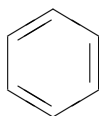


親電子置換反応

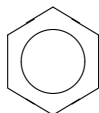
哲猫

2007年7月25日

ベンゼン環をケクレの構造式で表すと

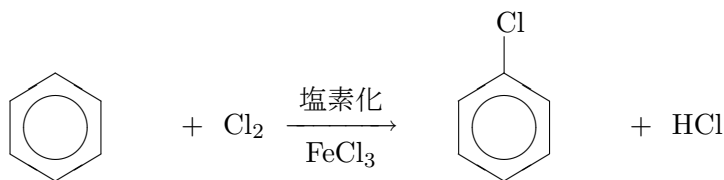


となり、ベンゼン環には (形式的ではあるが) 二重結合が3つあることになる。しかし、アルケンと違って、ベンゼン環は付加反応に対してかなり不活性である。これはベンゼン環の3つの二重結合はアルケンのそれとは大分異なった結合であることを物語っている。ベンゼン環をケクレの構造式で表すのは、専ら便宜的なことであり、何故ならば炭素の原子価が4であることが不鮮明になるからであるからで、ベンゼン環に於ける炭素と炭素の結合は、ケクレの構造式で単結合となっているところでも二重結合となっているところでも同じであるから、最近はやや高校の化学の教科書でも、ベンゼン環を



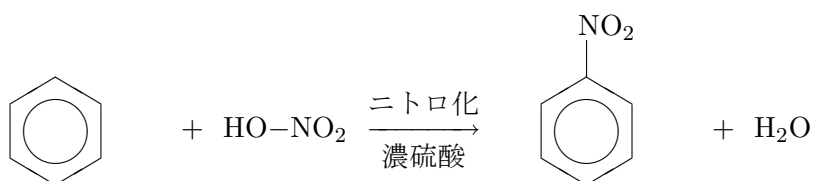
とも記述するようになってきてはいる。これで、ベンゼン環を形成する6つの炭素原子の6つの π 電子が非局在化されていて、従ってアルケンの二重結合とは異なる結合を形成しているから、ベンゼンは付加反応に対して不活性であることや、ベンゼンに対する置換反応が親電子置換反応と呼ばれる機構で進むということが説明しやすくなった。

ベンゼンに塩化鉄と塩素を作用させるとクロロベンゼンができる。



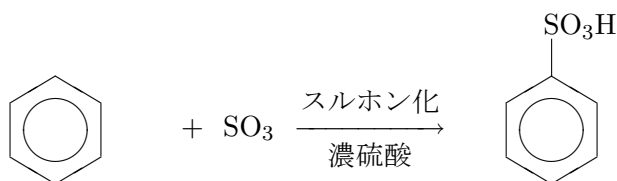
(1)

ベンゼンに混酸 (濃硝酸と濃硫酸の混合物) を作用させるとニトロベンゼンができる。



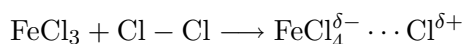
(2)

ベンゼンに発煙硫酸ないしは濃硫酸を作用させるとベンゼンスルホン酸ができる。



(3)

反応 (1)~(3) は、高校化学の教科書に登場するベンゼンの置換反応の例である。これらの反応は、いずれも、ベンゼン環の π 電子に対して、+の化学種が結合することで起こる反応なので、親電子置換反応と呼ばれる。従って、ベンゼンに置換反応を起こすには、+の化学種を作る必要がある。ベンゼンの塩素化で FeCl_3 を加えるのは、 FeCl_3 がルイス酸として働き



と塩素させを分極+の化学種をつくるからである。同様に、ニトロ化では NO_2^+ が生成されるので、スルホン化では SO_3 の S が $\delta+$ 性が大きいから、ベンゼンに対する親電子置換反応が可能となる。尚、スルホン化で使う発煙硫酸というのは、濃硫酸に SO_3 を溶かしたものである。

従って、ベンゼンにクロロメタン CH_3Cl と、クロロメタンの C 原子の $\delta+$ 性を高める為に、 FeCl_3 のようなルイス酸を触媒として用いれば

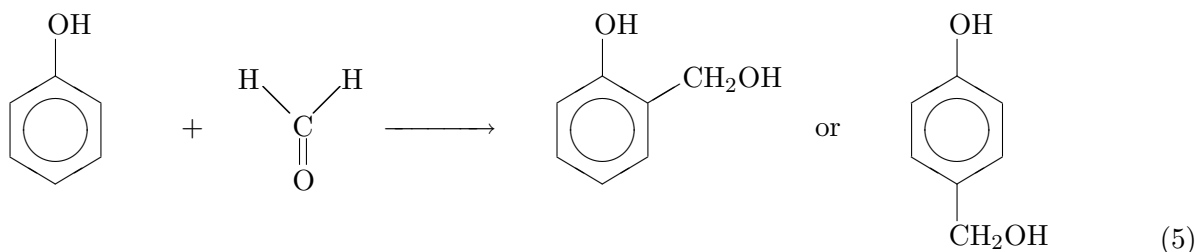


(4)

というように、ベンゼンをアルキル化することも可能である (フリーデル・クラフツ反応という)。従って、プロペンに対するベンゼンの付加反応で得られるクメン (イソプロピルベンゼン、1-メチルエチルベンゼン) も、2-クロロプロパンを使って、ベンゼンにフリーデル・クラフツ反応を施せば合成可能である。

ところで、ベンゼンに対する置換反応、即ち、親電子置換反応は、ベンゼン環の π 電子に+の化学種が結びつくことで起こる反応であるから、ベンゼン環の電子密度を高めるような基 (一般には電子供与性の基と呼ばれる) がベンゼン環についていれば、この反応は促進されることになる。電子供与性の基としては、OH 基や NH_2 基、メチル基などのアルキル基がある。だから、ベンゼンのニトロ化よりもトルエンのニトロ化の方が起こりやすくなる。因みに、ベンゼン環に、環の電子密度を低めるような基 (一般には電子吸引性の基と呼ばれる) が付いている場合は、親電子置換反応は起こりにくくなる。従って、トルエンのニトロ化はベンゼンのニトロ化よりも起こりやすいけれど、ニトロベンゼンのニトロ化は困難になる。

フェノールはベンゼン環に電子供与性の OH 基が付いているので、フェノールに対しては親電子置換反応が起こりやすいということになる。従って、例えば、フェノールにホルムアルデヒドを作用させると



(5)

となるが、これも親電子置換反応である。カルボニルの炭素原子は $\delta+$ 性であるから、ベンゼン環の π 電子と結びつくことが可能なのであり、カルボニルの酸素原子は $\delta-$ 性であるから、ベンゼン環から外れたプロトン(H^+)を受け取ることができるので、この反応が起こることになる。