)

Lewis塩基: 非共有電子対の供与体

例) AlCl_3 

14.2. 一置換ベンゼンの反応性



置換基 (Sub) で決まる。

- 1) **+Rの置換基** : ベンゼンより反応しやすい
 非常に反応しやすい : $-\text{O}^-$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$,
 かなり反応しやすい : $-\text{OR}$, $-\text{OCOR}$, $-\text{NHCOR}$,

- 2) **+Iの置換基** : ベンゼンより少し反応しやすい
 $-\text{CH}_3$, $-\text{R}$, $-\text{Ar}$,

活性化基

- 3) **弱い-Iの置換基** : ベンゼンより少し反応しにくい
 (弱い+Rの置換基もあるが全体としては電子求引基)
 $-\text{X}$, $-\text{CH}_2\text{X}$,

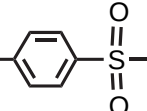
- 4) **強い-Iまたは-Rの置換基** : ベンゼンより反応しにくい
 $-\text{CF}_3$, $-\text{S}^+\text{R}_2$, $-\text{N}^+\text{R}_3$,
 $-\text{CN}$, $-\text{COX}$, $-\text{COR}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$,

不活性化基

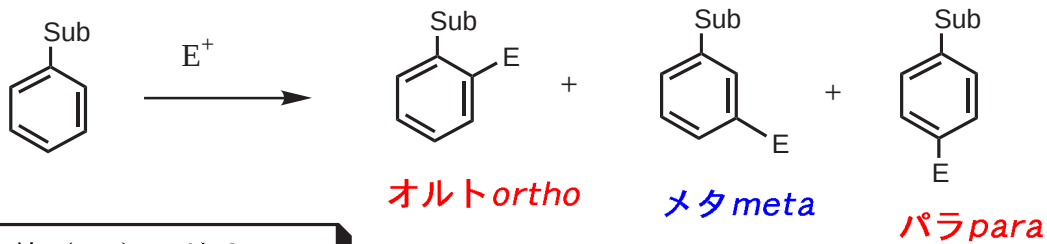
示性式の略号

Me: CH_3 Et: C_2H_5 Pr: C_3H_7 Bu: C_4H_9

Ph:  Ar: (芳香族置換基)

Ac: $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-$ Ts: CH_3- 

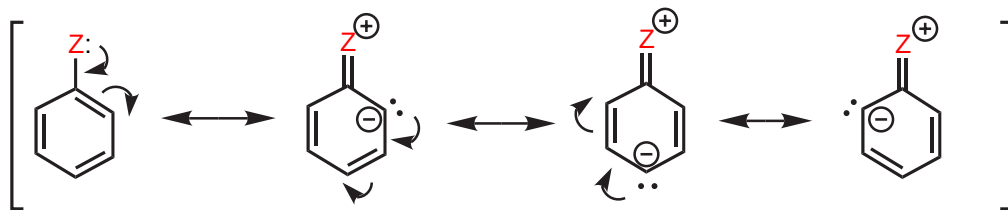
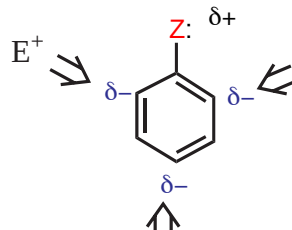
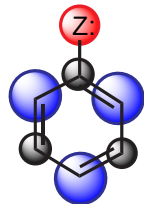
14.3. 配向性：置換反応の起こる位置



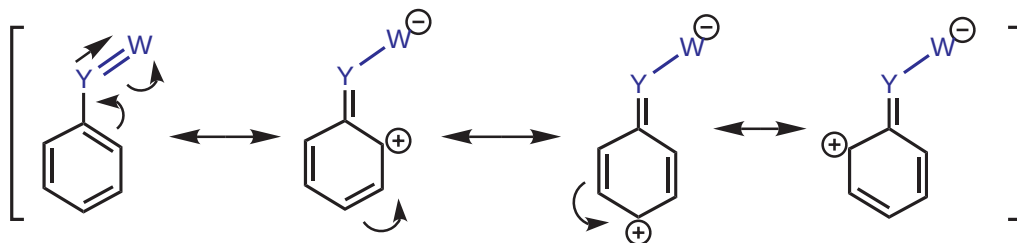
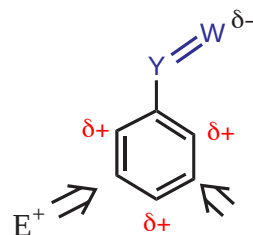
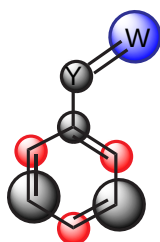
置換基 (Sub) で決まる。

14.3.1. 電子密度と配向性

- | | | |
|---|---|-----------|
| 1) +Rの置換基 : $-\text{O}^-$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$
$-\text{OR}$, $-\text{OCOR}$, $-\text{NHCOR}$,
2) +Iの置換基 : $-\text{CH}_3$, $-\text{R}$, $-\text{Ar}$,
3) 弱い-Iの置換基 : $-\text{X}$, $-\text{CH}_2\text{X}$,
(しばしば弱い+Rでもある) | } | オルト・パラ配向性 |
|---|---|-----------|

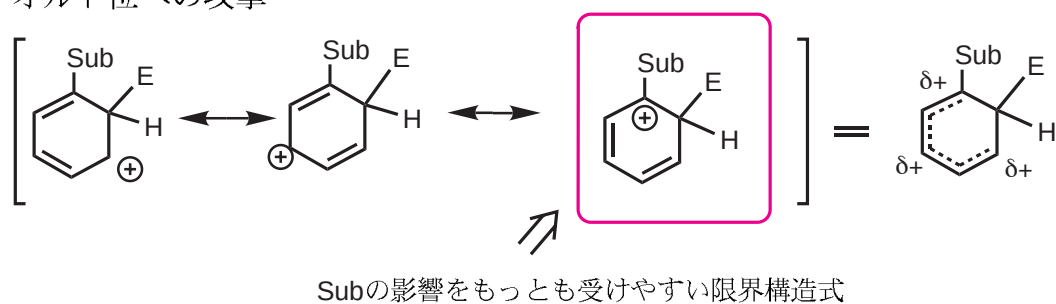
 π 電子密度

- | | | |
|---|---|-------|
| 4) 強い-Iまたは-Rの置換基 : $-\text{CF}_3$, $-\text{S}^+\text{R}_2$, $-\text{N}^+\text{R}_3$,
$-\text{CN}$, $-\text{COX}$, $-\text{COR}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$, | } | メタ配向性 |
|---|---|-------|

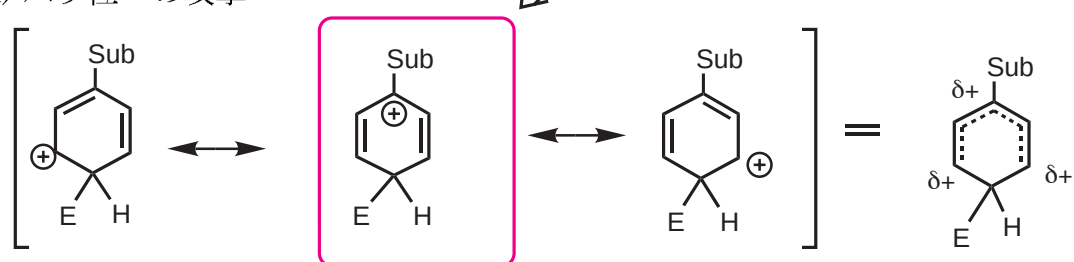
 π 電子密度

(参考) 14.3.2. 反応中間体と配向性 (やや高度)

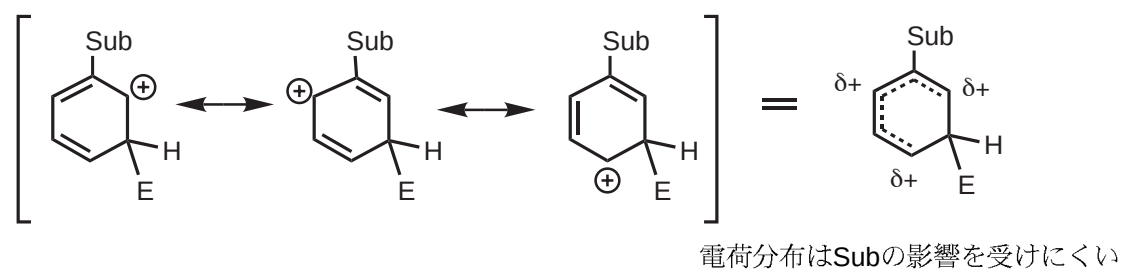
(i) オルト位への攻撃



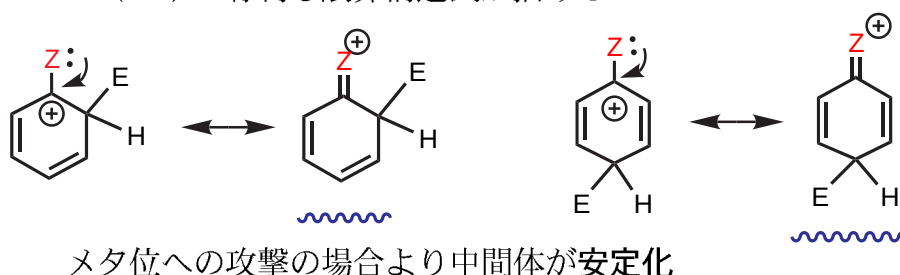
(ii) パラ位への攻撃



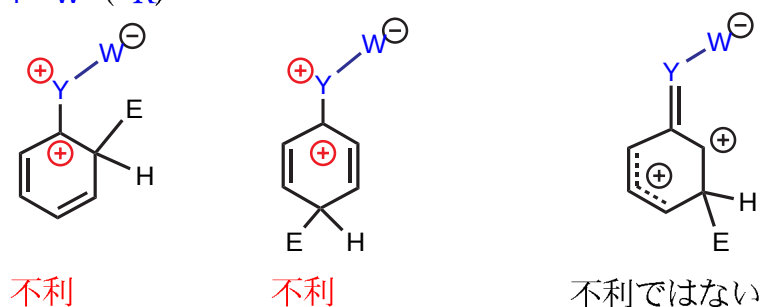
(iii) メタ位への攻撃



(a) Sub = Z: (+R) 有利な限界構造式が描ける

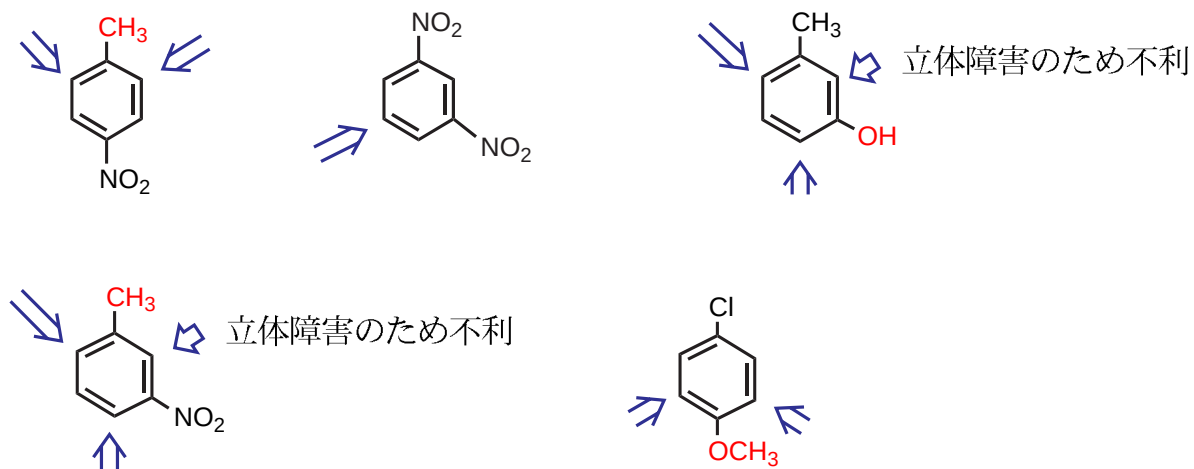


(b) Sub = Y=W (-R)



課題：それぞれ反応座標を描いて比較してみよ。

14.4. 二置換ベンゼンの配向性

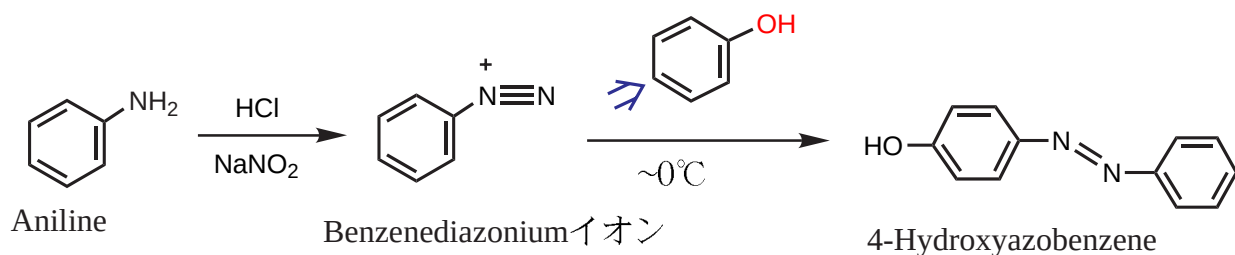


活性化基が位置を決める

反応性と配向性は共に、基本的に芳香環上の置換基で決まる

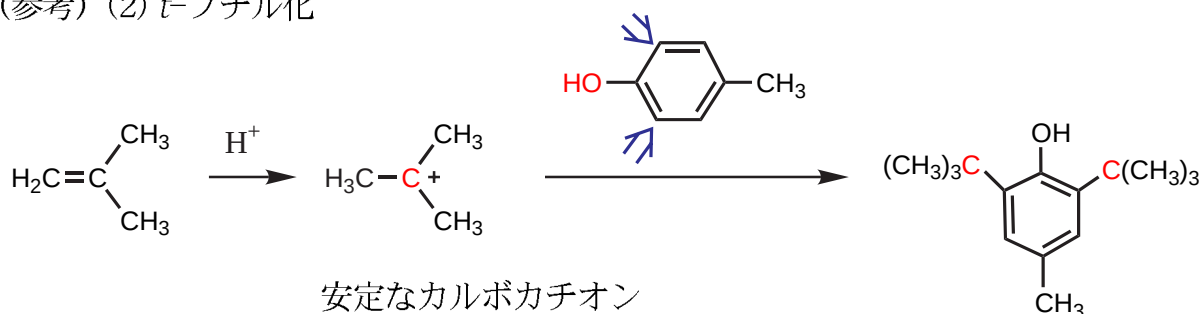
14.5. 特別の求電子試薬による反応

(1) ジアゾカップリング



パラ位：有利

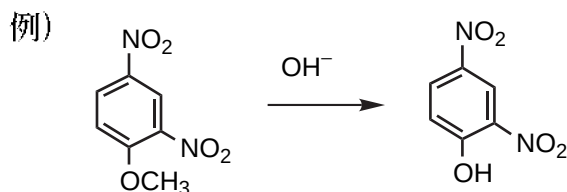
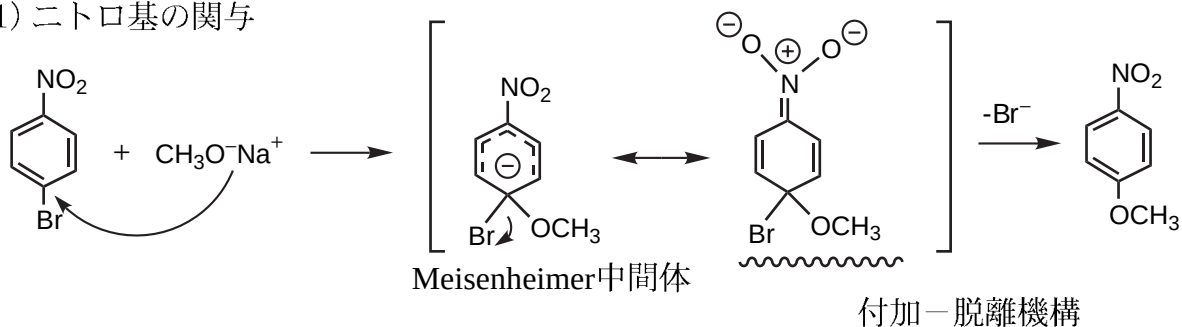
オルト位：立体障害のため不利

(参考) (2) *t*-ブチル化

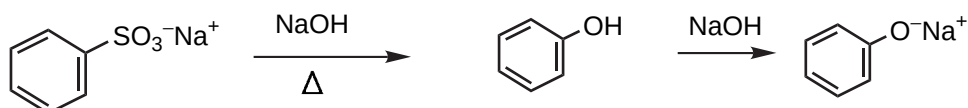
(参考) 14.6. 芳香族求核置換反応 Nucleophilic Aromatic Substitution— S_N2Ar 反応 π 電子の存在：求核反応に不利

必要条件：強い電子求引基、脱離基

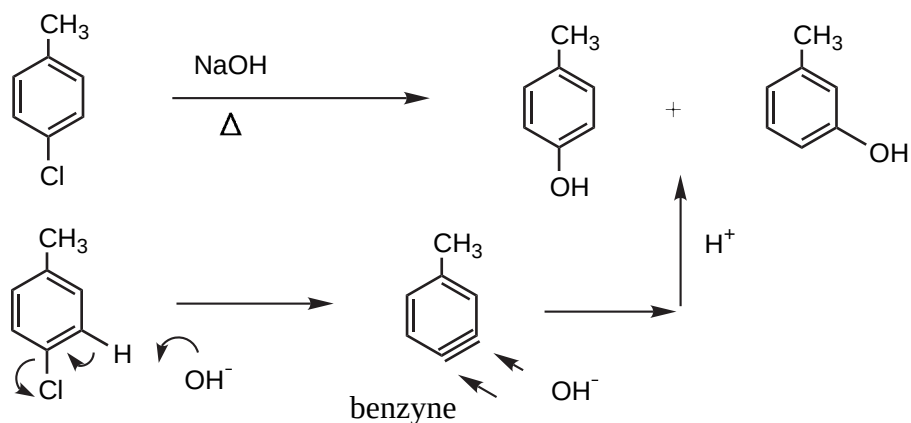
(1) ニトロ基の関与



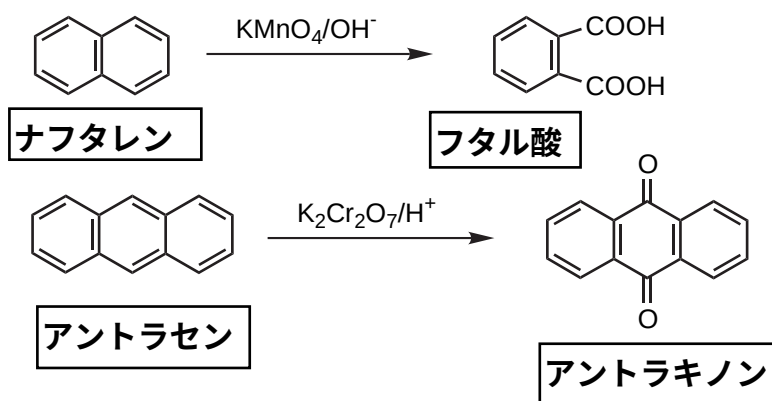
(2) スルホ基の置換 (アルカリ融解)



(参考) 14.7. ベンザイン benzyne を経由する反応 (脱離-付加機構)



14.8. 芳香環の酸化



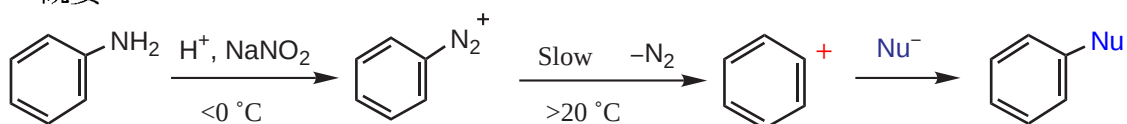
環の隣の炭素が酸化される。

C=Oの π 電子が環に非局在化。

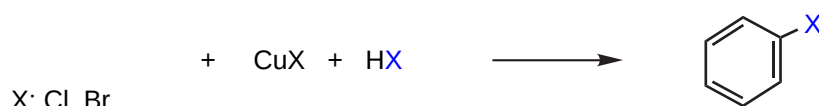
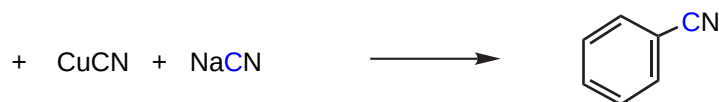
環とのC-C結合は切れない。

14.9. ジアゾニウム塩の置換反応—S_N1Ar反応

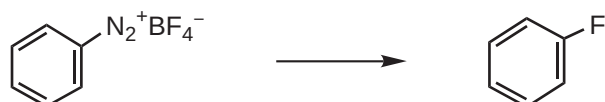
概要



例)

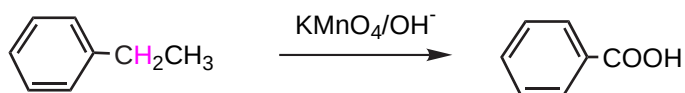
X: Cl, Br, HSO₄

X: Cl, Br

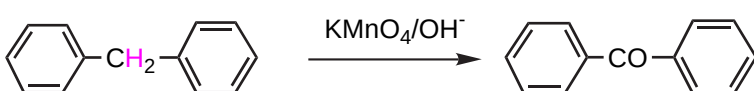


14.10. アルキル芳香族化合物：アルキル鎖の反応（ラジカル反応）

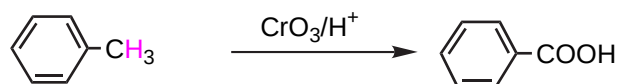
(1) 酸化反応



つけ根（Benzyl位）が酸化される。

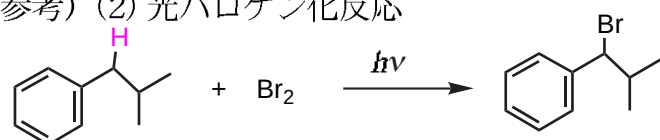


C=Oのπ電子が環に非局在化。



環とのC—C結合は切れない。

(参考) (2) 光ハロゲン化反応



つけ根（Benzyl位）が反応しやすい

14.11. ニトロベンゼンの還元

