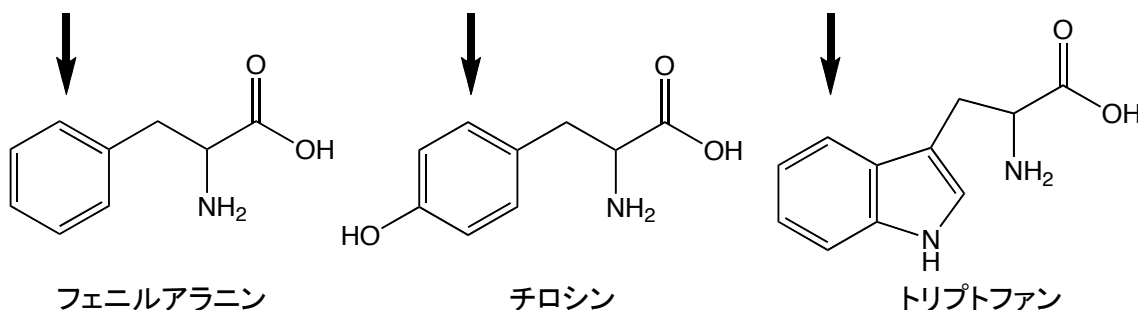


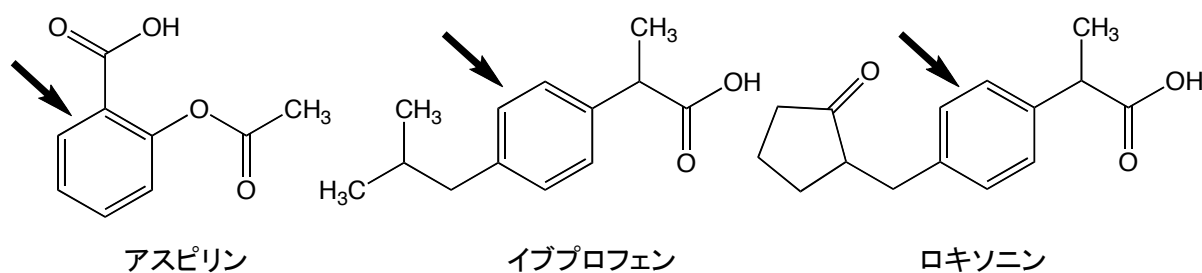
芳香族炭化水素

1. ベンゼン環を含む化合物

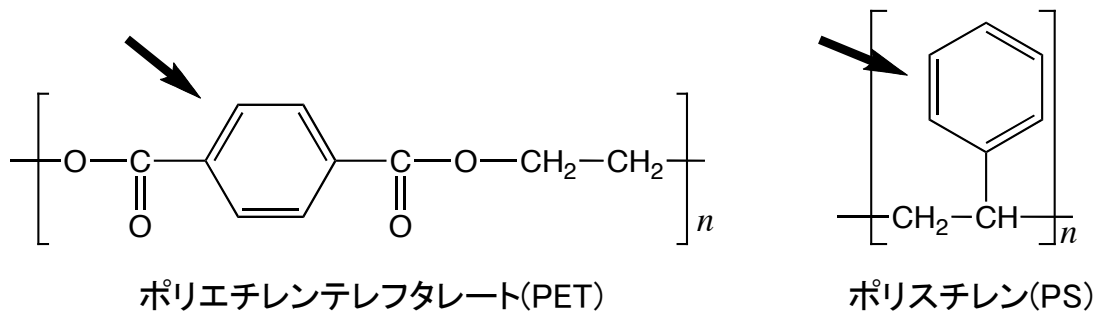
私たちの体内には、少なく見積もっても 2 万種類の蛋白質が存在しており、身体の構成材料として、また、生化学反応の触媒として、生命現象に深く関わっている。私たちの体内に存在する蛋白質の基本骨格は、すべて 20 種類のアミノ酸によって組み立てられている。これら 20 種類のアミノ酸のうち、3 種類にはベンゼン環が含まれている。



ベンゼン環はまた、医薬品の基本骨格としても用いられている。以下に示す 3 種類の化合物は、いずれも鎮痛剤として用いられているものである。



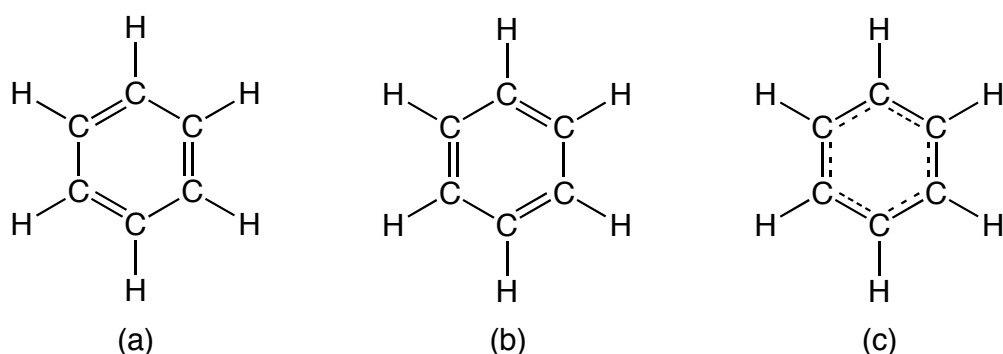
さらにベンゼン環は、身の周りのポリマーの中にも含まれている。ペットボトルの素材であるポリエチレンテレフタレート(PET)や、コンビニエンスストアで販売されている弁当の透明フタに用いられているポリスチレン(PS)に



は、ベンゼン環が含まれている。このようにベンゼン環は、様々な有機化合物に含まれている重要パーツの一つである。今回はこのベンゼン環のしくみと性質について理解を深めよう。

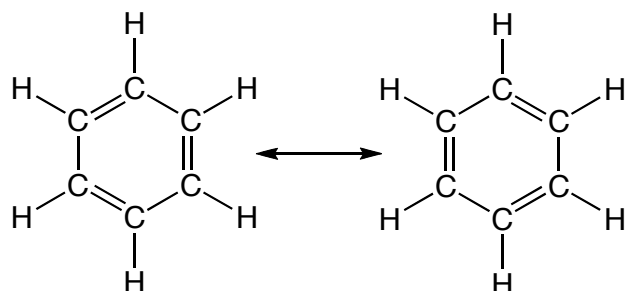
2. ベンゼンの共鳴構造

ベンゼンは C_6H_6 であらわされる炭化水素である。この分子は 6 個の炭素原子から成る共役アルカンがリングになった構造をもっている。そのため、ベンゼンをあらわす構造式としては、以下の(a)でもなく(b)でもない、(c)のようなものがふさわしいとも考えられる。実際、6 個の C-C 結合の距離はいずれも等しいことがわかっている。

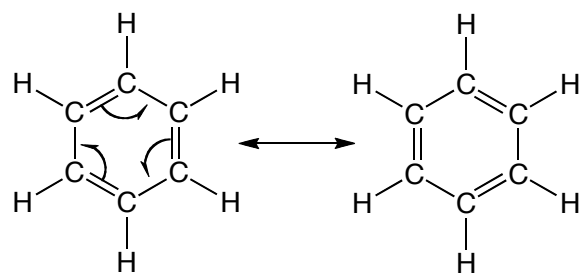


(c)の構造は、(a)と(b)の重ね合わせと理解することができる。つまり、ベンゼン分子は、(a)としての性質と(b)としての性質をそれぞれ等しく示す分子である、という考え方をすることができる。言い換えると、(a)も(b)もそれぞれベンゼンの性質を部分的にあらわす構造であると考えられる。

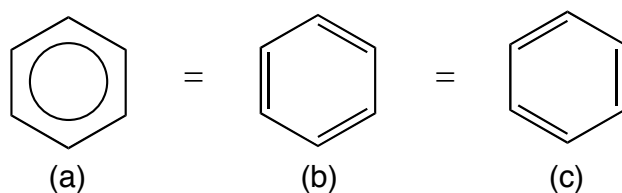
このように、ベンゼンをあらわす構造(a)と(b)は**共鳴構造**と呼ばれる。両者の関係は、(a)と(b)とを結ぶ両頭矢印 \longleftrightarrow であらわされる。



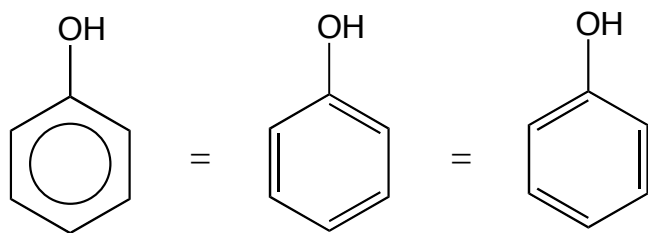
共鳴構造は、原子のレイアウトはそのままに、原子と原子を結ぶ結合を組み替えたものになっている。結合の組み替えを矢印によってあらわすと、次のようになる。



ベンゼン環は、次のように省略してあらわすことが多い。



(a)は炭素 6 個から成るリングに π 電子が等しく共有されていることを示すあらわし方である。(b)および(c)は 2 種類の共鳴構造である。通常、これら 3 種類を区別することなく用いて分子の構造をあらわすことが多い。たとえばベンゼンの水素 H が 1 個、ヒドロキシ基 $-OH$ に置換された化合物(フェノール)は、次のどの方法であらわしても良い。



3. ベンゼン分子の π 電子

ベンゼン分子を構成する 6 個の炭素原子 C は、4 個の価電子のうち 2 個で両隣の C と、1 個で水素 H と、それぞれ σ 結合している。残り 1 個の価電子は π 結合に用いられている(図 1a)。これら 6 個の π 電子は特定の C に所属しているわけではなく、6 個の C によって共有されている。その結果、6 個の π 電子はベンゼン分子のリングの表裏を自由に広がることが可能となる。すなわち、ベンゼン分子の存在する平面は、 π 電子雲によって挟まれた構造となっている(図 1b)。

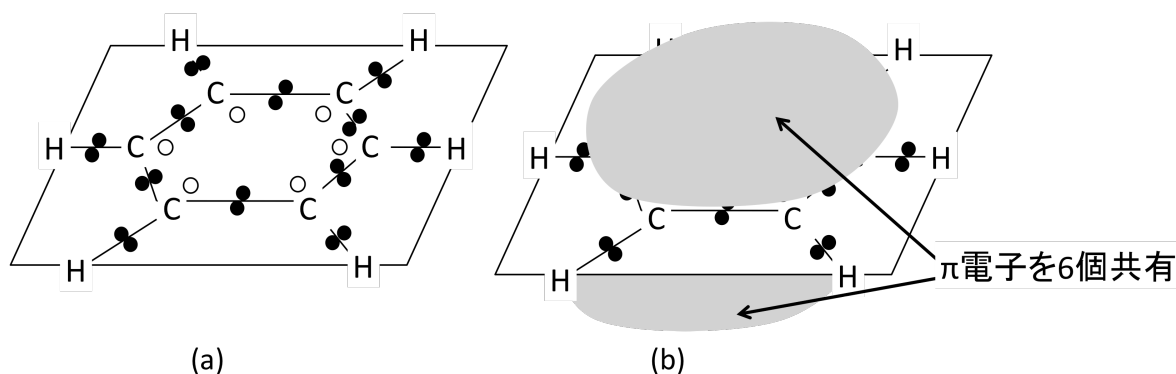
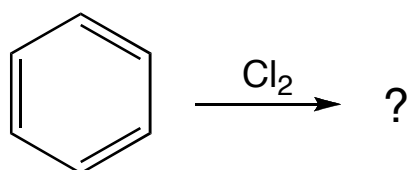
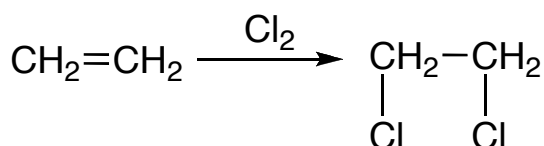
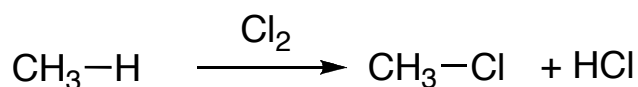


図 1 ベンゼン分子のしくみ. (a)炭素原子 C どうしの結合, および炭素原子 C と水素原子 H との結合. 6 個の C と 6 個の H は同一平面上に存在する. ●は σ 結合に用いられている電子, ○は π 結合に用いられている電子をあらわす. (b)6 個の π 電子を電子雲としてあらわした場合. ベンゼン分子リングの平面を両側から電子雲が挟んでいる. この両側の電子雲には合計 6 個の電子が共有されている.

この π 電子雲が, ベンゼンの反応性を決めている. すなわち, マイナスの電荷をもった雲を持つことによって, ベンゼンはプラスの電荷をもつイオンをつかまえやすくなるのである.

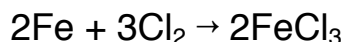
4 ベンゼンとハロゲンとの反応

アルカンにハロゲンを反応させると, ラジカル反応によって水素とハロゲンとが入れ替わることはすでに学んだ. また, アルケンにハロゲンを反応させると, 二重結合にハロゲンが付加することも学んだ. では, ベンゼンにハロゲンを反応させるとどうなるのだろうか? 反応のさせ方が 2 通りあるので, それぞれについて見て行こう.

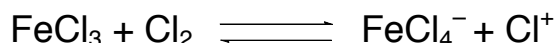


4.1 触媒存在下におけるハロゲンによる置換反応

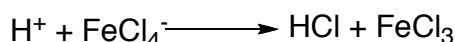
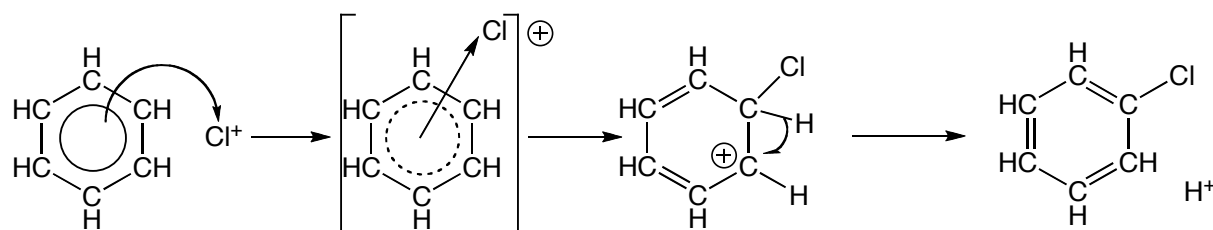
ベンゼンと塩素 Cl_2 を混合し，ここに鉄 Fe を加えてみる．ハロゲンが金属と激しく反応することは前期に学んだ．この反応は次の化学反応式であらわされる．



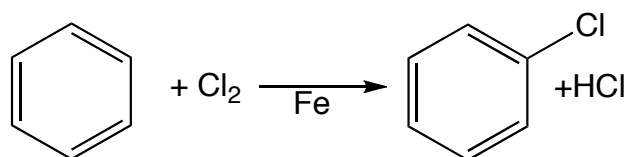
さらに FeCl_3 は塩素と反応を続ける．



ここで生じる Cl^+ が，ベンゼンの π 電子に捕捉される．そして，ベンゼン分子内の H と置き換わる．すなわち，鉄触媒存在下においてハロゲンとベンゼンとは置換反応を進行させる．



すなわち，ベンゼンとハロゲンとを鉄触媒の存在下で反応させると，次のような反応が進行する．

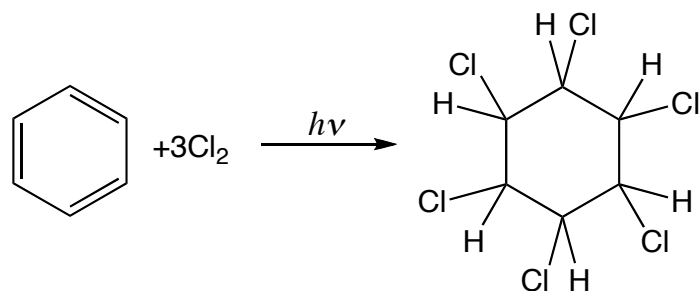


Cl_2 のかわりに Br_2 を用いれば， $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Br}$ が得られる*1.

4.2 光エネルギーによるベンゼンへのハロゲン付加反応

鉄触媒を用いることなく，ベンゼンとハロゲンとを混合した後に光エネルギーを与えると，以下のような付加反応が生じる．ここで生じるベンゼンヘキサクロリド(BHC)は，殺虫剤として長く用いられてきた化合物である．

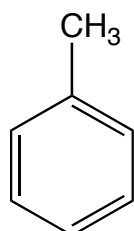
*1 F_2 と I_2 の場合には異なる方法が用いられる．



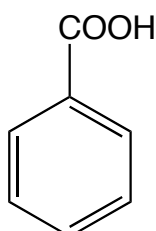
5. ベンゼンの誘導体

5.1 官能基を1個導入したもの

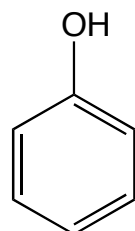
ベンゼンに官能基を1個だけ導入した化合物としては以下のようなものがある。これらは医薬品や医療材料を合成する際の出発材料となっているので、名称を覚えておこう。



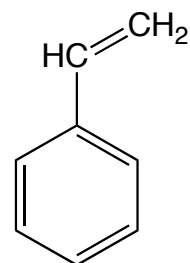
トルエン



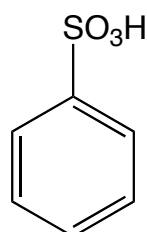
安息香酸



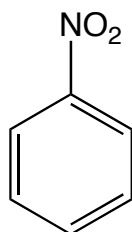
フェノール



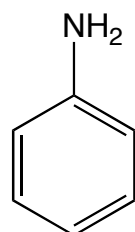
スチレン



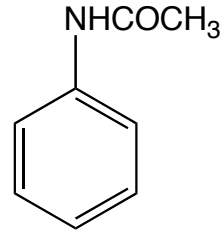
ベンゼンスルホン酸



ニトロベンゼン



アニリン



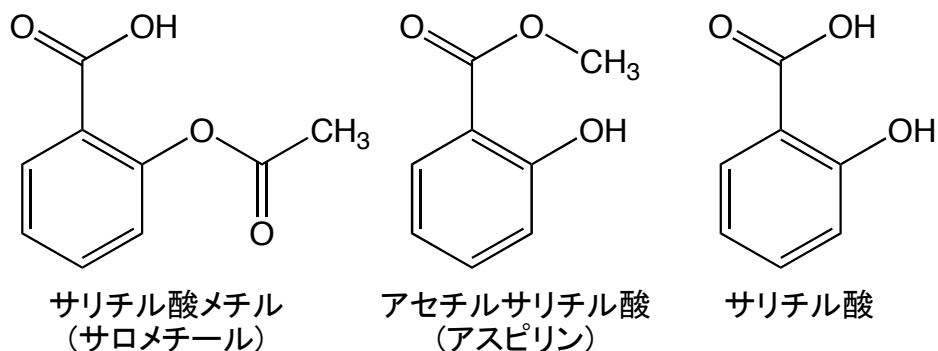
アセトアニリド

トルエンは様々な有機化合物を溶かす溶剤として広く用いられている。塗料や接着剤の希釈に用いられる。劇物に指定されている。トルエンを酸化すると安息香酸が得られる。安息香酸のナトリウム塩は保存料として飲料水に添加されている。フェノールの希薄水溶液は、消毒薬として医療機関で用いられていた。劇薬である。スチレンはポリスチレン(PS)の原料である。ベンゼンスルホン酸、ニトロベンゼン、アニリンは、他の化合物を合成するための出発物質である。たとえばニトロベンゼンを還元するとアニリンが得られ、アニリンを材料にアセトアニリドを合成できる。アセトアニリドは以前、解熱鎮痛剤として用いられていた薬品である。

5.2 官能基を2個以上導入したもの

ベンゼン環には2個以上の官能基を導入することができる。たとえば以下の医薬品が例として挙げられる。

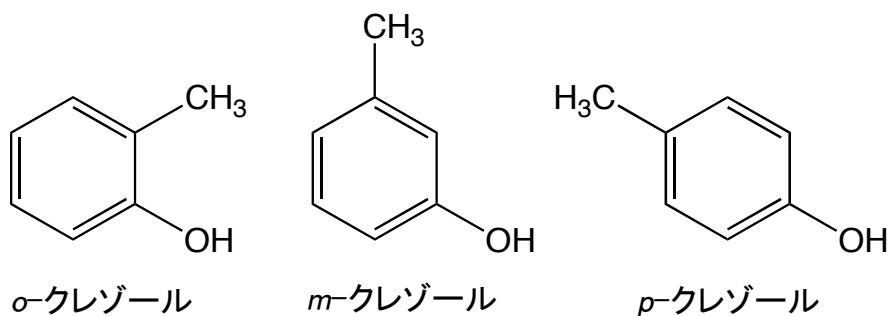
サリチル酸メチルは消炎鎮痛剤サロメチールの主成分である。アセチルサリチル酸



チル酸は頭痛薬アスピリンの主成分である。バファリンの主成分でもある。両者ともサリチル酸から合成される。このサリチル酸はフェノールから合成される。

ベンゼン環に2個の置換基を導入する際、置換基どうしの相対的な位置関係が3パターン生じる。たとえば-CH₃と-OHを導入した場合には次のようになる。

o-, *m*-, *p*-はそれぞれオルト, メタ, パラと読む。*o*-クレゾールは医療機



関で消毒薬として最近まで用いられていた。いずれも皮膚に触れると炎症を起こす。

6 置換基効果

すでにベンゼン環に導入されている官能基が、2個目の置換基の導入に及ぼす影響を置換基効果と呼ぶ。2個目の官能基をオルトまたはパラ位に導入する性質をオルト-パラ配向性, メタ位に導入する性質をメタ配向性と呼ぶ。様々な置換基の配向性を図2に示した。

オルト-パラ配向性の置換基が導入されたベンゼン環に 2 個目の置換基を導入すると、通常はオルト体とパラ体が同時に生成する。そのため、両者を

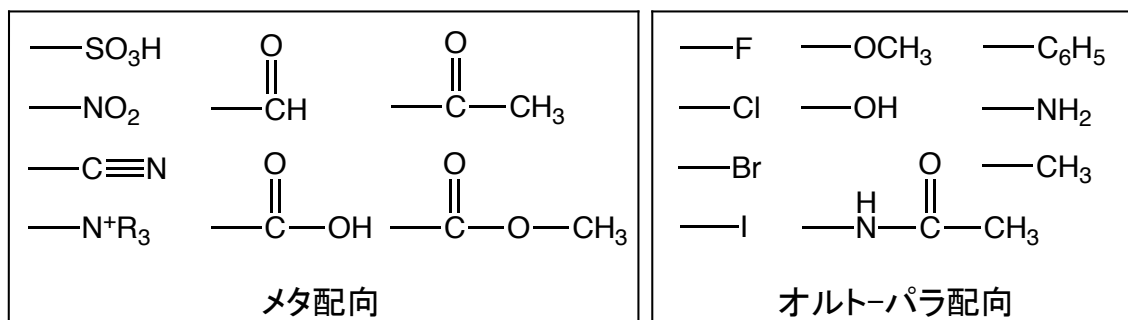


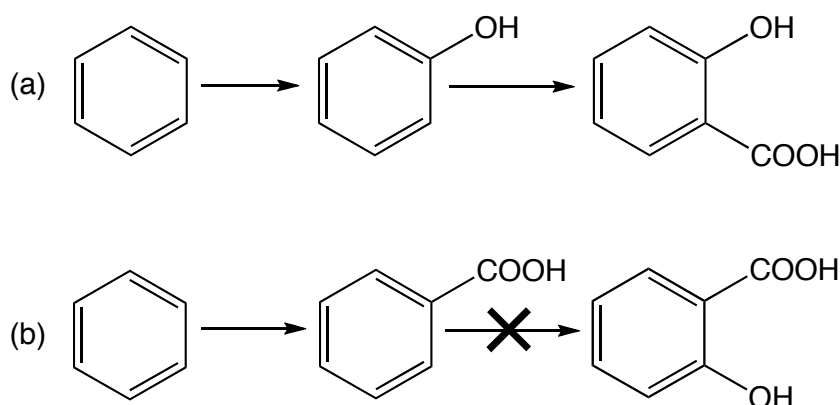
図 2 置換基のメタ配向性およびオルト-パラ配向性. メタ配向性を示す置換基が導入されているベンゼン環に 2 個目の置換基を導入する場合には、1 個目の置換基を基準にメタ位で置換反応が生じる。オルト-パラ配向性の置換基が導入されているベンゼン環に 2 個目の置換基を導入する場合には、1 個目の置換基を基準にオルト位とパラ位で置換反応が生じる。

分離する操作が必要になる。

6.1 化合物合成ルートを選定

さまざまな化合物がベンゼン環に置換基を 1 個ずつ導入して行く方法で合成されている。このときに置換基を導入する順番を考えないと、目的としている構造の化合物を合成することができない。

たとえばベンゼンからサリチル酸を合成するルートは以下の(a)なら可能だが、(b)では不可能である。これは、 —COOH がメタ配向性を示すからであ

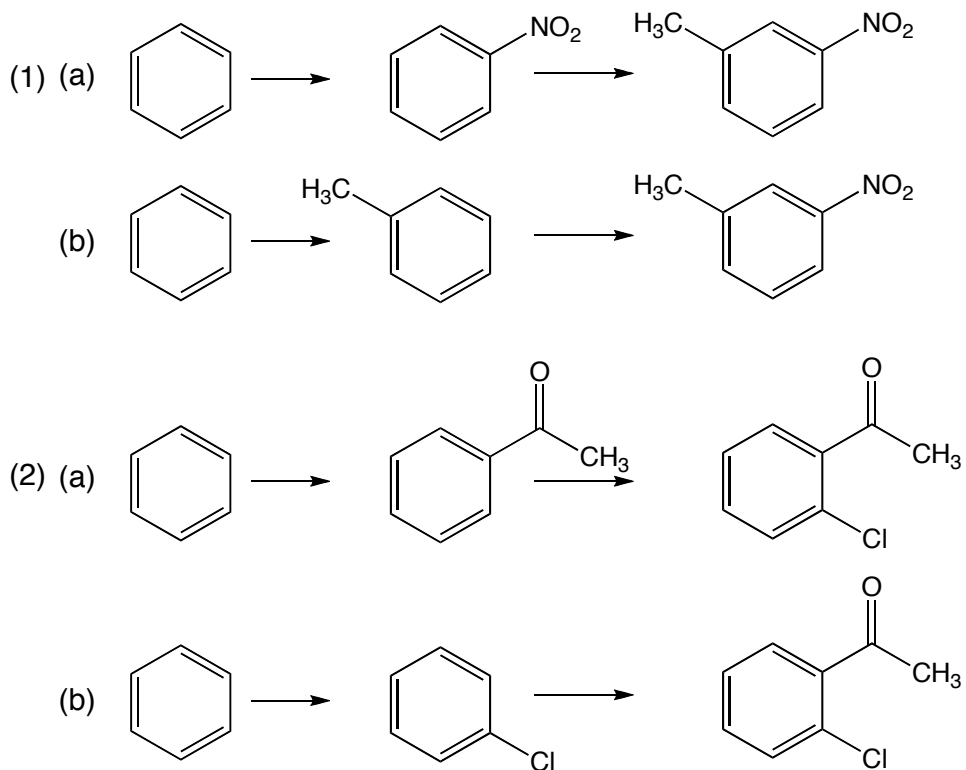


る *2.

² オルト-パラ配向性なので、(a)ではパラ位に置換基をもつ化合物も合成できそうだが、配向性とは異なる理由で、この化合物に限ってはオルト体を選択

[例題]

(a)と(b)のどちらの合成ルートを選ぶべきか判断せよ. 図 2 を参考にしてよい.



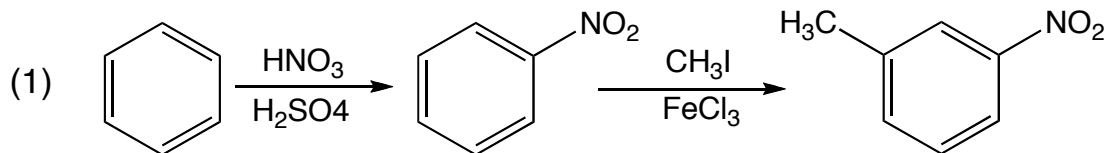
[解答]

(1) (a)

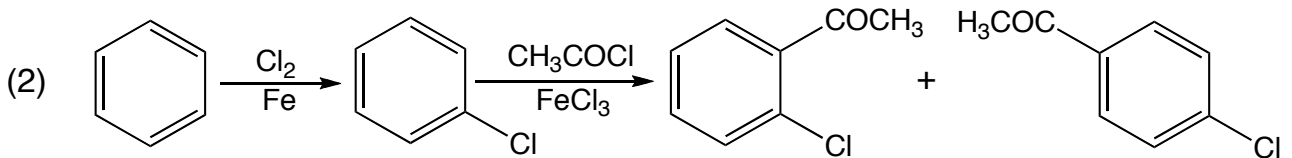
(2) (b)

[補足] この補足は飛ばしても構わない

上記 2 反応の詳細な合成ルートを以下に示す.



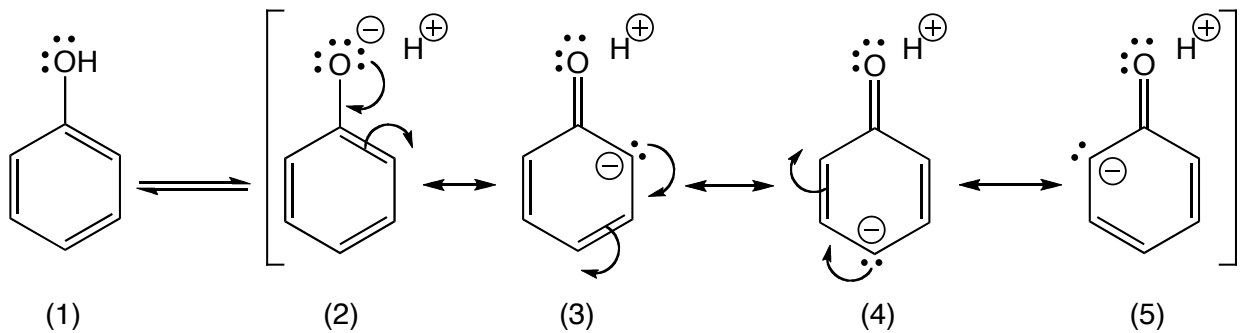
的に合成できる.



6.2 配向性の電子論: この節は飛ばしても構わない

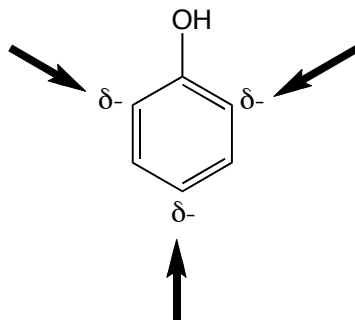
6.2.1 オルト-パラ配向性

なぜ置換基は配向性を示すのだろうか. これは共鳴構造から説明することができる. オルト-パラ配向性の例としてフェノールを取り上げてみよう.



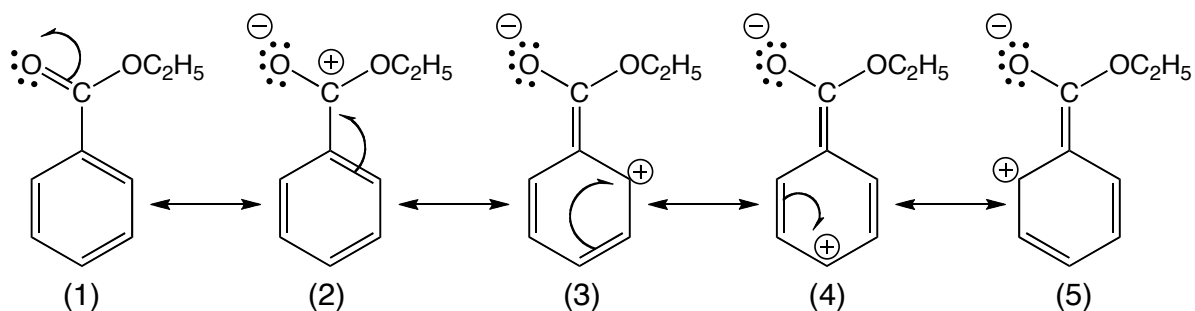
フェノールは弱酸である. $-OH$ 基はわずかに電離しており, (1)と(2)の間で平衡状態がなりたっている. (2)から(4)までは共鳴状態をあらわす. (2)の状態では酸素原子上の余分な電子がベンゼン環に降りて来る. 電子は行動範囲を広げた状態がエネルギー的に安定なので, 行動範囲の広がりを求めるようにしてベンゼン環に流れてくる. その結果, (2)から(5)に至る共鳴状態が生じる.

ここで, 酸素原子を基準にオルトの位置とパラの位置にマイナス電荷が現れている. 置換反応はマイナス電荷を攻撃する反応なので, ターゲットはオルト位およびパラ位になる.



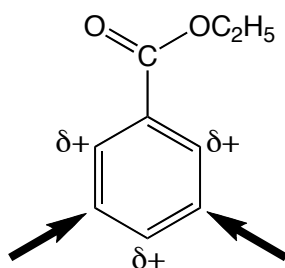
6.2.2 メタ配向性

次にメタ配向性について考えてみよう．例として安息香酸エチルをとりあげる*3．



C原子とO原子の電気陰性度の差により，両者の結合に用いられている電子はO原子側に偏っている．このことを共鳴であらわすと(1)と(2)の関係になる．完全に電子がOに偏ってしまったと仮定すると，(2)のようにC原子上にプラス電荷が生じる．これを埋め合わせるためにベンゼン環から電子が流れ込む．その様子を共鳴構造であらわすと(2)から(5)となる．

ここで， $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 基を基準にオルトの位置とパラの位置にプラス電荷が現れている．置換反応はマイナス電荷を攻撃する反応なので，オルト位およびパラ位はターゲットにならない．その代わりに消去法でメタ位が残る．



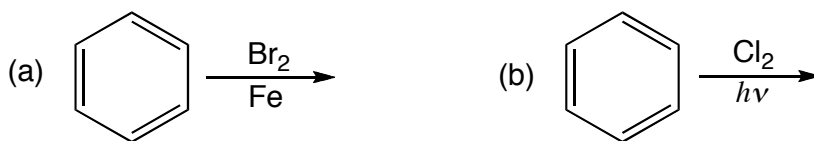
*3 安息香酸の場合にも，ベンゼン環において同様の共鳴状態が生じる．また， $-\text{COOH}$ 部分でも共鳴が生じる．このためハナシがややこしくなるので，今回は安息香酸ではなく安息香酸エチルで説明する．

[問題]

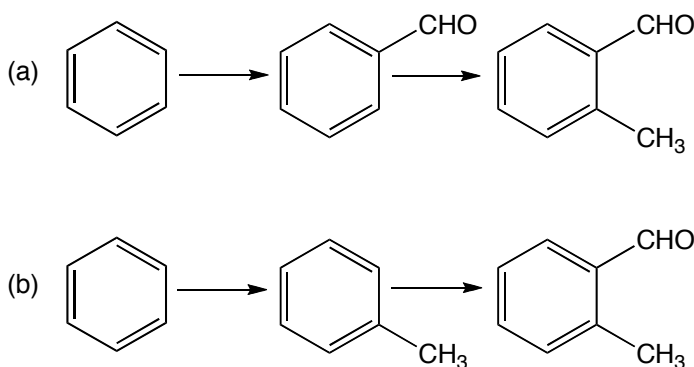
(1) 次の化合物の構造式を記せ. (a)ベンゼン, (b)トルエン, (c)スチレン, (d)アニリン, (e)ニトロベンゼン, (f)フェノール, (g)アセトアニリド, (h)サリチル酸, (i)安息香酸, (j)クロロベンゼン

(2) 次の化合物の構造式を記せ. (a) *o*-クレゾール, (b) *m*-クレゾール, (c) *p*-クレゾール

(3) 次の反応による生成物の構造を示せ.



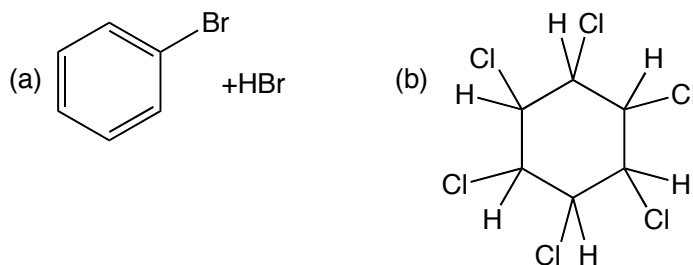
(4) (a)と(b)いずれの合成ルートを選ぶべきか. 図2を参考にしてよい.



[解答]

(1)(2) 省略

(3)



(4) (b)

□