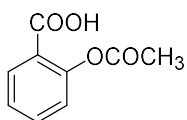


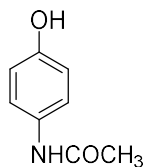
22章 ベンゼンの置換基の反応性

ベンゼンの芳香族性に関しては, 15章参照
求電子置換反応に関しては, 16章参照

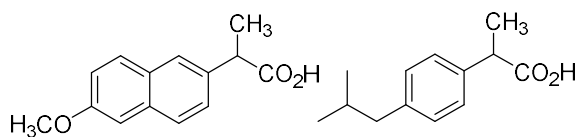
解熱鎮痛薬



アスピリン



アセトアミノフェン



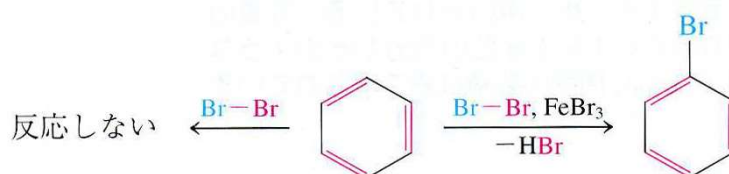
ナプロキセン

イブプロフェン

1

22-1 フェニルメチル炭素の反応性: ベンジル共鳴による安定化

ベンゼンは, Lewis酸のような触媒を加えない限り,
塩素や臭素とは反応しない…と以前に習った(15章9節)。

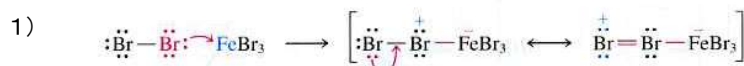


p1310

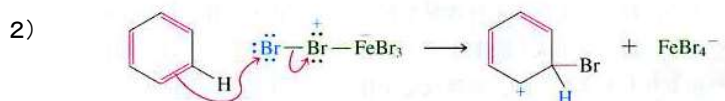
2

ベンゼンの臭素化 (15章9節)

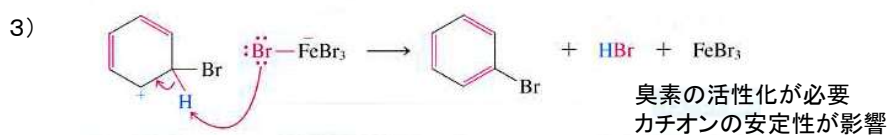
Lewis 酸 FeBr_3 による臭素の活性化



活性化された臭素によるベンゼンへの求電子攻撃



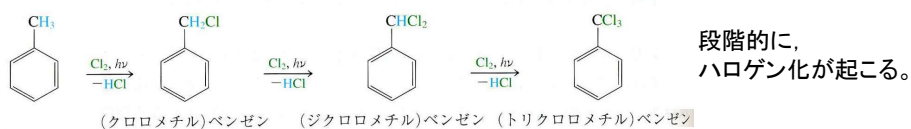
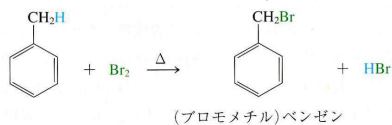
ブロモベンゼンの生成



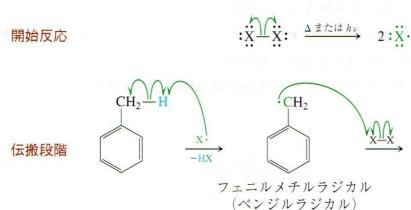
3

メチルベンゼンのハロゲン化 (ベンジル位のハロゲン化)

ベンゼンとは対照的に、メチルベンゼン(トルエン)への塩素化または臭素化は、**触媒無し**で、**光**または**熱**で起こる。反応は、芳香環ではなく、メチル基に起こる。つまり、芳香環よりもメチル基の方が反応性が高い。



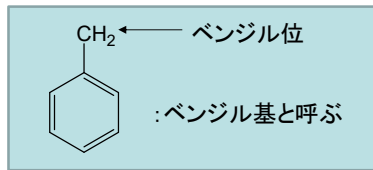
ベンジル位のハロゲン化の反応機構



反応は、**ラジカル機構**で進行する。つまり、ハロゲンが、光・熱でハロゲンラジカルを生成し(12章13節参照)そこから連鎖反応する。

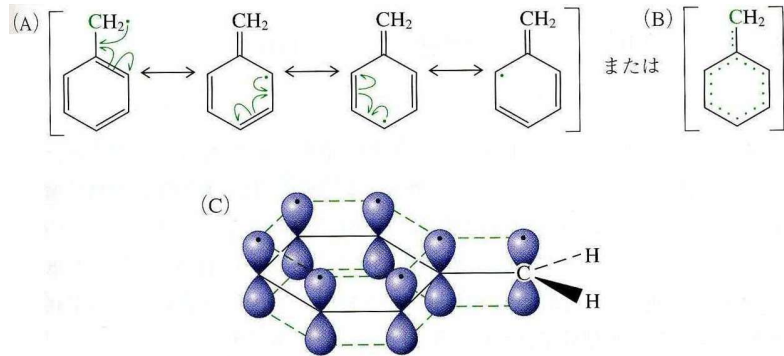
p1311

4



覚える！

ベンジル位のハロゲン化の容易さは、ベンジル型共鳴によって説明できる。
 ベンジル位のラジカルは、ラジカルの共鳴安定化が起こるため、容易に生成できる。

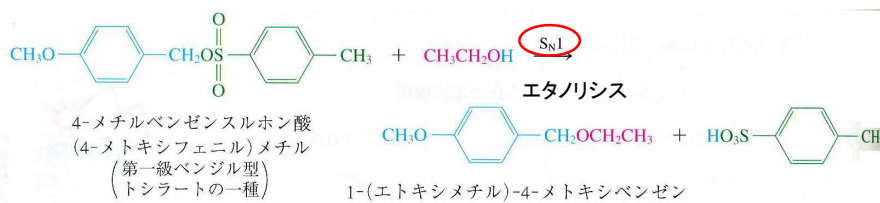


p1312

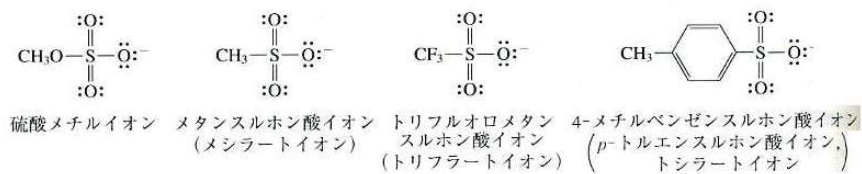
5

ベンジル位の求核置換反応

ベンジル位の置換反応は非常に起こりやすい。



硫酸アルキルイオンとアルカンスルホン酸イオンの脱離基 (6章8節)

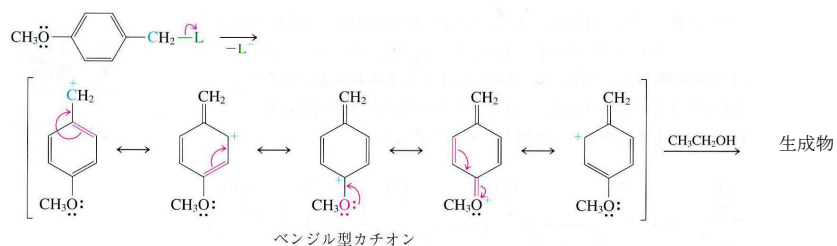


一級のカチオンは、生成しにくいと習ったが、ベンジル位は、カチオンが生じやすい

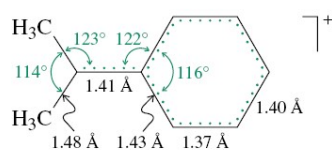
p1312

6

理由: ベンジル型のカチオンが、ベンゼン環への共鳴によって安定化されているため



特にパラ位にメトキシ基があると, S_N1型の反応を経由する。



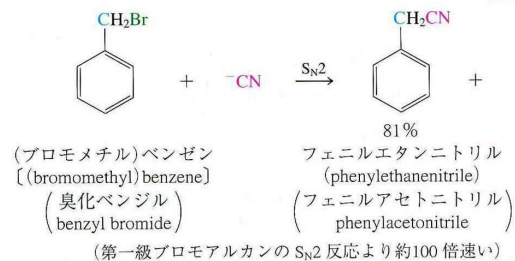
- ベンジルカチオンの構造
- (平面型で、カチオン性をベンゼン環に分散)

芳香族求電子置換反応の安定化と似ている(16章3節参照)。

p1313

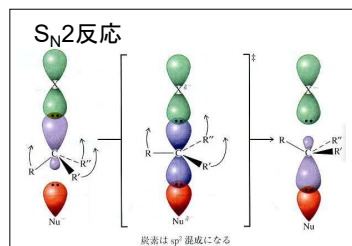
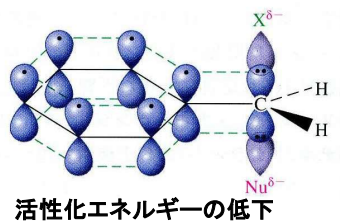
7

パラ位にメトキシ基が無い場合は, S_N2型の反応を主に経由する。



理由:

S_N1型の反応が起こらないのは、カチオンの安定化効果が減少するため。
S_N2型の反応を経由するのは立体障害が少なく、遷移状態の軌道とベンゼン環の間に軌道の重なりが生じて安定化が起こるため。



p1314

8

反応性をまとめると……

S_N1 反応(7章)

ベンジル > 第三級 > 第二級 > 第一級 > メチル

S_N2 反応(6章)

ベンジル > メチル > 第一級 > 第二級 > 第三級

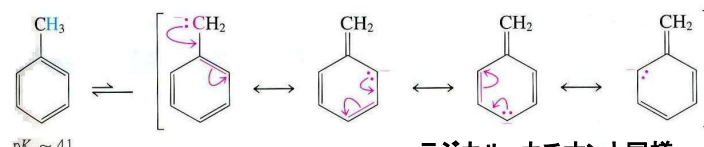
(常に成り立つわけではないので注意
ベンゼン環上の置換基に依存する)

9

ベンジル位のアニオン

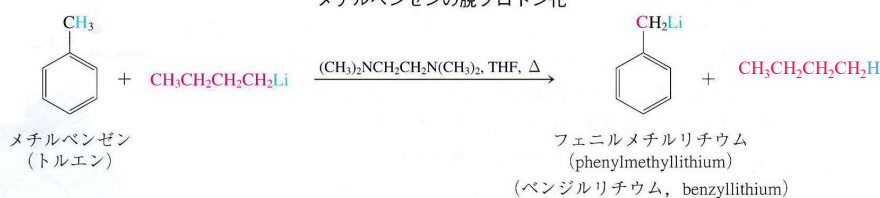
ベンジル型のアニオンの共鳴のため、ベンジル位の水素の酸性度は高い。

ベンジル型アニオンの共鳴構造



ラジカル、カチオンと同様

メチルベンゼンの脱プロトン化



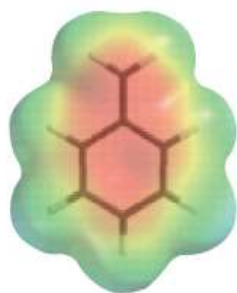
メチルベンゼンの $pK_a \approx 41$
ブタンの $pK_a \approx 49$

強い塩基による酸性プロトンの引き抜き

p1314

10

電子状態



ベンジルアニオン



ベンジルクチオン



ベンジラジカル

赤: 電子豊富
青: 電子不足

11

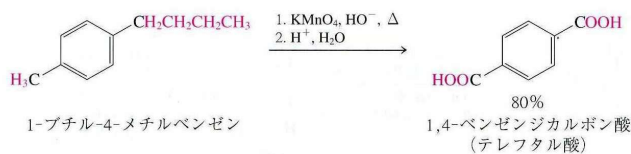
22-2 ベンジル位の酸化と還元

重要!

ベンゼンは、芳香族であるため反応性が乏しいが、ベンジル位の酸化・還元反応は比較的起こりやすい。

酸化反応

アルキル鎖のベンジル位での完全酸化



熱KMnO₄やNa₂Cr₂O₇のような反応剤は、アルキルベンゼンを安息香酸まで酸化できる。

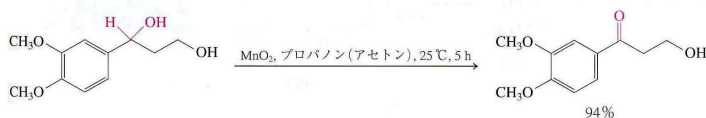
通常、出発物質にはベンジル位のC-H結合が必要

(第三級アルキルベンゼンは酸化できない)。

この反応は、ベンジルアルコール、ケトンを経て進行する。

温和な反応条件では、ケトンで反応をとめることもできる(17章4節参照)

二酸化マンガンによるベンジルアルコール類の選択的な酸化



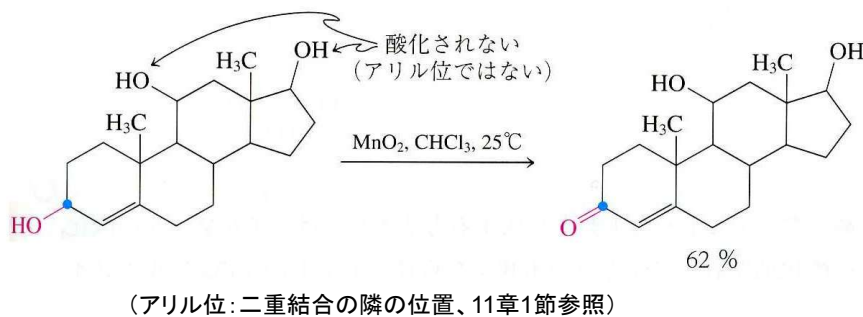
ベンジルアルコールは、酸化力の弱い二酸化マンガンでもケトンへと酸化できる

p1316

12

復習: 17章4節 アリルアルコールの二酸化マンガンによる酸化

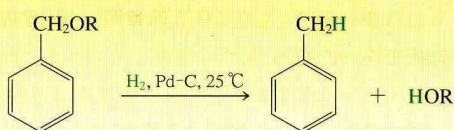
PCC以外の穏和な酸化剤でアリルアルコールのみを選択的に酸化できる試薬として、二酸化マンガンが挙げられる。



13

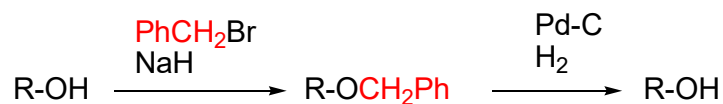
還元反応

水素化分解によるベンジルエーテル類の開裂反応



アルコールの
保護・脱保護で使用
水素化分解反応

ベンジルアルコール類、またはベンジルエーテル類を
金属存在下で水素と反応させると
ベンジル位の炭素-酸素結合が開裂する。



Williamson エーテル合成 (9章)

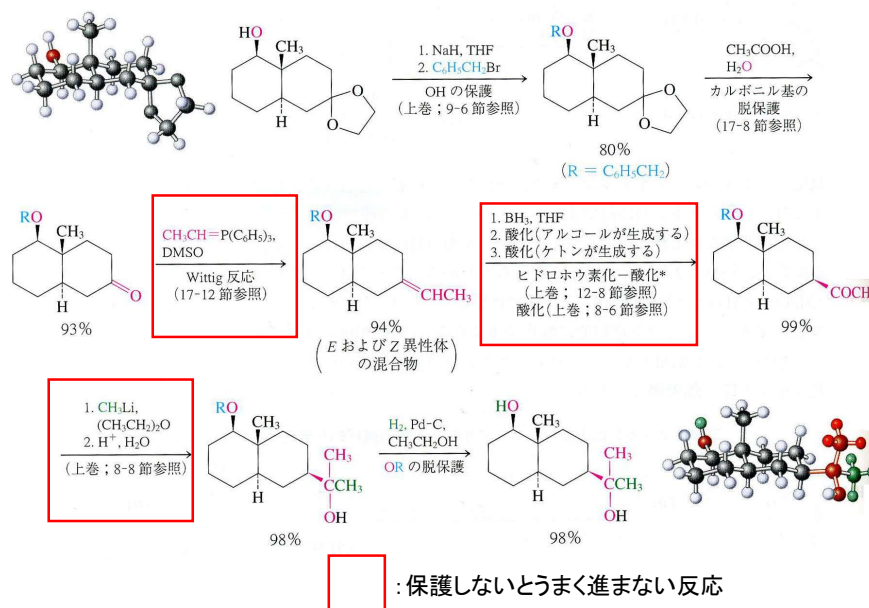
ベンジル基は着脱が容易。もう一方のC-O結合は切断されない。

p1317

14

ベンジル保護の利用例

複雑な合成におけるフェニルメチル基による保護



15

ベンゼンの一電子還元(Birch還元)



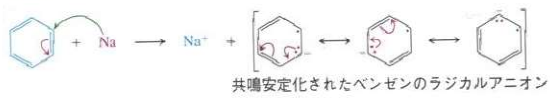
液体アンモニア中で金属ナトリウムで還元することで、ベンゼン環を還元できる。
Birch(バーチ)還元という。

p1321

16

Birch還元反応機構

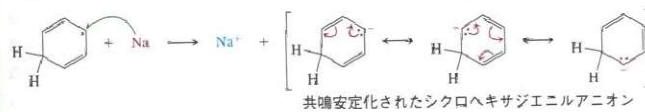
段階 1. Na からベンゼンへの 1 電子移動



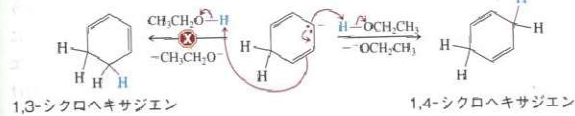
段階 2. エタノールによるプロトン化



段階 3. Na からシクロヘキサジエニルラジカルへの 2 度目の 1 電子移動

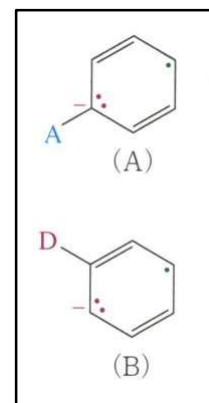
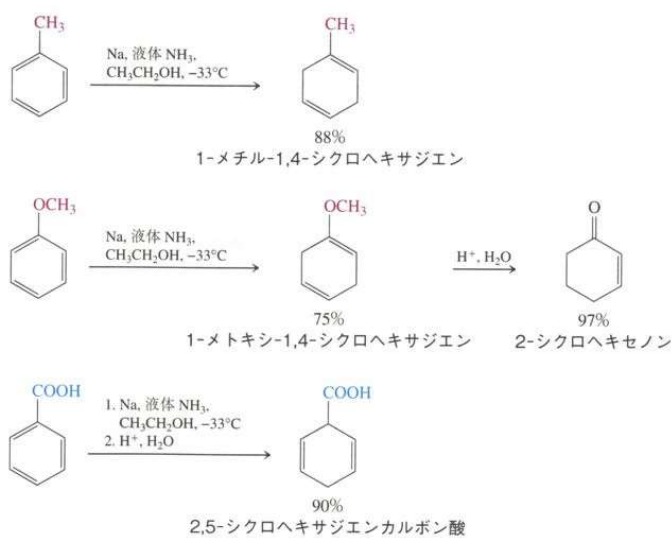


段階 4. エタノールによる 2 度目のプロトン化



17

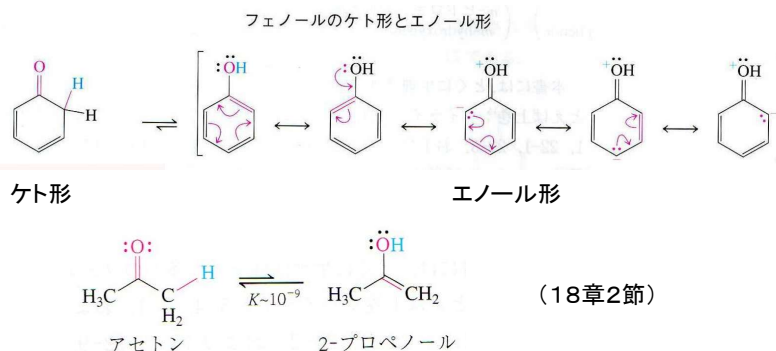
Birch還元反応の位置選択性



18

22-3 フェノールの命名と性質

ヒドロキシ基が置換したアレーンをフェノールと呼ぶ。ヒドロキシ基はベンゼン環上のパイ電子と重なるので、ベンジルアニオンに似た非局在化が起きる。
通常、ケト-エノール互変異性は、ケト(ケトン)形が安定であるが、フェノールの場合は芳香族性を保つために、エノール形が優先的に存在する。

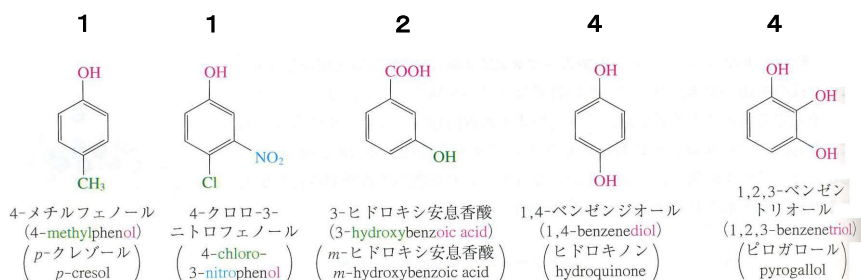


p1321

19

フェノールの命名

1. ヒドロキシ基より上位の官能基を持たない場合、フェノール誘導体として命名される。
2. 命名法の優先順位が、ヒドロキシ基よりも上位である官能基を持つフェノールは、ヒドロキシ基として、置換基命名する。
3. フェニルエーテル類はアルコキシベンゼンと命名される。置換基としてはフェノキシと呼ばれる。
4. ニつアルコールがある場合はジオール、三つの場合はトリオールと呼ばれる場合もある

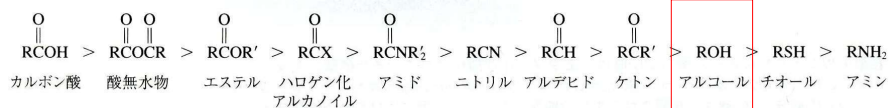


p1324

20

命名法上の順位

カルボン酸＞酸無水物＞エステル＞ハロゲン化アルカノイル＞アミド＞ニトリル＞
アルデヒド＞ケトン＞アルコール＞チオール＞アミン



カルボン酸 カルボン酸誘導体 カルボニル化合物 アルコール類 アミン

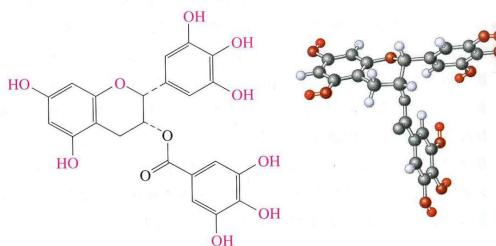
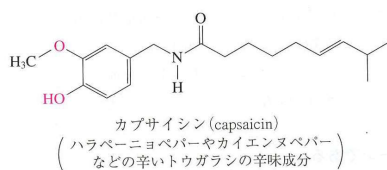
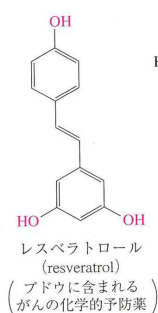


左に行くほど命名における優先順位が高い

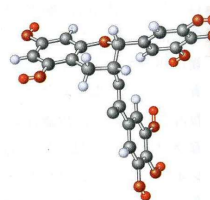
p1133

21

フェノール誘導体



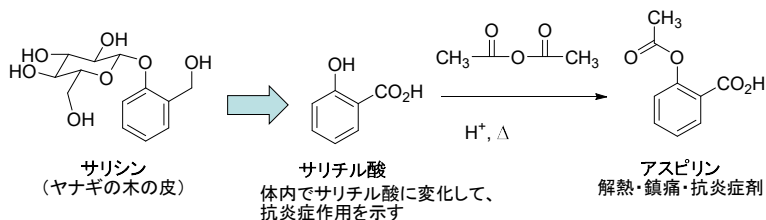
エピガロカテキンの 3-(3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸)エステル
[epigallocatechin 3-(3,4,5-trihydroxybenzoate)]
(緑茶に含まれるがんの化学的予防薬)



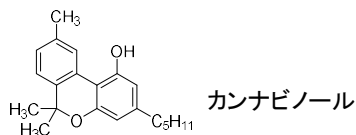
22

フェノール誘導体医薬品(生物活性物質)

- ・ フェノール: 昔は消毒剤として使用した。
- ・ アスピリン:



- ・ カンナビノイド: 大麻に含まれる化学物質の総称
脱法ハーブにも含まれる

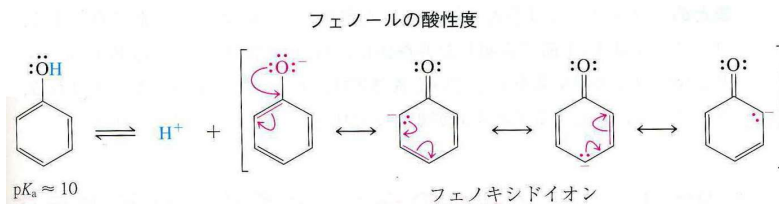


23

フェノールの性質

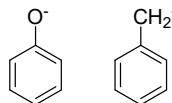
フェノールは特別に酸性度が高い

フェノール類の pK_a 値は8~10である。これは、カルボン酸(pK_a 値1~5)よりは酸性度が低い、アルコール(pK_a 値16~18)よりも、強い酸である。



理由: フェノキシドイオンと呼ばれる共役塩基の負電荷が、ベンゼン環に非局在化し、安定化するため。

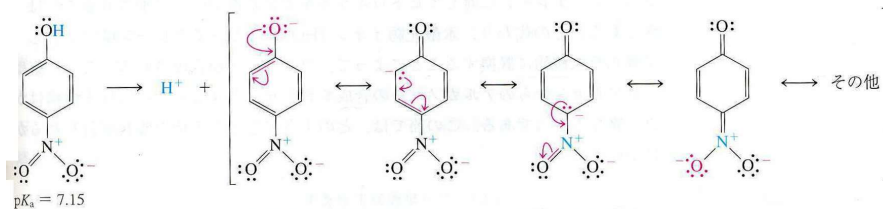
フェノキシドはベンジルアニオンに似ている



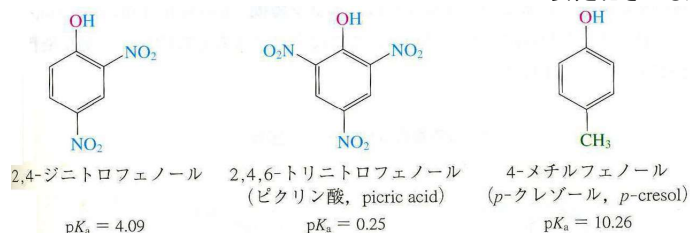
p1325

24

フェノール類の酸性度は共鳴しうる置換基によって大きく影響される。
ニトロフェノールは、非常に酸性度が高い。



電子求引性置換基が増えると酸性度は向上。
電子供与性置換基では逆に酸性度が低下する。 → 共役塩基のアニオンを安定化させる効果の大きさに依存



ちなみに、酢酸 $pK_a=4.76$, 安息香酸 $pK_a=4.20$
リン酸 $pK_a=2.15$, 硝酸 $pK_a=-1.4$

25

練習問題22-1

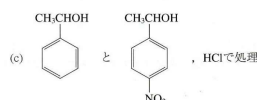
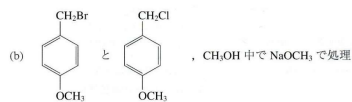
次の化合物の構造式を書き、 Br_2 の存在下で加熱した時に、ラジカル的なハロゲン化が起こりやすいと思われる位置を示せ。次に、反応性の高い順に化合物を並べよ。

- a) エチルベンゼン、b) メチルベンゼン、c) (trans-3-フェニル-1-プロペニル) ベンゼン、
d) (フェニルメチル) ベンゼン、e) シクロヘキシルベンゼン

練習問題22-4a

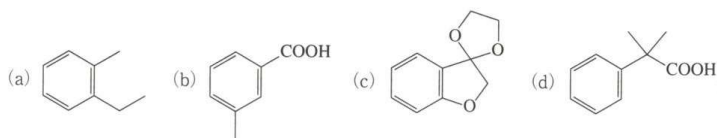
次の各組の分子をそれぞれについて示した反応剤で処理した場合、どちらの分子のほうが反応性が高いか、その理由を述べよ。

- (a) $(C_6H_5)_3CH_2$ と $C_6H_5CH_3$, $CH_3CH_2CH_2CH_2Li$ で処理



練習問題22-6

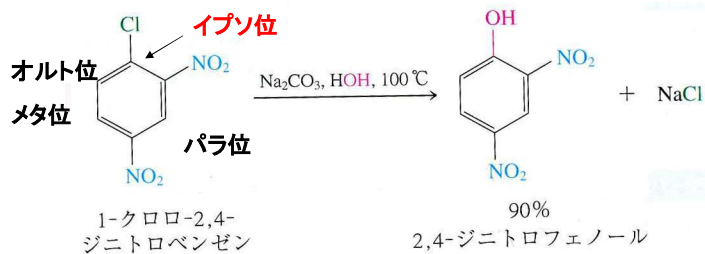
以下の基質の Birch 還元を予測せよ。



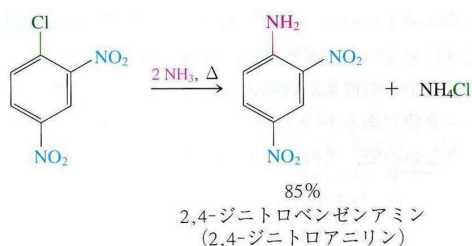
26

22-4 フェノールの合成: 芳香族求核置換反応

芳香族求核置換反応は起こりにくい。(π電子があるため)
しかし、強力な電子求引性置換基が存在する場合に、イプソ置換されて生成物を与える。



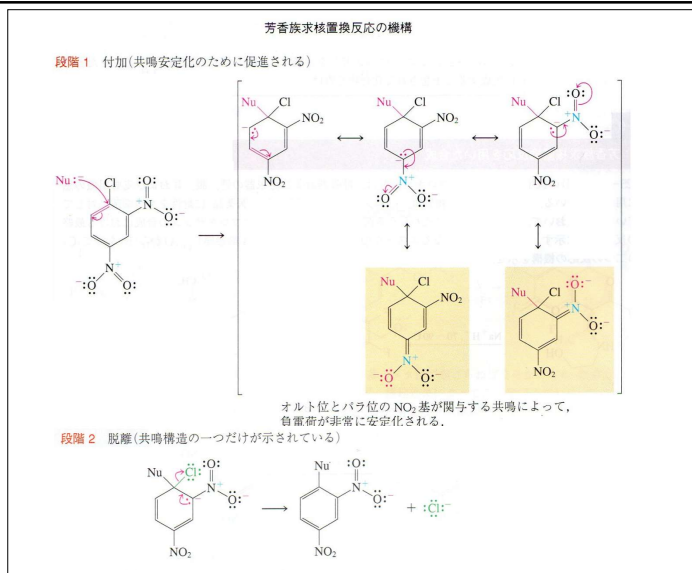
アミンも同様に反応できる。



p1326

27

反応機構

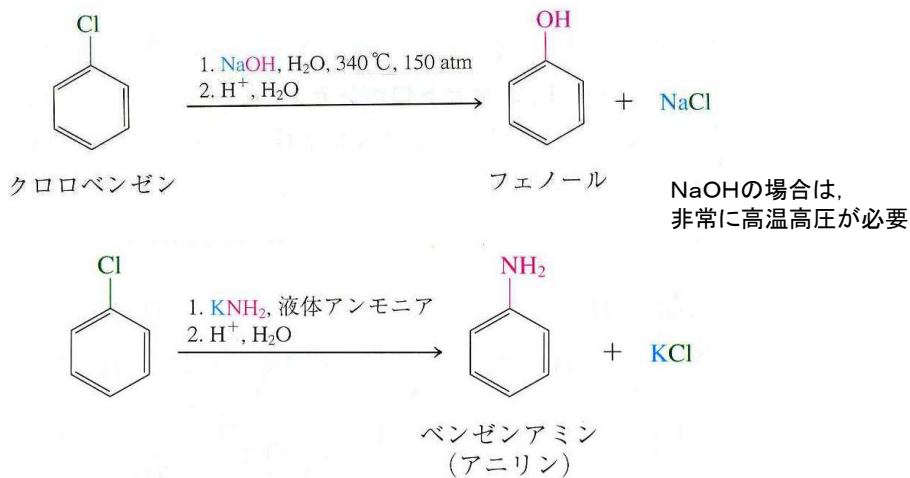


ニトロ基は、オルト位かパラ位に存在する必要がある。
メタ位はダメ。

p1328

28

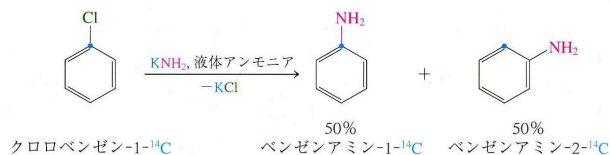
ハロアレーンは、ベンザイン中間体を経由して反応することもある。



p1331

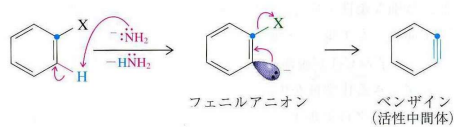
29

反応機構の調査： J. D. ロバーツの調査(1953年)

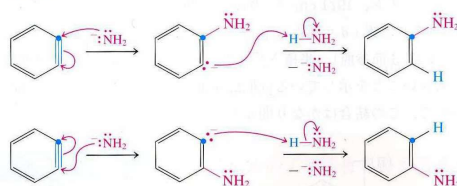


前述の芳香族求核置換反応で進行するなら、左の化合物が100%となるはず。

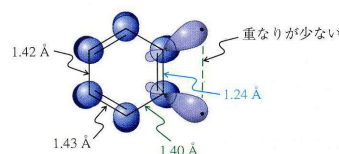
段階1 脱離反応



段階2 付加反応



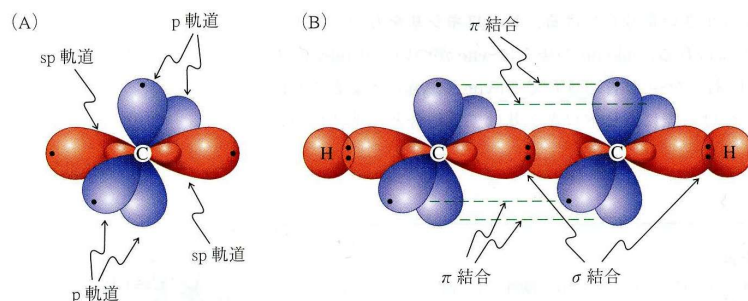
三重結合は通常直線形の分子であるため、ベンザインは非常にひずみが大きく反応性が高い。



p1331

30

復習: 13章アルキンの構造



アルキンの π 結合は通常
 σ 結合に直交する形で結合する。

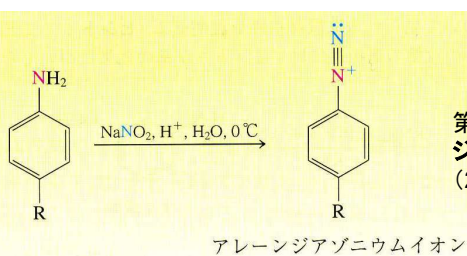


31

フェノールの合成法

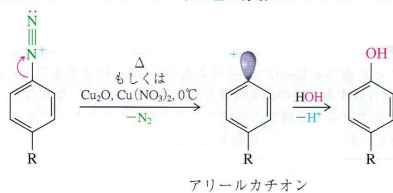
実験室的に最も一般的なフェノールの合成法は、アレーンジアゾニウム塩の分解後の水分子との反応である。

重要！



第一級ベンゼンアミンは、亜硝酸によって
ジアゾ化され、アレーンジアゾニウム塩を与える。
(21章10節: 次スライド参照)

水中におけるアレーンジアゾニウム塩の分解によるフェノールの生成



アレーンジアゾニウム塩は加熱すると、
窒素を放出しながら、アリールカチオンを
生成し、水と反応して、フェノール類を与える。

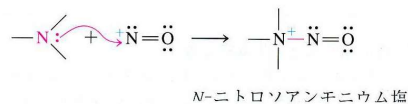
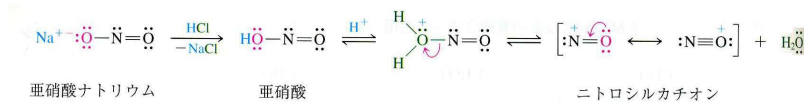
アニリンがあれば、フェノールの合成が出来る
アニリンはどうやって合成する??

p1335

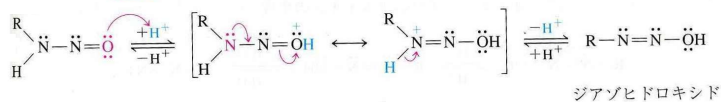
32

(21章10節 アミンのニトロソ化-2)

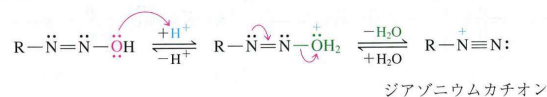
亜硝酸からのニトロシルカチオンの発生



段階1 ジアゾヒドロキシドへの転位



段階2 水の脱離によるジアゾニウムイオンの生成



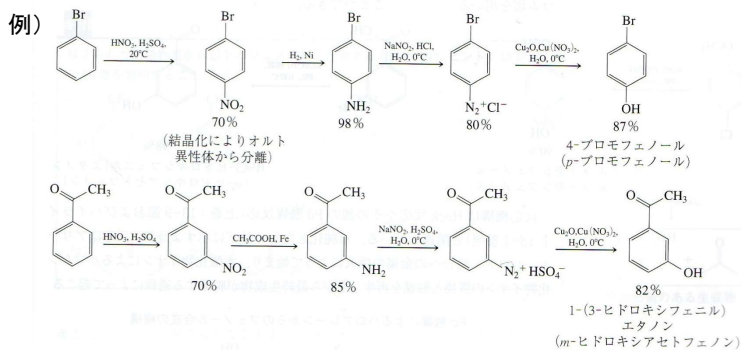
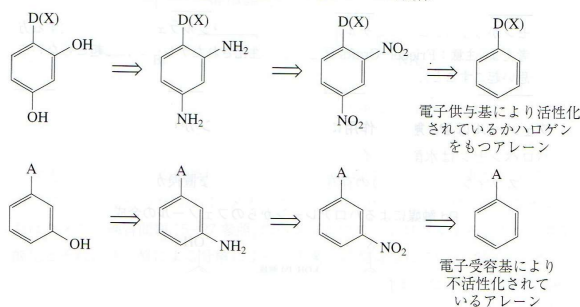
段階3 窒素の脱離によるカルボカチオンの生成



p1281

33

逆合成に基づくフェノールとアレーンの関係



34

復習一芳香族求電子置換反応の配向性(16章3節)

活性化基: オルト・パラ配向

不活性化基: メタ配向

強力な活性化

-NH₂, -NHR, NR₂
-OH

普通の活性化基

-OCH₃, -OR
-NHC(=O)CH₃

弱い活性化基

-C₆H₅
-CH₃, -R

-NO₂

-N(CH₃)₃⁺

-CN

-COOH, -COOR

-SO₃H

-CHO, -COR

不活性化基: オルト・パラ配向

-F, -Cl, -Br, -I

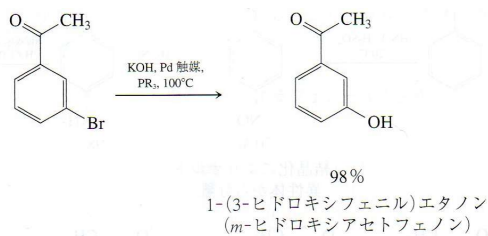
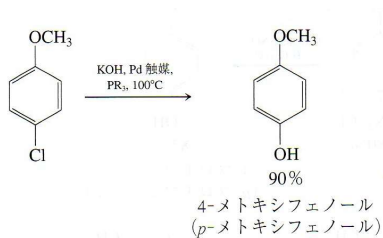
35

ハロアレンからのフェノールの合成(Pd触媒)

Pd 触媒によるハロアレンからのフェノールの合成



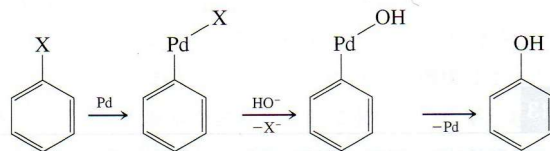
Pd触媒を用いると、ハロゲンと水酸化物イオンの置換反応が起きる。



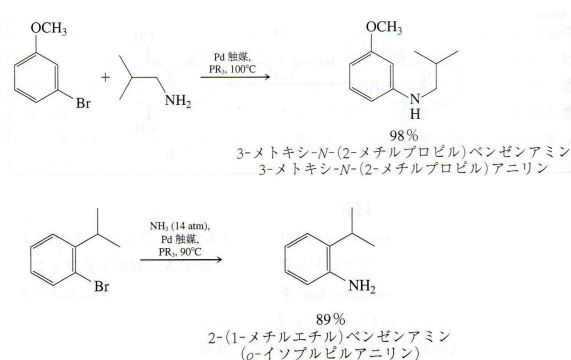
36

反応機構

Pd 触媒によるハロアレンからのフェノール合成の機構



金属触媒特有の酸化的付加－還元的脱離という反応機構で進む



37

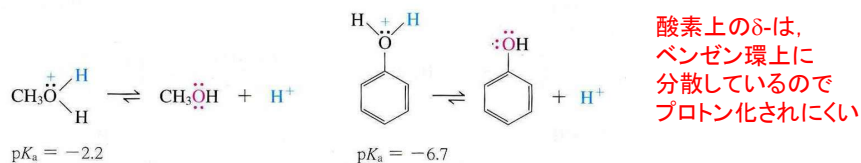
22-5 フェノールのアルコールとしての化学的挙動

フェノールのヒドロキシ基は、プロトン化、Williamsonエーテル合成およびエステル化のようなアルコールとしての反応をいくつか起こす。

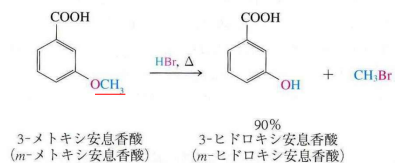
フェノールのヒドロキシ基のプロトン化

フェノールは、弱い塩基性を示すが、酸素の孤立電子対はベンゼン環に非局在化するため、アルコールの塩基性よりも低い。

メチルおよびフェニルオキシニウムイオンの pK_a 値



また、プロトン化されても通常のアルコールの場合のような、炭素-酸素結合の開裂は起こらない。



アルキル基の方が切断される(ベンゼン環のほうは開裂しない)
(エーテルの開裂: 9章8節参照)

p1338

38

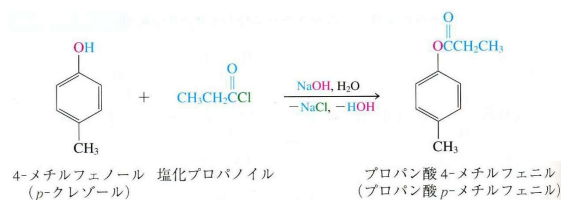
Williamsonエーテル合成

Williamsonエーテル合成(9章6節)によって、多くのアルコキシベンゼンが合成できる。フェノールの脱プロトン化によって生じるフェノキシドイオンはすぐれた求核剤となる。



エステル化

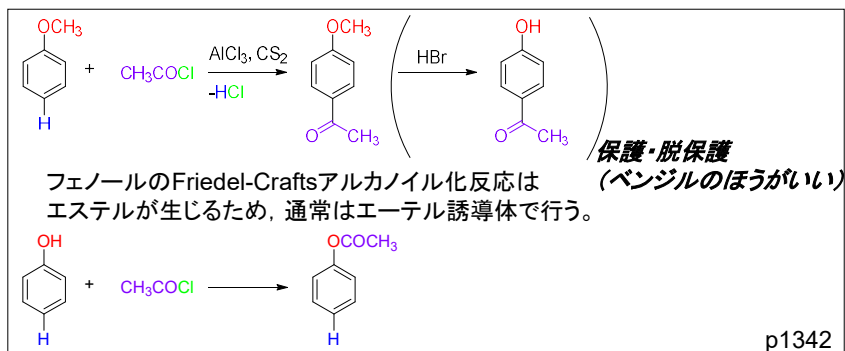
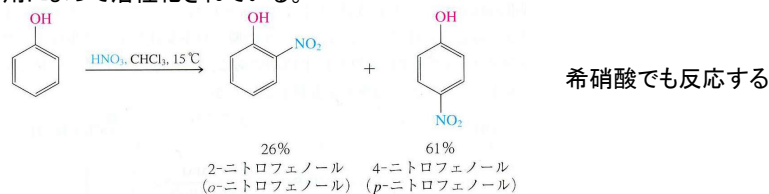
フェニルエステルを合成する反応は、カルボン酸誘導体として、酸無水物かハロゲン化アルカノイルを用いることによって、行うことが出来る。



39

22-6 フェノールの求電子置換反応(要復習16章)

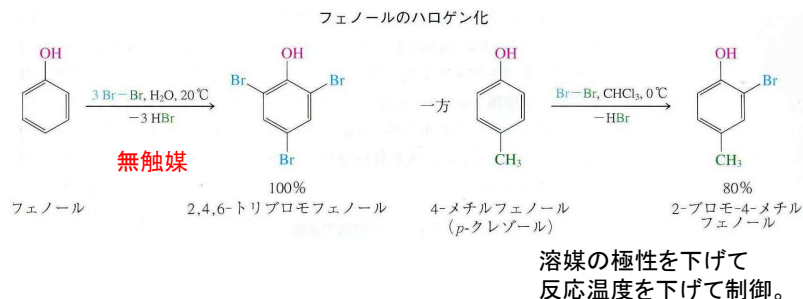
フェノールの芳香族環は求電子置換反応を受けやすい。ヒドロキシ基の芳香環との相互作用によって活性化されている。



p1342

40

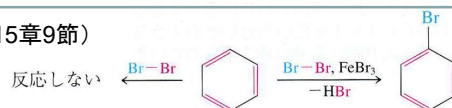
フェノールのハロゲン化も同様に容易に起こる。
通常、多重ハロゲン化が起こるが、反応温度を制御することで、
モノハロゲン化生成物を得ることも可能である。



電子的効果により、オルト位とパラ位に導入されるが、
立体効果によって、パラ位が優先する場合が多い。

通常、ベンゼンの臭素化は、FeBr₃が必要。

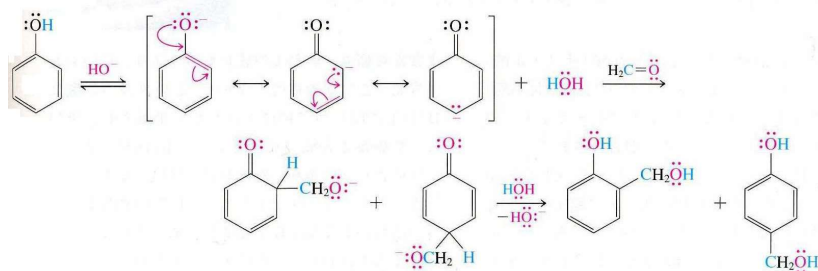
(15章9節)



41

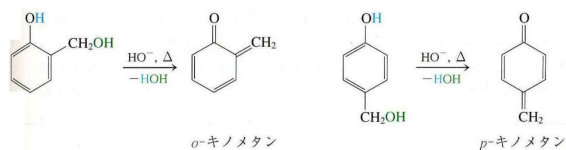
フェノールは塩基性条件下では、非常に弱い求電子剤とも求電子置換反応をする。
例えば、ホルムアルデヒドとの反応においては、ヒドロキシメチル化体を与える

フェノールのヒドロキシメチル化



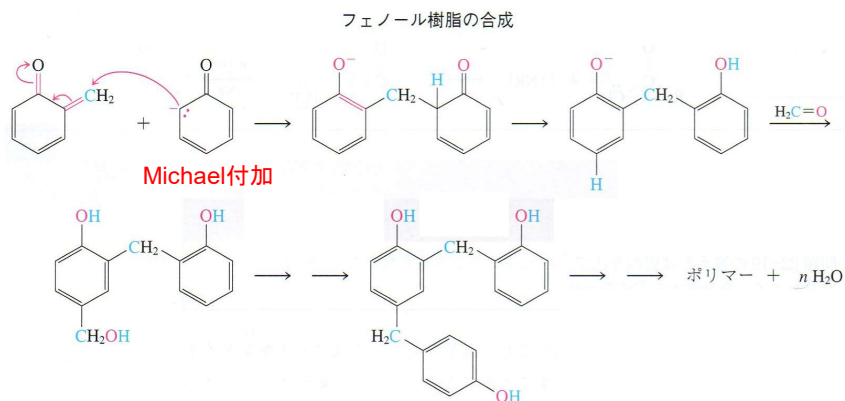
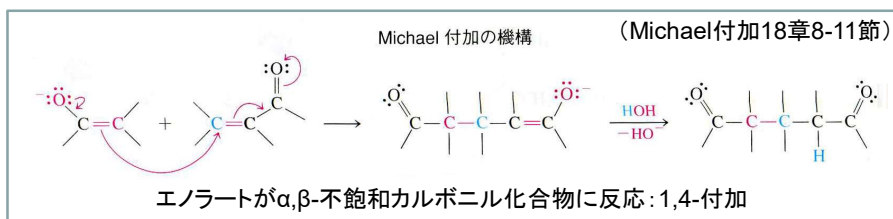
CH₂OH:ヒドロキシメチル基

反応後、脱水反応して、α,β-不飽和カルボニル化合物を形成する。



42

その後、Michael付加反応とホルムアルデヒドとの反応、 α,β -不飽和カルボニル化合物の形成を繰り返し、フェノール樹脂を与える。



43

フェノール樹脂(用途)



鍋などの取っ手



茶碗

耐熱性
電気絶縁性に優れている
硬い

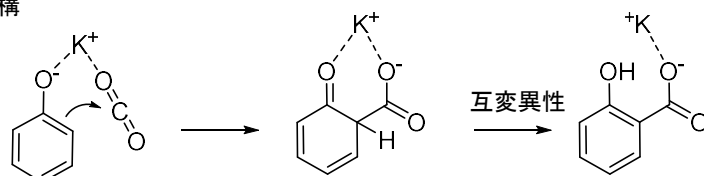
44

Kolbe-Schmitt反応

フェノキシドイオンが二酸化炭素と反応して、2-ヒドロキシ安息香酸を与える。
反応機構は、ヒドロキシメチル化と同様。



反応機構

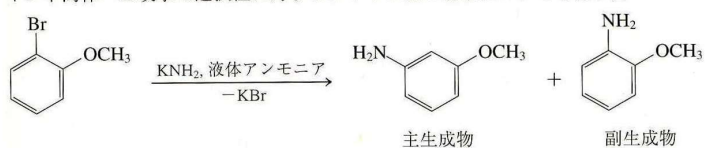


p1346

45

練習問題22-14

次の反応において見られる位置選択性を説明せよ (ヒント：アミドイオンのベンザイン中間体への攻撃の選択性に対するメトキシ基の効果について考えよ)。



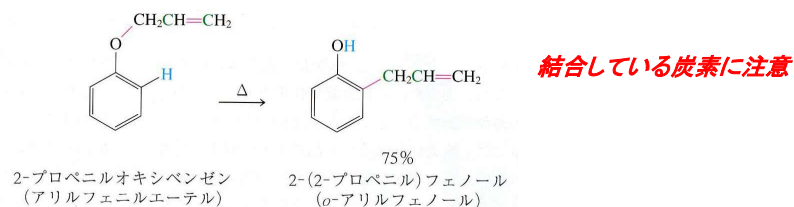
練習問題22-20

AlCl_3 存在下でのメトキシベンゼン (アニソール) のクロロメタンによる Friedel-Crafts メチル化は、オルト生成物：パラ生成物を 2:1 の比で与える。メトキシベンゼンを同じ条件下で 2-クロロ-2-メチルプロパン (塩化 *tert*-ブチル) と処理すると、1-メトキシ-4-(1,1-ジメチルエチル) ベンゼン (*p*-*tert*-ブチルアニソール) のみが得られる。この違いを説明せよ (ヒント：16-5 節を復習せよ)。

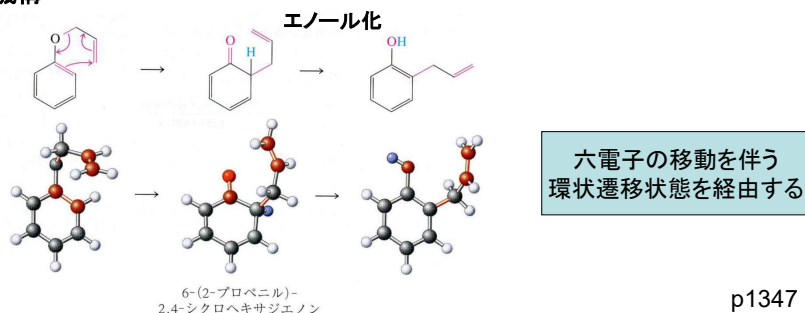
46

22-7 ベンゼン環を含む電子環状反応: Claisen転位

フェノールのアリルエーテルは200度まで加熱すると、アリル位のエーテル結合が開裂し、芳香環のオルト位に転位する反応(**Claisen転位**)が進行する。



反応機構

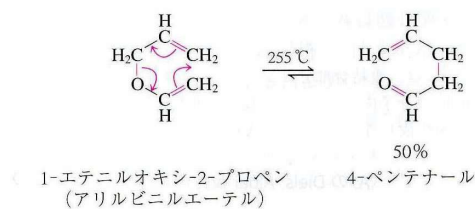


p1347

47

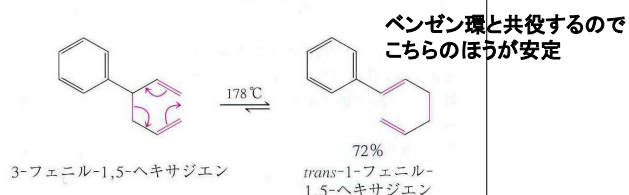
Claisen転位は他の系においても起こる反応であり、アリルビニルエーテルを加熱すると、**脂肪族Claisen転位**を起こしカルボニル化合物を与える。

脂肪族Claisen転位の例



Claisen転位に似た反応で、酸素の代わりに炭素に置き換わった反応を**Cope転位**という。

Cope転位の例

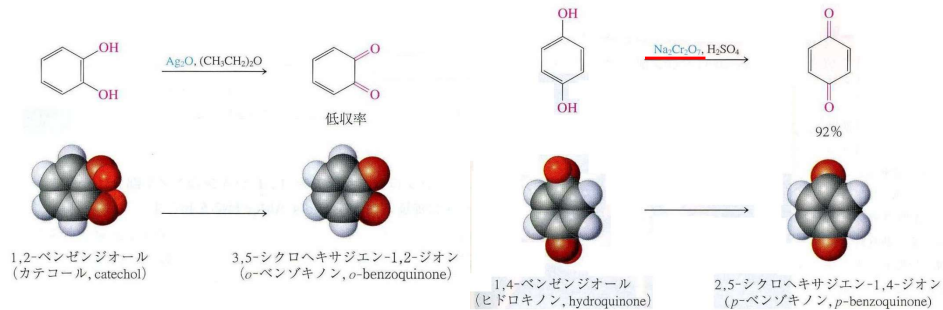


p1348

48

22-8 フェノールの酸化:シクロヘキサジエンジオン

1, 2- または1, 4-ベンゼンジオールは, 酸化銀のような酸化剤によって o-またはp-ベンゾキノンを与える。



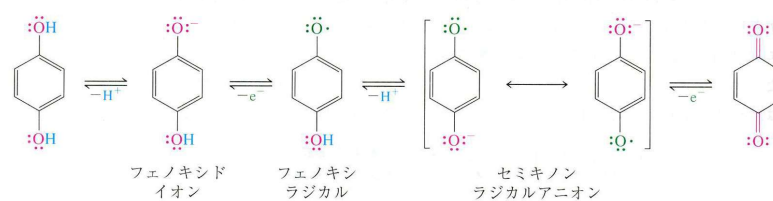
反応性が高く、分解しやすいため低収率

安定で以後の合成反応に利用可能

p1351

49

2,5-シクロヘキサジエン-1,4-ジオンと1,4-ベンゼンジオール間の酸化還元の関係



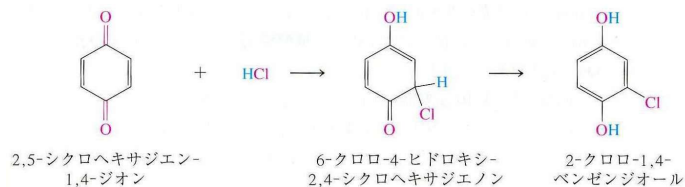
最初に脱プロトン化, その後, 一電子酸化されフェノキシラジカルを与える。
さらに脱プロトン化後, 一電子酸化されることでベンゾキノンを与える。

反応機構は
あまり重要ではない

p1352

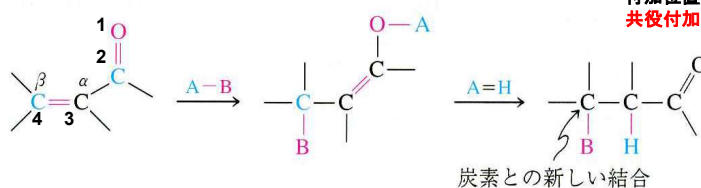
50

2, 5-シクロヘキサジエン-1, 4-ジオンのエノン部分は共役付加, Diels-Alder反応を起こす。



置換基を持つ
ベンゼンジオールの合成

(18章9節) 共役エノンへの極性反応剤 A-B の 1,4-付加



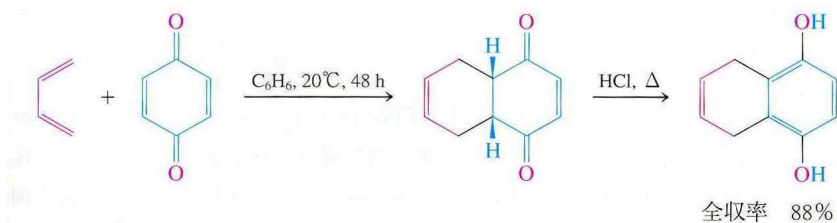
共役π電子への付加反応
付加位置から1, 4-付加反応または
共役付加反応と呼ぶ。

p1352

51

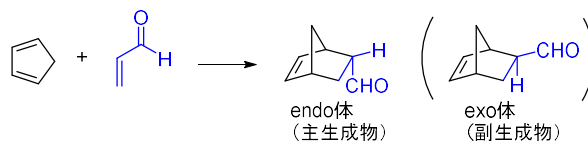
Diels-Alder反応(14章8節参照)

2,5-シクロヘキサジエン-1,4-ジオンの Diels-Alder 反応



反応生成物は芳香族化して、芳香族化合物へと変化する

Diels-Alder反応復習



軌道相互作用で反応が進行するため、立体特異的。endo則で進行。

52

22-9 自然界における酸化還元過程

各自で読んでおいてください。

生体内では、このベンゾキノン-ヒドロキノン酸化還元反応を使っている。



コエンザイムQ10

電子伝達系の補酵素としてATPの産生に関与。

人の組織内では、主に還元体として存在。抗酸化剤として働くといわれている。

食事等で摂取した量の60%は、排泄される。

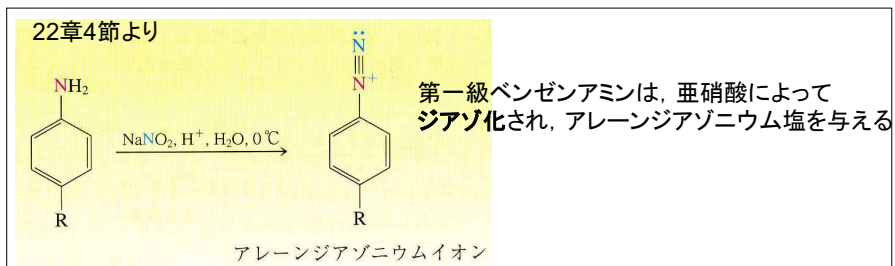
人の体内でも生合成される。

53

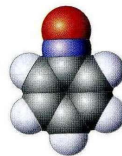
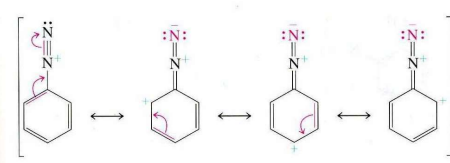
22-10 アレーンジアゾニウム塩

重要！

22章4節で述べたように、第一級ベンゼンアミンのN-ニトロソ化によってアレーンジアゾニウム塩が得られる。（以前、フェノールの合成に使用した）



ベンゼンジアゾニウムカチオンの共鳴構造



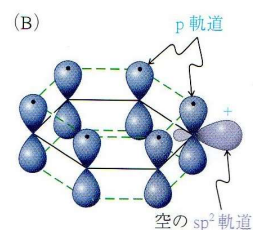
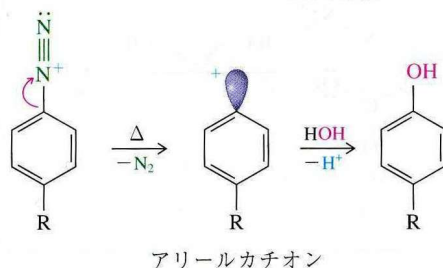
アレーンジアゾニウム塩はアルキルジアゾニウム塩と比較すると安定である。これは、左図のような共鳴安定化のためである。

温度が上昇すると(約50度以上)窒素の脱離が起こり、フェニルカチオンを与える。 p1359

54

(22章4節より: フェノールの合成)

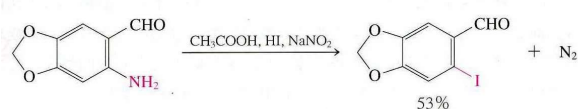
アレーンジアゾニウム塩の分解



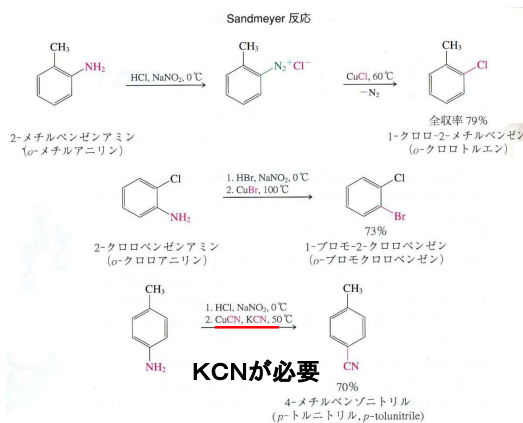
π結合に並行ではなく、垂直に軌道が存在するため、
共鳴安定化はしない。
このため、アリアルカチオンは、不安定で反応性が高い。

55

アレーンジアゾニウム塩は水以外の求核剤と反応し置換ベンゼンを与える。
ヨウ化水素を反応させると下記のように、ヨードアレーンが生成する。



他のハロアレーン類は、1価の銅試薬を用いるSandmeyer反応によって合成する。



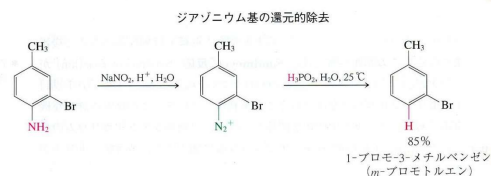
アニリンからこれらの
化合物は合成できる

p1360

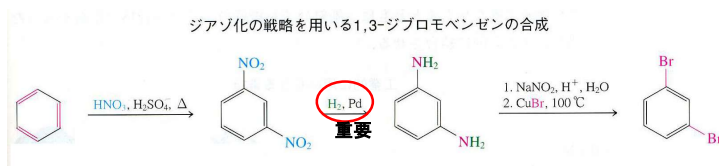
56

ジアゾニウム塩の還元的除去

ジアゾニウム塩は、次亜リン酸によって還元的に除去することが可能である。
つまりこの反応で、**芳香族のアミノ基を水素原子に置き換えることができる。**



芳香環上の置換基の位置制御に用いられることがある。



通常の臭素化を行うと、二つ目の臭素はオルト位かパラ位に導入されるが、ジニトロ化の後、アミンに還元、Sandmeyer反応を行うことで、メタ二置換のジハロアレーン誘導体を合成できる(位置制御が可能)。
(アミン、臭素はオルトパラ配向(16章3節))

p1362

57

復習一芳香族求電子置換反応の配向性(16章3節)

活性化基: オルト・パラ配向

強力な活性化

$-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, NR_2
 $-\text{OH}$

普通の活性化基

$-\text{OCH}_3$, $-\text{OR}$
 $-\text{NHCOCCH}_3$

弱い活性化基

$-\text{C}_6\text{H}_5$
 $-\text{CH}_3$, $-\text{R}$

不活性化基: メタ配向

$-\text{NO}_2$
 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$
 $-\text{CN}$
 $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$
 $-\text{SO}_3\text{H}$
 $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$

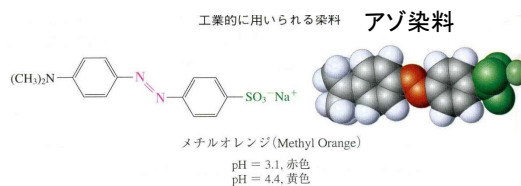
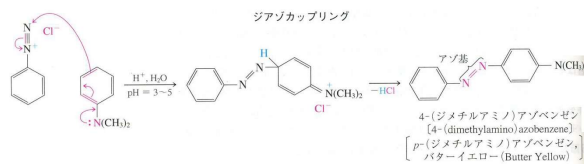
不活性化基: オルト・パラ配向

$-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$

58

22-11 アレーンジアゾニウム塩の求電子置換反応

アレーンジアゾニウム塩は、正電荷を帯びているので求電子的である。そのため、フェノールやアニリンのような高活性なアリール化合物と反応し芳香族求電子置換反応をすることができる。この反応は、**ジアゾカップリング**と呼ばれる。



アゾ染料:
昔は着色顔料としてよく用いられた。今は発がん性等情况もあり、使用が避けられている。



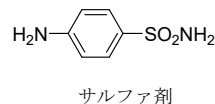
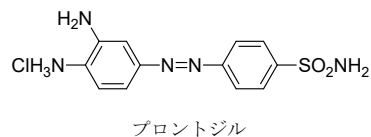
p1363

59

最初の感染症(細菌)治療薬:サルファ剤(ドーマク、ドイツ:1947年ノーベル賞受賞)

当時は、第一次世界大戦。チフス、コレラ、肺炎、敗血症などで人が死んでいくが治療法は全く無かった。

アゾ化合物が羊毛や絹のたんぱく質と強く結合し染色することから生体内でも機能を発現することを期待し、動物実験を繰り返した。プロントジルを発見(1932年)。



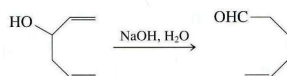
敗血症にかかった自分の娘に投与し、劇的に回復した。
実際は、プロントジルが効いているのではなく、生体内で分解されたサルファ剤が機能していた。

ほぼ同時期(1928年)に、ペニシリン(教科書p968ページ)も発見される。
発見当初は注目されず、後年、脚光を浴びたため、最初の感染症治療薬はサルファ剤とされる

60

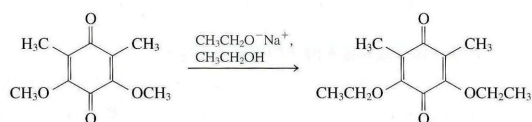
練習問題22-26b

次の反応を機構に基づいて説明せよ (ヒント: Cope 転位は反応によって電荷の非局在化が起こると大きく加速される)。



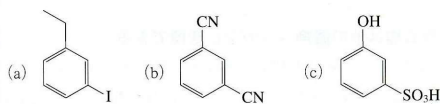
練習問題22-30

次の反応を機構に基づいて説明せよ (ヒント: 18-9 節を復習せよ)。



練習問題22-32

ベンゼンを出発物質として次の化合物を合成する方法を考えよ。



練習問題22-33

ベンゼンから 1,3,5-トリブロモベンゼンを合成する方法を考えよ。