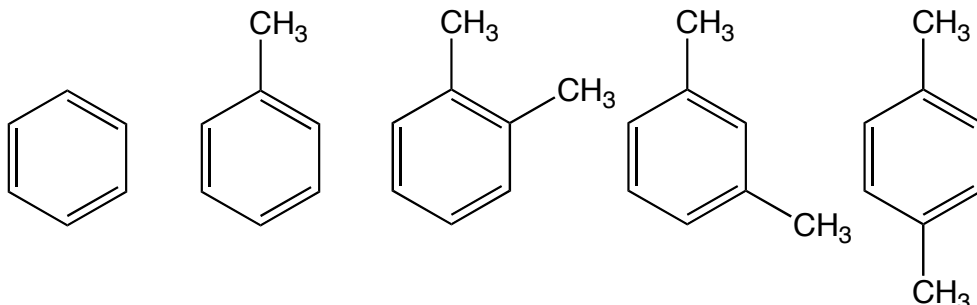


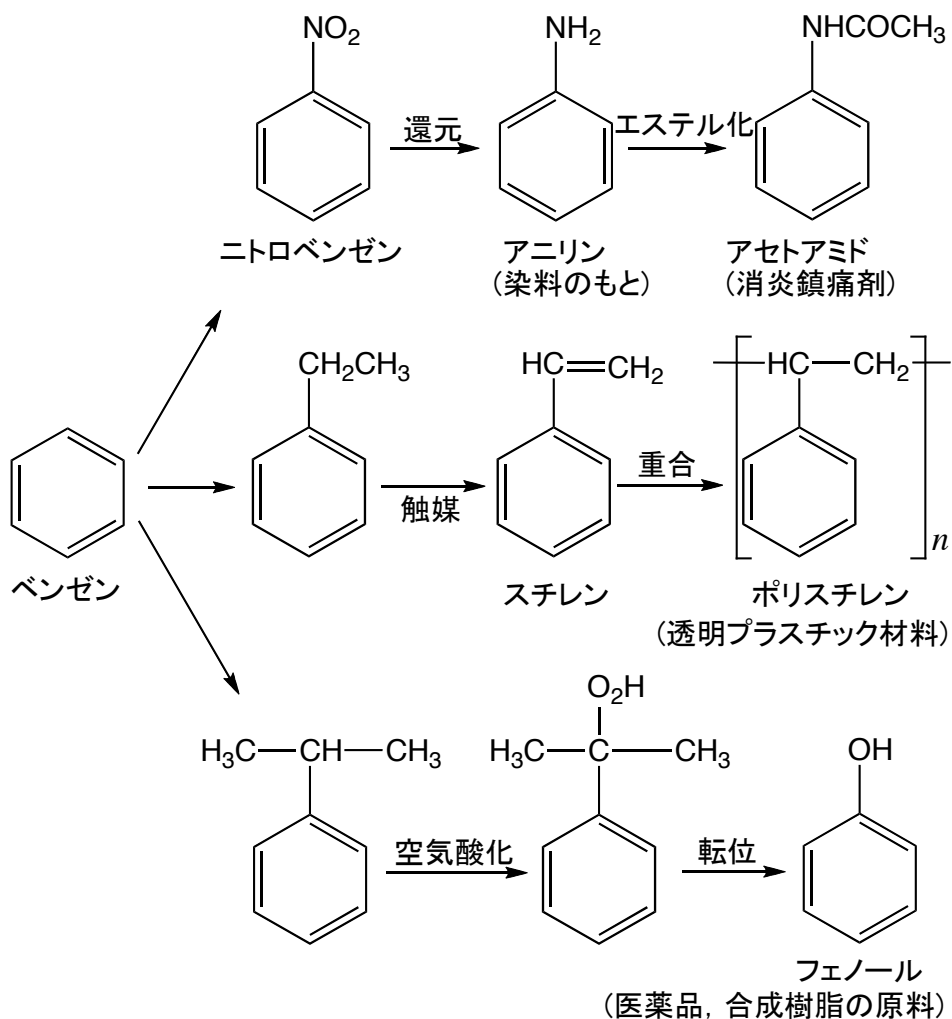
7 石油から有用物質を得る: 芳香族化合物の場合

芳香族化合物の大半は石油を原料に合成されている。石油中に含まれる主要な芳香族化合物はベンゼン、トルエン、キシレン(*o*-, *m*-, *p*-異性体の混合物)である。これらをまとめて BTX と呼ぶ

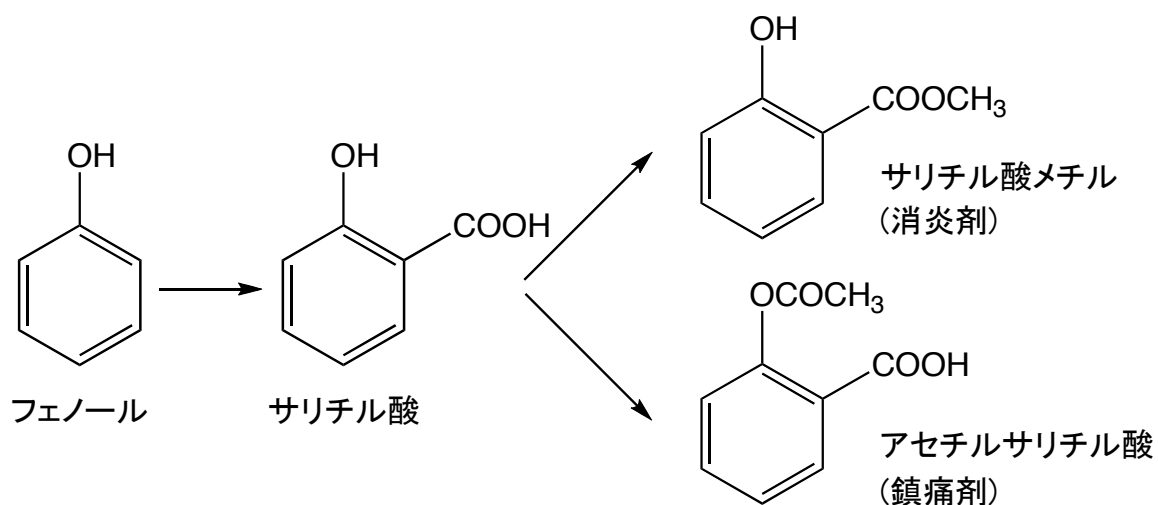


7.1 ベンゼンからスタートする

一置換ベンゼンには、直接合成できるものと、2段階以上のプロセスを経なければ合成できないものがある。ベンゼンからスタートする合成ルートの例を以下に示す。

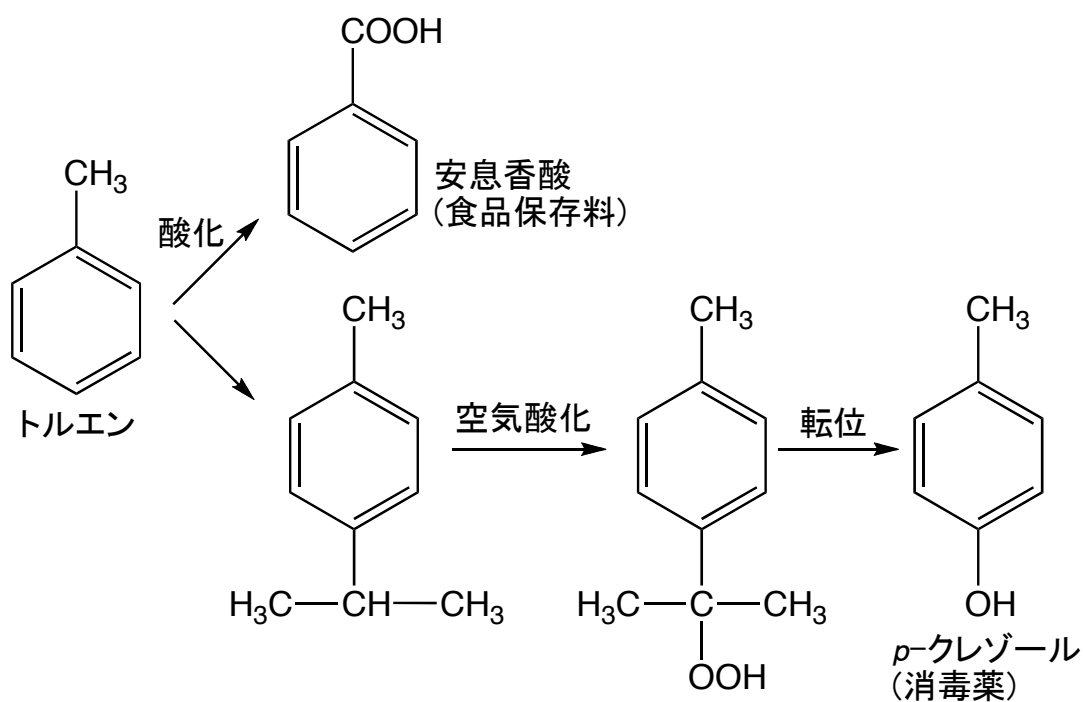


ここで合成されたフェノールからは、さらに次のような化合物が合成される。



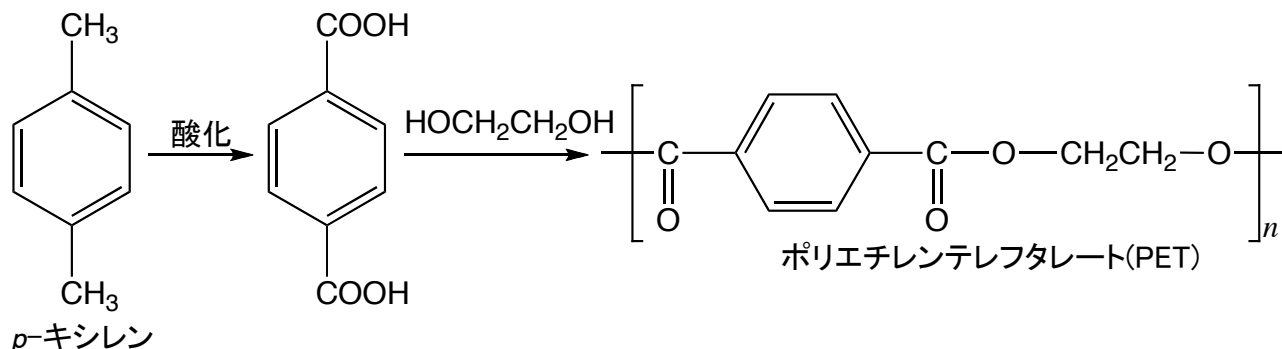
7.2 トルエンからスタートする

一方、トルエンからは次のような化合物が合成される。



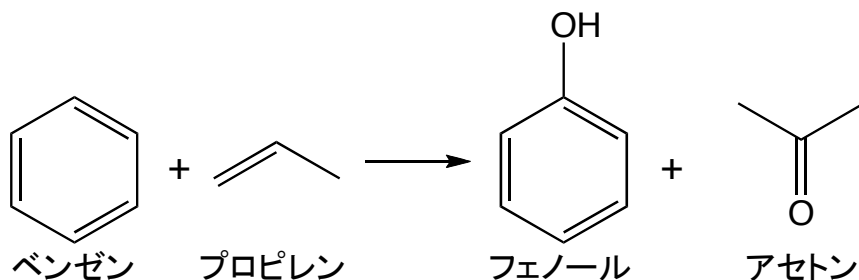
7.3 キシレンからスタートする

また、*p*-キシレンからは次のような化合物が合成される。



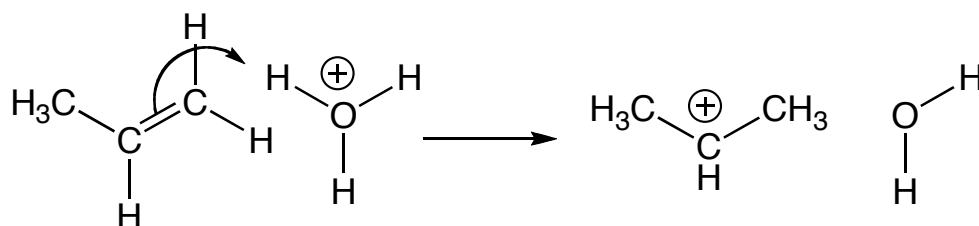
7.4 ベンゼンからフェノールをつくる

フェノールは様々な医薬品や高分子材料を合成する際の出発材料として重要な化合物である。ベンゼンからフェノールを合成する際には、-OH基をベンゼン環に直接導入する実用的な方法が無いため、**クメン法**と呼ばれる技術を用いて生産されている。

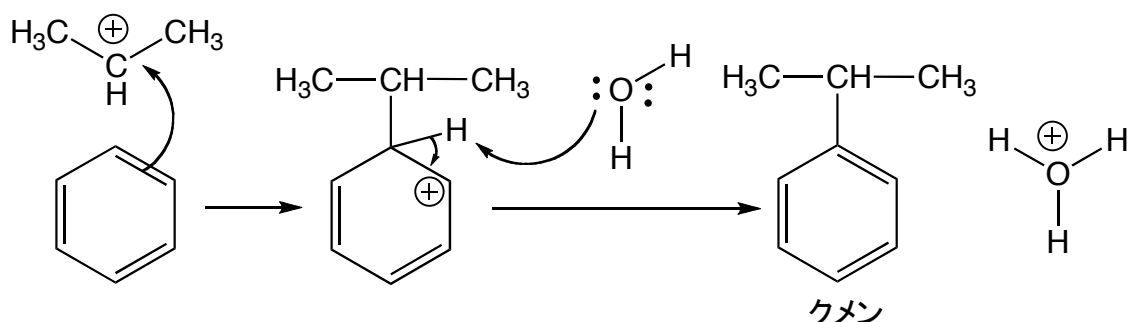


クメン法は高校化学の教科書にも載っているので、どのようなしくみになっているのか疑問に思った者もいることだろう。そこで今回は、この反応のしくみを見てみよう。ここには、これまでに学んできた有機化学の諸要素が組み合わさっている。

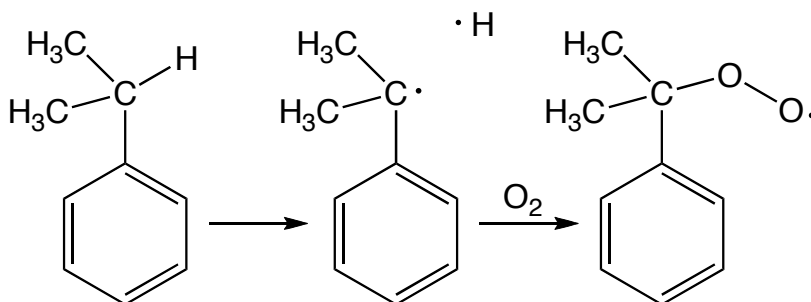
この反応の第一段階は、プロピレンと酸触媒との反応である。



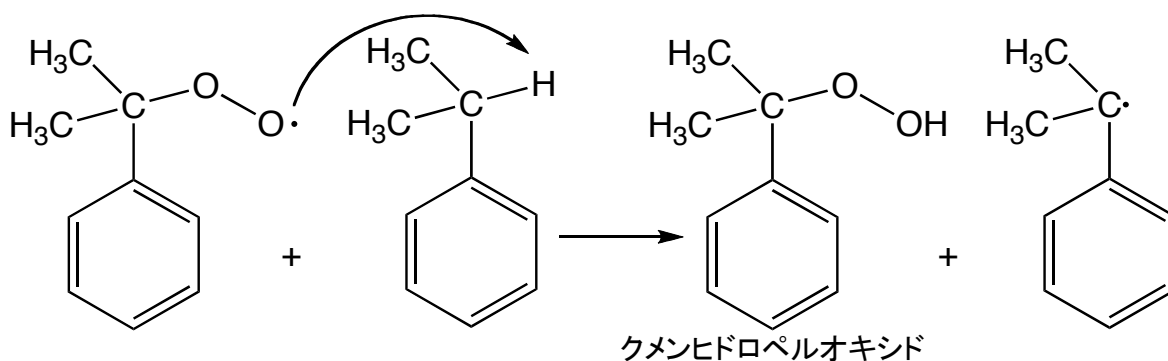
ここで生じた、正電荷をもった炭化水素 $[\text{CH}_3\text{CHCH}_3]^+$ イオンが、ベンゼンと反応し、クメンを生じる。



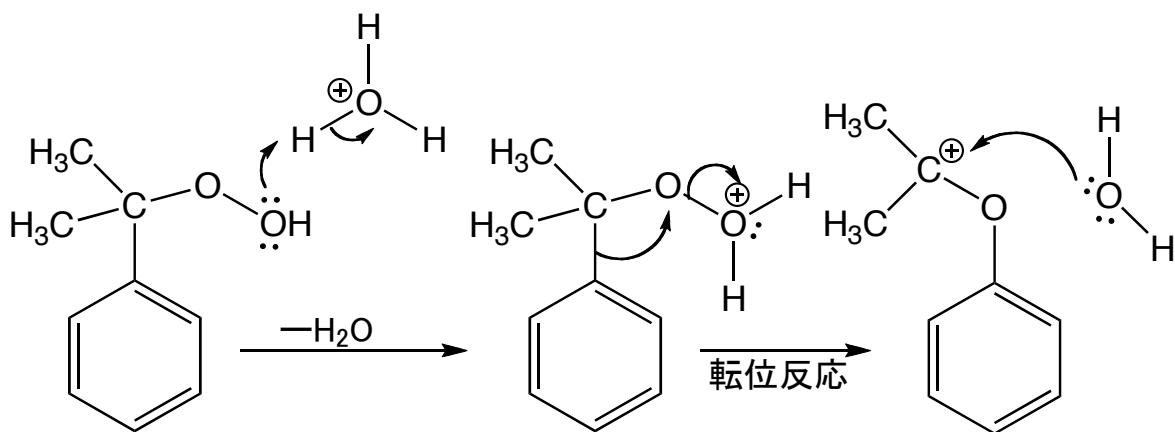
次に、このクメンが熱によってラジカル開裂する。そして酸素 O_2 と反応する。



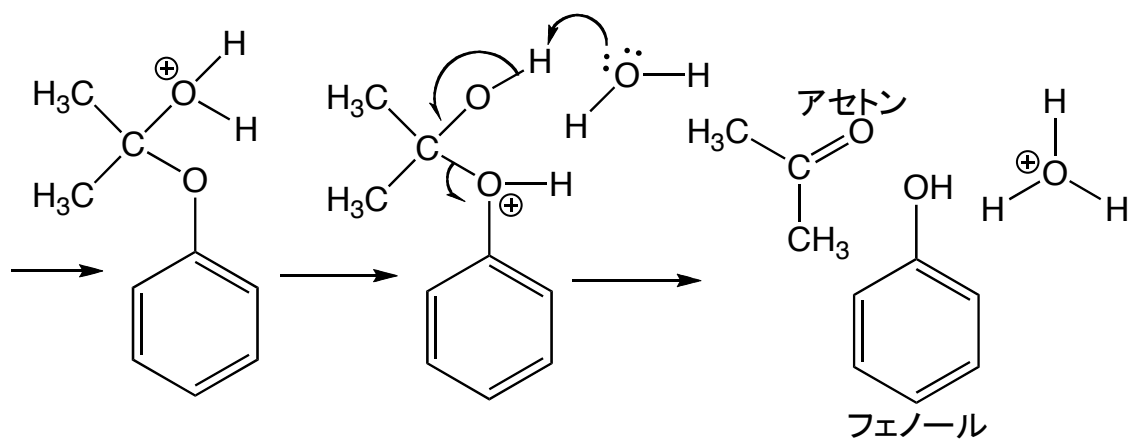
この分子が 2 個目のクメンと反応して、水素 H を引き抜く。この段階はラジカル反応の連鎖反応である。



H を引き抜かれた上式右端のラジカルは、一段前に戻って酸素 O_2 と反応し、さらに次のクメンから H を引き抜く。このクメンヒドロペルオキシドは H_3O^+ の攻撃を受ける。



クメンヒドロペルオキシドは H^+ を捕まえて H_2O を切り離す。このときに転位反応が生じる*2。転位反応とは分子内で原子と原子のつながり方が変化し、分子の骨格構造が変わる反応である。ここではベンゼン環は最初に C 原子とつながっていたが、ここがずれて酸素 O とつながり直している。



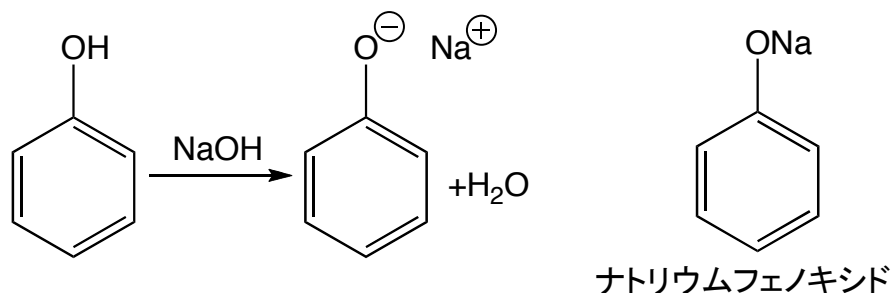
最終段階は加水分解である。この段階が終わると、目的物のフェノールと、副生成物のアセトン、さらに酸触媒 H_3O^+ が生じる。酸触媒 H_3O^+ は一連の反応の最初のステップに戻る。

*2 第 21 回目の講義において、有機化学反応は置換，付加，脱離，転位の 4 パターンに分類できることを学んだ。

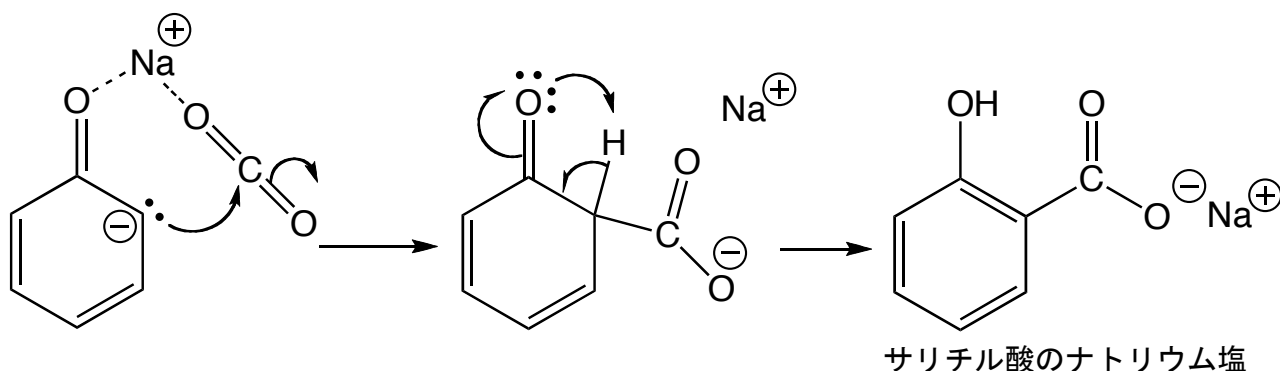
8 フェノールから合成される有用化合物

8.1 フェノールからサリチル酸をつくる

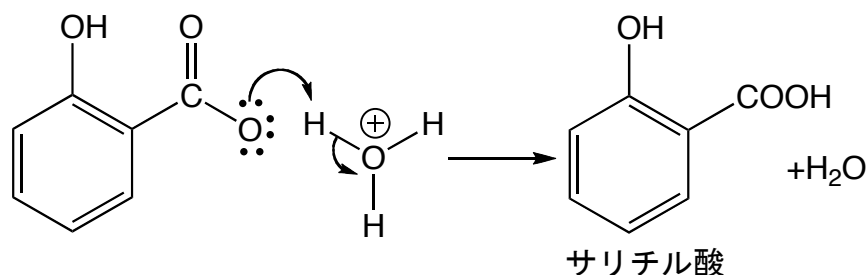
フェノールからサリチル酸を合成する方法としては、**コルベ・シュミット反応**と呼ばれる方法が用いられている。そのしくみを見てみよう。まず、フェノールを NaOH と反応させ、ナトリウムフェノキシドとする。



ナトリウムフェノキシドを 10 MPa, 125 °C で二酸化炭素 CO₂ と反応させると、-OH 基の *o*-位において置換反応が生じる*³。



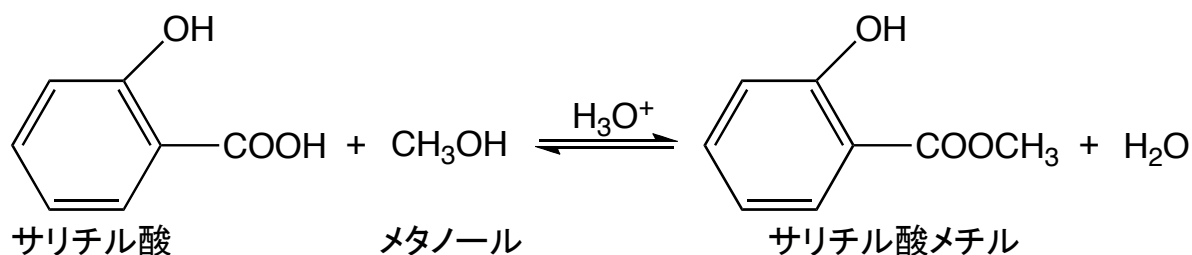
サリチル酸のナトリウム塩を酸で中和すると、サリチル酸が得られる。



³ -OH 基はオルト・パラ配向性なので、*p*-位においても置換反応が進行するのではないかと疑問を持つかもしれない。しかし、この反応においては Na⁺ が CO₂ を *o*-位に導くため、ほとんどが *o*-位で反応する。なお、NaOH の代わりに KOH を用いると、置換反応は *p*-位で進行する。

8.1.1 サリチル酸からサリチル酸メチルをつくる

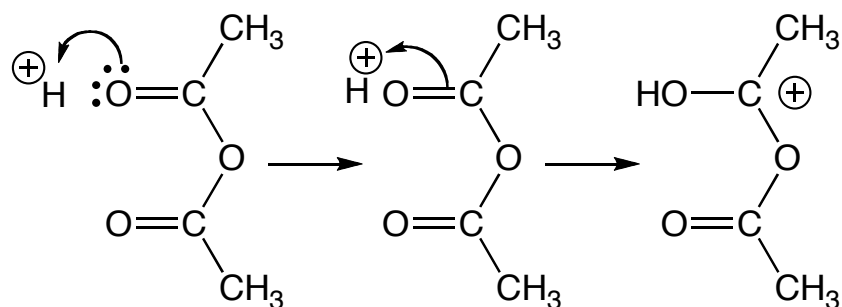
サリチル酸の-COOH 基にメチルエステル化を施して得られる化合物がサリチル酸メチルである。この反応は一般的なエステル化反応である。



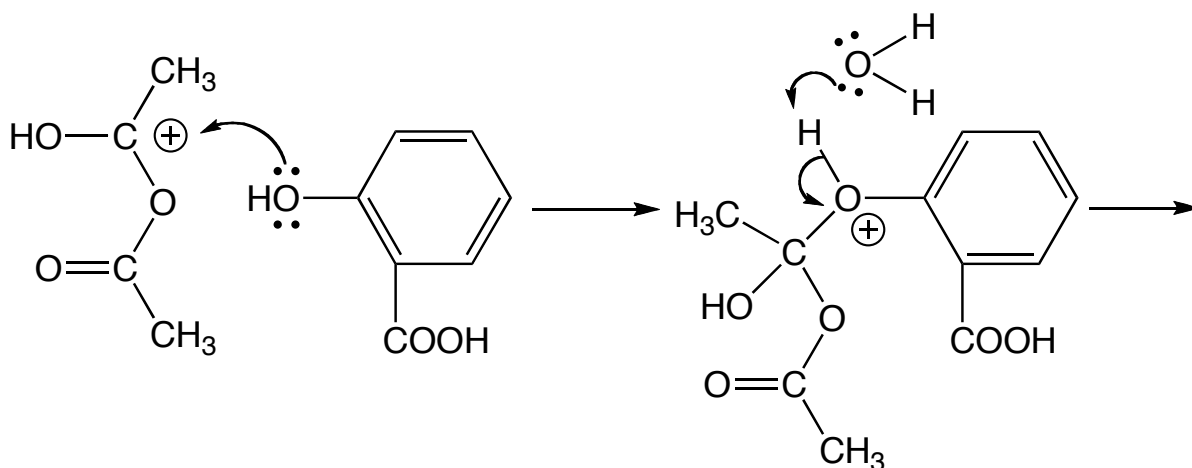
8.1.2 サリチル酸からアセチルサリチル酸をつくる

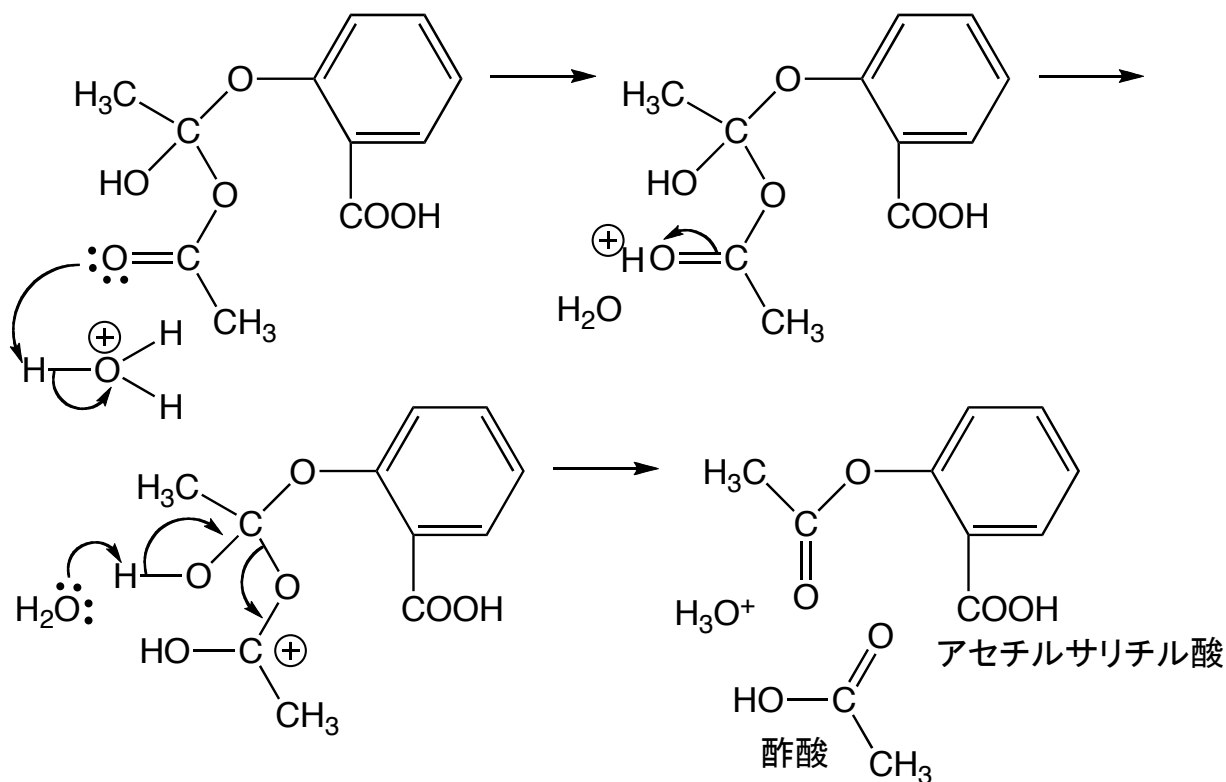
サリチル酸の-OH 基を酢酸エステル化することによって得られる化合物がアセチルサリチル酸である。ここではサリチル酸をアルコールとして用いている。この反応は酢酸との反応ではなく、無水酢酸との反応である。

反応は無水酢酸と酸(濃硫酸)との反応からスタートする。硫酸は触媒として作用する。



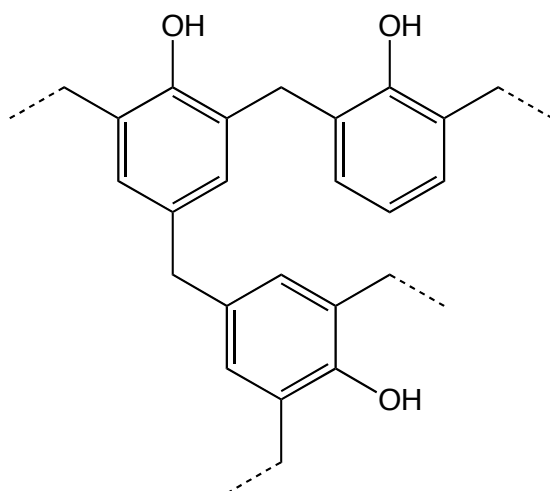
ここにサリチル酸がアルコールとして攻撃してくる。





8.2 フェノール樹脂

フェノールとホルムアルデヒドとを触媒存在下で重合させると、**フェノール樹脂(ベークライト)**が得られる。フェノール樹脂は加熱によって硬化する**熱硬化性樹脂**である。安価で絶縁性に優れる。身近なところでは電源コンセントに差し込むミツマタに用いられている硬い樹脂がベークライトである。



□