

第10講

芳香族炭化水素

教養教育研究院
秋山 好嗣

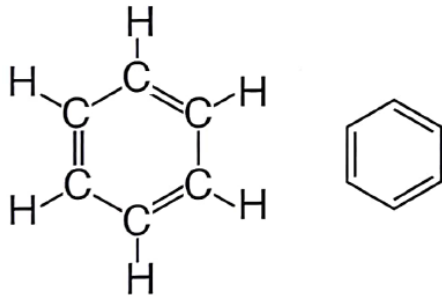
1. ベンゼンの構造

2. ベンゼン環の反応

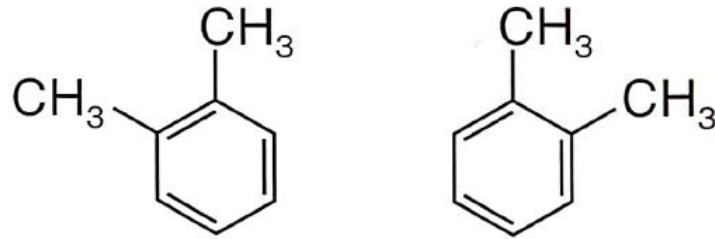
3. ベンゼン環の置換基効果

ベンゼンのケクレ構造式

ベンゼン C_6H_6 の構造式として、ケクレ構造式がよくつかわれる。しかし、実際のあるベンゼンの構造や性質はこの構造式から予想されるものとはかなり異なる。



ベンゼンのケクレ構造式

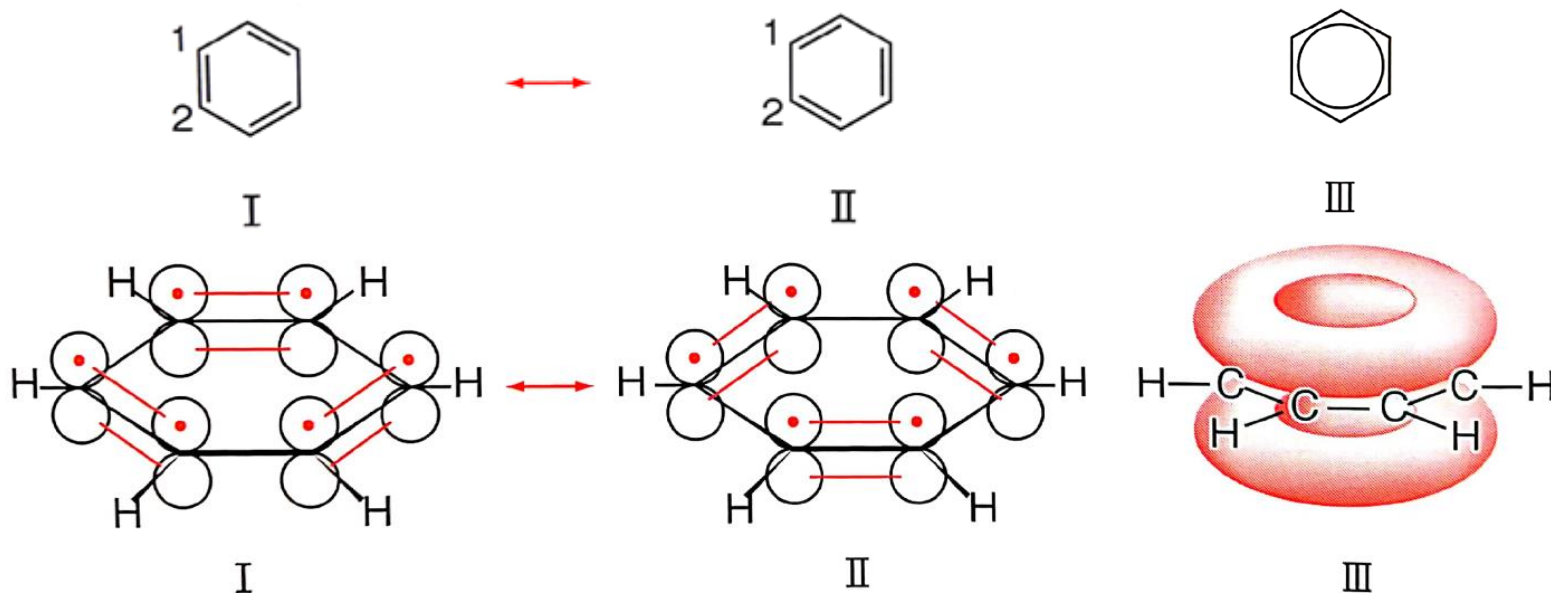


ケクレ構造式上で考えられる
o-キシレンの異性体

- 過マンガン酸カリウム溶液を脱色することはない
- 臭素や水素の付加反応も容易にはおこならない
- O-キシレンには二重結合の位置の違いによる異性体が存在しない

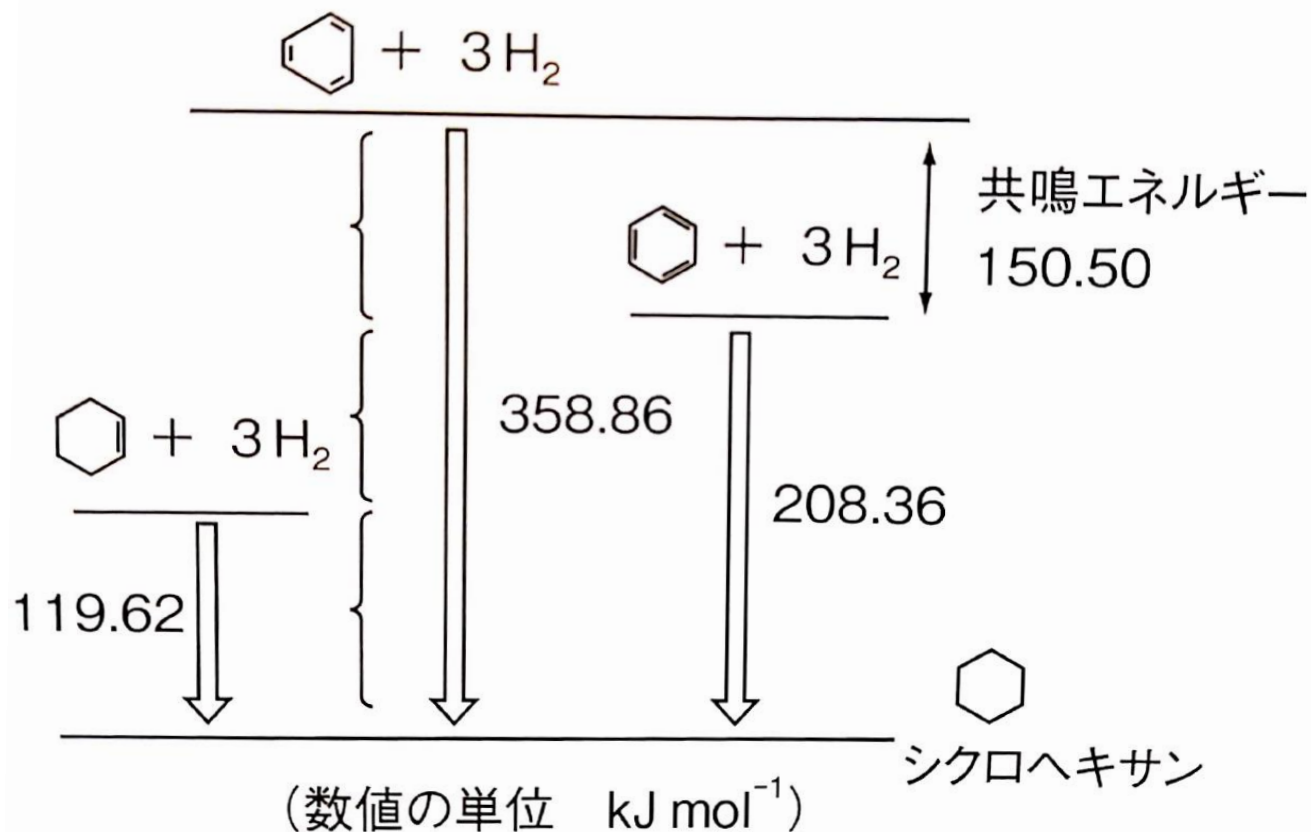
ベンゼンの共鳴構造式

- ベンゼンの6個の炭素原子はすべて sp^2 混成軌道をもち、両隣りの2個の炭素原子および1個の水素原子と3本の σ 結合を形成している。
- 混成に加わらないp軌道は環の平面に垂直に立ち、そこにp電子を1個収容している。これら6個のp原子軌道は両隣りのp軌道と重なり合って、環状の分子軌道を形成する。



共鳴エネルギー

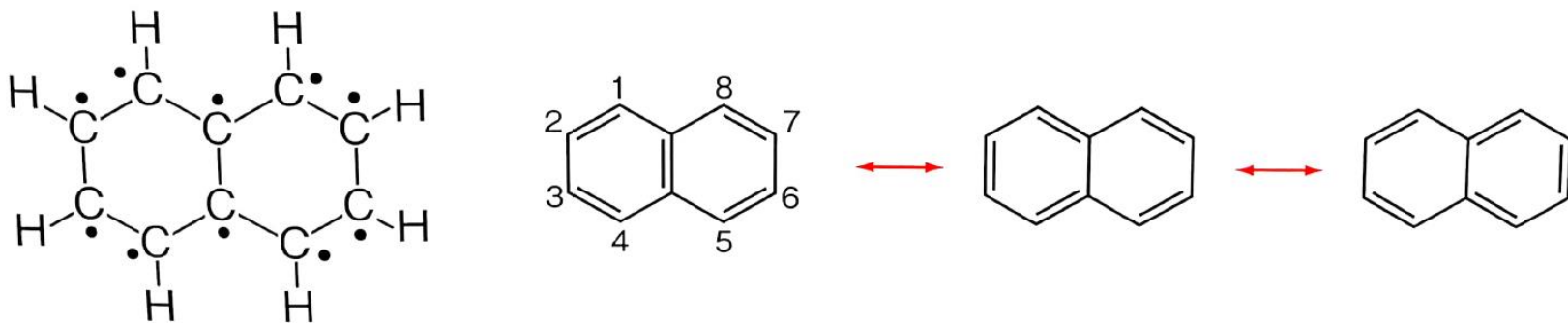
- ベンゼンはケクレベンゼンの仮想的な水素化熱 (358.86 kJ/mol) よりも150.50 kJ/molだけ安定であることがわかる。



安定化エネルギーを**共鳴（非局在化）エネルギー**という

縮合多環芳香族炭化水素

2個以上のベンゼン環が辺を共有した構造をもつ芳香族炭化水素を縮合多環芳香族炭化水素という。炭素－炭素結合は単結合と二重結合の中間の性質をもつ。



ナフタレンは、すべての炭素は sp^2 混成で、10個の孤立電子を単結合と二重結合が交互に現れるようにつなぐと、3つの共鳴構造式の1:1:1の共鳴混成体となる。

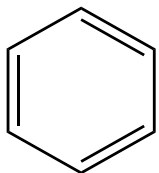
ヒュッケル則

芳香族炭化水素がもつ特別な安定性や反応性を
芳香族性という。



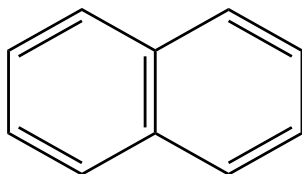
芳香族性とは、単環状共役系を構成する π 電子の数が $4n+2$ 個 ($n=0,1,2,\dots$) である系に備わった性質である。この一般則を**ヒュッケル則**という。

ベンゼン



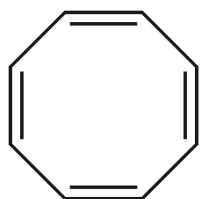
6 π 電子系

ナフタレン

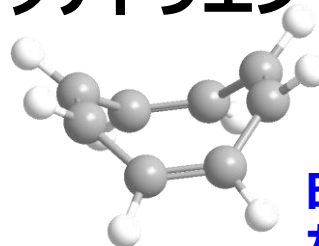


10 π 電子系

シクロオクタテトラエン



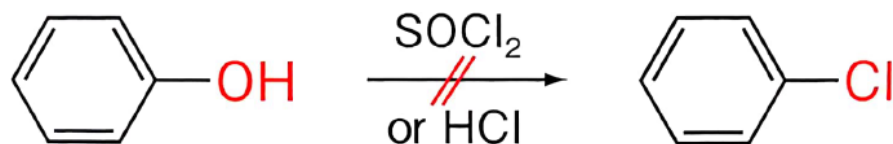
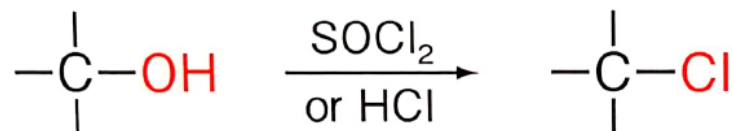
8 π 電子系



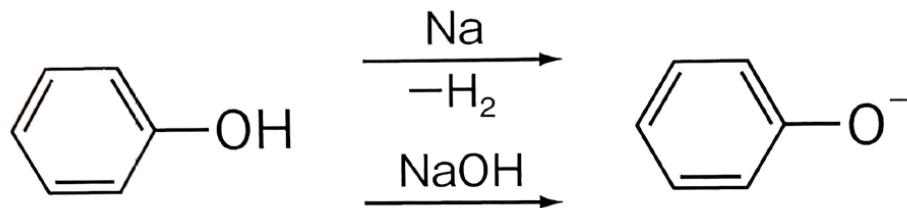
曲がった構造をもち
単結合と二重結合を区別する

フェノールの反応性

- フェノールのOH基は脂肪族アルコールと異なり**OH基が脱離基となる求核置換反応を起こさない**



- フェノールは脂肪族アルコールと異なり酸性を示し、塩基と反応してフェノキシドと呼ばれるアニオンを生成する。しかし、その酸性度はカルボン酸ほど高くないので、炭酸水素ナトリウムのような弱い塩基とは反応しない。

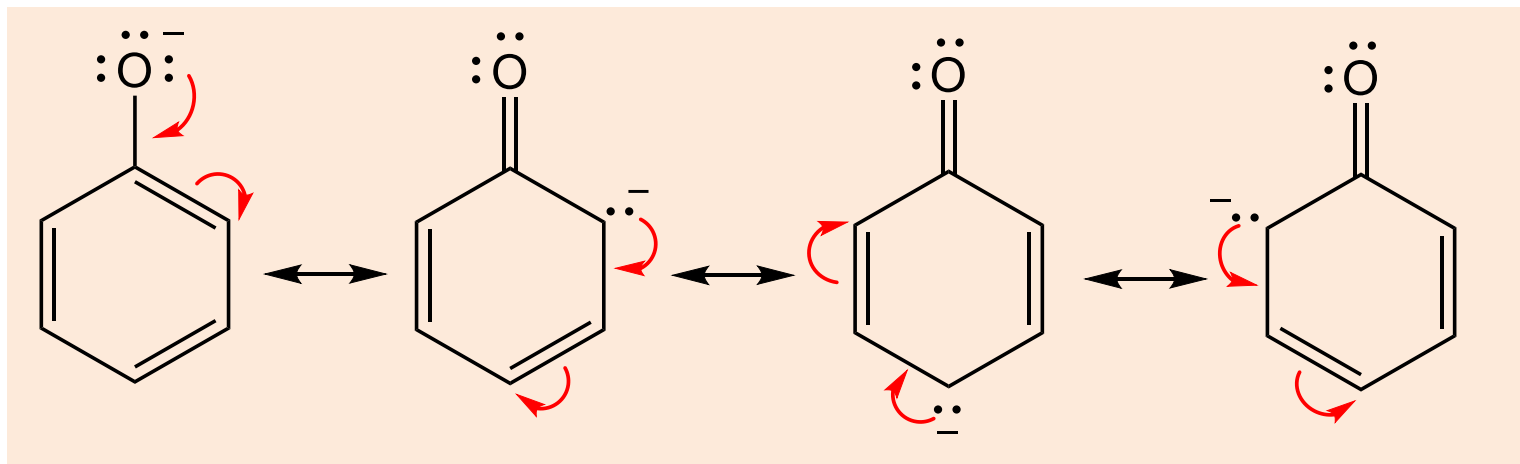


フェノールの共鳴効果

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（フェノキシドイオン）がベンゼン環上で非局在化する。

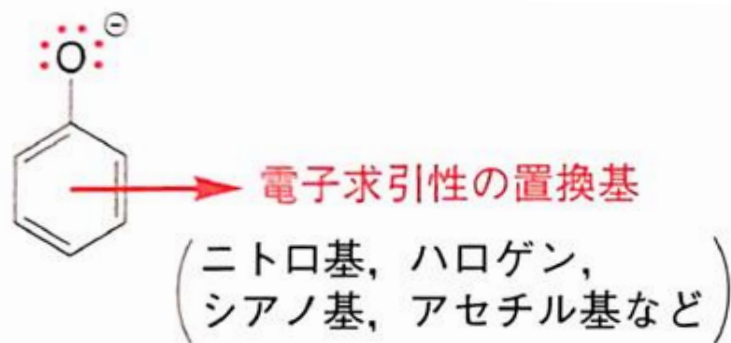
ROHのpKa : 16 PhOHのpKa : 10

フェノキシドイオンの共鳴構造



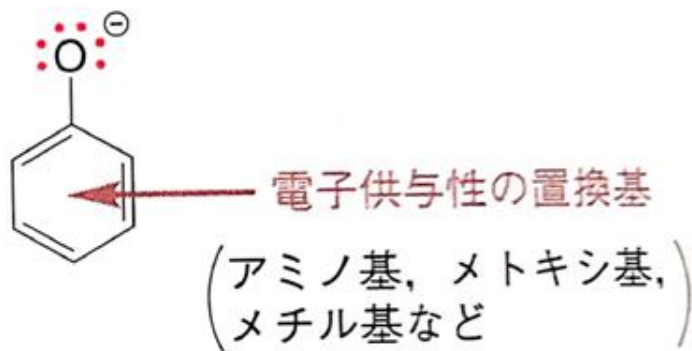
共鳴構造をもつことが、化合物の酸性度の違いに寄与

置換フェノール類の置換基の酸性度に及ぼす影響



フェノキシドイオンの負電荷を非局在化させ、フェノキシドイオンを安定化させる。

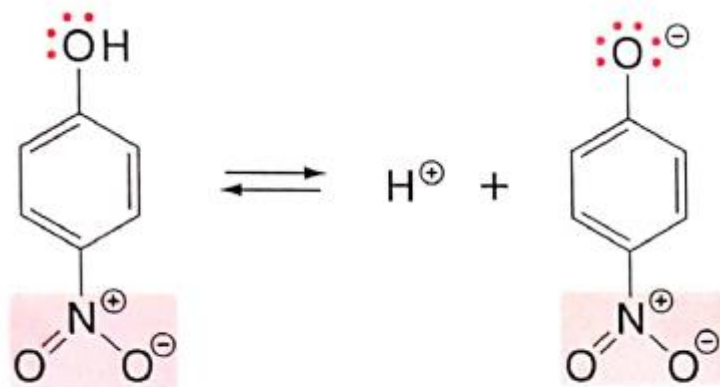
フェノールの酸性度は上昇する



フェノキシドイオンの負電荷を局在化させる。フェノキシドイオンは安定化されない。

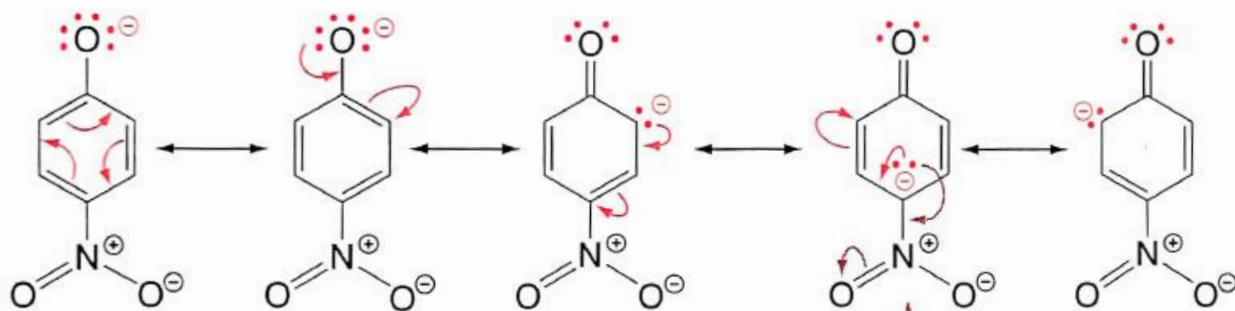
フェノールの酸性度は低下する

パラ位に電子吸引性の置換基をもつフェノキシドイオン



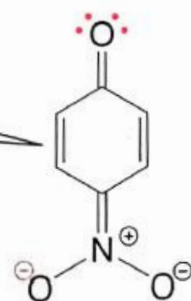
p-ニトロフェノール

フェノキシドイオン



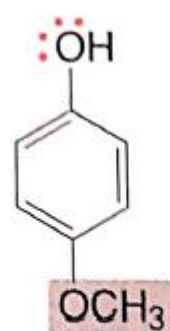
より広い範囲に負電荷 \ominus が広がる
(非局在化) \rightarrow アニオンは安定

この共鳴構造が
さらに存在する

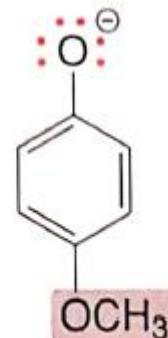
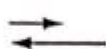


フェノールよりも共鳴構造が1つ余分に書けるため、フェノキシドイオンの構造安定性はさらに高まる

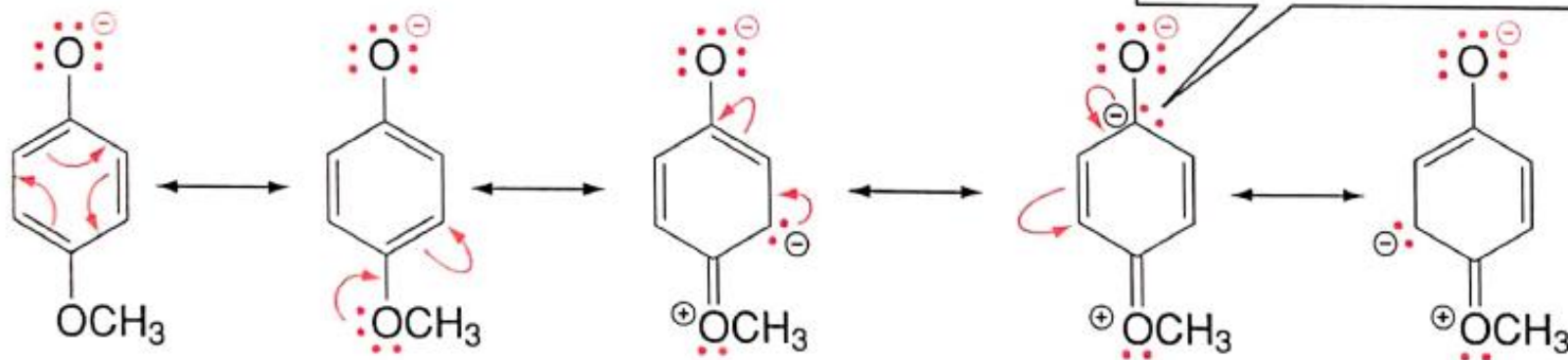
パラ位に電子供与性の置換基をもつフェノキシドイオン



p-メトキシフェノール




フェノキシドイオン



負電荷 \ominus が酸素原子に局在し、安定化には寄与しない → アニオンは不安定

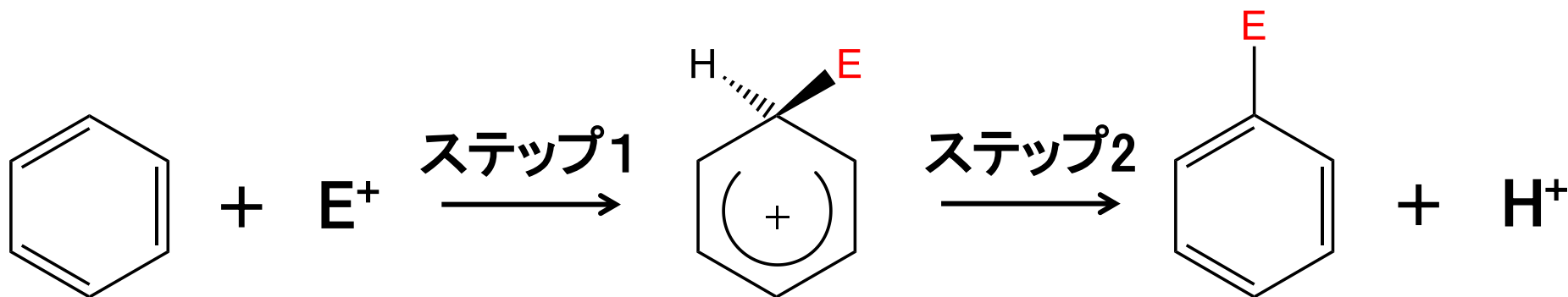
フェノール誘導体の pK_a 値

フェノール誘導体	pK_a	弱い酸
<i>p</i> -アミノフェノール	10.5	
<i>p</i> -メトキシフェノール	10.2	
<i>p</i> -メチルフェノール	10.2	
フェノール	9.9	
<i>p</i> -クロロフェノール	9.4	
<i>p</i> -ニトロフェノール	7.2	
2,4-ジニトロフェノール	4.1	
2,4,6-トリニトロフェノール (ピクリン酸*2)	0.6	
		強い酸

パラ位にアミノ基、メトキシ基、メチル基のような電子供与性の置換基がつくとフェノールのフェノキシドイオンより不安定化される。

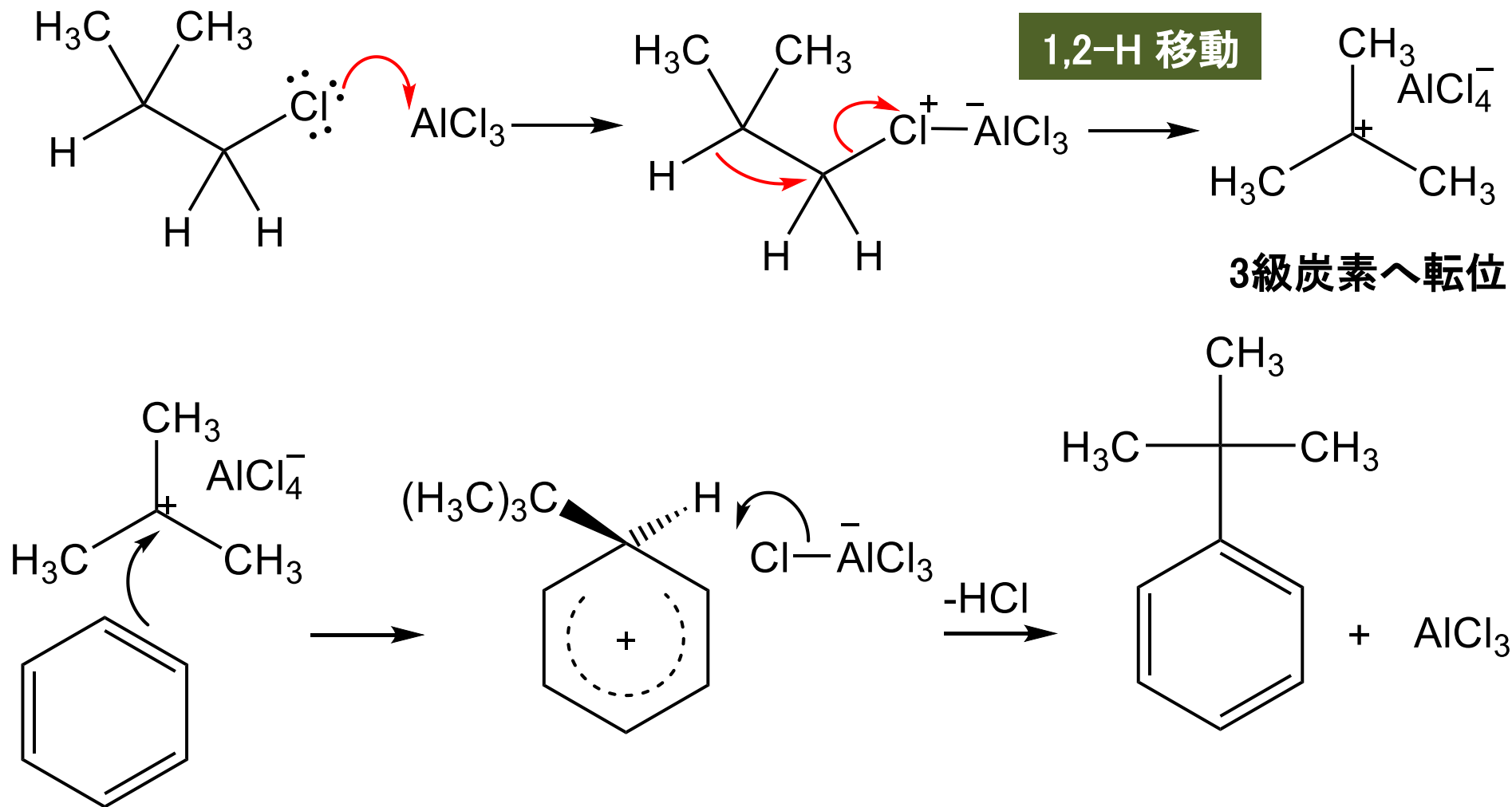
ベンゼン環の反応

芳香族炭化水素の環状の水素原子は、種々の原子団やハロゲン原子によって置換される。これを**求電子置換反応**という。

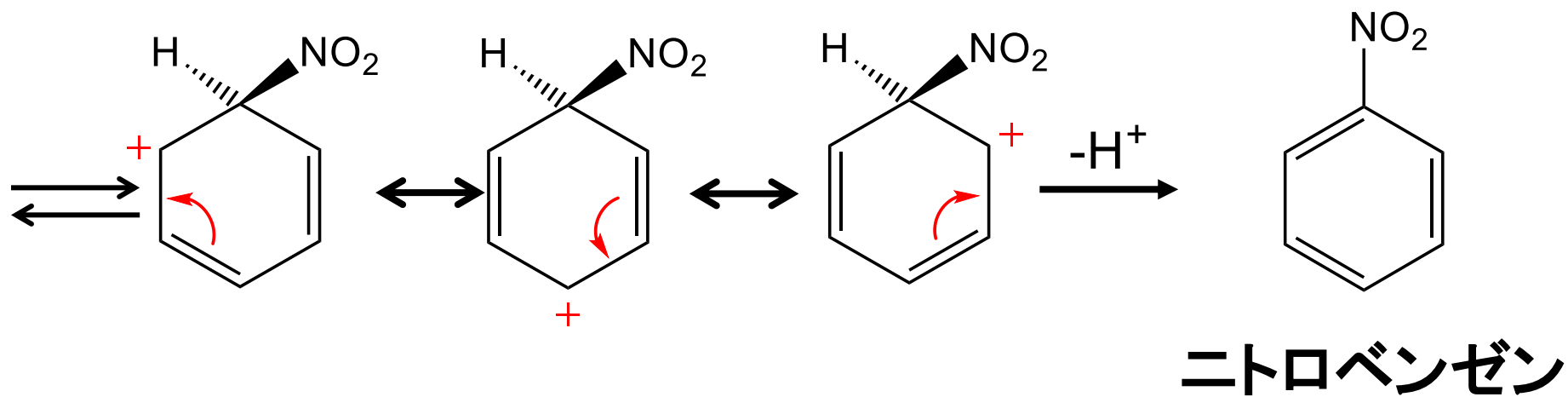
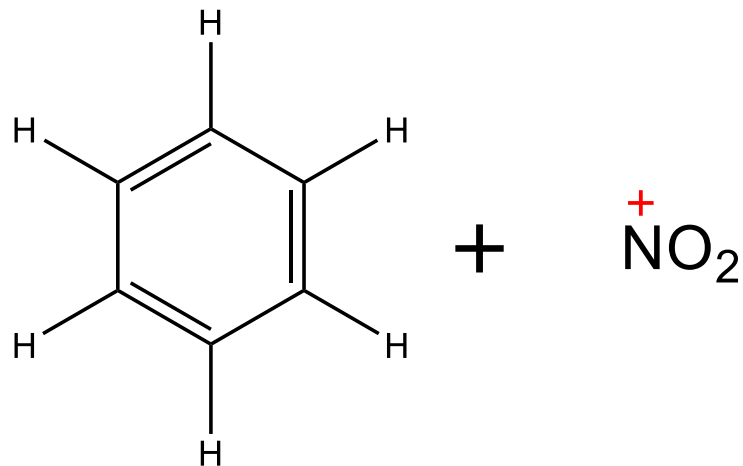


例題（復習）

Friedel-Crafts Alkylationを用いて1-クロロ-2-メチルプロパンとベンゼンから得られる化合物は何か。また、反応機構も記しなさい。

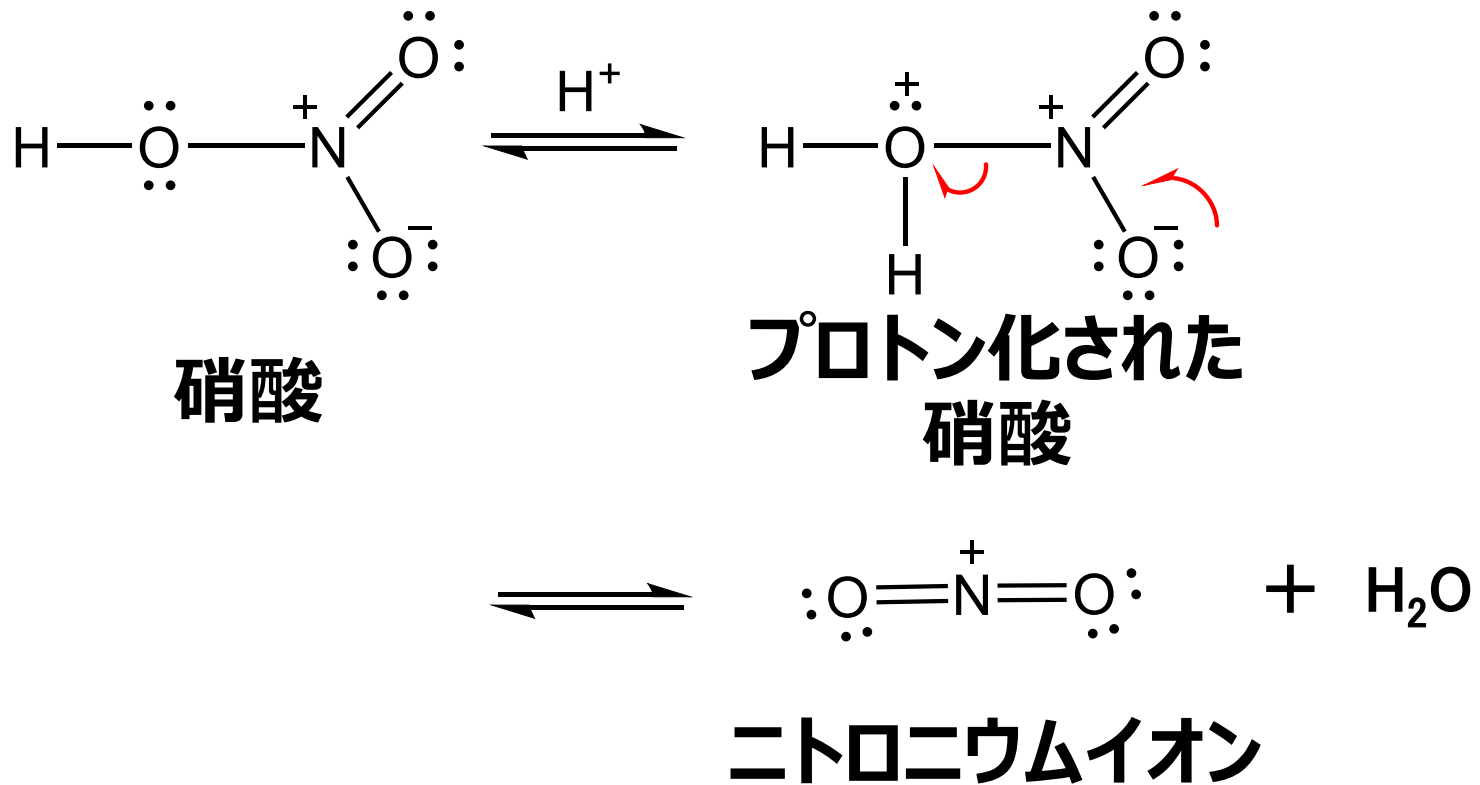


ベンゼンのニトロ化(復習)

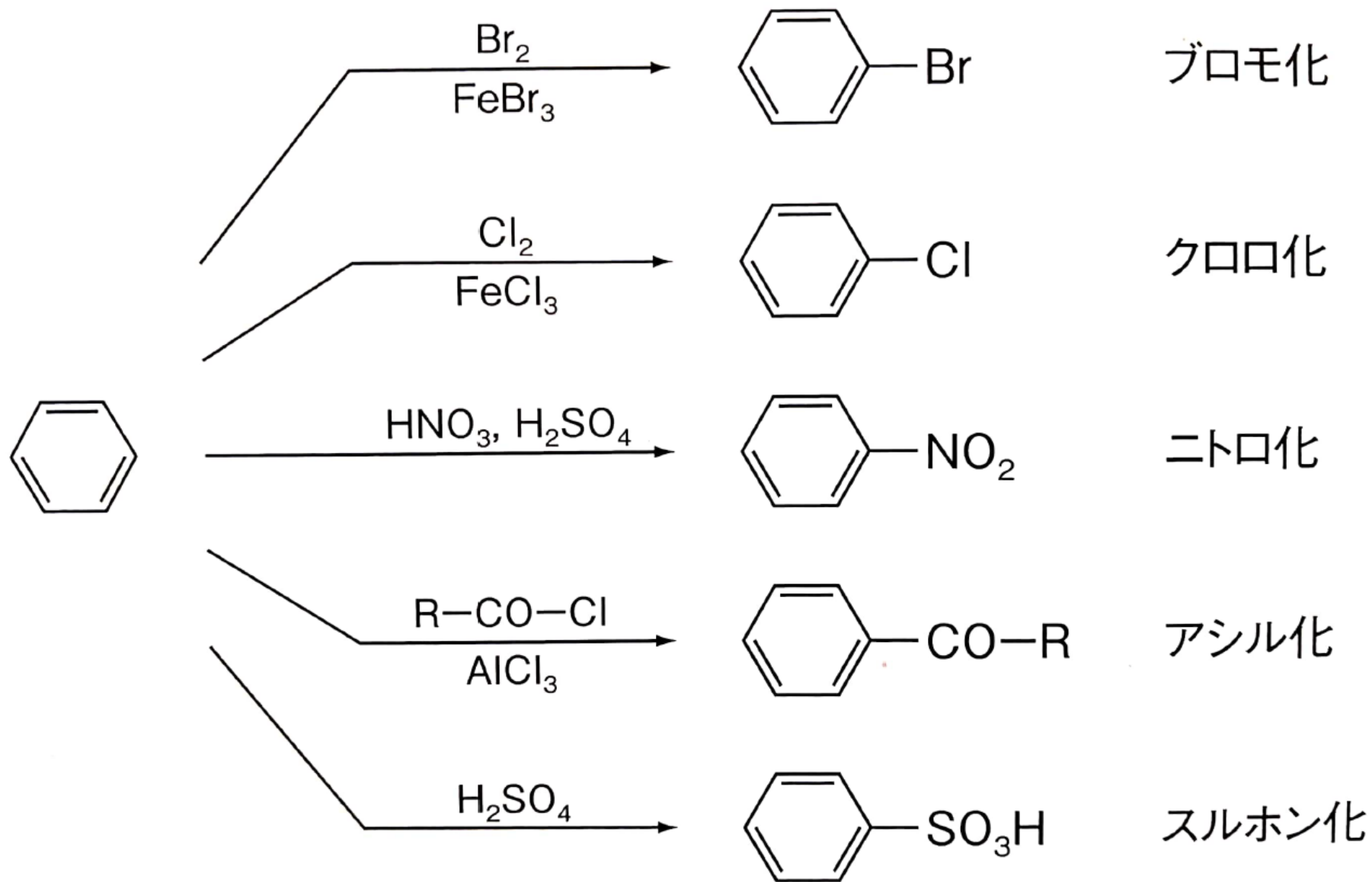


ニトロニウムイオンの生成

ニトロニウムイオンは、硫酸触媒の存在下で、硝酸と混合すると発生する。

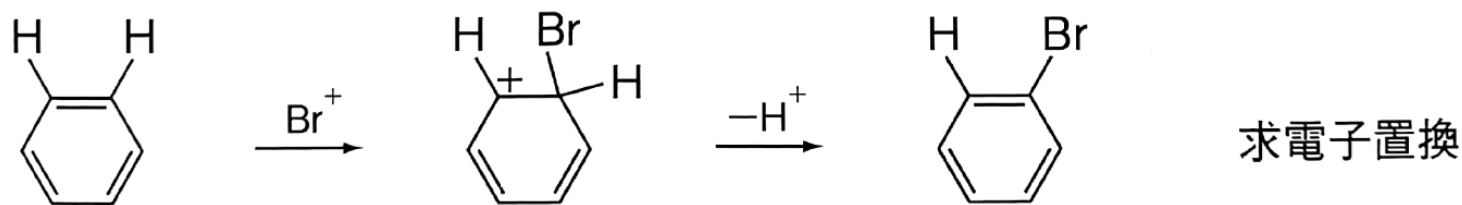
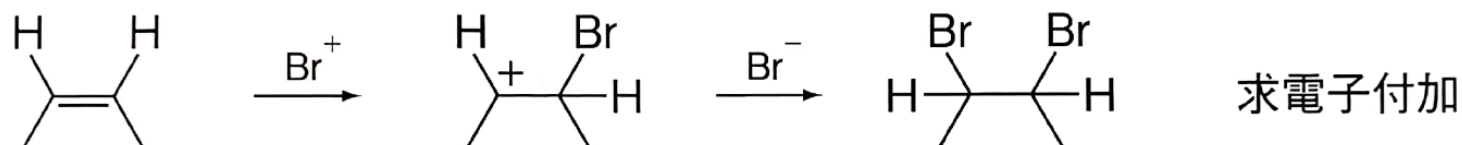


求電子置換反応の例



求電子置換反応の再考

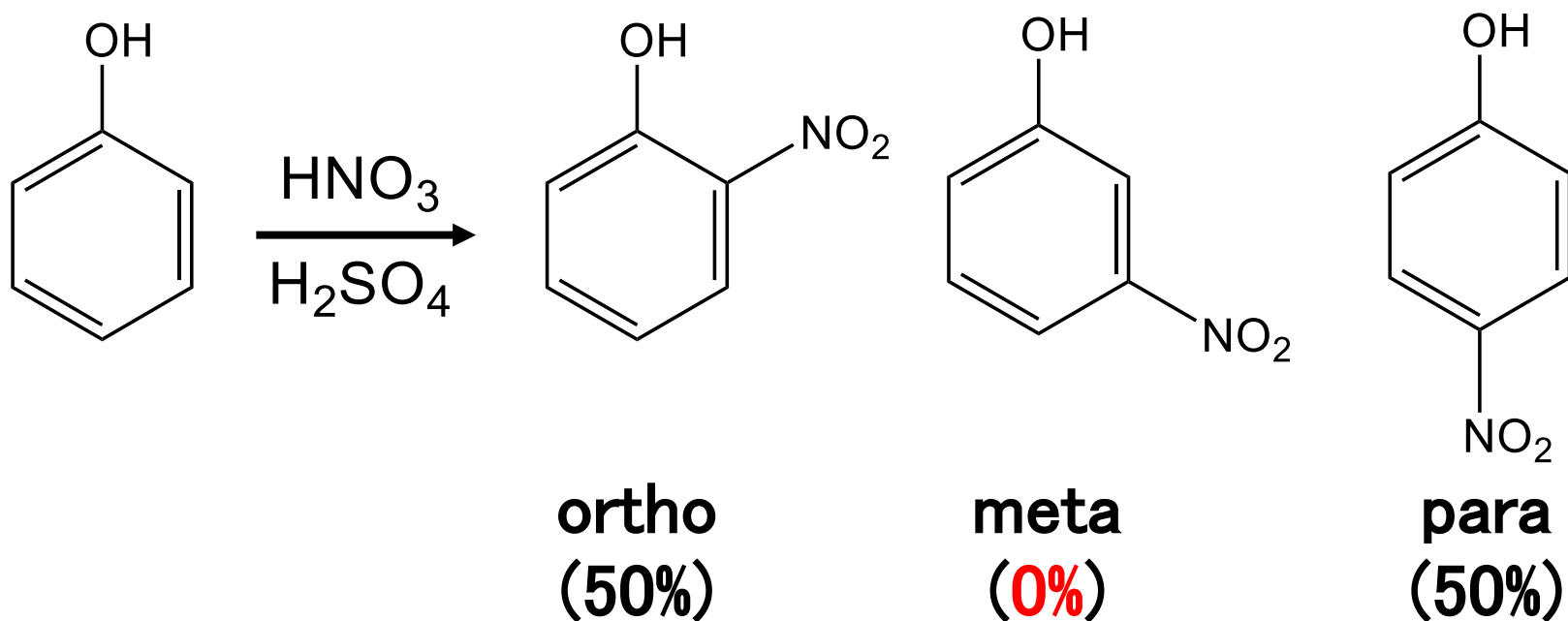
臭素の求電子反応という点では、ベンゼンのブロモ化とアルケンへの臭素の付加とは似ている。どちらも、第1段階では sp^2 炭素が sp^3 炭素となってC-Br結合が生じるからである。



しかし、その後の求電子置換反応では H^+ が脱離するのに
対し、求電子付加反応では臭素分子から遊離する Br^- が
第2のC-Br結合に関与するという違いが生じる。

求電子置換反応における配向性

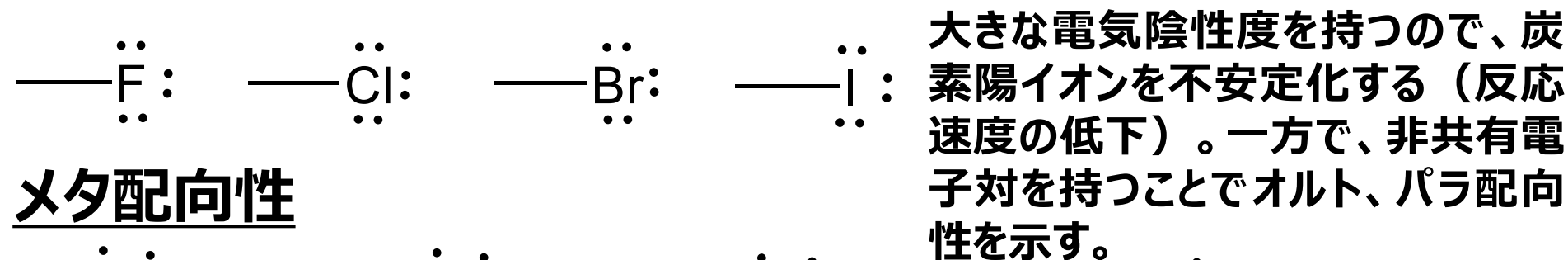
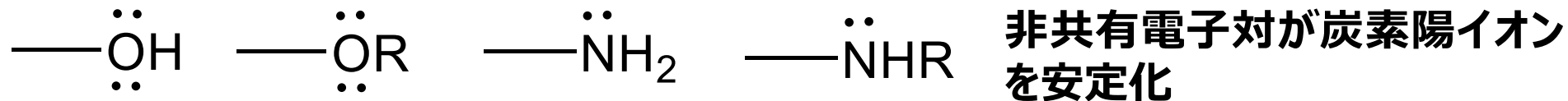
ベンゼンに結合した置換基は、環の選択性にも大きく影響を与える。



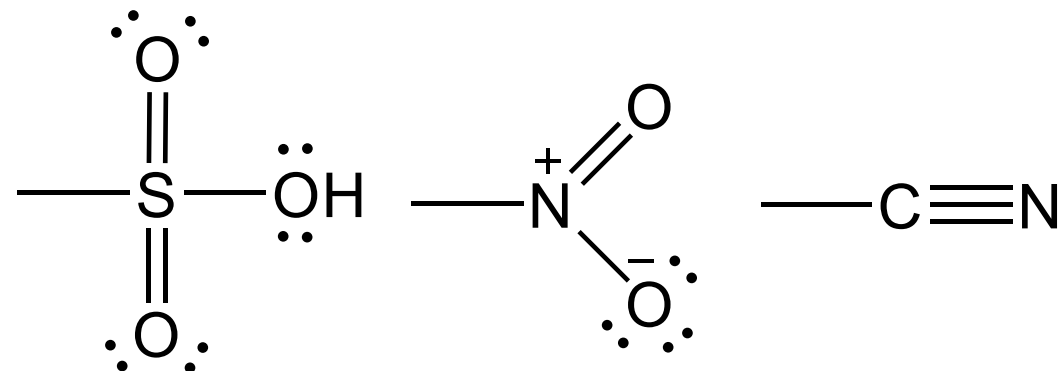
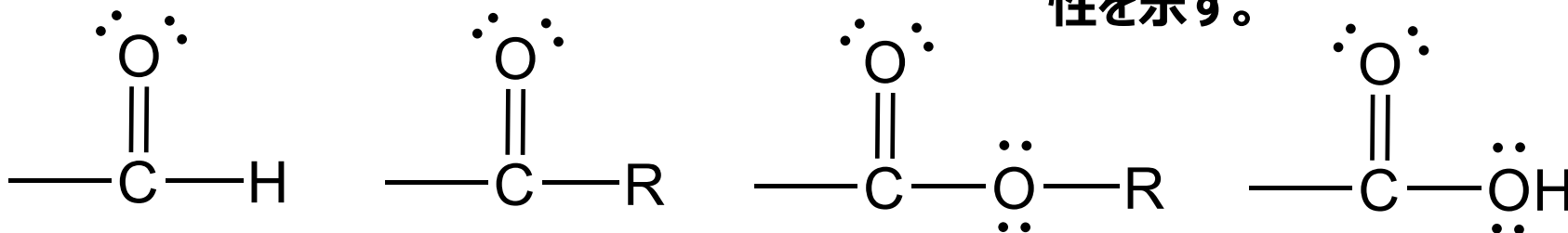
二個目の置換基をベンゼンに導入したいときは、一個目の置換基の性質で、*o*-, *p*-配向性が*m*-配向性が決まる。

既存置換基の配向性

オルト、パラ配向性



メタ配向性

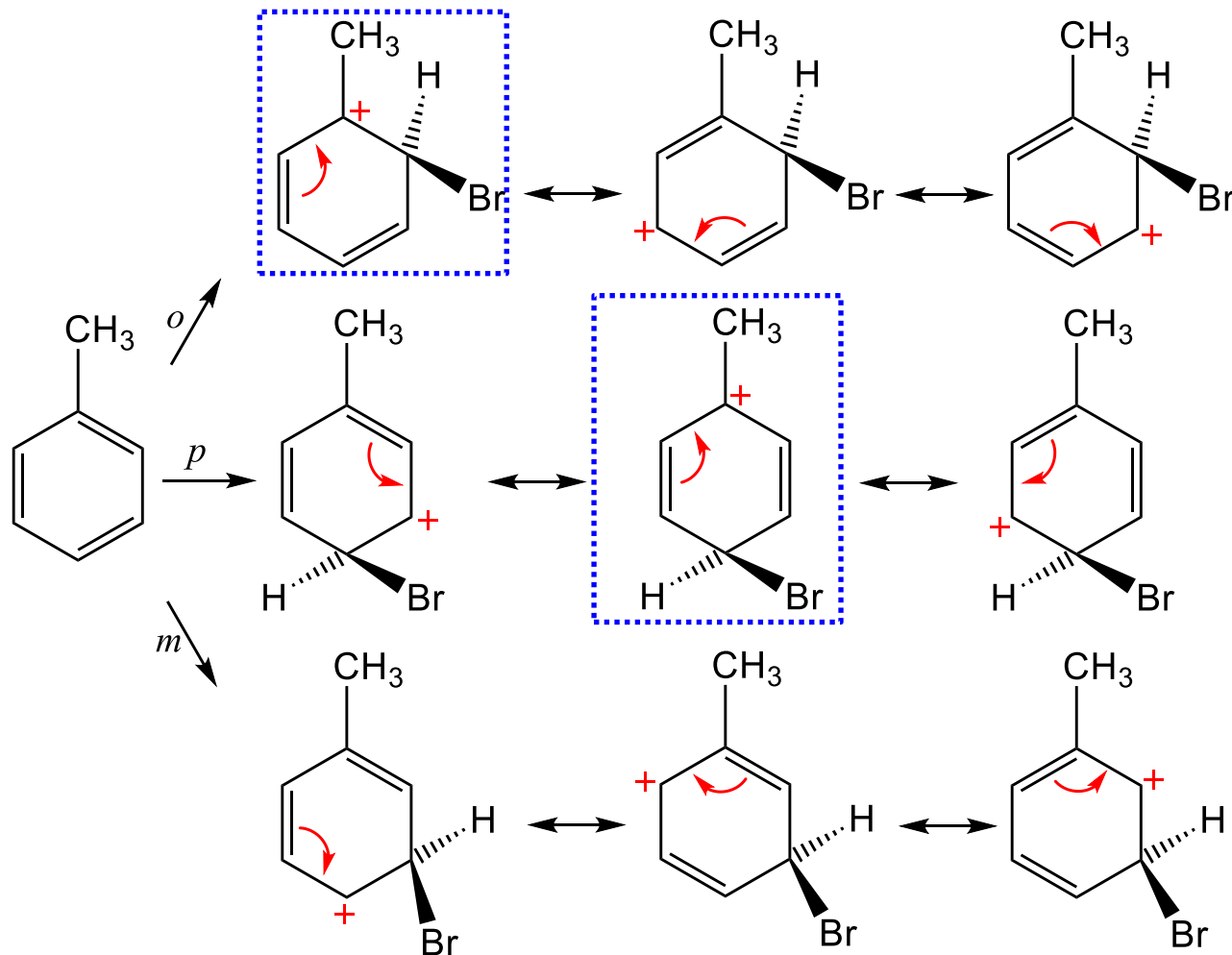


すべてのメタ配向置換基は、芳香族環に結合する原子がプラスの電荷を帯びている。

R:アルキル基

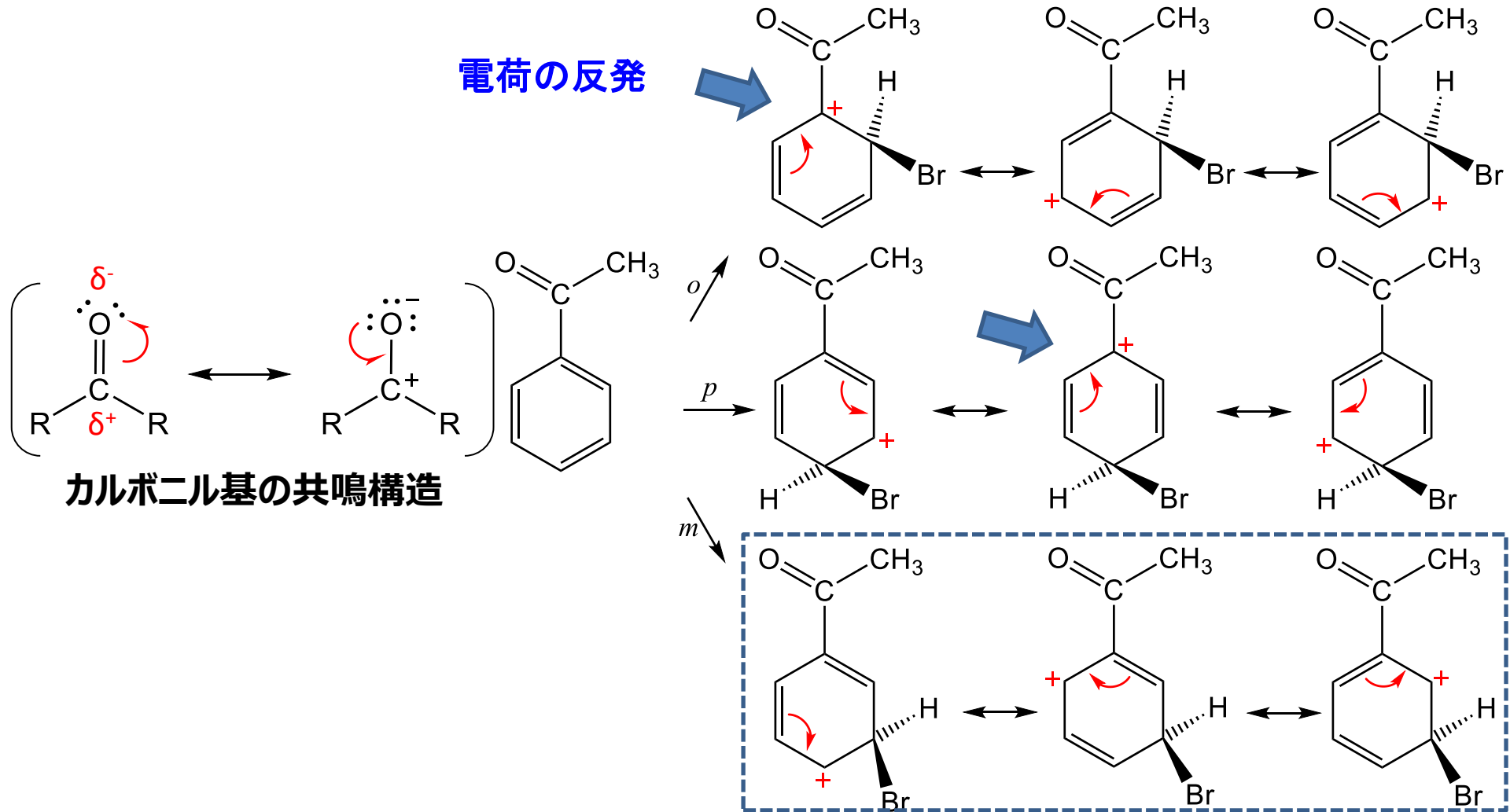
例題（復習）

トルエンへの臭素化における共鳴構造をオルト、パラ、メタ位別にそれぞれ記して、その配向性を考察せよ。



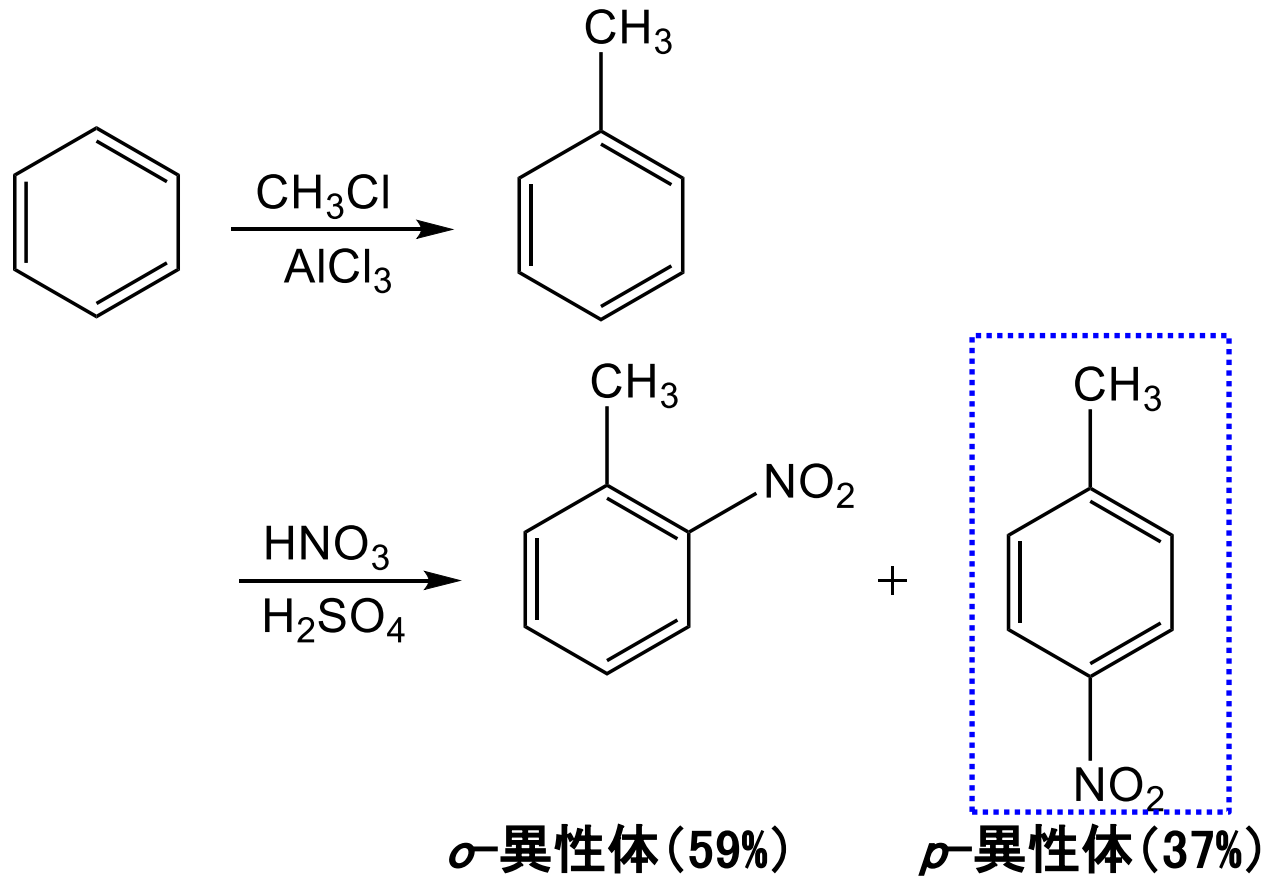
例題（復習）

アセトフェノン（1-phenylethanone）の臭素化反応では、主生成物が何になるかを中間体（ベンゼノニウムイオン）の比較からその配向性を考察せよ。



例題

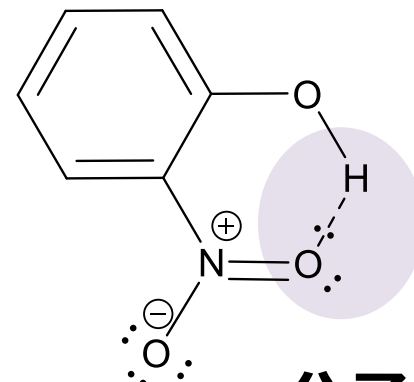
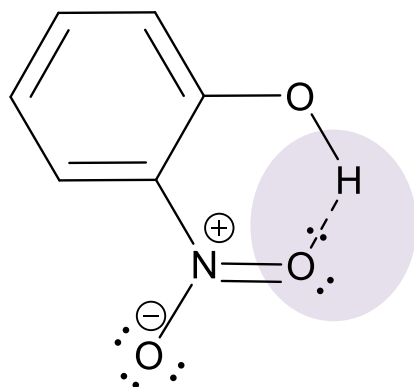
***p*-ニトロトルエンを合成する方法を述べなさい。**



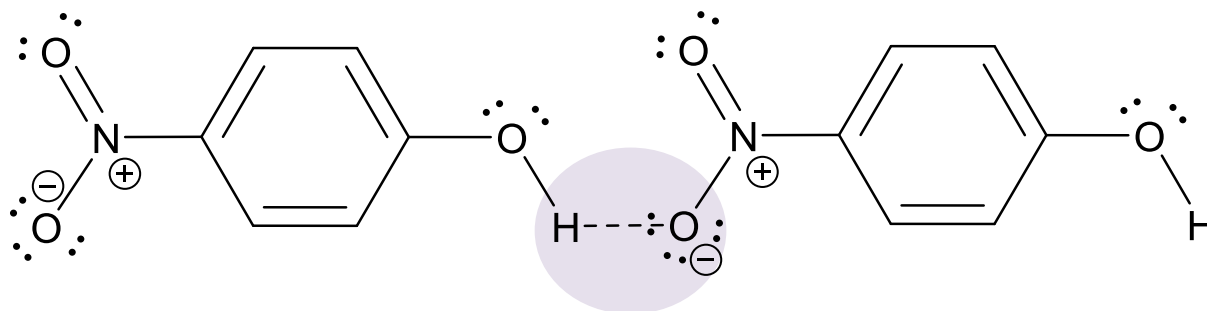
- ニトロ化→メチル化とするとメタ置換体得られてしまう。
- 混酸の量を過剰にすると、火薬の主成分であるトリニトロトルエン (TNT) が得られる。

例題

ニトロフェノールのオルト体とパラ体の融点は、それぞれ 44°C と 113°C である。このように両者の融点に違いができるおもな理由を述べなさい。



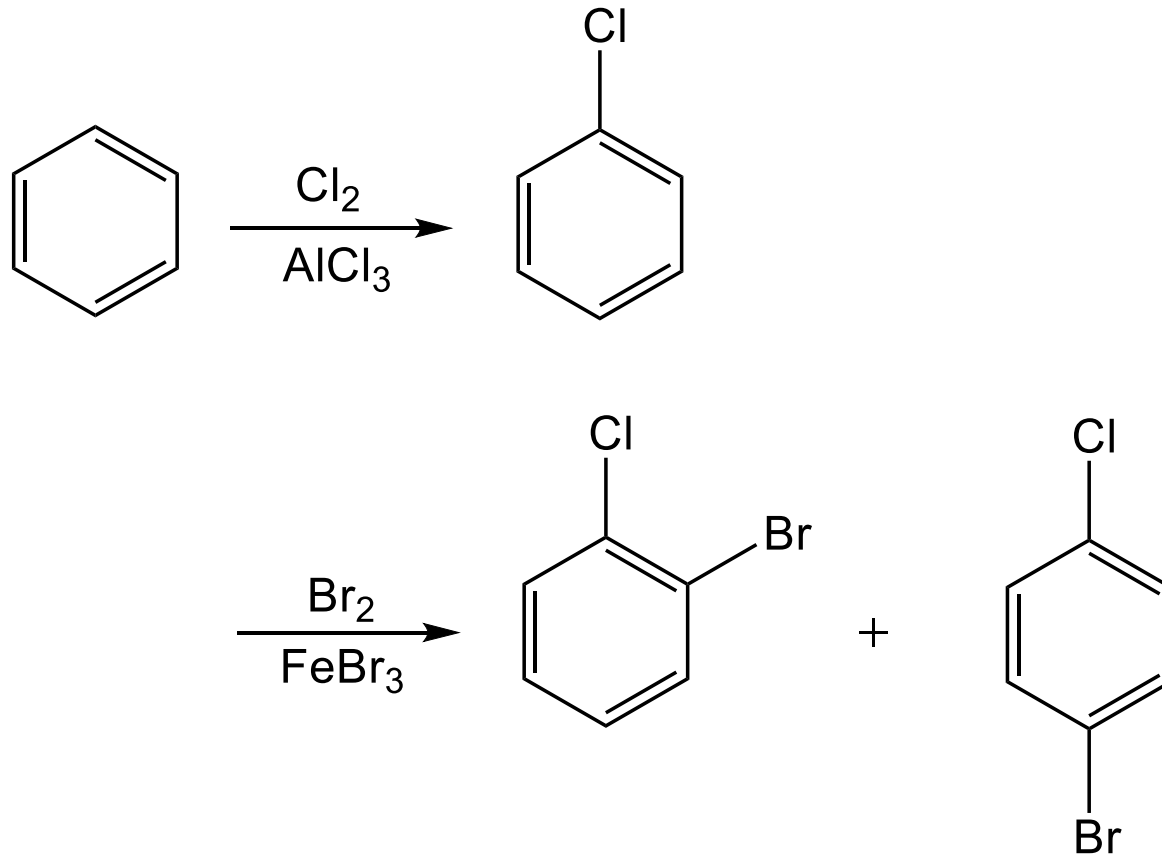
分子内水素結合



分子間水素結合

例題

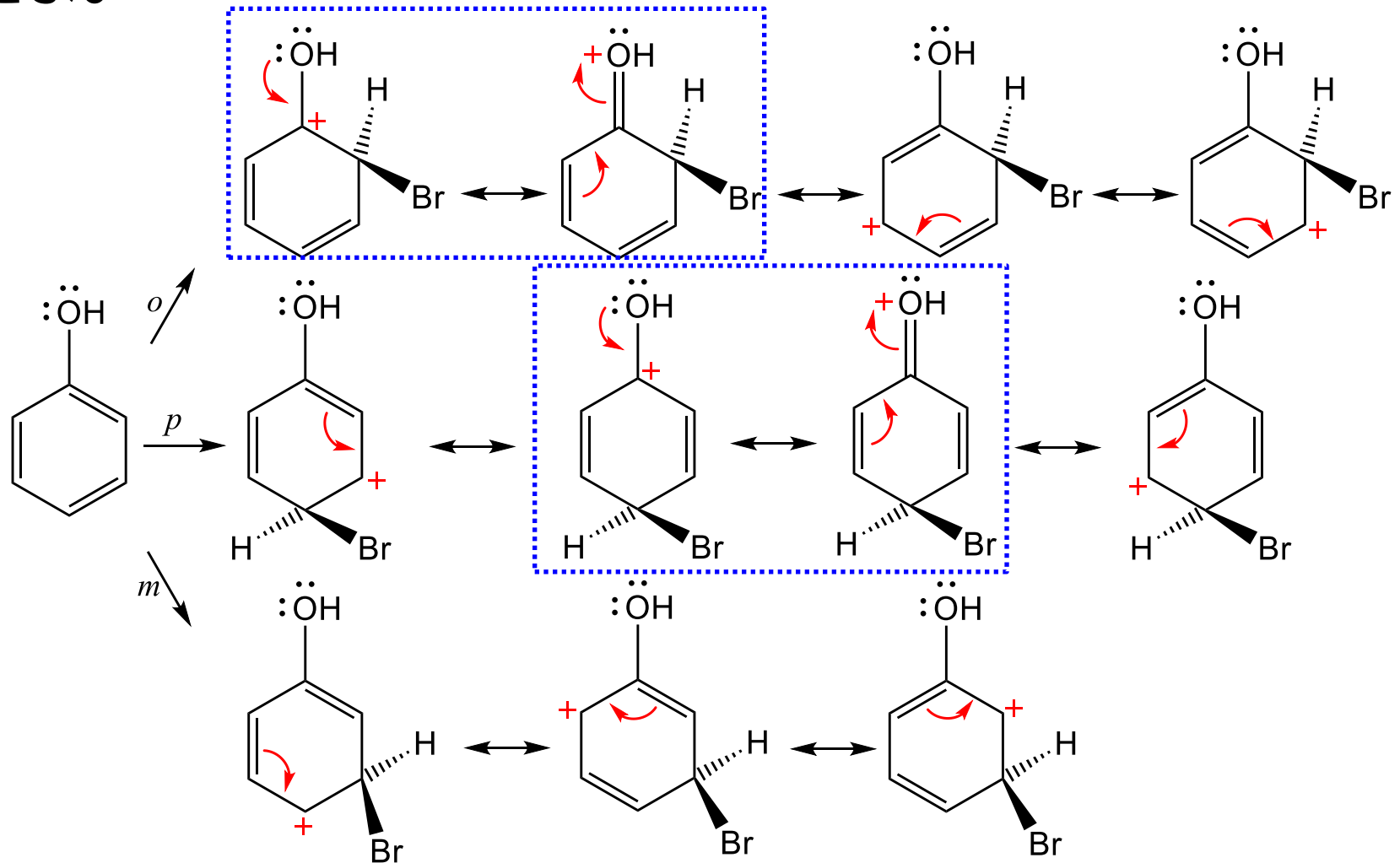
求電子置換反応を二回繰り返して*m*-ブロモクロロベンゼンは合成できない理由を述べなさい。



ハロゲン元素は、オルト・パラ配向性を示すので求電子置換反応を二回繰り返してもメタ位に臭素を導入することはできない。

例題

フェノール（やメトキシベンゼン）への臭素化における共鳴構造をオルト、パラ、メタ位別にそれぞれ記して、その配向性を考察せよ。



次回の予告

主な内容

アルコールの性質・合成・応用