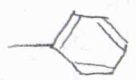
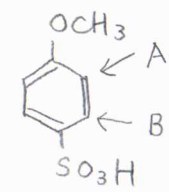


☆ 配向性、活性化基

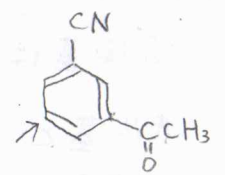
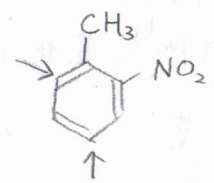
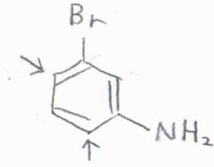
置換基	誘起効果	共鳴効果	反応性	配向性
$-NR_2$	-	+	活性化	
$-\overset{\overset{O}{ }}{N}CR$	-	+		
$-OR$	-	+		オルト-パラ
$-R$	+	×		
	+	-		
$-H$	×	×	0	×
$-X$	-	+		オルト-パラ
$-\overset{\overset{O}{ }}{C}R$	-	-		
$-CF_3$	-	×		メタ
$-CN$	-	-		
$-NO_2$	-	-		
$-NR_3^+$	-	-	不活性化	

☆ 二置換ベンゼンの配向性



メキソ基から見て、Aはオルト位、Bはメタ位
スルホン基から見て、Aはメタ位、Bはオルト位
Aのほうが置換されやすい

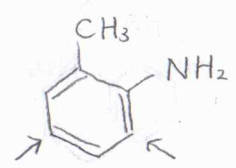
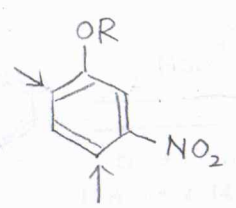
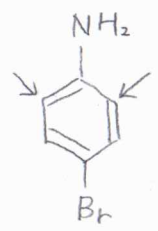
同様に、下図で矢印のついた位置は、置換されやすい



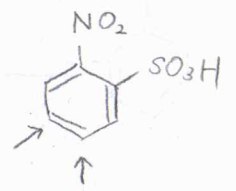
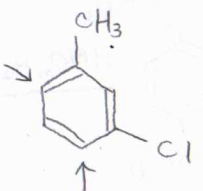
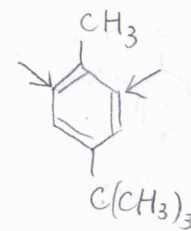
競合するときは、実験的に決められた配向性の強さによって優先度が決まる。

配向性の強さ

$NR_2, OR > R, X > (\text{メタ配向基})$

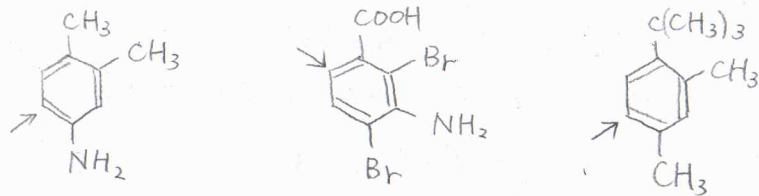


同程度の配向性の置換基で競合する場合、嵩高い置換基のオルト位は置換されにくいと考える。



一般的に 2つの置換基の間も置換されにくい。

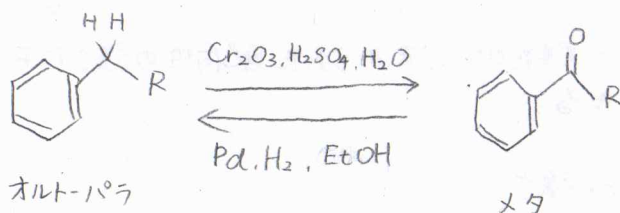
この法則は、三置換体以上にもあてはまる。



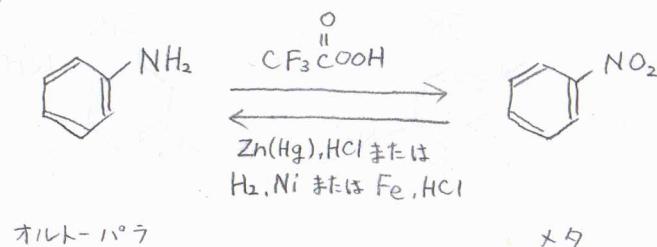
★ 多置換ベンゼンの合成戦略

○ 一部の置換基は配向性を変化できる。

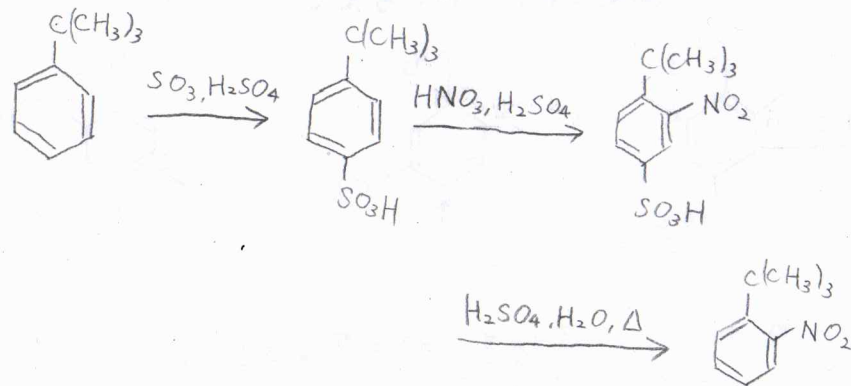
・ アルキル基とアシル基



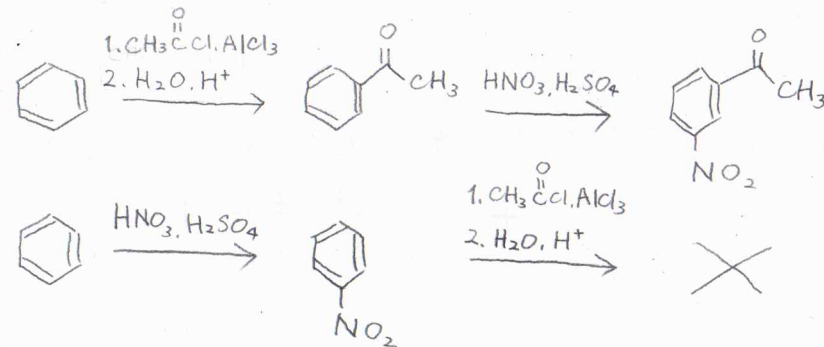
・ アミノ基とニトロ基



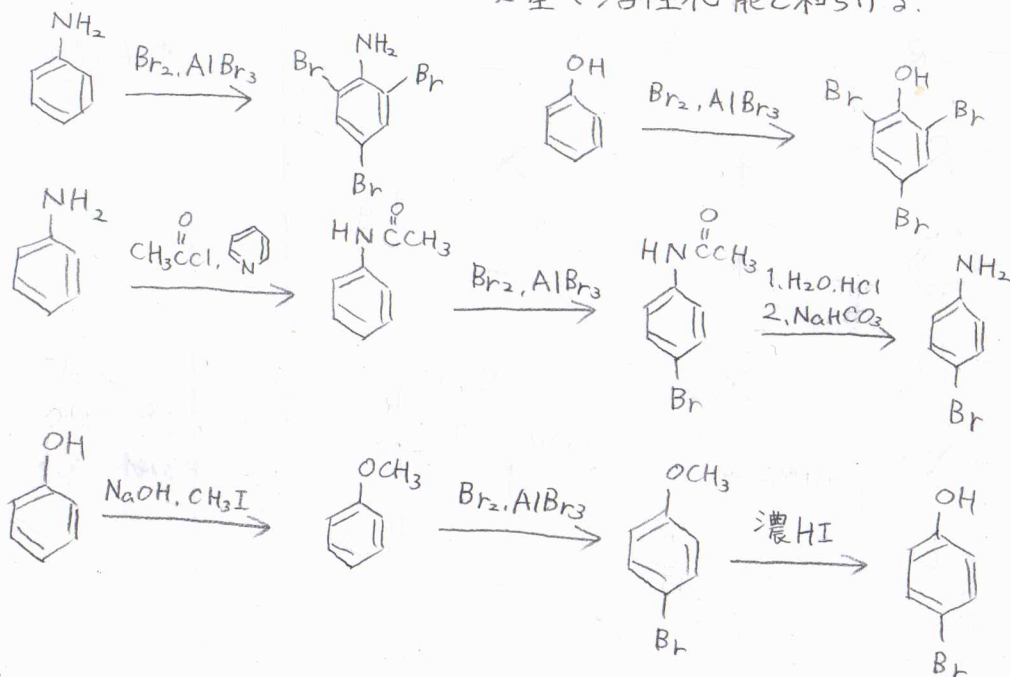
○ パラ位をスルホン基で保護すると、オルト置換体が作りやすい



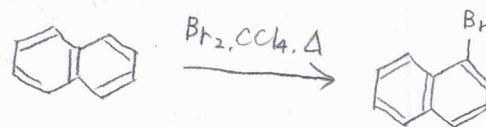
○ 強く不活性化されたベンゼン環では、Friedel-Crafts反応が起こらない。



○ アミノ基やヒドロキシル基は、保護基で活性化能を和らげる。



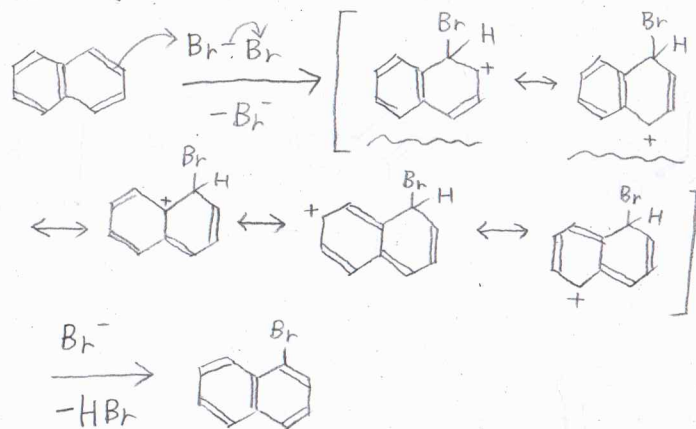
★ 多環ベンゼン系炭化水素の配向性



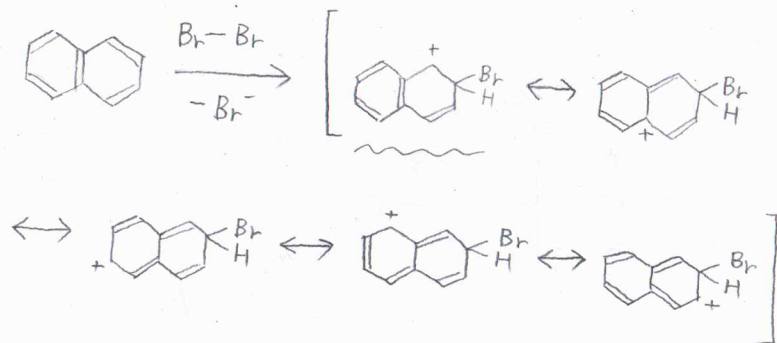
C1選択的に求電子置換が起こる。
臭素化はLewis酸触媒なしでも進行

反応機構

・ C1を攻撃した場合

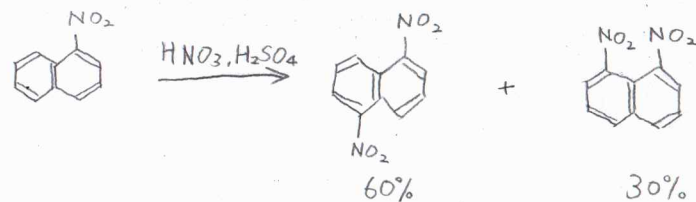
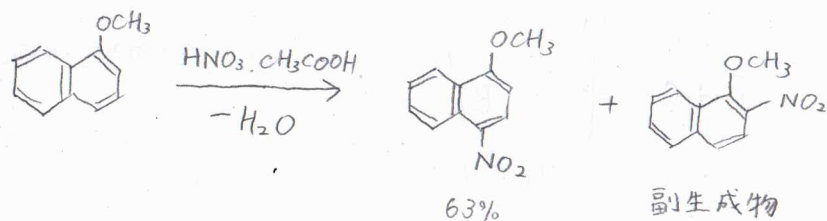


・ C2を攻撃した場合

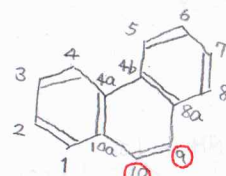


中間体の共鳴構造のうち、C1攻撃では2つ、C2攻撃では1つが、ベンゼン環を保持しており、熱力学的に安定

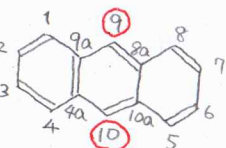
置換ナフタレンの配向性



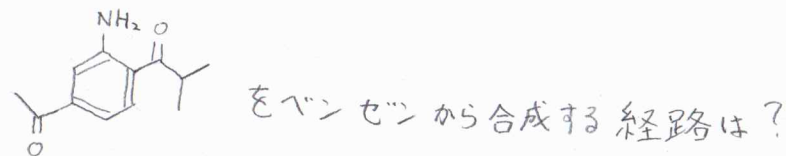
フェナントレンは C9とC10 が置換されやすい



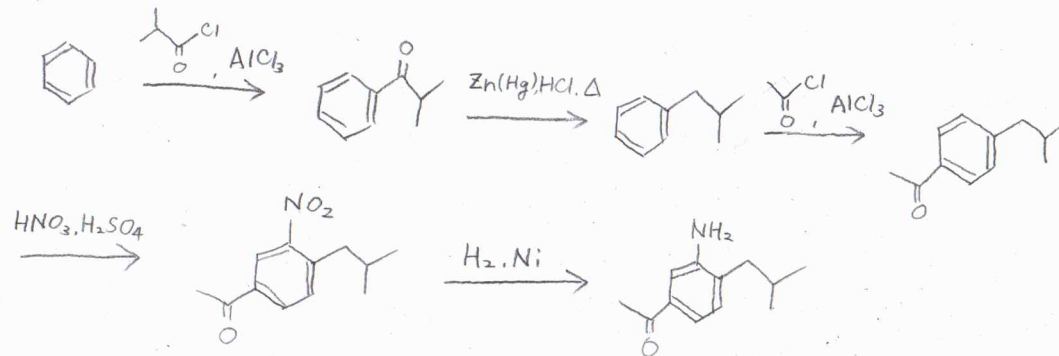
アントラセンは C9とC10 が置換されやすい

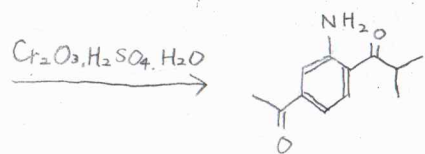


☆練習問題



答え





(別解)

