

第12講 ベンゼンの共鳴構造と その性質

担当教員：秋山 好嗣

991

第12回

ベンゼンの共鳴構造と その性質

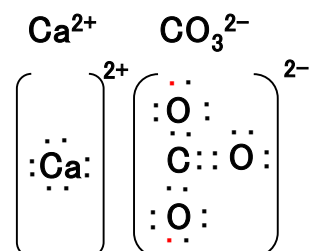
本日の学習到達目標

- 有機化合物の共鳴構造が理解できる
- 共鳴構造式を書くことができる
- 共鳴構造が反応性に与える影響について理解できる

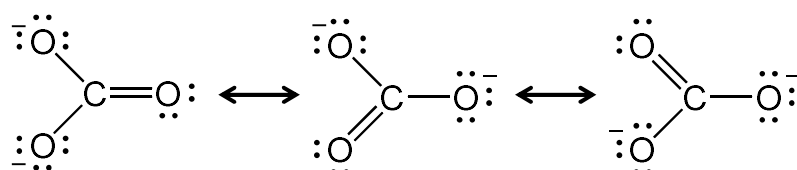
992

炭酸イオンの構造

ホタテ貝殻の主成分である炭酸カルシウム (CaCO_3) を電子式で書くと



この電子式は、三種類のまったく等価な構造式が書ける。

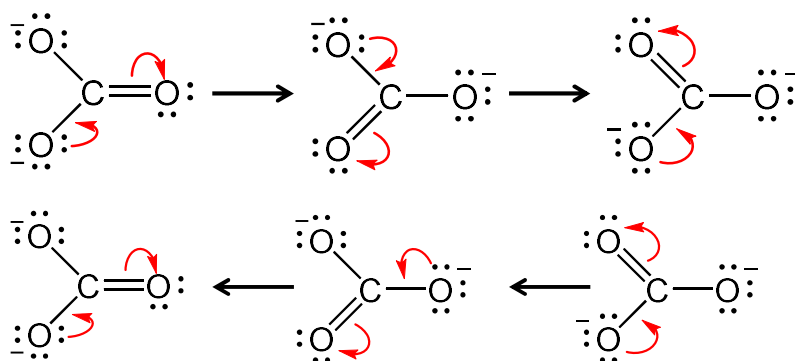


炭酸イオンの3個の等価な共鳴構造式

993

例題

炭酸イオンの3種類の構造式に曲がった矢印を用いて構造間の電子対の動きがわかるように図示しなさい。



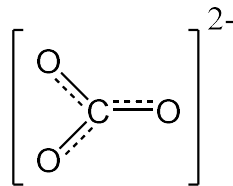
曲がった矢印は構造間の電子対の動きをあらわしている。これは、電子の存在位置の変化を見失わないようにするため。

994

炭酸イオンの共鳴混成体

炭酸イオンにみられる三種類の構造式はどれも実際の炭酸イオンの構造を反映していない。

実際に、炭素-酸素の結合距離は、すべて同一の1.31 Åであることがわかっている。これは、C=O (1.20 Å)とC-O (1.41 Å)結合とも合致していない。



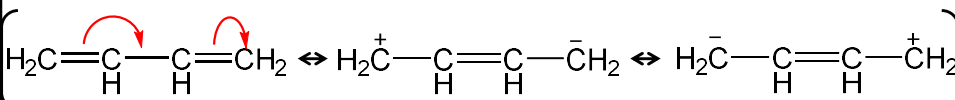
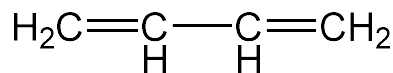
炭酸イオンの共鳴混成体

つまり、3種の共鳴構造式の混成体であることが理解できる。

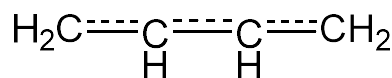
995

ブタジエンにみる共役

ブタジエンのように、二重結合と単結合が交互に繰り返す構造を**共役**という。

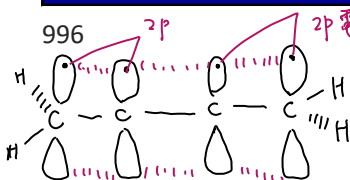


実際は、二本の二重結合が存在するのではなく、3本の弱い二重結合をもつ。



共鳴混成体

996



全ての炭素
sp²混性 (平面構造)

ベンゼン

ベンゼン (C_6H_6) は、有機化合物のうち、芳香族化合物 (aromatic compounds) とよばれる。



さくらんぼの香りはベンズアルデヒドに由来している。

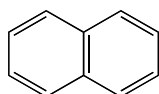
ベンゼンの構造は、通常、炭素からなる6員環に三つの二重結合をもつ。

この構造は、ベンゼンの本当の構造を反映しているだろうか。。。

997

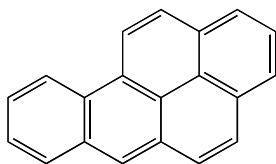
多環式芳香族化合物

多環式 (polycyclic) 芳香族化合物は、ベンゼンのような環が二つ以上縮合した構造をもつ。



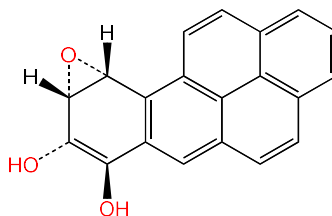
ナフタレン

昇華性を持ち、防虫剤として利用



ベンゾ[α]ピレン

代謝
(酸化)



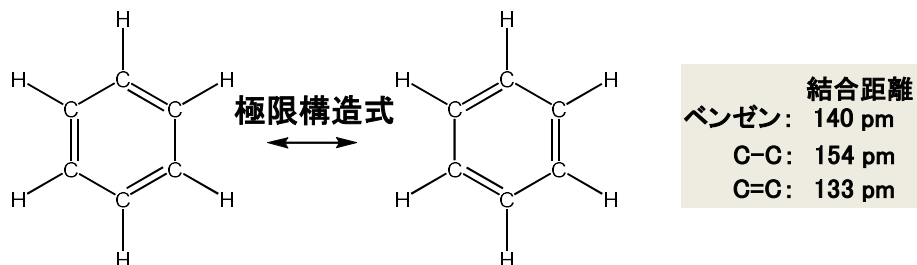
ベンゾピレンは、タバコの煙や炭焼きの肉などに含まれる。体内の代謝酵素でジオールエポキシドに変換されると、細胞中のDNAと反応し、遺伝子の突然変異やがんを誘発する。

998

ベンゼンの構造式

ベンゼンの反応性の低さは、その構造に由来している。

異なる二つの等価な構造が描ける。

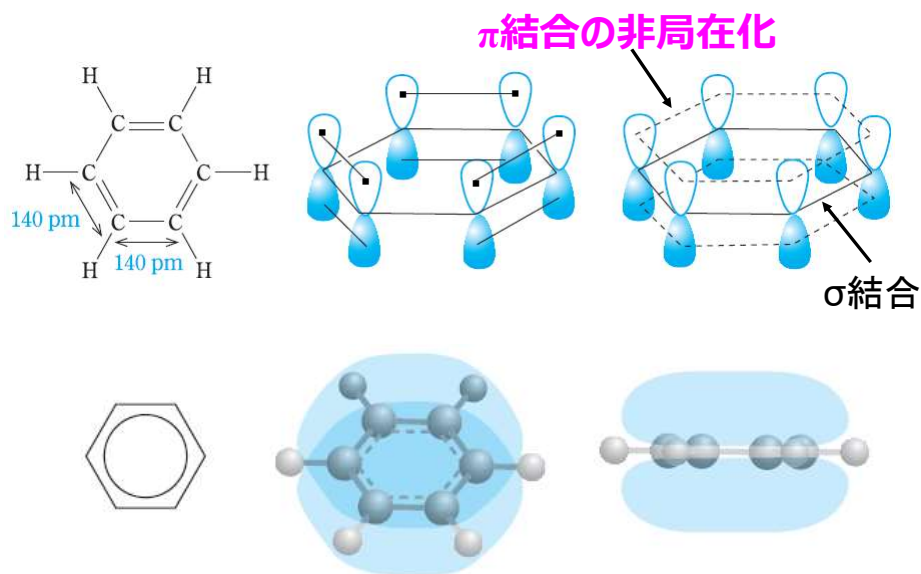


どちらの構造も正しくない。ベンゼンの全ての炭素-炭素結合の距離は、140 pmである。従って、単結合の154 pmと二重結合の133 pmの間に位置している。

二重結合の電子は、環のあらゆる場所を自由に動きまわっている。この現象を共鳴と呼ぶ。

999

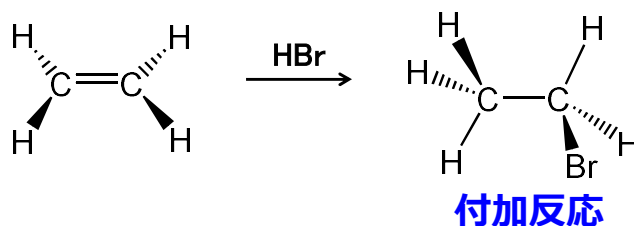
ベンゼンの共鳴



1000

例題

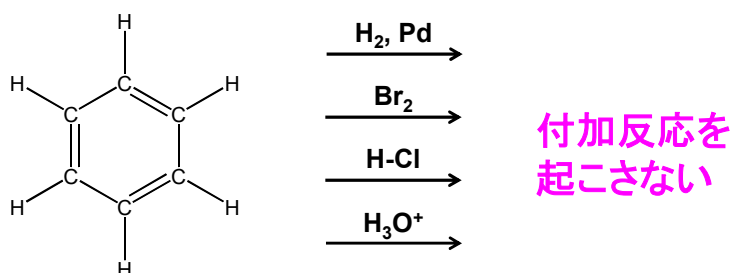
以下の分子骨格（二重結合）をもつ化合物に臭化水素（HBr）を作用させてできる構造を記せ。



1001

ベンゼンの反応性

通常、炭素間に存在する二重結合は、水素、臭素、塩化水素、水などと反応して付加生成物を与える。ではベンゼンはどうだろうか？



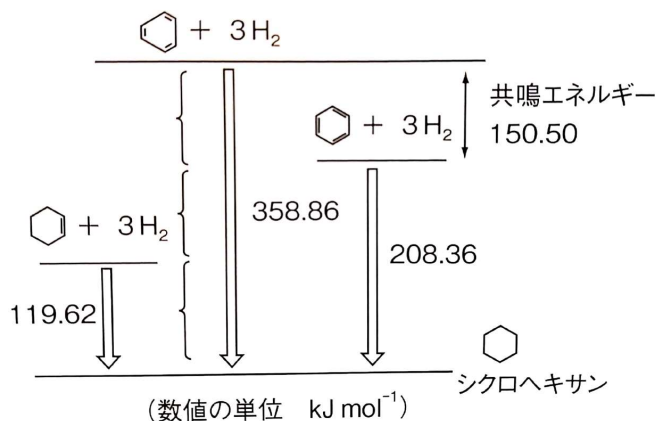
ベンゼンやその誘導体は、通常のアルケン（例えばエチレン）がもつ二重結合の反応性よりもずっと低い。よって、ベンゼンは付加反応をおこさない。

どうして付加反応の反応性が低いのか？

1002

ベンゼンの共鳴（安定化）エネルギー

- ベンゼンはケクレベンゼンの仮想的な水素化熱 (358.86 kJ/mol) よりも150.50 kJ/molだけ安定であることがわかる。

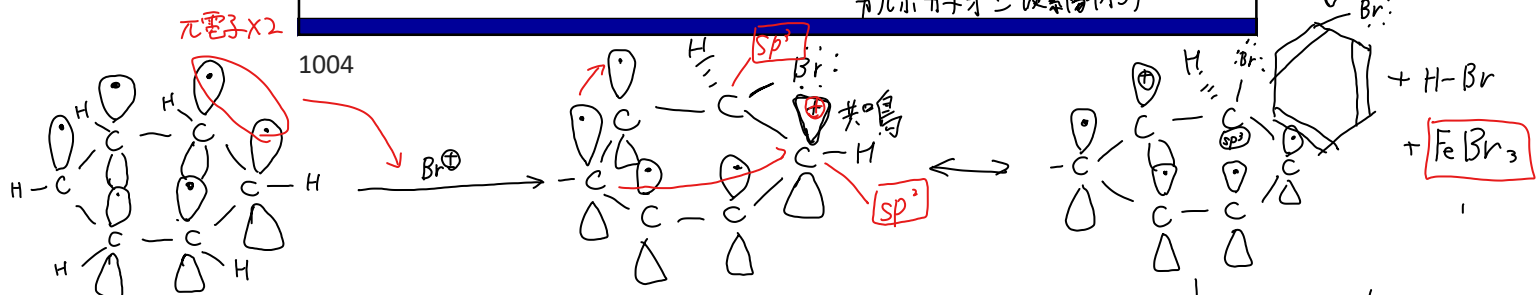
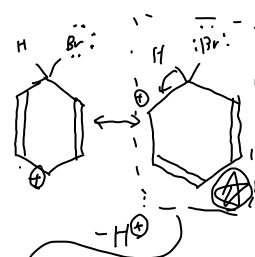
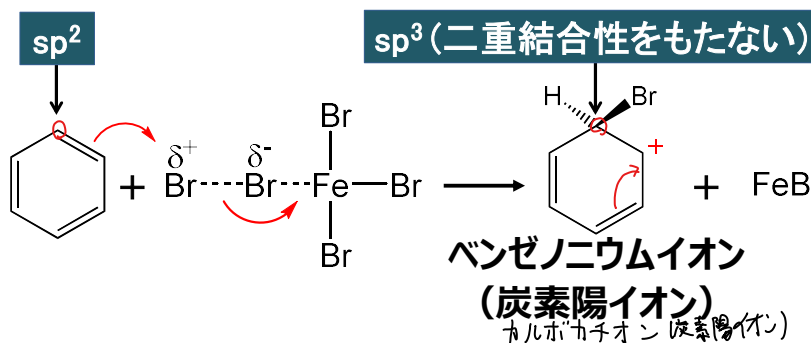
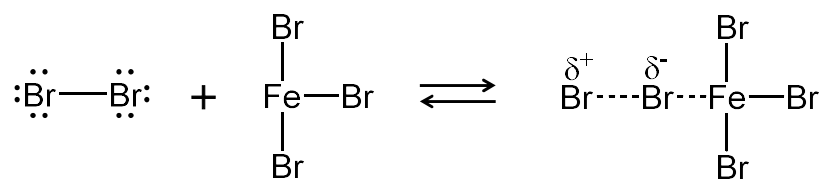


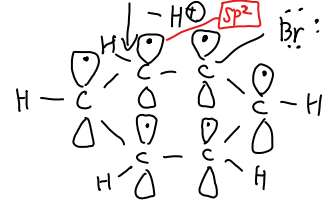
安定化エネルギーを**共鳴（非局在化）エネルギー**という

1003

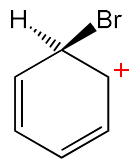
求電子的置換反応

置換反応は、ベンゼン環の環構造を保持するために起こる



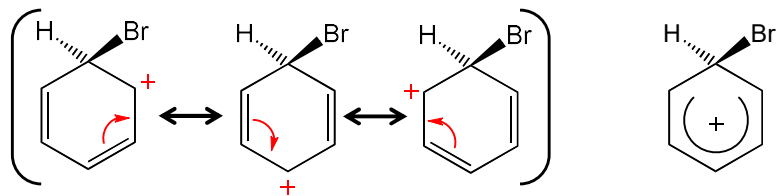


求電子的置換反応



ベンゼノニウムイオン
(炭素陽イオン)

この炭素陽イオンの電荷は、臭素原子が結合した sp^3 炭素からみたオルトとパラ位の位置に非局在化できる。

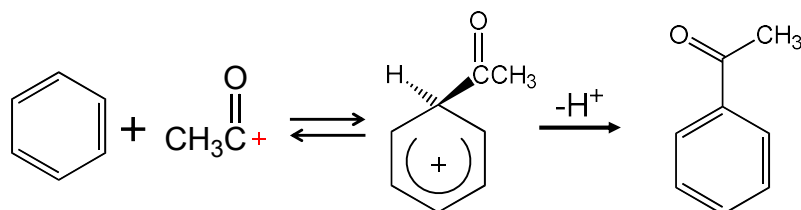
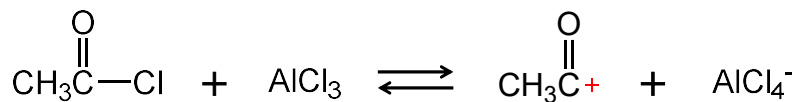


炭素陽イオンは、3つの炭素原子上に非局在化している。しかし、炭素陽イオンの電荷が生じたままだと依然として不安定な状態にある。プロトンの放出で反応の完結。

1005

例題

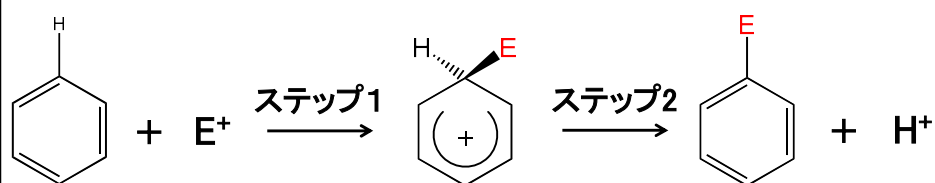
以下の反応により塩化アシルからアシルカチオンを生成させることができる。このときベンゼンのアシル化反応の反応機構を記しなさい。



Friedel-Crafts acylationという。芳香族ケトンの有効な合成方法である。

1006

求電子的置換反応のまとめ



ステップ1：

求電子剤 (E^+) は、芳香族環の π 電子2個を用いて芳香族中の炭素へ付加する。

ステップ2：

求電子剤が付加すると、芳香族環に非局在化したベンゼノニウムイオン（炭素陽イオン）が生成する。次に炭素原子上のプロトンを放出して芳香族環を再生させる。これにより、反応が完結する。

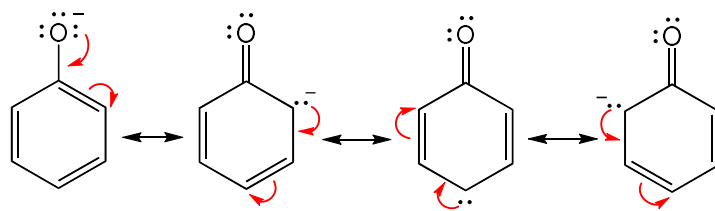
1007

（復習）共鳴効果

フェノール性水酸（OH）基は、通常のアルコールと異なりプロトンを放出した際に、酸素原子上の負の電荷がベンゼン環上で非局在化する。

ROHのpKa：約16、PhOHのpKa：約10

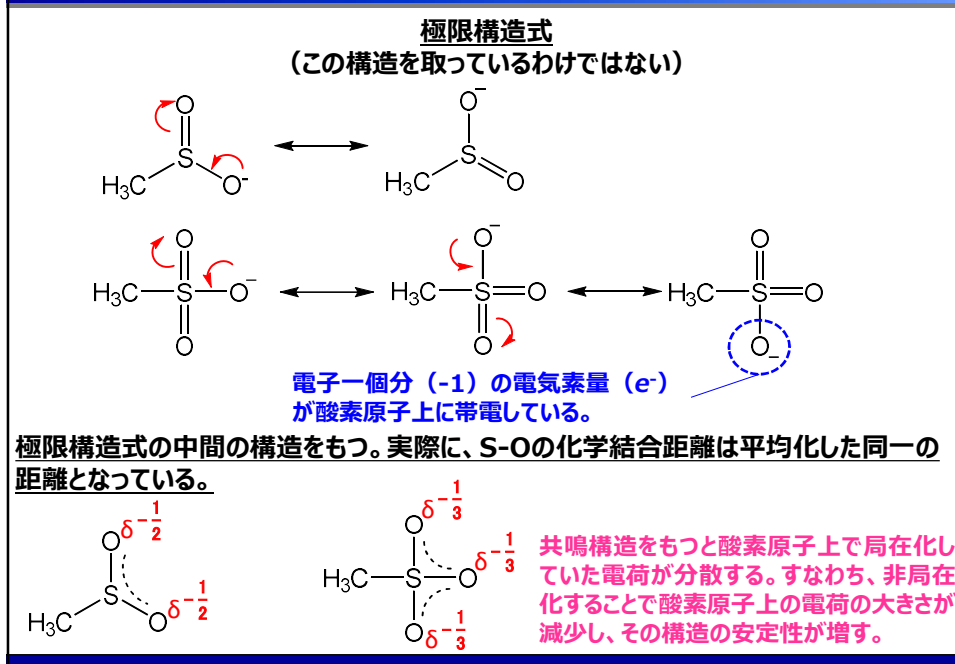
フェノキシドイオンの共鳴構造



共鳴構造をもつことが、化合物の酸性度の違いに寄与

1008

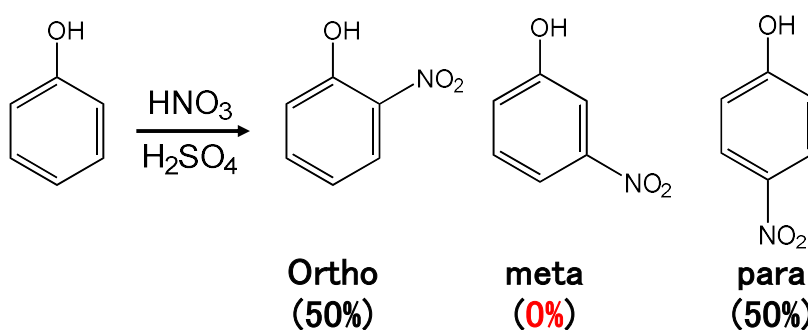
(復習) 共鳴構造による原子がもつ電荷の偏りについて



1009

求電子置換反応における配向性

ベンゼンに結合した置換基は、環の反応性と選択性に大きく影響を与える。

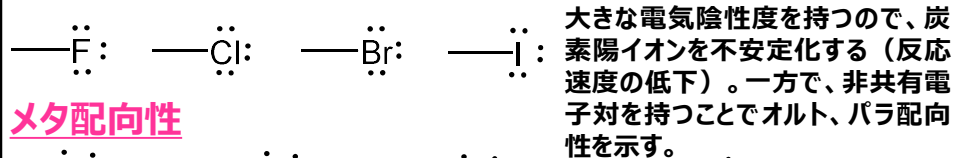
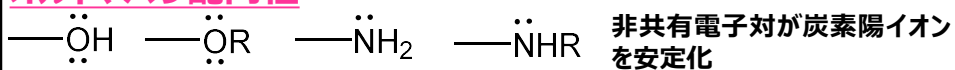


二個目の置換基をベンゼンに導入したいときは、一個目の置換基の性質で、o-, p-配向性がm-配向性が決まる。

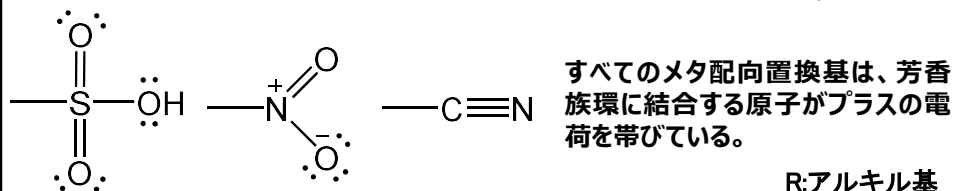
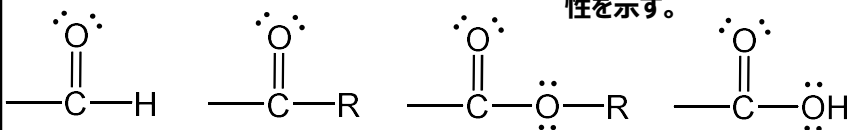
1010

(予告) 既存置換基の配向性

オルト、パラ配向性



メタ配向性



R:アルキル基

1011