

## 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

---

---

---

---

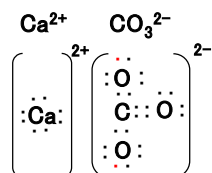
---

---

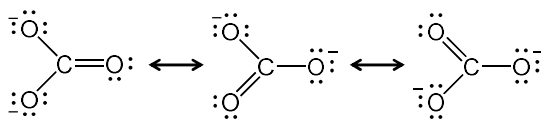
---

### 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（ $\text{CaCO}_3$ ）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

---

---

---

---

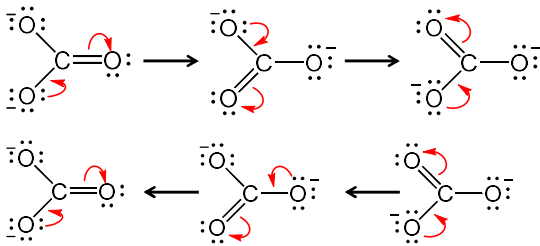
---

---

---

### 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。



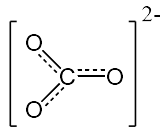
曲がった矢印は構造間の電子対の動きをあらわしている。これは、電子の存在位置の変化を見失わないようにするため。

994

### 炭酸イオンの共鳴混成体

炭酸イオンにみられる3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。



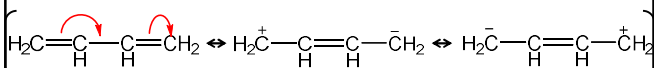
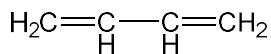
炭酸イオンの共鳴混成体

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。

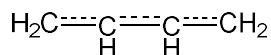
995

### 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

## 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

---

---

---

---

---

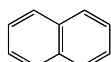
---

---

---

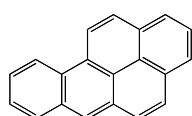
## 多環式芳香族化合物

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。



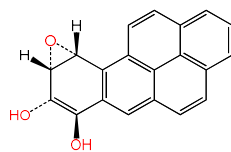
ナフタレン

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。



結合距離  
ベンゼン: 140 pm  
C-C: 154 pm  
C=C: 133 pm

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

---

---

---

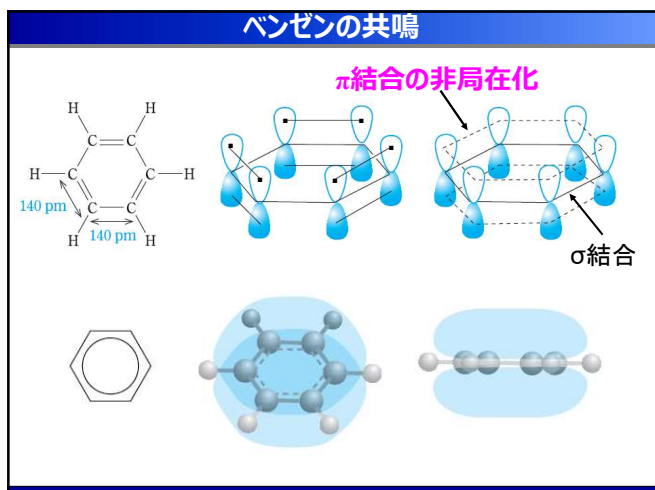
---

---

---

---

---



1000

---

---

---

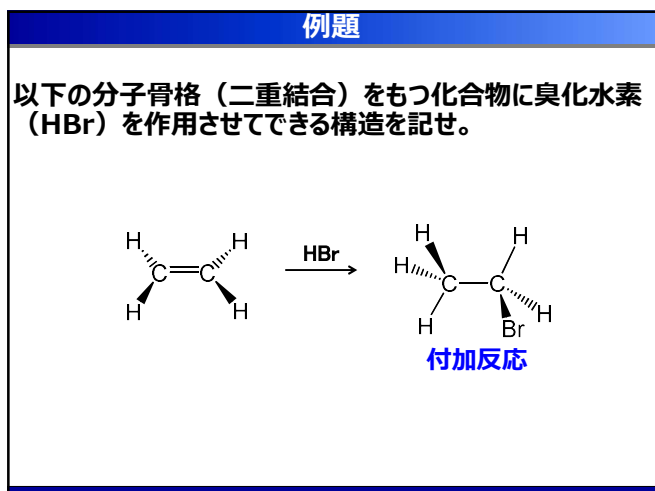
---

---

---

---

---



1001

---

---

---

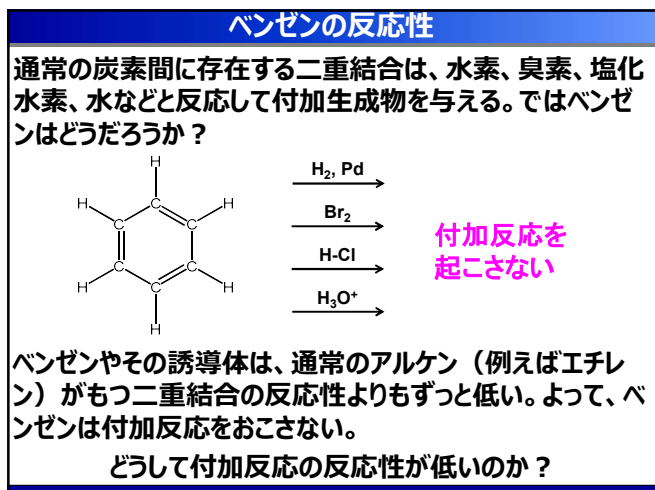
---

---

---

---

---



1002

---

---

---

---

---

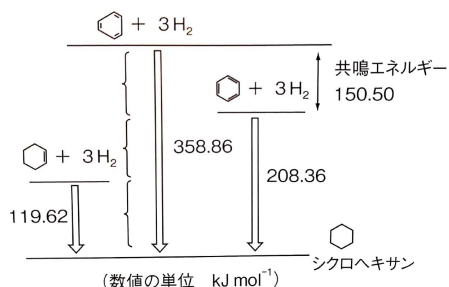
---

---

---

## 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。

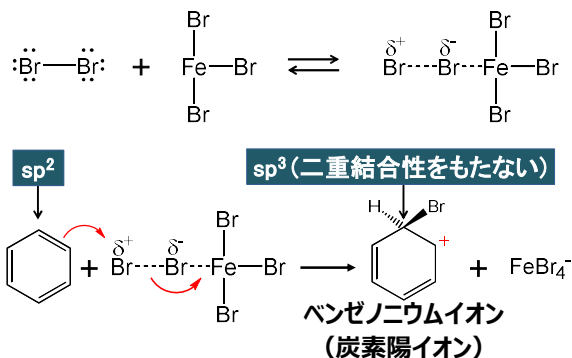


安定化エネルギーを共鳴（非局在化）エネルギーという

1003

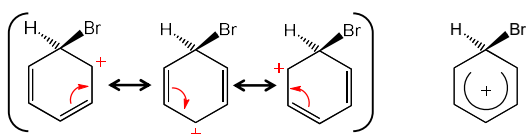
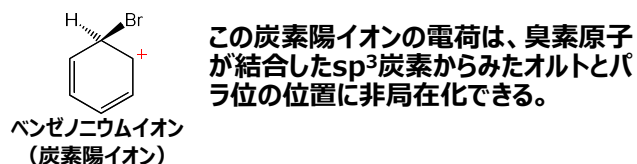
## 求電子的置換反応

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



1004

## 求電子的置換反応

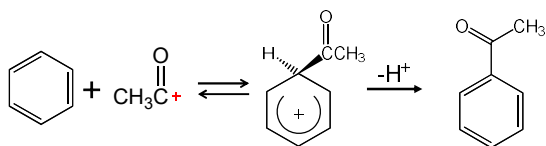
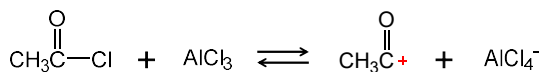


炭素陽イオンは、3つの炭素原子上に非局在化している。しかし、炭素陽イオンの電荷が生じたままだと依然として不安定な状態にある。プロトンの放出で反応の完結。

1005

### 例題

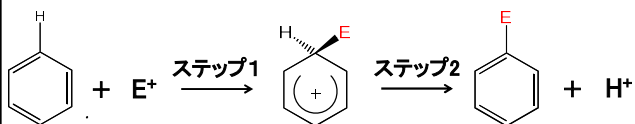
以下の反応により塩化アシルからアシルカチオンを生成させることができる。このときベンゼンのアシル化反応の反応機構を記しなさい。



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 ( $\text{E}^+$ ) は、芳香族環の $\pi$ 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。

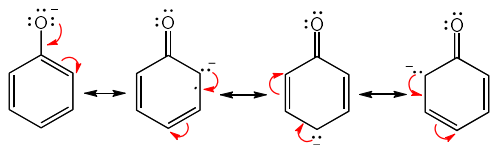
1007

### (復習) 共鳴効果

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

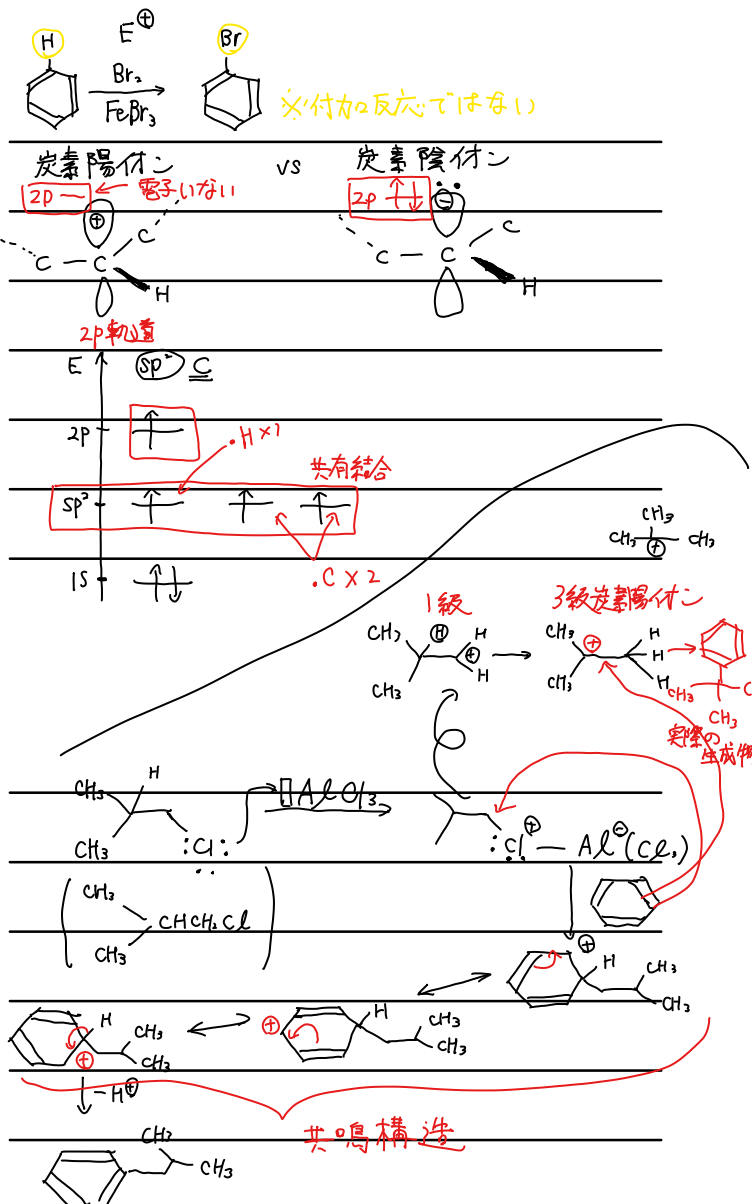
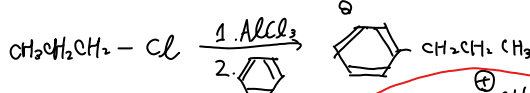
ROHの $\text{pK}_a$ ：約16、PhOHの $\text{pK}_a$ ：約10

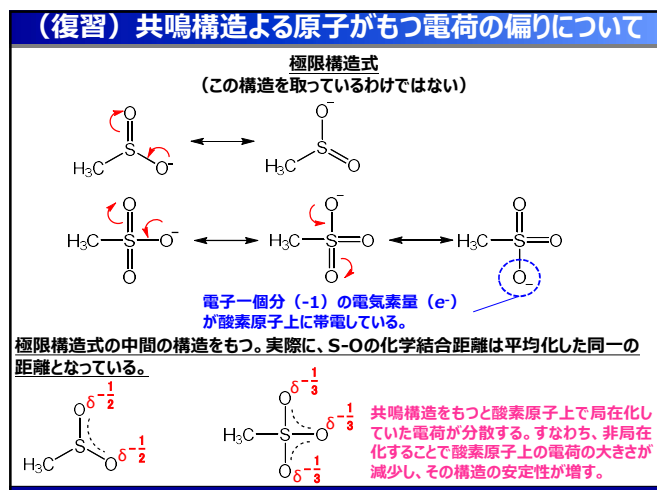
#### フェノキシドイオンの共鳴構造



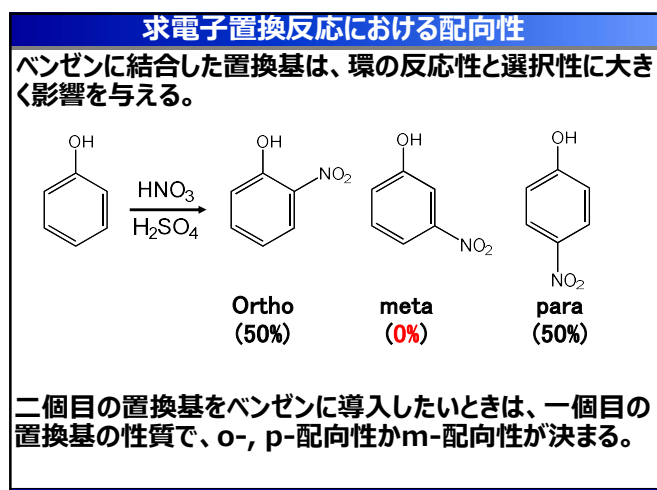
共鳴構造をもつことが、化合物の酸性度の違いに寄与

1008

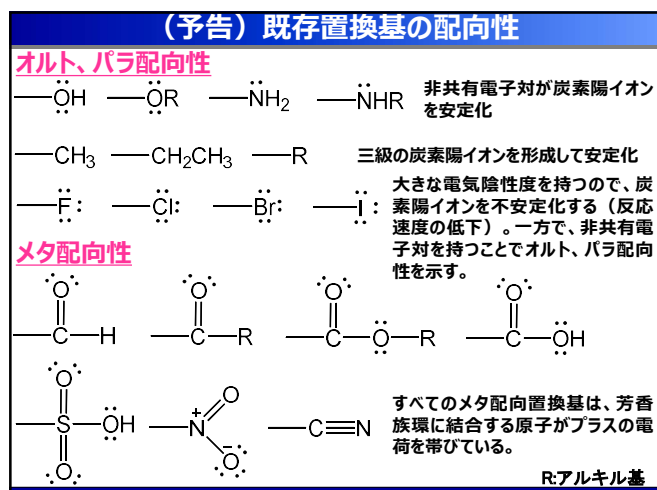




1009



1010



1011