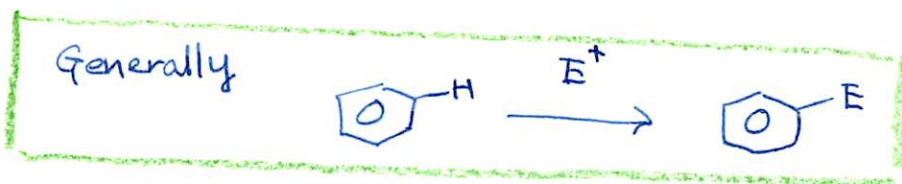
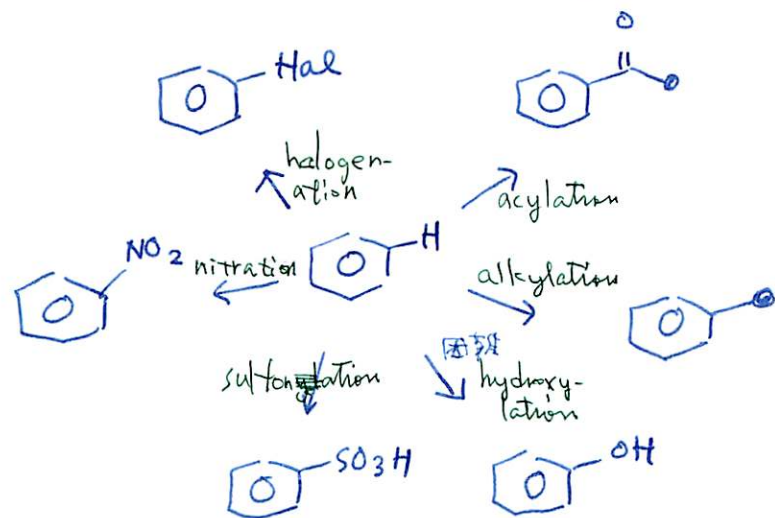


§16 Electrophilic aromatic substitution of benzene

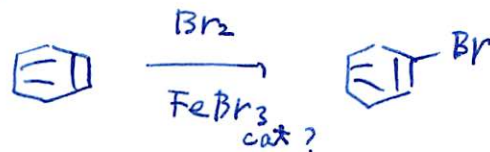
芳香族求電子置換反応

1601

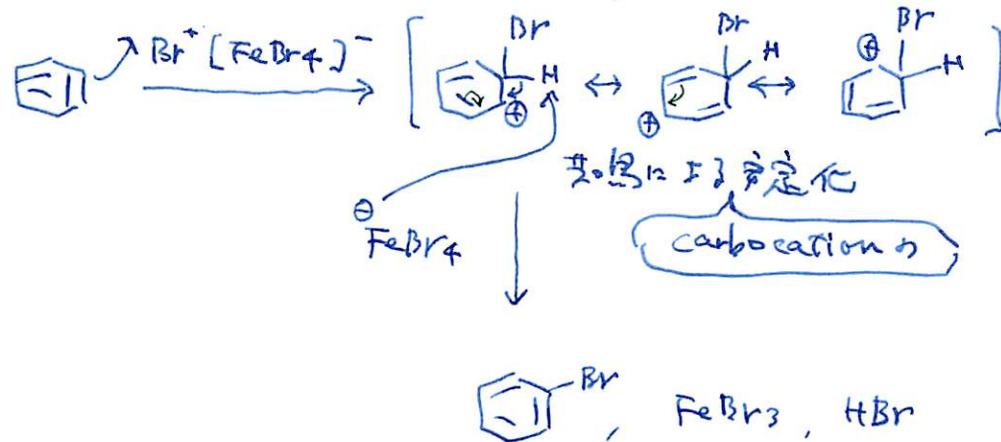
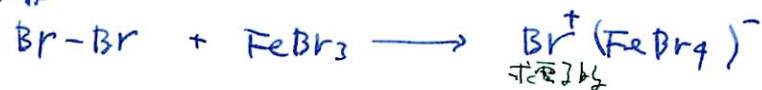


臭素化 (基本形として)

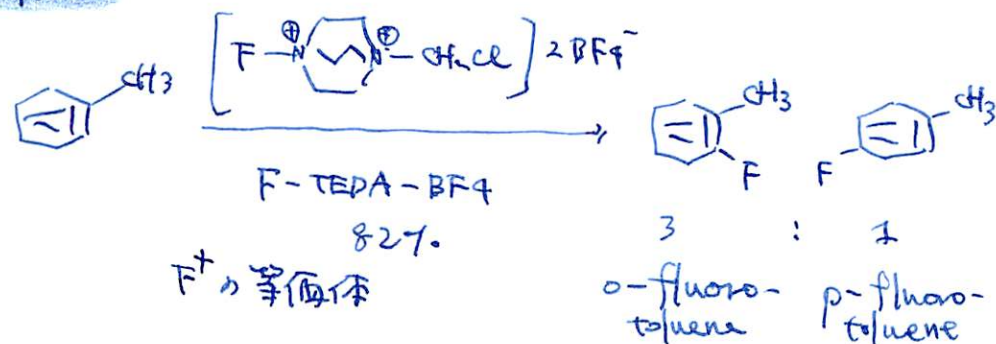
まず cat. on する E⁺ が必要
E⁺ は E⁺ である



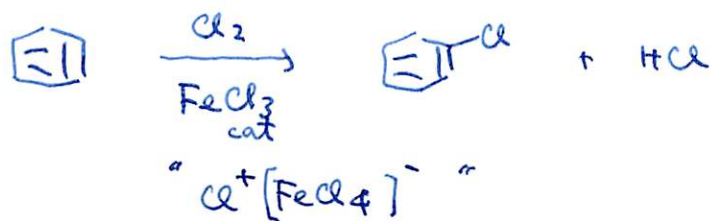
機構



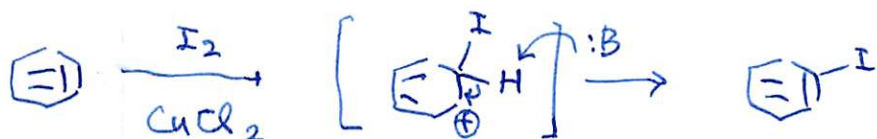
フッ素化

(F₂は反応性高すぎて制御できない)

塩素化

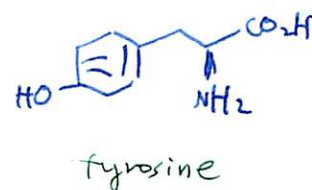
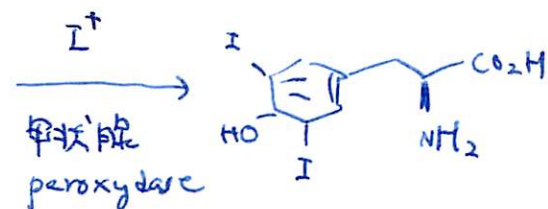


ヨウ素化

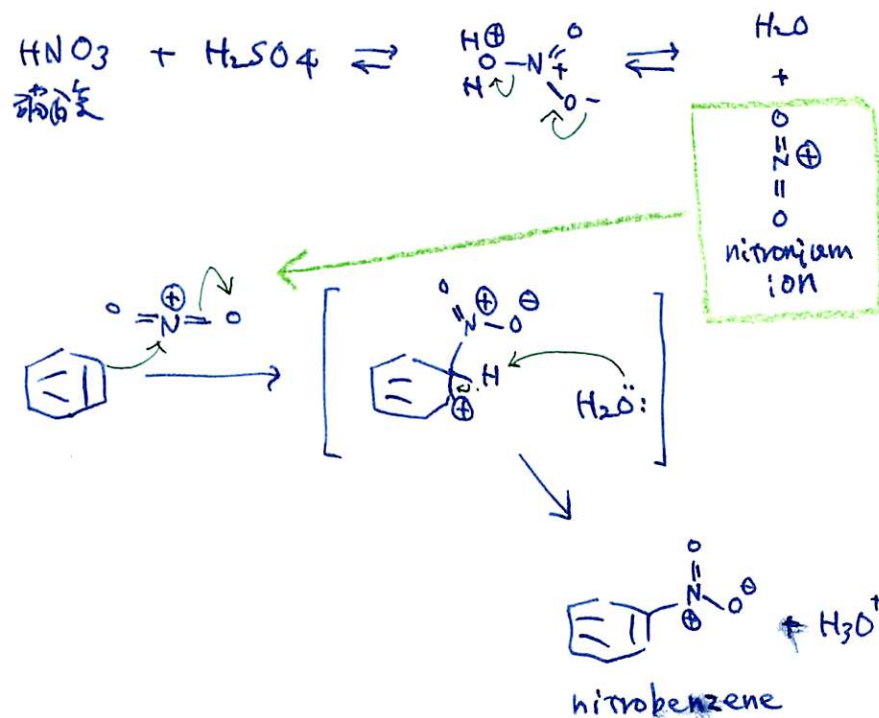
I⁺発生法(酸化的)

65%

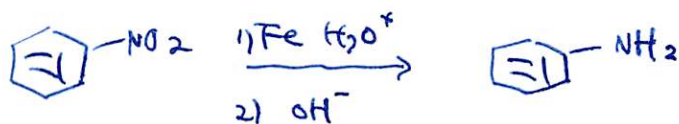
人間でのヨウ素化

日本、食料
にヨウ素由来甲状腺
ホルモン

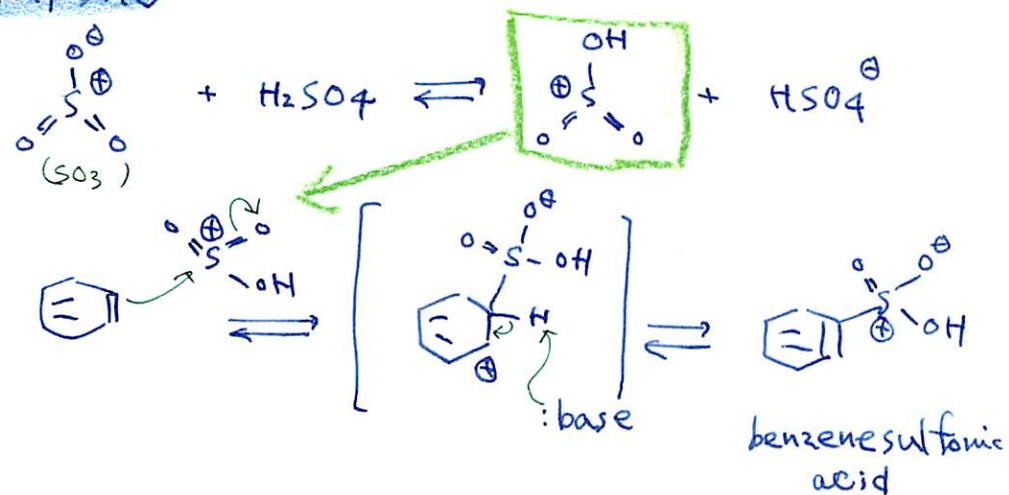
ニトロ化



nitrobenzene 類の還元性



スルホン化



ニトロ化

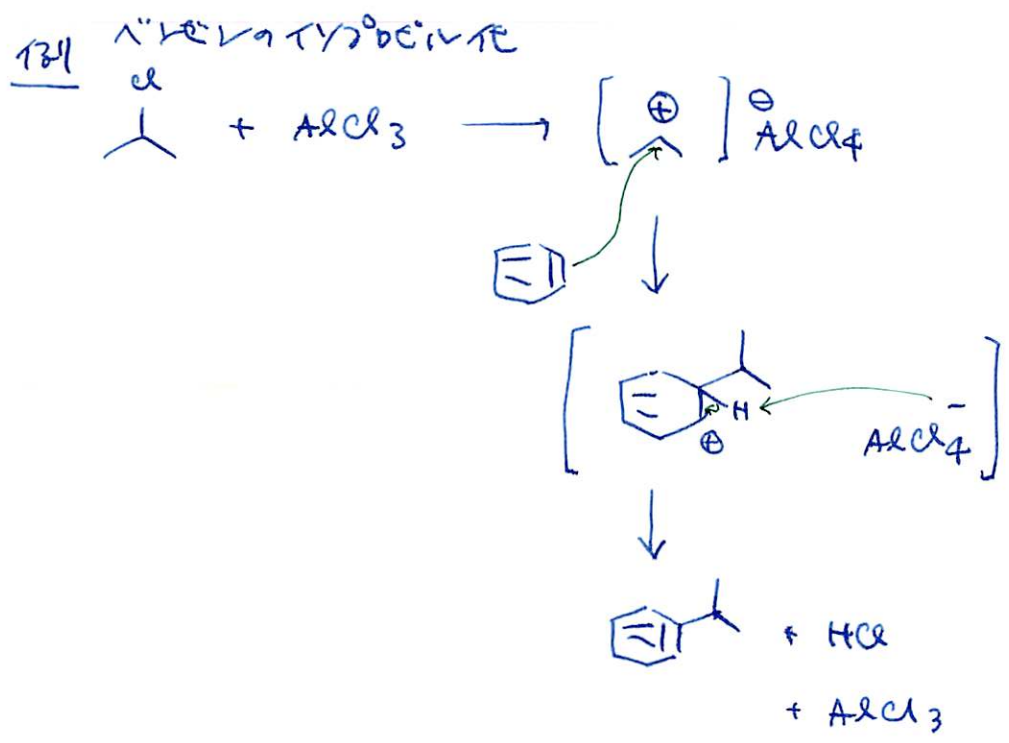
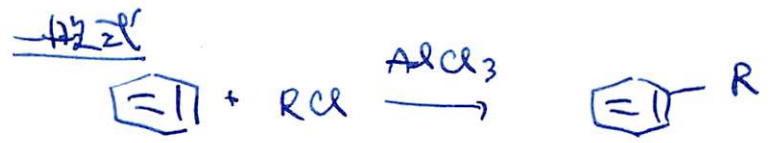
... 化学的 (実験的) に困難

酵素により生体内では起る

西澤先生

2017
7月29日 6.29

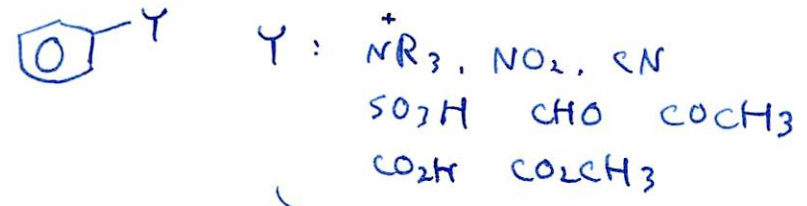
Friedel-Crafts alkylation



問題点

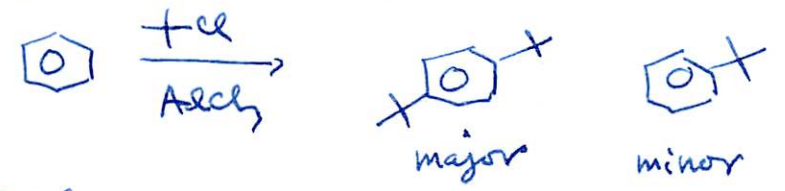
1. alkyl halide 限定
 ArCl , Ar : NG

2. 置換基にF/C 制限

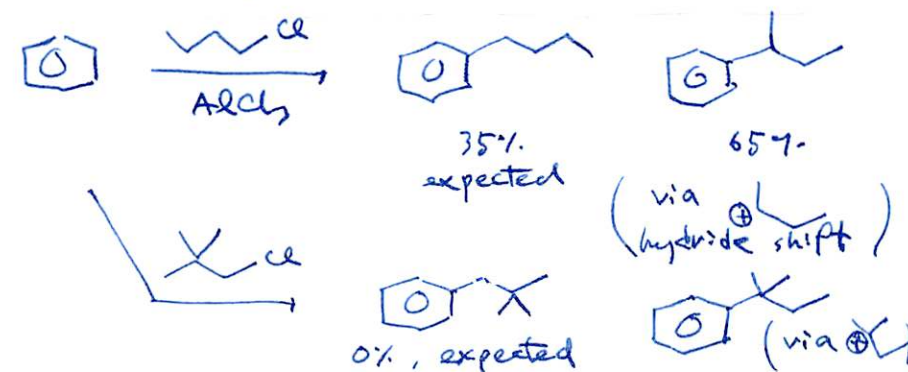


置換基に NG の Y-基

3. polyalkylation 加起 = 1 以上

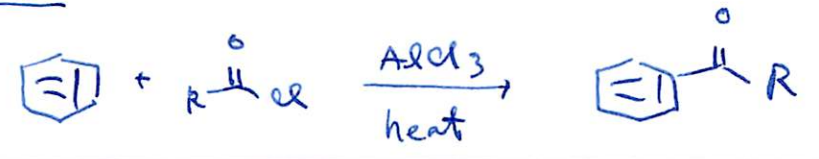


4. alkyl carbocation の 1° 置換基に 加起 = 2
 (特異に 1° alkyl halide のとき)

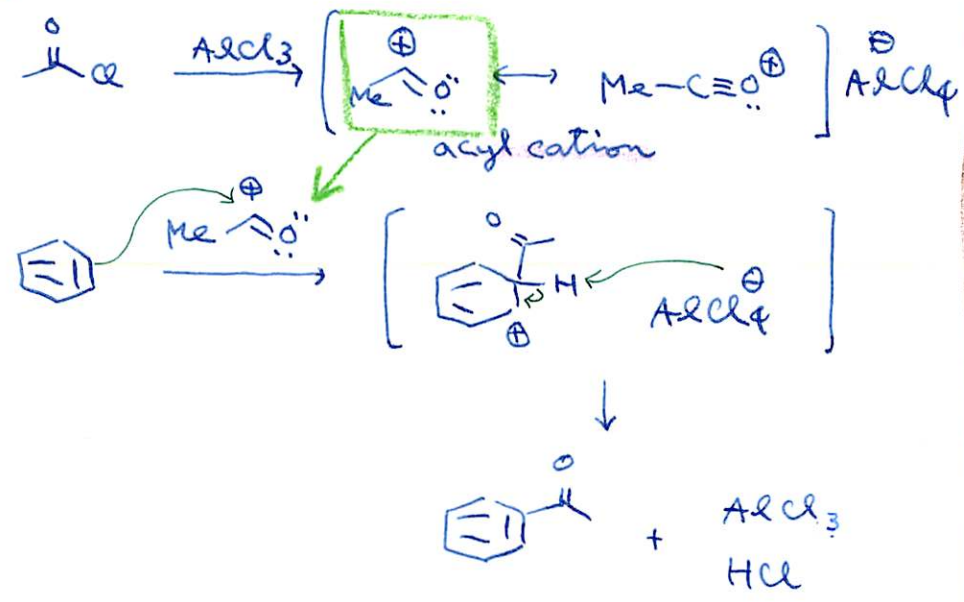


反応 Friedel-Crafts acylation

一般式



例 バルビツ + ペタロ化



特徴

順番はアルキル化に合わせる

- 3. 0123456789 転位は起らない
(acylation が 定数のため)
- 2. polyacylation は起らない。
- 1. 置換基による制限は、やはり受ける
↑ 電子吸引性
- 4. AlCl₃ は 1 当量以上 必要

生体内 Friedel-Crafts 反応 skip