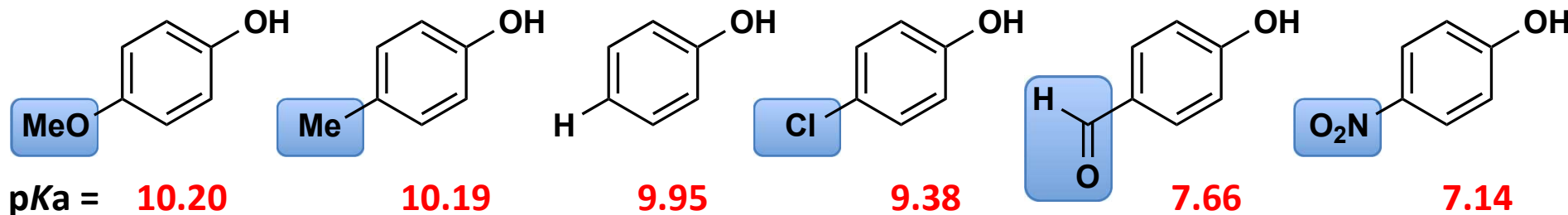


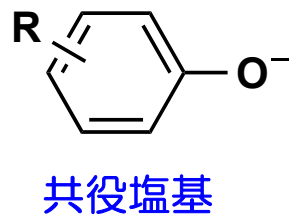
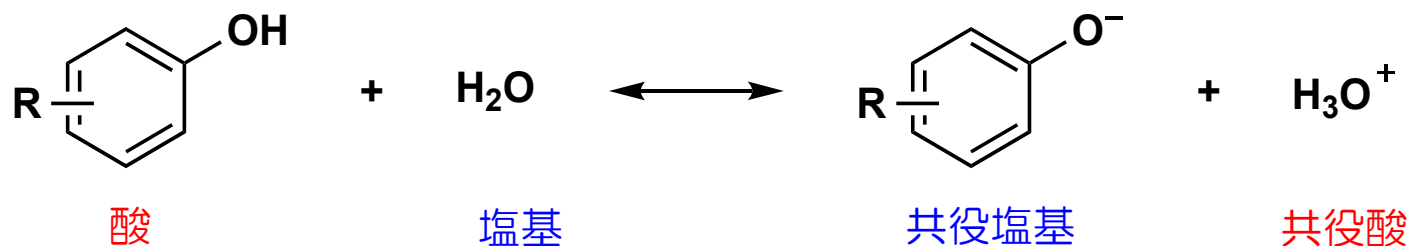
フェノールの性質

pKaにおよぼす置換基効果：



電子供与性

電子吸引性

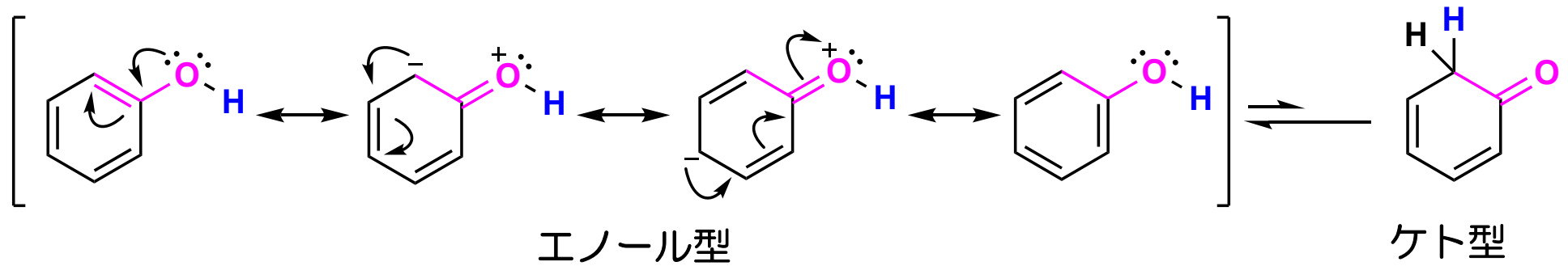


電子供与基：電子密度の増加（共役塩基の不安定化）

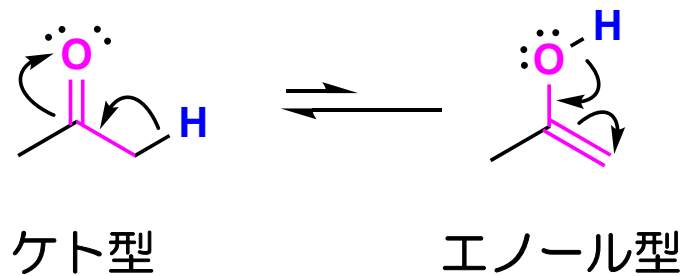
電子吸引基：電子密度の減少（共役塩基の安定化）

フェノールの性質

フェノールのケト型・エノール型：

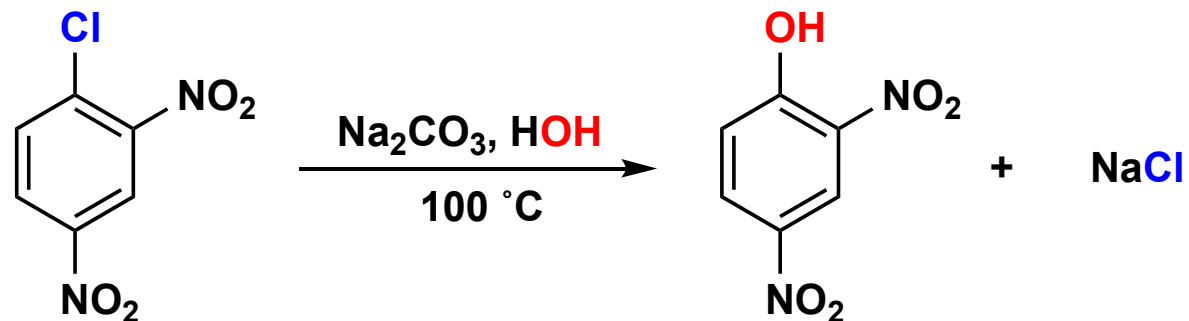


cf. アセトンのケト型・エノール型：

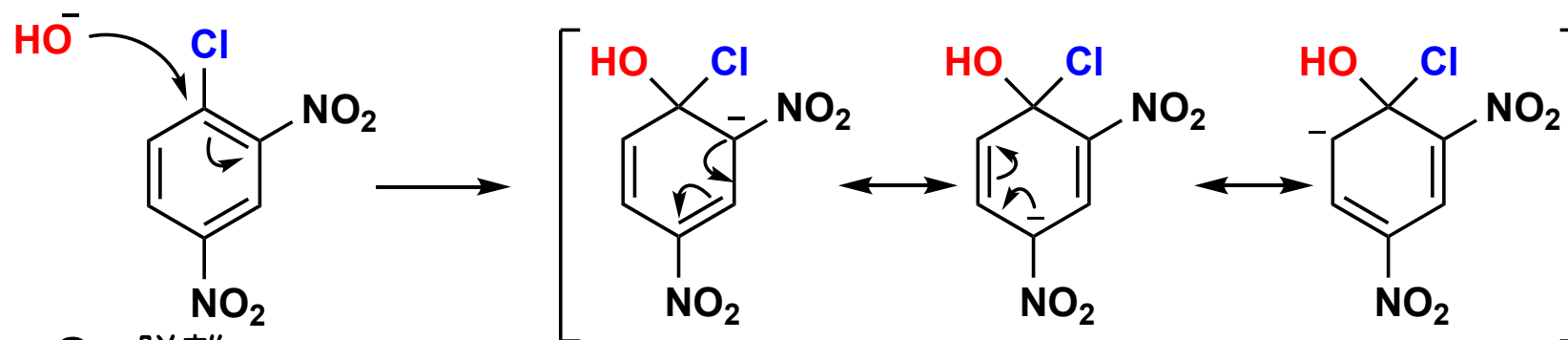


フェノールの合成 (1)

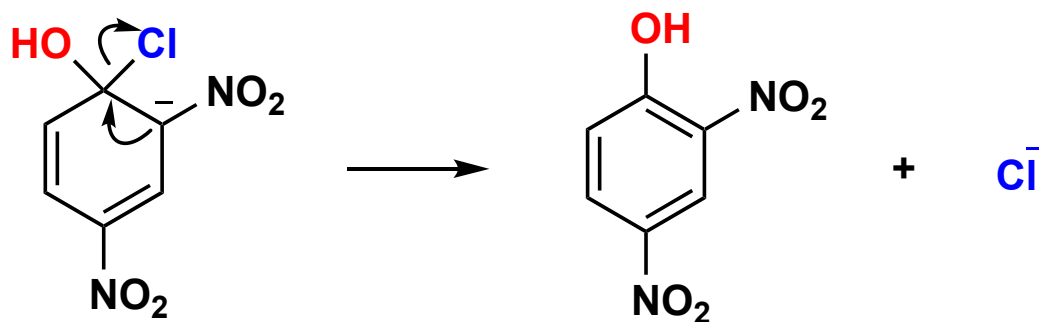
芳香族求核置換反応：



step 1 : 付加

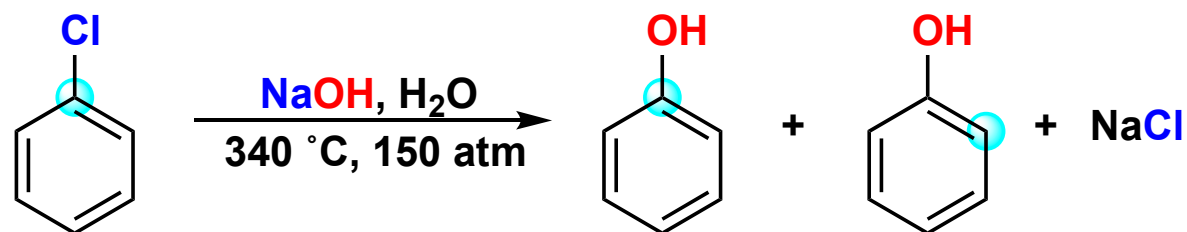


step 2 : 脱離

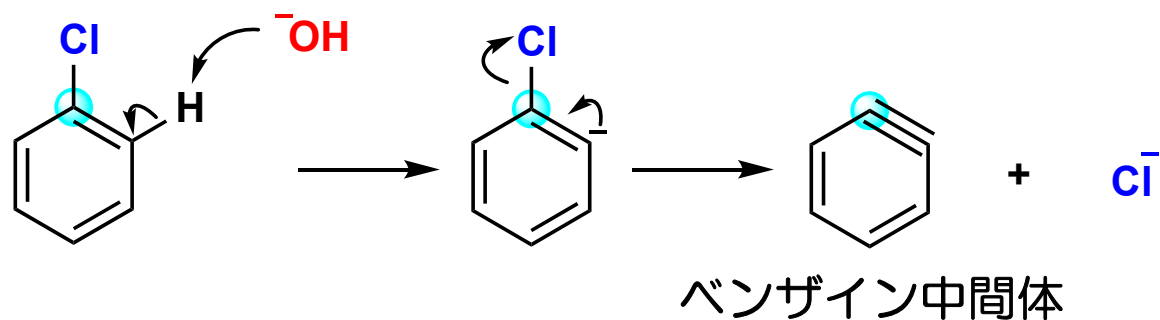


フェノールの合成 (2)

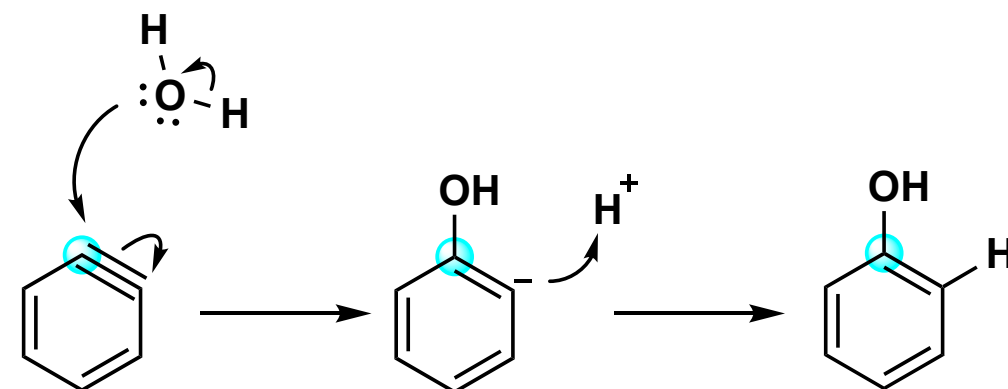
芳香族求核置換反応 (ベンザイン中間体を経る反応) :



step 1 : 脱離 (ベンザイン生成)

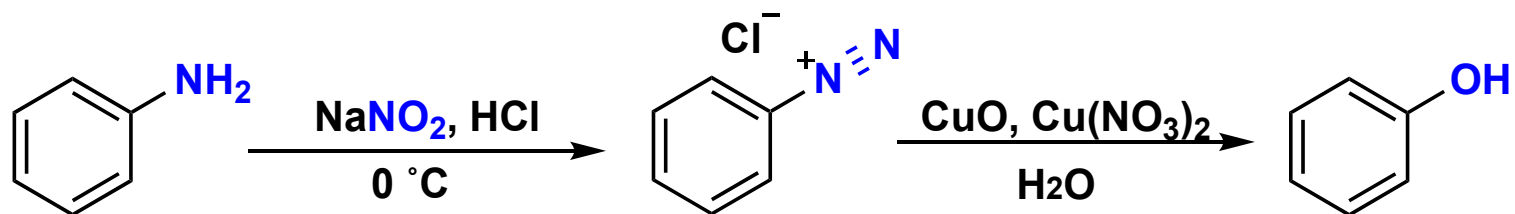


step 2 : 付加

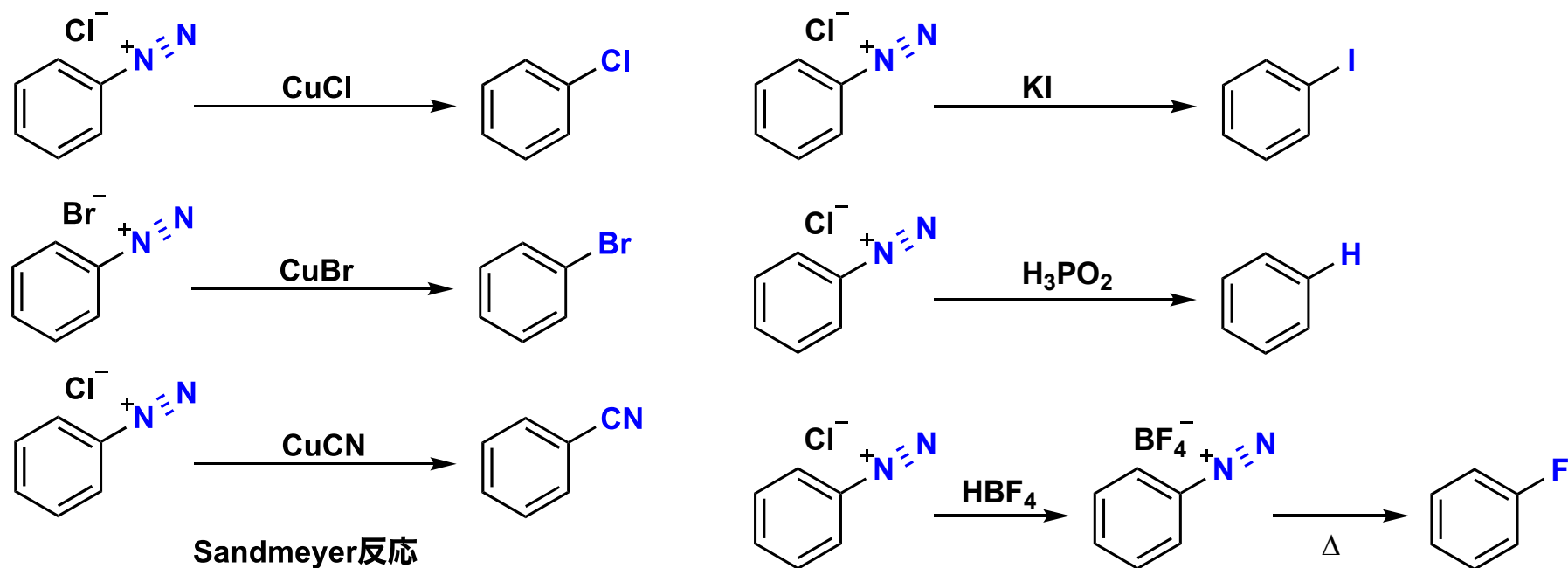


フェノールの合成 (3)

ジアゾニウム塩を経る方法：

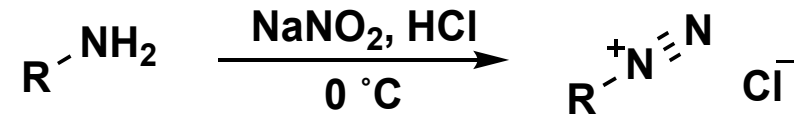


ジアゾニウム塩を用いる置換ベンゼンの合成



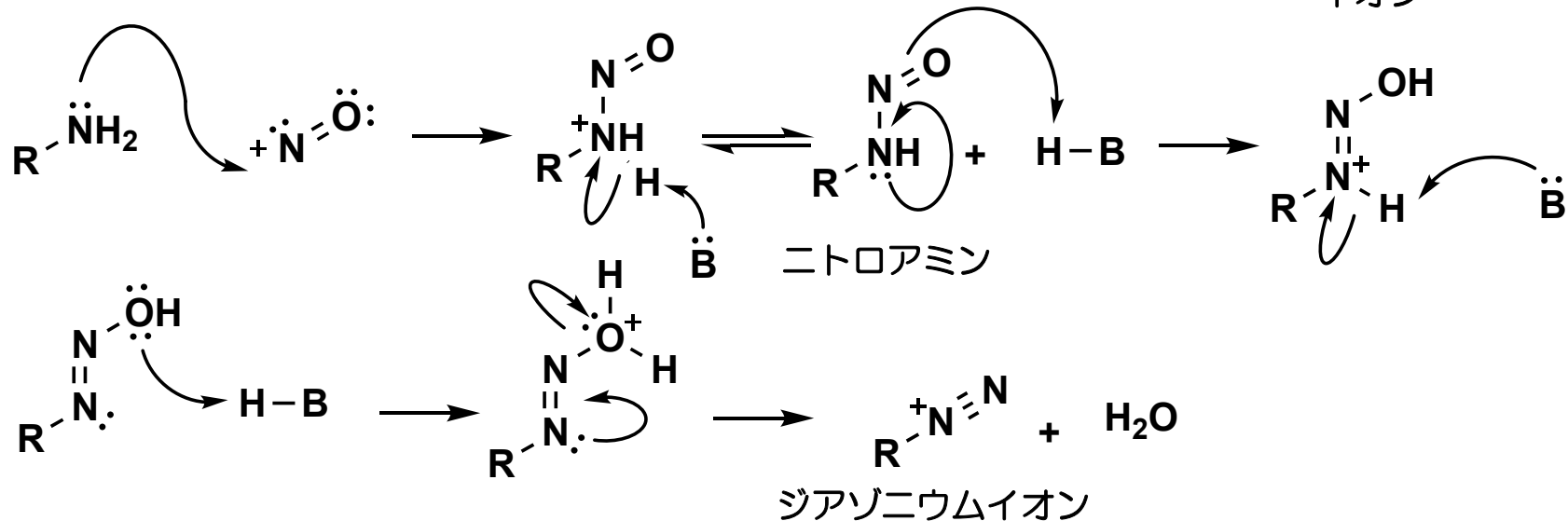
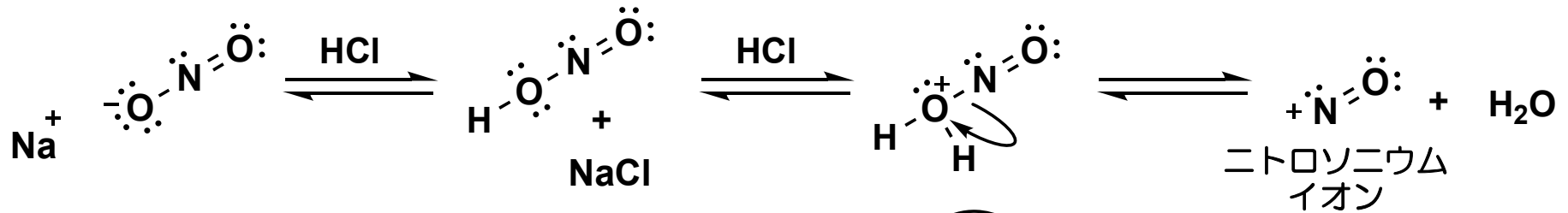
アミンの反応：ジアゾ化

ジアゾ化



ジアゾ化の反応機構

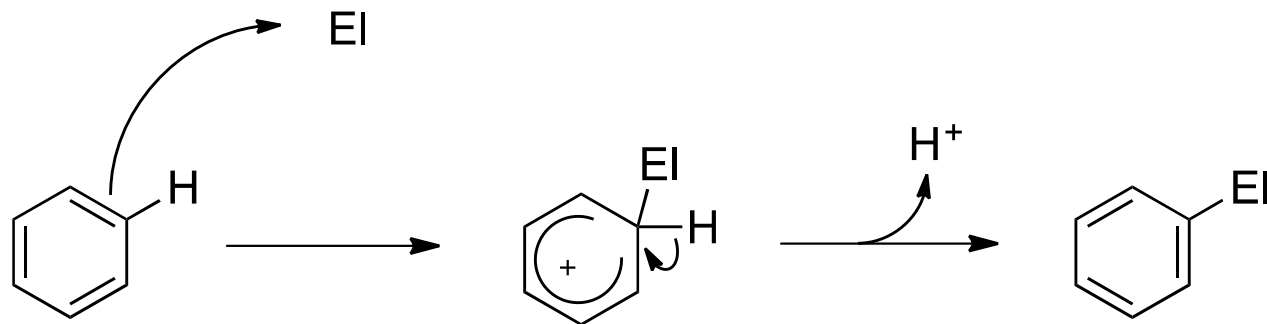
ニトロソニウムイオンの生成過程



○ 芳香族求電子置換反応

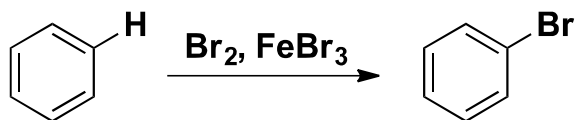
・芳香族化合物に対して**求電子剤** (El: electrophile) を作用させると芳香族化合物上の水素原子が求電子剤由来の官能基に置換される。

一般反応式: 芳香族求電子置換反応

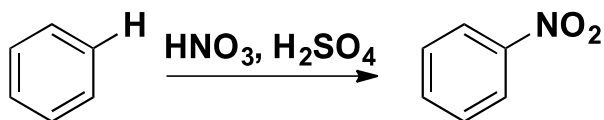


芳香族求電子置換反応例

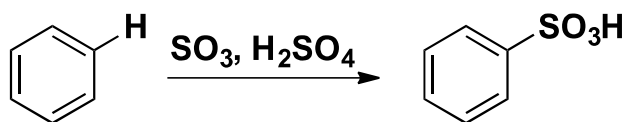
ハロゲン化



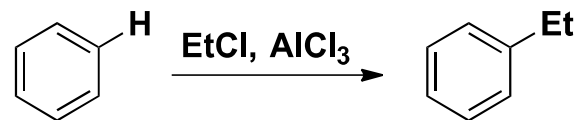
ニトロ化



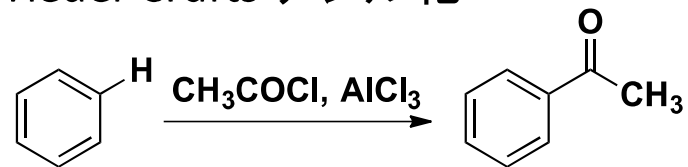
スルホン化



Friedel-Crafts アルキル化



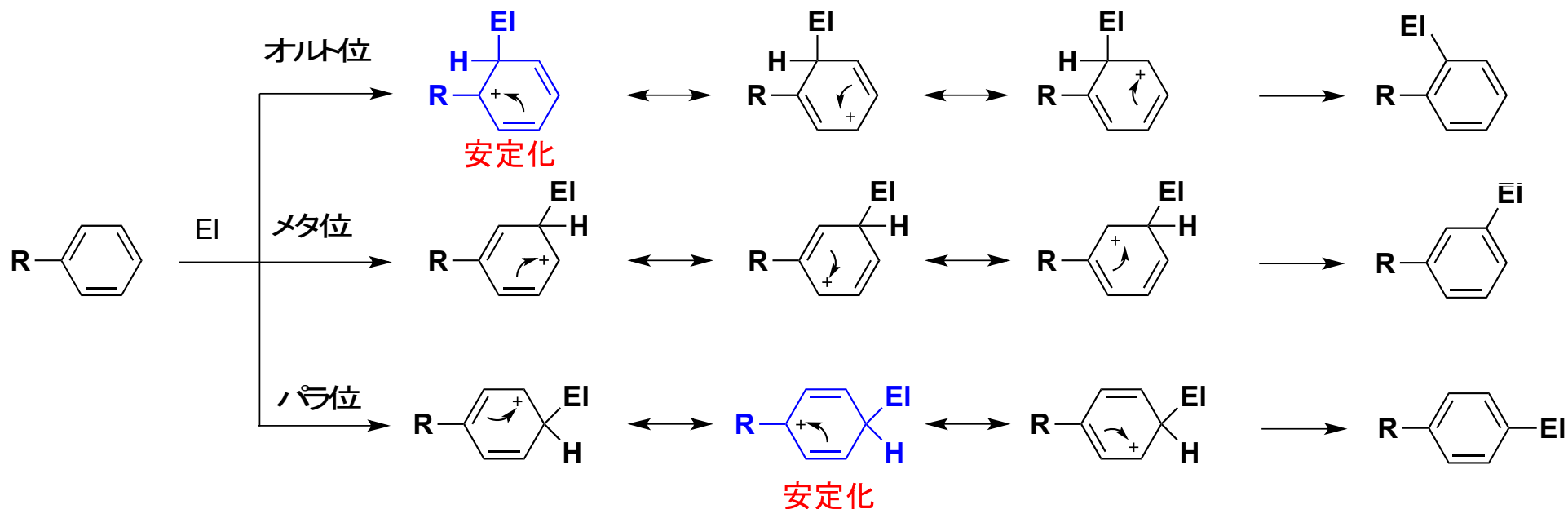
Friedel-Crafts アシル化



○ 芳香族求電子置換反応における位置選択性

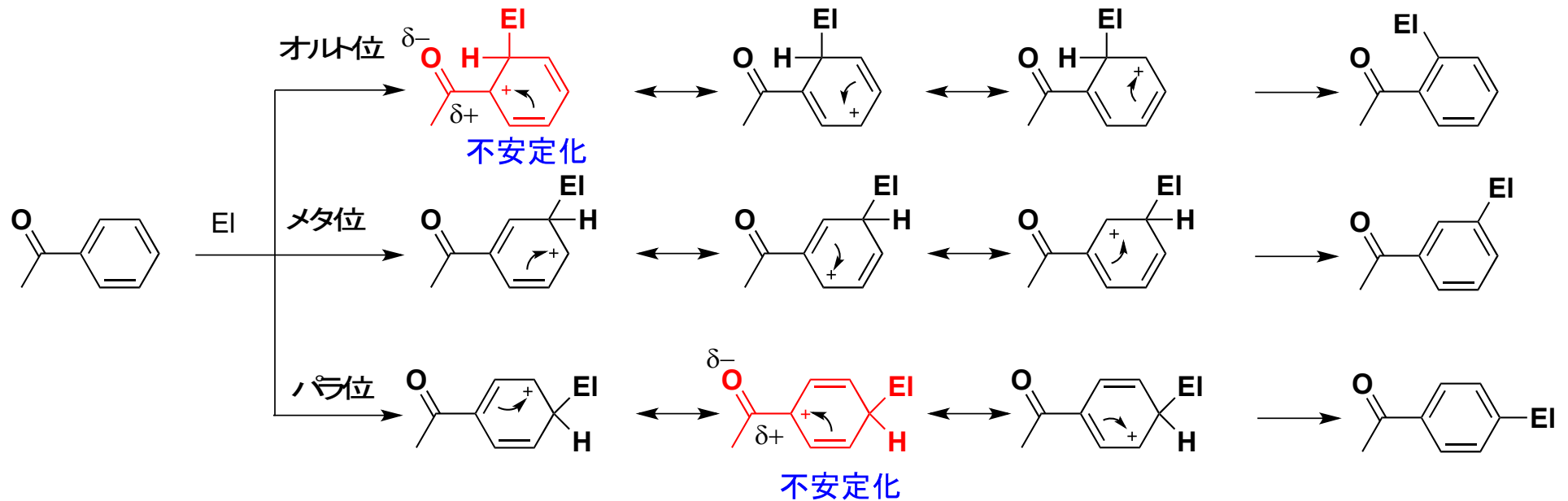
電子供与基: **オルト・パラ配向性**

電子供与基(アルキル基、-OH、-OR、-NH₃など)



電子供与基が置換したベンゼン類は、**オルト位**、および**パラ位**への求電子置換反応はカチオン中間体の共鳴異性体の一部が電子供与基によって**安定化**されるために優先して進行する。

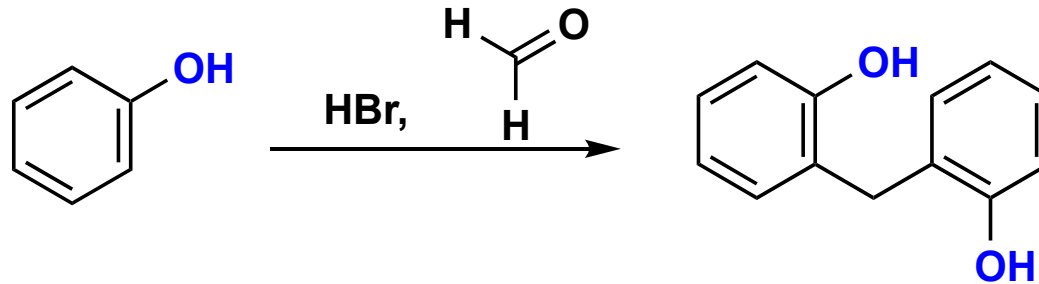
電子求引基(ハロゲンを除く): **メタ配向性** 電子求引基(RCO-, O₂N-, NC-など)



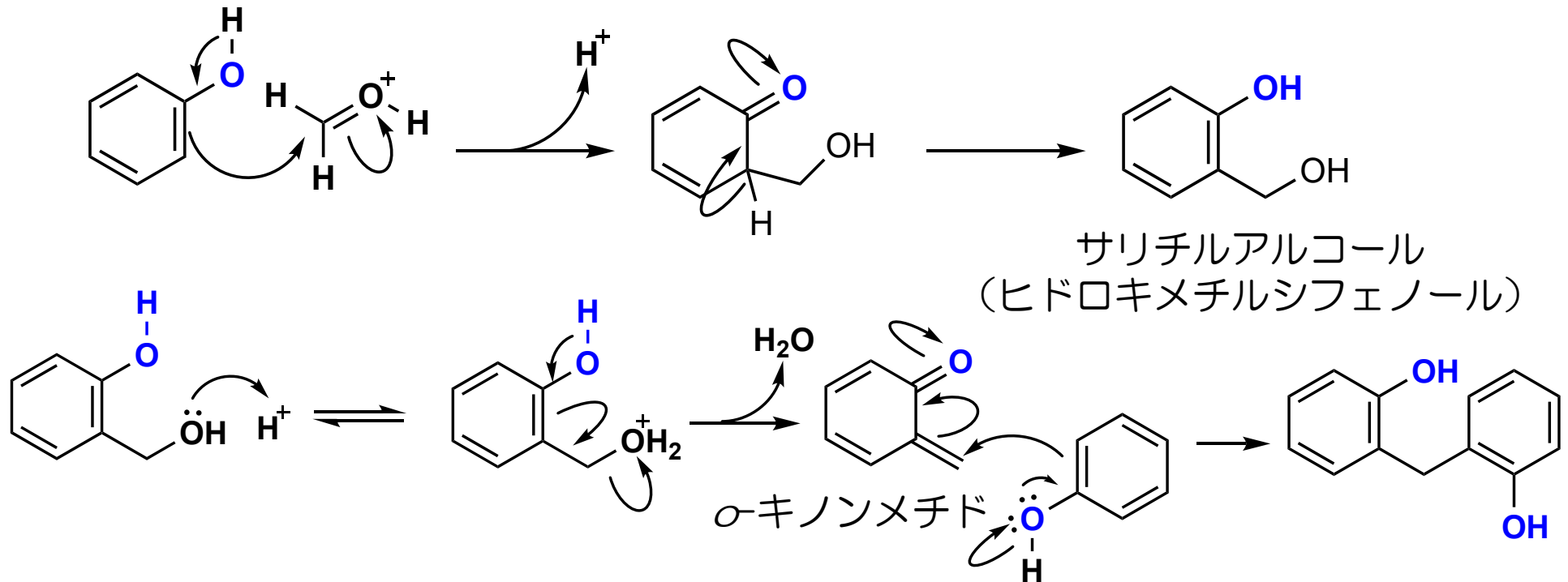
電子求引基が置換したベンゼン類は、**オルト位**、および**パラ位**への求電子置換反応はカチオン中間体の共鳴異性体の一部が電子求引基によって**不安定化**されるために**メタ位**の置換反応が優先して進行する。

フェノールの反応

ヒドロキシメチル化を経る分子変換

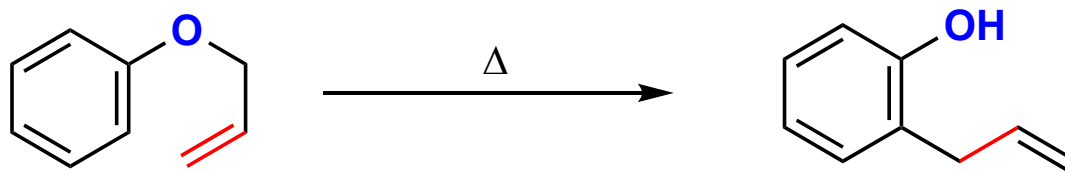


ヒドロキシメチル化の反応機構

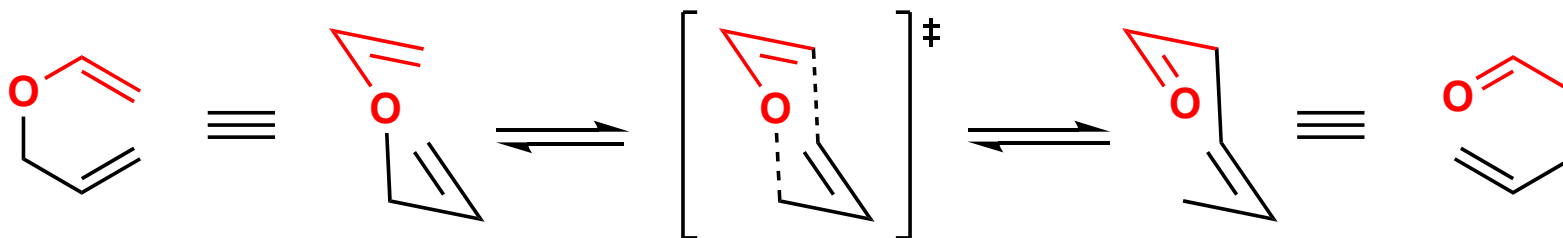
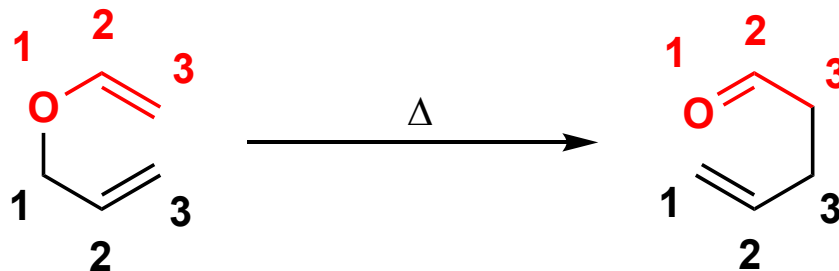


ベンゼン環を含む電子環状反応

Claisen転位



Claisen転位 (3,3-シグマトロピー転位)



フェノールの酸化：ベンゾキノン

キノンの合成

