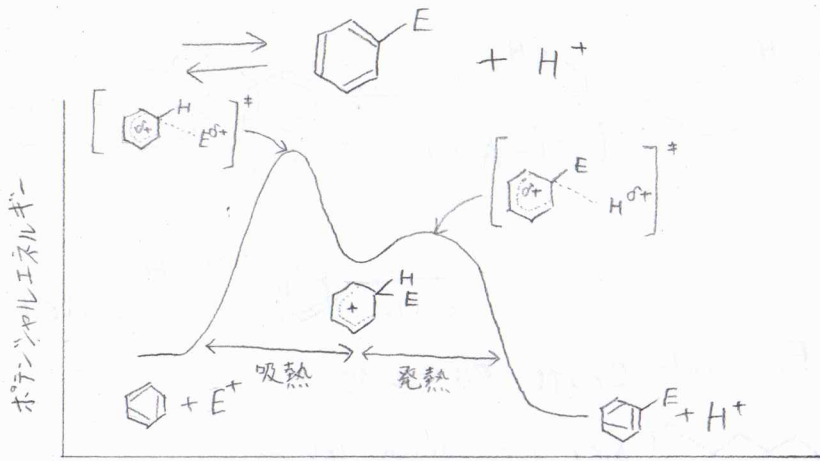
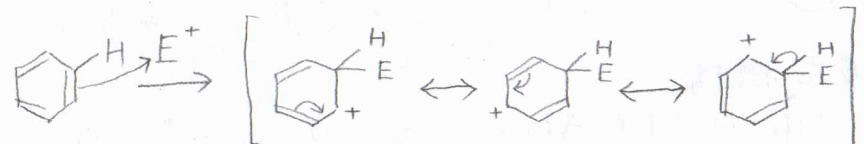


芳香族求電子置換反応

☆ 一般式



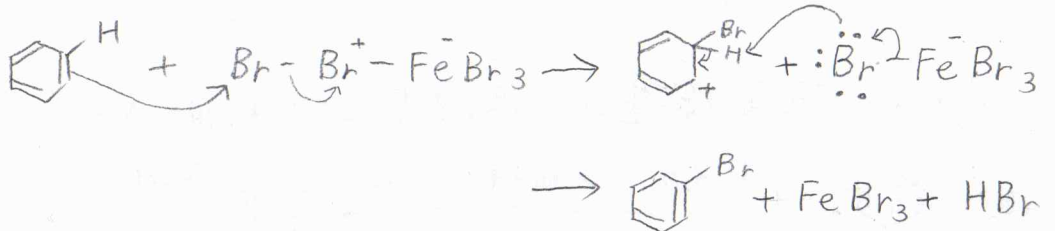
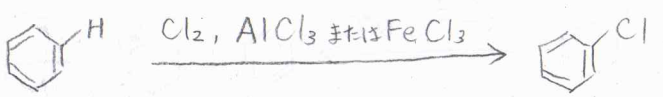
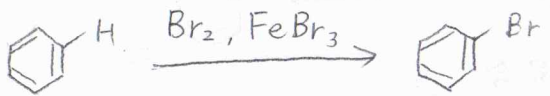
反応機構



反応座標

☆ ハロゲン化

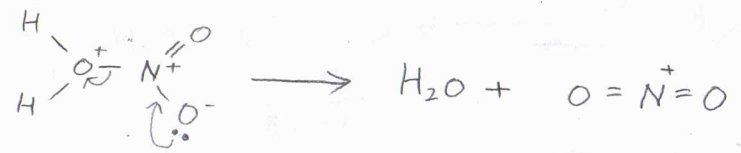
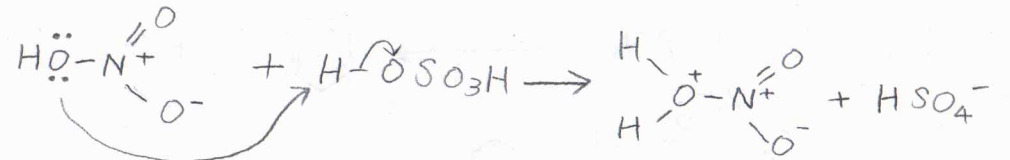
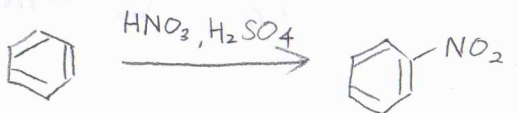
求電子性を強くする触媒が必要 (F<sub>2</sub>は不要)



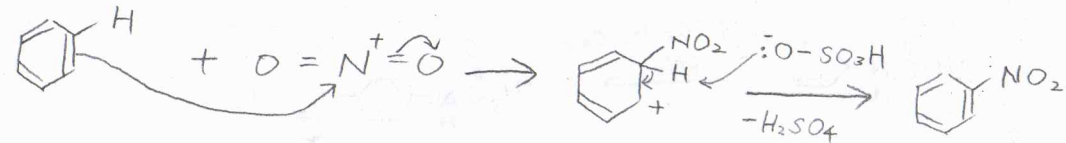
※ I<sub>2</sub>は全体で吸熱的であるため、通常は進行しない。

☆ ニトロ化、スルホン化

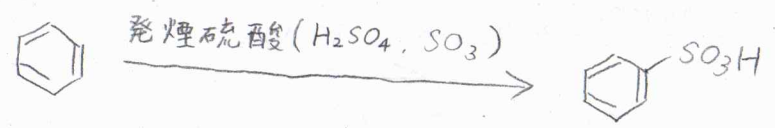
・ニトロ化

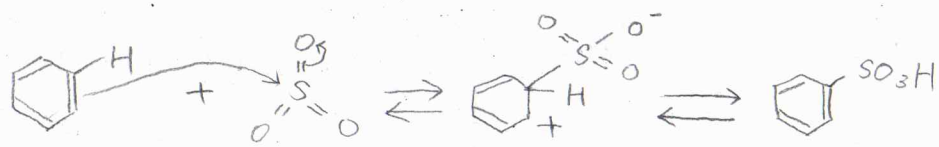


ニトロニウムイオン

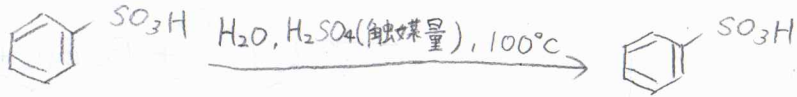


・スルホン化

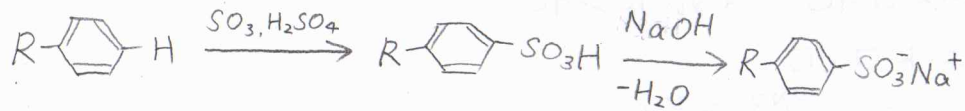




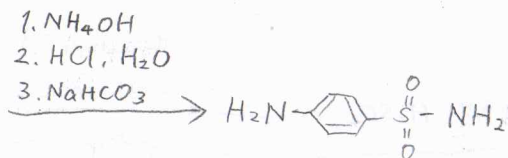
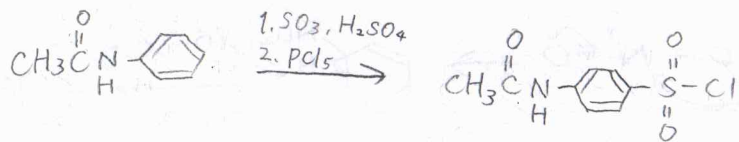
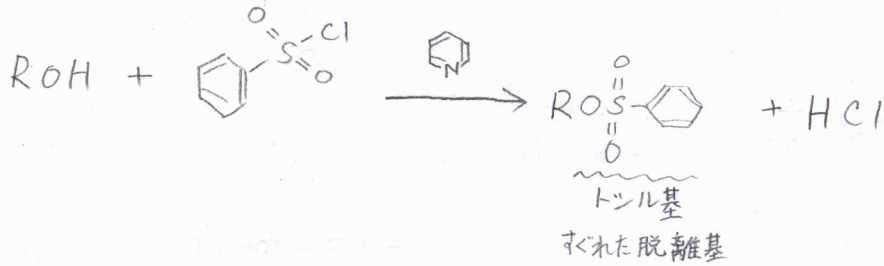
スルホン酸置換基は、保護基として利用できる。



合成洗滌の材料としても使われる。

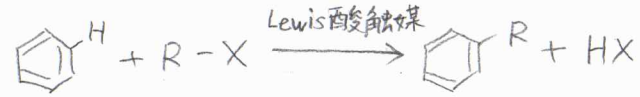


塩化スルホニルの合成



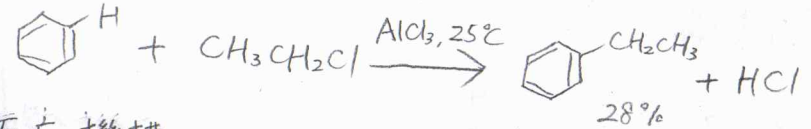
サルファ剤

★ Friedel-Crafts Friedel-Crafts アルキル化

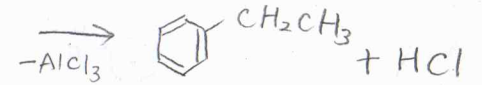
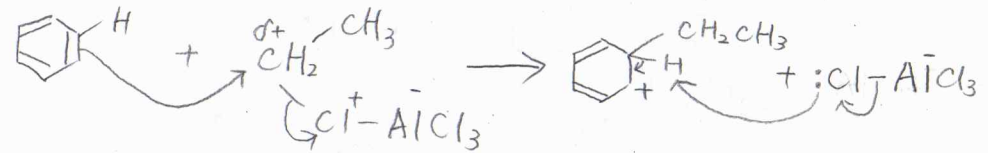
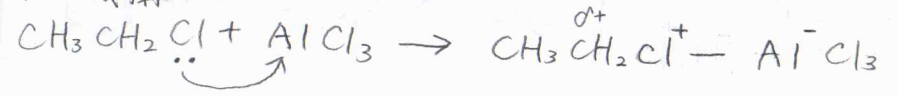


反応性  $RI < RBr < RCl < RF$

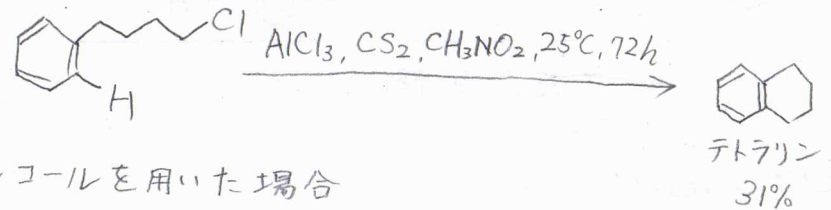
Lewis 酸の例  $BF_3, SbCl_5, FeCl_3, AlCl_3, AlBr_3$  など



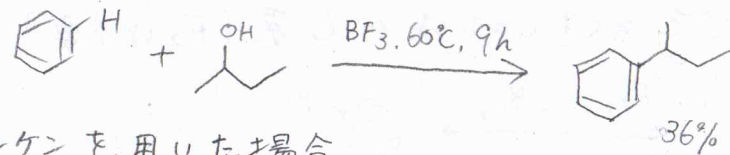
反応機構



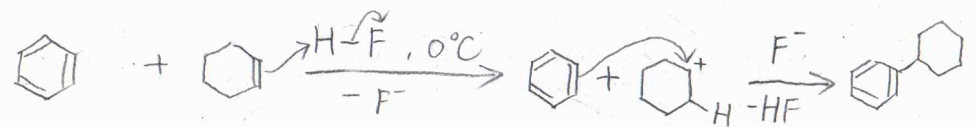
分子内 Friedel-Crafts アルキル化



アルコールを用いた場合



アルケンを用いた場合



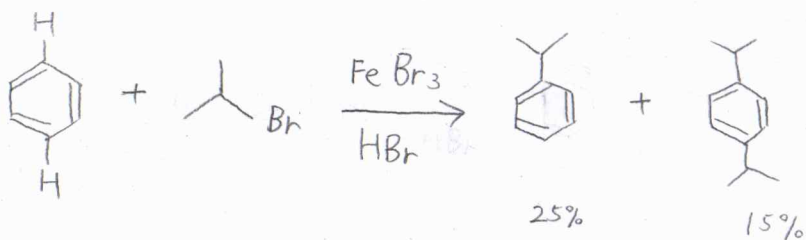
安定なカルボカチオンの前駆体とならないものは反応しない



★ Friedel-Crafts 反応の問題点

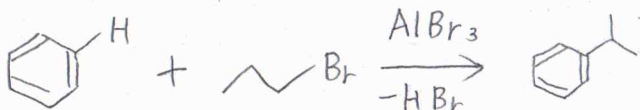
・多アルキル化

電子供与性のアルキル基によって、ベンゼン環内の電子密度が増大し、さらなる求電子付加を促進する。



-Br, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H などの置換基は、電子密度を下げるため、求電子付加を起りにくくする。

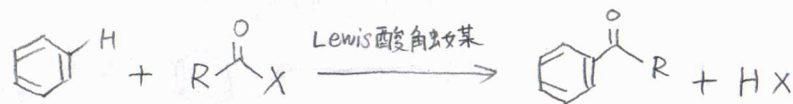
・カルボカチオンの骨格転位



中間体



★ Friedel-Crafts アシル化

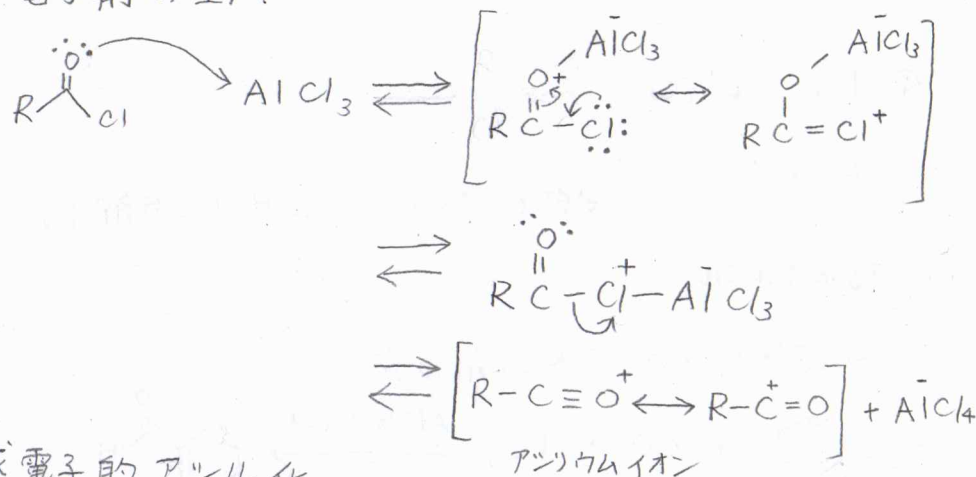


塩化アシルの合成

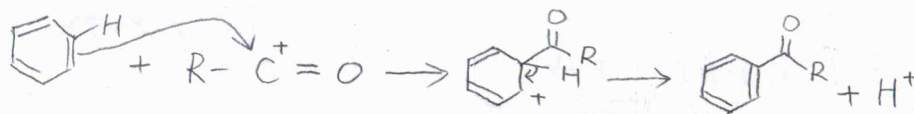


塩化チオール

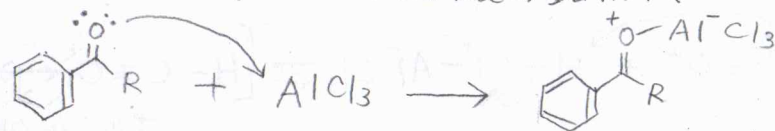
求電子剤の生成



求電子的アシル化

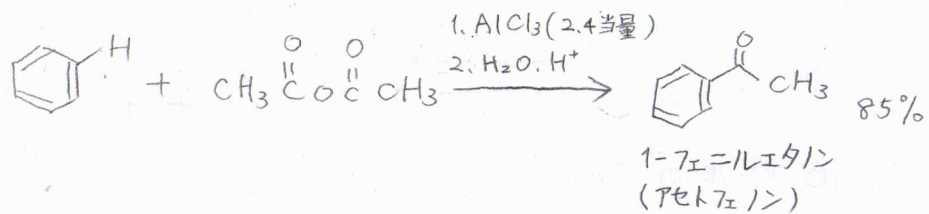


1-フェニルアルカノンとLewis酸の錯形成

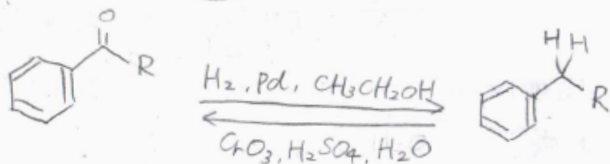


水を用いた後処理が必要

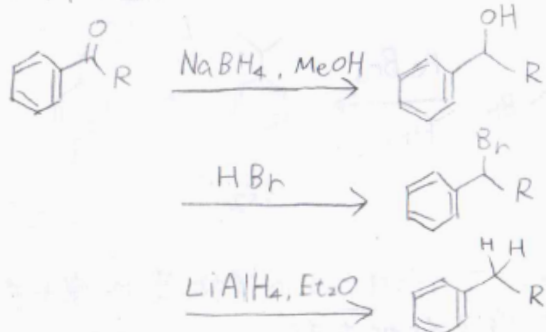
カルボン酸無水物を用いた場合



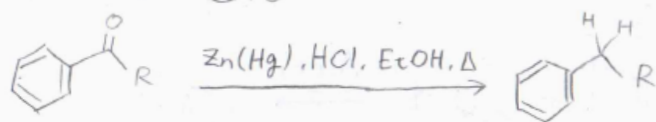
アシル化からの還元



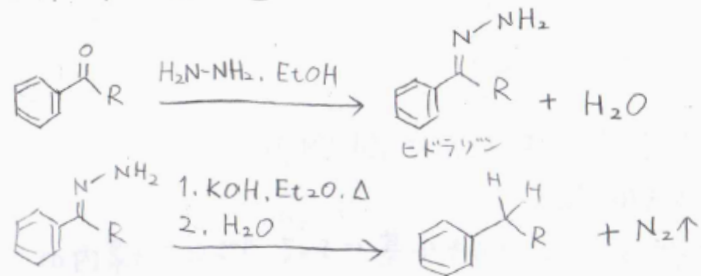
・ヒドリド還元



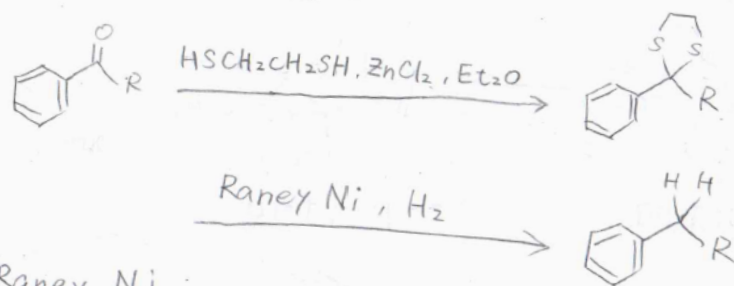
・Clemmensen還元



・Wolf-kishner還元



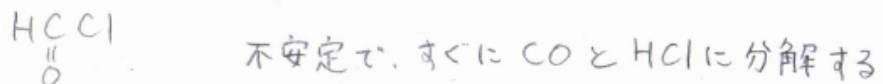
・チオアセタール脱硫法



Raney Ni

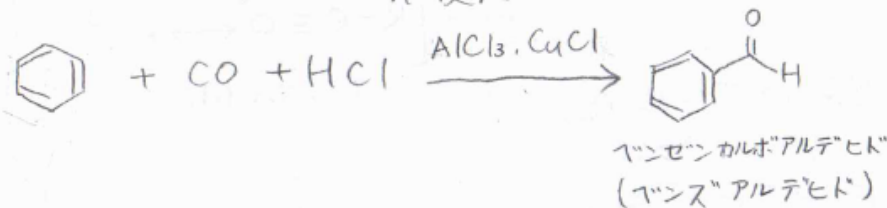
NiとAlからなる合金から、NaOH水溶液によりAlのみ溶解除去(展開)してできる、スポンジ状のNi。表面積が大きいため、触媒活性が高い。

★ホルミル化



塩化ホルミル

Gattermann-Koch反応



求電子剤の生成

