

試論、芳香族置換反応の配向性をどう教えるか

東大寺学園中・高等学校 松川 利行

有機化学の進歩は著しく、化学分野の研究の重要な部分を占めるようになった。しかし、高校教育の化学の教科書に見られる記述は、新しい知見を知識として後の部分に羅列的に少し加えた程度で、基礎となる範囲は、有機化合物の特徴と構造ら始まり、芳香族、アゾ化合物の合成で終わっているが、この単元配列、及びその記述内容とも、半世紀以上ほとんど変わっていない。化学は知識も重要ではあるが、自然科学の分野である以上、単に反応の結果を覚えるだけでなく、反応の理由を考えることが大切である。

有機化学反応は複雑で、その反応機構を理解するには、高校化学の分野をはるかに超える概念を含むので、いままで、この部分には教科書は立ち入ってこなかった。しかし、有機化学の面白さを伝えるためには、何としても反応機構の一端を高校生に理解させることが必要と考える。ここでは、その試みの1例として、ベンゼン環への置換反応の反応機構について、専門書に一般的に書かれている方法の焼き直しではなく、高校生でも理解できるようにと、イメージを優先した新解説方法を考えたので紹介する。

キーワード：ベンゼン 配向性 反応機構 付加反応 置換反応 π 電子雲 ジェット気流モデル

1 はじめに

高校の教科書では、有機化学分野は反応式しか書いていない。それでは、反応物と生成物は分かっても、何故そのような反応が起こるのか分からない。したがって、この分野はひたすら暗記することで終わっている。これでは、高校生が有機化学に興味をもてることがない。反応機構が分らなかった時代では致し方なかったが、有機化学の知見が格段に進歩してきた現代においては、できるだけその成果を高校生にも下し、多くの高校生に有機化学の醍醐味を知ってもらいたいと思う。

しかし、有機化学の反応機構を考えるためには、最低限は混成軌道の理解が必要だ。しかし、現行教科書の本文では、原子の構造と電子配置については、古典的な主量子数のみの電子殻しか扱っていない。有機化学の反応機構を考える場合には、混成軌道の理解なしには説明は不可能であるので、筆者は、副電子殻の s,p,d,f を含む原子の構造と周期表の関係、混成軌道などを、教科書の「物質の構成粒子とその結びつき」の単元で、高校生に理解できる程度に工夫して教えている。1回ではなかなか理解させることは難しいので、有機化学分野に入る折に、もう一度復習している。筆者の経験では、高校1,2年生でもイメージ程度の理解は、説明の仕方を工夫さえすれば十分に得られると考えている。

したがって、この稿を起す前提には、単結合、二重結合、三重結合、 σ 結合、 π 結合、アルケンの二重結合に対する求電子付加反応の反応機構については、一応の理解をしているものとする。

2 教科書に見られるベンゼン環への置換反応の問題点

ベンゼン環の置換反応として、6種類の教科書¹⁾の本文に記載されている内容は判で押したように全て同じで、図1に示したハロゲン化、ニトロ化、スルホン化で統一されている。いずれも反応物と生成物、及び反応条件のみを記載した反応式だけである。

置換反応と付加反応の違いは、アルカンとアルケンの

反応の違いとして取り上げられているが、アルカンへの置換反応(ラジカル反応)とアルケンへの付加反応の反応機構については、ほとんど触れられていない。6社の教科書では、啓林館と大日本図書が、発展的内容としてアルケンへの付加反応に言及しているが、残念ながら反応の発端になる求電子反応の反応機構については説明がない²⁾。

有機化合物は、C骨格を基本にH, O, N, ハロゲンなどの原子が、主に共有結合によってつながってできたものであるが、その化学反応は、これらからできた共有結合の、ちょっとした違いによって起こるデリケートな反応である。このことを理解させることが、興味付けのカギであるのに、高校化学では学習指導要領から完全に排除されていることは残念である。

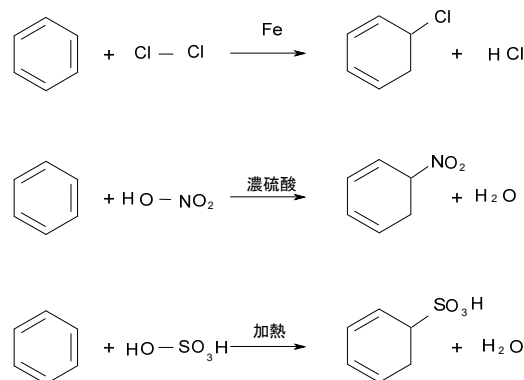


図1 ベンゼン環への置換反応

ベンゼン環への置換反応について説明するには、電子の非局在化エネルギーについての理解が必要である。この点に関して、筆者は、一般の有機化学入門書に掲載されている1,3-ブタジエンと1,2-プロパジエン(アレン)を用いてジェンの違いで説明している。以下にその概略を紹介する。

図2に示すブタジエンのように、二重結合が飛び飛びにある共役ジェンの場合、全ての π 電子が同一平面上に存在することができるので、電子雲を連結してしまうことが可能になり、その結果、電子が非局在化して安定になる。一方、二重結合が隣接するアレンは、 π 電子雲が直交しているため、それができない。その結果、電子雲が狭い空間に閉じ込めら

れ不安定な物質となる。

ベンゼンの場合、図3に示したように、二重結合が飛び飛びにある形が考えられ、しかも環状構造のため結合間の回転が阻止されるので、電子雲は、ドーナツのような輪になってつながったような形をしていると考えられている。

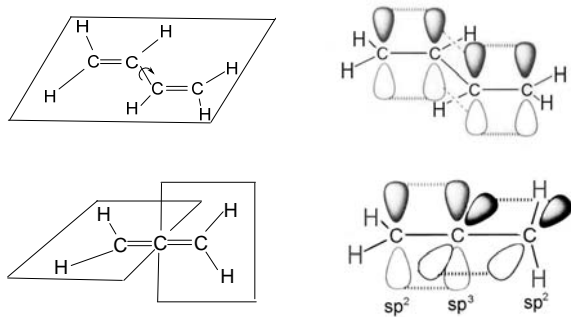


図2 共役ジエン

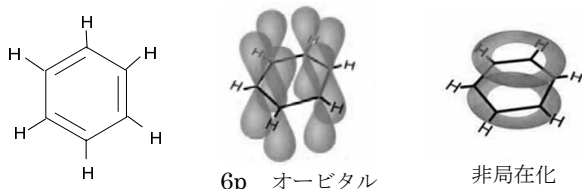
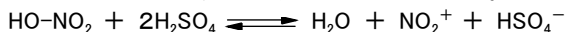


図3 ベンゼンの構造

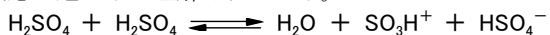
ベンゼン環のC原子は、いわば、-の電気を帯びたこの2つの電子雲に挟まれた奥に埋もれている。このイメージを持たせることがベンゼンの反応を考える上で大切であるが、6社の教科書にこのことに言及した記述は無い。

啓林館と大日本図書の教科書では、ニトロ化反応を例に、発展的内容として次のように少し触れている。



この反応は、ブレンステッド・ローリーの酸・塩基の定義に従うと、硫酸が酸として働きH⁺を受け取った硝酸が分解してニトロニウムイオンNO₂⁺が生じることを示すために書かれているのである。しかし、ここまで記述していても、先に述べたように、ベンゼン環が-の電気を帯びた電子雲で覆われているというイメージを持たされていない生徒にとっては、この反応式は全く無意味なものになってしまう。

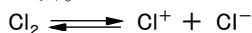
スルホン化の場合は少々複雑だが、硫酸分子同士で次の反応が起こると理解されている。



塩素Cl₂の場合はどうか。これは難しいのだが、共有電子雲の一種の揺らぎと理解させればよい。

この場合の共有結合は同一原子同士なので、分極は考えられないが、ファンデルワールス力の正体がそうであるように、共有結合をしている電子雲の密度は揺らいでいる。

確率的には極々稀であるが、次のような平衡が成り立っていると考えられている(このような分解をヘテロリシスという)。



この反応を促進するためにFe触媒が用いられているのである。

いずれにせよ、ベンゼン環への置換反応は、攻撃する側は+の電気をもっている方が有利なのである。

折角、図1のような反応式を例示しても、肝心要の内

容に一切触れないでいたら、生徒にとっては、この反応式の意味することも分からず、何の興味も湧かないであろう。ただひたすら丸暗記のみの知識で終わってしまう。

ベンゼン環の電子雲の状態さえしっかり理解させられれば、次に示すような内容の求電子置換反応の反応機構は高校生でもイメージが可能である。

最初に+の電気を帯びた置換基が、-の電気を帯びた電子雲に引き寄せられ、ベンゼンの+の電気を帯びた炭素原子核と衝突して結合することが、第1段階である。ここまでは付加反応である。ところで、共有結合を新たに1本作るには、二重結合を解消して電子対を新たな置換基に割り当てないといけないので、ベンゼン環は全体では+に帯電し、共鳴構造は壊れることになる。したがって、それまでであった安定化エネルギーは失われる。そこで、そのような困った状態を解消すべく、次に2段階目が起こることになる。それは、元のような共鳴構造に戻ることである。そのためには、いま結合したNO₂が再離脱するか、または、最初に結合していたHが離れるかのどちらかしかない。この離脱は両者で確率的に起こるが、我々の観察では、HとNO₂が入れ換わった場合しか変化したと現認できないわけである。したがって、マクロな世界では、我々の目に置換反応が起こったと映るのである。

このあたりの反応機構の説明は有機化学の専門書に詳しいが、筆者の経験では、ベンゼン環が図3で示したような電子雲の雲で覆われているというイメージさえあれば、高校生でも十分に理解が可能である。

3 芳香族置換反応の配向性

フェノールの検出反応の1つに、臭素水を加えると2,4,6-トリブロモフェノールの白色沈殿が生成する反応がある。これは、常温で速やかに起こる反応である。ベンゼン環は安定で反応し難いと習ったすぐ後に、簡単に起こる反応が出てきくると何故だろうかと思うのが普通なのだが、ここにいたっては、ただ、反応し易いという事実の既述だけで説明は一切ない。これらの疑問点が少しでも解消すれば、生徒の興味は増すはずだが、現行の教科書内容では疑問解消には全く無力である。

芳香族置換位置の3つの区別、オルト、メタ、パラの構造異性体の説明はあるが、置換基の種類によって表1のように配向性に違いがあることに言及している教科書は、教研のみである。しかし、その理由の記述はない。

表1 オルト、メタ、パラの配向性^{4) 5) 6)}

反応	収量(%)		
	オルト	メタ	パラ
トルエンの			
ニトロ化	56	3	41
スルホン化	32	6	62
クロロベンゼンの			
クロル化	39	6	55
ブロム化	11	2	87
ニトロ化	30	0	70
ニトロベンゼンの			
ニトロ化	6	93	1
安息香酸の			
ニトロ化	19	80	1

芳香族置換体には、トリブロモフェノールのようなオルト-パラ配向の化合物の方が、メタ配向のものより多いのだが、その理由が詳らかになれば、生徒たちも興味がわくというものである。

では、置換基の違いでこのような相違が生じるのかという理由をどう教えたらいいいのであろうか。

実は、置換基には2種類の性質がある(図4)。1つは、トルエンのメチル基(一般名アルキル基-R)を始め、ハロゲン、ヒドロキシ基-OH、アルコキシル-OR、アミノ基-NH₂などである。アルキル基以外は、ベンゼン環に直接結合する原子が非共有電子対を有する基である。

これらは、非共有原子対をベンゼン環のπ電子に与えることが可能である電子供与性を有する(メソメリー効果)。アルキル基は非共有電子対を持っていないがそのような性質を持っている。メソメリー効果に関しては専門書においてもこれ以上の説明⁷⁾はできていない。したがって、大学生にとっても理解度は同じ状態である。ここは、解説がスッキリ理解できないとしても「そういうものなのだ」と一旦覚えてもらうしかない。

これらの基がベンゼン環に付いた化合物は、後述する理由でオルト-パラ配向性を示す。

オルト-パラ配向性基 — 電子供与性



メタ配向性基 — 電子吸引性

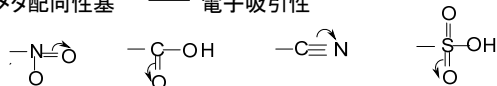


図4 置換基の配向性

もう1つは、ニトロ基-NO₂やシアノ基-CN、カルボキシ基-COOH、スルホ基-SO₃Hなどの基である。これらは、不飽和結合を有し、その末端に電気陰性度の大きい酸素や窒素を持つ基である。これらの基は、ベンゼン環のπ電子を吸引する性質があり、電子吸引基として区別される。電子吸引性を有する理由は、図4に示したように、末端に付いている電気陰性度が大きい酸素や窒素原子に二重結合のπ電子が引っ張られることにより、ベンゼン環と結合している基の原子がやや+に帯電するからである。この共有結合の偏り(分極)については高校でも既習事項であるので、電子求引性は高校生にも十分に理解できる内容である。これらがベンゼン環に置換基として付くと、後述する理由でメタ位に置換されるのである。

4 ベンゼン1置換体化合物の置換反応

4.1 従来からの解説

イメージを優先した新解説法との違いを明確にするために、専門書などに書かれている従来法について、フェノールと、ニトロベンゼンを例にして解説し、それらの問題点を考えてみよう。

4.1.1 オルト-パラ配向性-フェノールの例

図5に示したように、フェノール(a)のヒドロキシ基中の非共有電子対がベンゼン環のπ電子の電子雲に引きずり込まれて、ベンゼン環の1位の炭素(C1とする)と結合してbになる。そのままでは、C1は5価になるのをそれを解消するために、二重結合の1本(π結合)は、C6に移る。その結果、C6炭素は電子が1つ多い状態になり-に帯電する(c)。C6の-の帯電を解消するために電子対がC5-C6間のπ結合になると(d)、今度はC5炭素が5価になってしまう。そこで、C4-C5間のπ電子が、C4炭素に移る(e)。そうすると、C4炭素は-に帯電するので、これを解消するために、C3-C4間のπ結合になる(f)。以下は同様に順々に電子対が移っていき、g,hを経

て元のaに戻る。

この結果、ヒドロキシ基の非共有電子対がベンゼン環のπ電子雲に引きずり込まれ、2, 4, 6位の炭素の周りの電子密度が増加するのである。

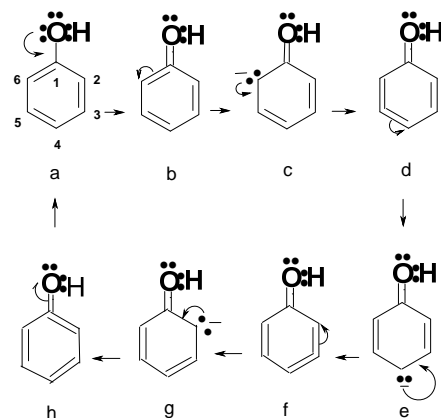


図5 フェノールの共鳴

図6に示したc,e,gは極限体であり、実際はこれらの共鳴混成体として存在する。iはその様子を表したもので、δはわずかな量を示している。すなわち、これらの炭素原子の周りの電子雲は、酸素原子から流入した電子が分散されて入り込み密度が高くなったことを示しているのである。

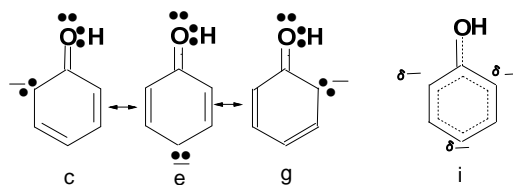


図6 フェノールのベンゼン環の状態

ベンゼン環への置換反応は+の電気を帯びた置換基が攻撃するのだから、当然、電位が低い方(電子密度が高い)が優先する。だから2, 4, 6位, すなわちオルト, パラ位に置換した化合物ができやすいわけである。

4.1.2 メタ配向性-ニトロベンゼンの例

図7に示したように、ニトロ基のN-O二重結合間で電気陰性度の大きい酸素のπ電子対が酸素に移行すると(a), N

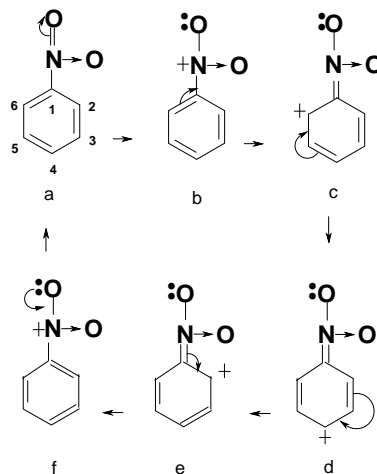


図7 ニトロベンゼンの共鳴

の電荷は+になる (b)。そのため、ベンゼン環の π 電子雲がNによって引きずり出されるとNの+は解消されるが、代わりにC6が+になる (c)。あとは、フェノールの場合と同様に、ベンゼン環の炭素間で順繰りに π 電子のやり取りが起こる。この結果、c,d,eの極限構造式の共鳴iが考えられ (図8)、今度は、オルト位とパラ位の電位が高い (電子密度が低い) ベンゼン環になっているのである。

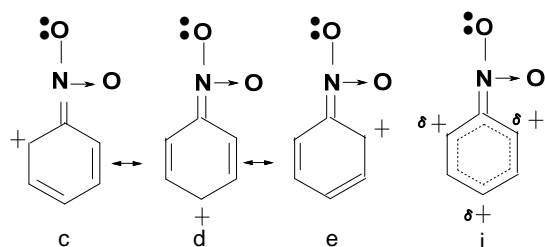


図8 ニトロベンゼンのベンゼン環の状態

この+という意味は、置換基の付いていないベンゼン環の定常状態に比べて、その電子密度が低くなったという意味である。その結果、相対的には、メタ位の炭素の電子密度が高くなるので、次に入る求電子置換基が、この部位を攻撃する確率が高くなるということである。ただ攻撃する確率が高くなるといっても、電子雲の密度はベンゼンに比べて高くなるわけではないので、置換反応のしやすさという点では、有利さはない。すなわち、反応速度は遅いということである (図9)。

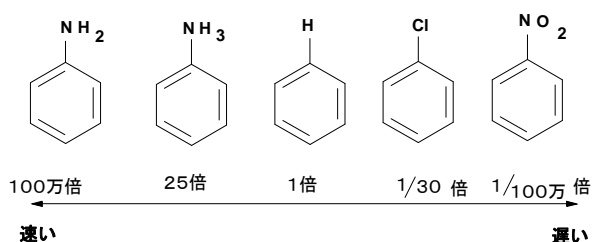


図9 相対反応速度⁸⁾

以上が従来から書かれている反応機構の説明である。複雑な有機化学反応の反応機構を説明する手段 (方便) としては、上手くできている。ある一定の条件を許容してそれを機械的に適用していけば、配向性も上手く説明されているのだが、何か騙されたような気がしないでもない。それは、そもそもベンゼン環の二重結合は一応=(価標2本)と書いてあるが、実際はそうはなっていないが、上手く表す方法がないので仮にそう書いてあるだけだと説明しておいて、今度は、その存在していないはずの二重結合があることを前提に、ベンゼン環炭素の電荷を説明しているという論理矛盾である。初学者にとって分かりづらいところである。

4-2 イメージを優先した新解説法

これから紹介する新解説法との違いを明確にするためにも思い、従来法の解説がかなり長くなってしまった。

さて、以上のような説明が有機化学の専門書に見られる解説であり、これをそのまま初学者に教えることは至難の業である。ベンゼン環への求電子置換反応の配向性を論じるには、電気陰性度の差による分極 (誘起効果) は理解できても、非共有電子対の供与による共鳴の概念

(メソメリー効果) の理解が難しい。したがって、現行教科書では、ここまで踏み込んだ教え方ができないので、旧来から、綿々と反応の結果のみを教える、無味乾燥な記述に終始しているのだと推察する。

しかし、科学は「理由」が大切である。現象を知ることでも大事だがその奥に潜む「理由」が解明できるところに科学の醍醐味がある。

そこで、「暗記有機化学」を打破するために、筆者は次のような説明を試みている。

ベンゼン環の炭素原子は、3個の π 結合が連結してドーナツ状になった π 電子雲に挟まれた状態で存在しているというイメージは、現行の教科書には記載はないが、図2と図3の説明で高校生にも十分に理解は可能かと思われる。

このイメージを理解させておけば、あとは簡単である。筆者の考案した新法では、ジェット気流の蛇行という気象現象と関連付けて芳香族の配向性の理由を説明する方法である。

電子の状態云々といわれても高校生には想像できないだろうが、ジェット気流ならテレビの天気予報などで説明されることが多いので、イメージし易いだろう。

天気予報では、日本に大寒波が来襲する理由はこのジェット気流の蛇行が原因であるという説明がなされる。注意して聞いていると、大寒波が日本列島に来るときの実例の1つを図10に示したが、日本だけでなく、アメリカやヨーロッパも同時に起こることが多いことに気付く。ジェット気流の蛇行は1カ所で起こるものではないのである。

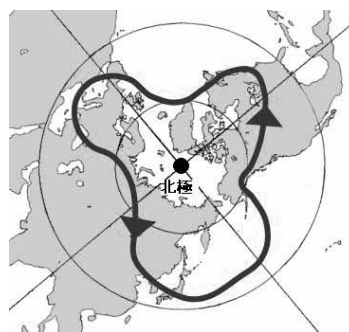


図10 ジェット気流の蛇行

定常状態では、ほぼ円を描いて流れているジェット気流が、何らかの原因で北極から冷気を導入されると、蛇行が始まるのである。

ベンゼン環の π 電子雲を考えてみよう。定常状態では、図11に示すaのように、電子雲は均等に分布している。

置換基-Xが入った場合、その-Xが電子供与基であるとすると、-Xから噴き出した電子雲はベンゼン環の電子雲に合流して重なる。その結果bに見られるように、ベンゼン環の電子雲の蛇行が起こる。この蛇行の結果、オルト位とパラ位の電子雲の密度は増え、反動でメタ位の電子密度は減少することになるのである。(ただし図11の左の図は、電子雲の変化を定性的に説明するために誇張して描いてある。電子雲の密度の高低に対応するもので、膨らんでいるところは密度が高く、凹んでいるところは低いことを示す。実際の電子雲のイメージは右の図が対応している。)

このとき、-Xから電子雲が流入するので、電子密度は、ベンゼン環単独のときよりは絶対量が増すことが直感的に分かる。すなわち、オルト位とパラ位の電子密度は、ベンゼン環単独の場合より高くなっている。したがって、置換反応がベンゼン環単独の場合より早くなる図9の理由も、視覚的に理解できるのである。

一方、置換基-Xが電子吸引性基の場合、ベンゼン環の電子雲は、図11のcに示したように、-Xによって引っ張られて

1部が吸い出される。このとき、その影響は、オルト位とパラ位で顕著であることが分かる。したがって、相対的にメタ位の電子密度が高くなるわけである。ただし、このときは、ベンゼン環の絶対的な電子雲の量は、吸い出された分だけ少なくなっているのので、メタ位の絶対的な電子密度はベンゼン環単独のときよりは高くはない。したがって、図9にあるように、置換反応が、ベンゼン環単独のときよりも反応速度が低くなることも感覚的に理解できる。

ただし、この反応速度の比較図で、電子供与基に分類されるハロゲン（塩素）が、ベンゼンより反応速度がやや遅くなっている。その原因は、ハロゲンは電気陰性度が大きいので、メソメリー効果だけでなく、誘起効果も働くので、ベンゼン環の π 電子の密度が下がっているからであると理解されている。

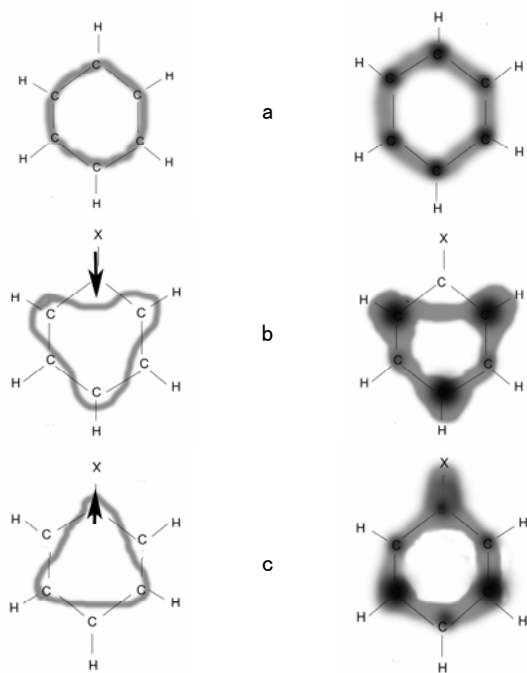


図11 ベンゼン環の電子雲の状態

ジェット気流の蛇行の原因が何なのか、また、どこまで解明されているものなのかも、門外漢の筆者には詳らかにできないが、大気中のエネルギー循環が関与し、そのエネルギー状態の揺らぎで生じていることは確かであろう。そういった点では、ミクロな世界でベンゼン環の周りを激しく動いている π 電子も、イメージ的には似ているのではないと思う。また、マクロな世界の現象とミクロな世界の現象がつながると考えると、生徒も興味関心を持ち易いのではないだろうか。

そもそも前章3の、電子対の移動を使った理論解説は、そこでも述べたように、ベンゼンにあるはずのない二重結合を、説明では、その架空の存在を使っての理由説明であるところに論理矛盾があり厳密な理論説明とは言い難い。

また、この説明では、図9で示したように置換基の違いによる反応速度の相違もうまく説明がつかない。こういった点において旧来の方法は分かりづらい解説なのである。

このようなことを考えると、今回紹介したジェット気流の蛇行モデルは、ミクロな世界で起こっているこれらの反応が、まるで目の前で映像でも見ているようにダイナミックにイメージができるので、旧来からの説明法に

比べれば高校生には分かり易く、また化学をより身近に感じるのでないだろうか。

5 おわりに

最近のノーベル化学賞をみて分かるように、現在の化学研究において有機化学分野が占める割合が圧倒的に高い。化学の発展拡大は目覚ましいものがある。それに対して、高校化学教科書の内容といえば、半世紀以上時間が止ったかのようにあまり変化がない。化学の進歩に追いついていないのではないと思われる。

有機化学に至っては、物質名の命名がIUPAC名に替わった程度である。高校生にとって有機化学は、旧来からそうであったように、今もひたすら覚えるしかない。化学は暗記と高校生が心得る所以である。これでは若者が化学に興味をもてることがない。

科学する面白さは、自然現象の謎解きである。物質を扱う化学分野は複雑で高校生レベルに理由を全て詳らかにすることは不可能ではあるが、だからといって最初から説明することを放棄するのは如何なものか。説明が難しいからと最初から諦め過ぎているように思われる。

今回紹介した、ジェット気流の蛇行モデルは、専門家から見れば、原理的には笑止千万かもしれない。しかし、高校生に、ミクロな世界で起こっている現象をイメージさせることができ、化学反応をダイナミックに考えられるようになる。

化学反応の理由を、物理でのニュートン力学のように、高校生に解説するのは無理である。しかし、無理だからといって諦めないで、それぞれの理解発達段階で理解できる程度に、それなりの理由付けができれば、生徒たちの能動的なさらなる探究発展への動機付けにもなるものと思う。

余談であるが、工業試薬で重要なフェノールは、以前は水酸化ナトリウムを使った置換反応であった。これは攻撃子がOH⁻なのでベンゼン環の電子雲を突き破るためには、高温あるいは高圧の条件で反応させる、効率の悪い方法である。現在は、教科書にも出ているクメン法に一気にとって代わったが、何故そうなったのかの理由を知るすべも無く、生徒たちはただただ覚えるしか手が無いのである。これは置換基が陽イオンで、とても理にかなった方法であり、そのため従来法よりコスト的に圧倒的に優位であったからであるが、こういったエピソードもベンゼン環への置換反応の反応機構を教えておけば、生徒たちに興味深く伝えることができるのである。

地道な化学の基礎研究が社会に多大な影響を与えることができる1つの例として、余裕があれば、フェノールを教えるところで言及してみたい内容である⁹⁾。

参考文献

- 1) 高等学校化学I 啓林館, 数研出版, 三省堂, 実教出版, 大日本出版, 東京書籍.
いずれも平成18年検定済。
- 2) 高等学校化学I, 啓林館, 平成18年検定済, p217.
高等学校化学I, 大日本図書, 平成18年検定済, p235.
- 3) 高等学校化学I, 数研出版, 平成18年検定済, p247.
- 4) 井本 稔, 有機電子論解説下, 東京化学同人, 1961, p61.
- 5) 川端 潤, ビギナーズ有機化学, 化学同人, 2000, p114.
- 6) クラム有機化学II, 廣川出版, 1967, p432.
- 7) 井本 稔, 有機電子論解説上, 東京化学同人, 1961, p44.
- 8) 川端 潤, ビギナーズ有機化学, 化学同人, 2000, p117.
- 9) 荻原俊紀, 化学と教育 2011, 50, p510.