高校化学 L01 第 158 講 ベンゼンの置換反応

この講でできるようになること

- ベンゼンの置換反応について、反応物・生成物・条件の対応を説明できる。
- ベンゼン環を保ったまま水素原子が別の原子や原子団へ置き換わる変化を説明できる。
- 置換反応とアルケンの付加反応の違いを、構造の変化から判断できる。

ベンゼンの置換反応とは

ベンゼンは六角形の環状構造をもつ芳香族化合物である。ベンゼンの特徴は、芳香族として安定なベンゼン環を保ちながら、環に結合した水素原子が別の原子や原子団に置き換わる反応を起こしやすいことである。

ベンゼン環に結合している水素原子 1 個が別の原子や原子団に置き換わる反応を置換反応という。置き換わった後も炭素 6 個からなる環構造は維持される。

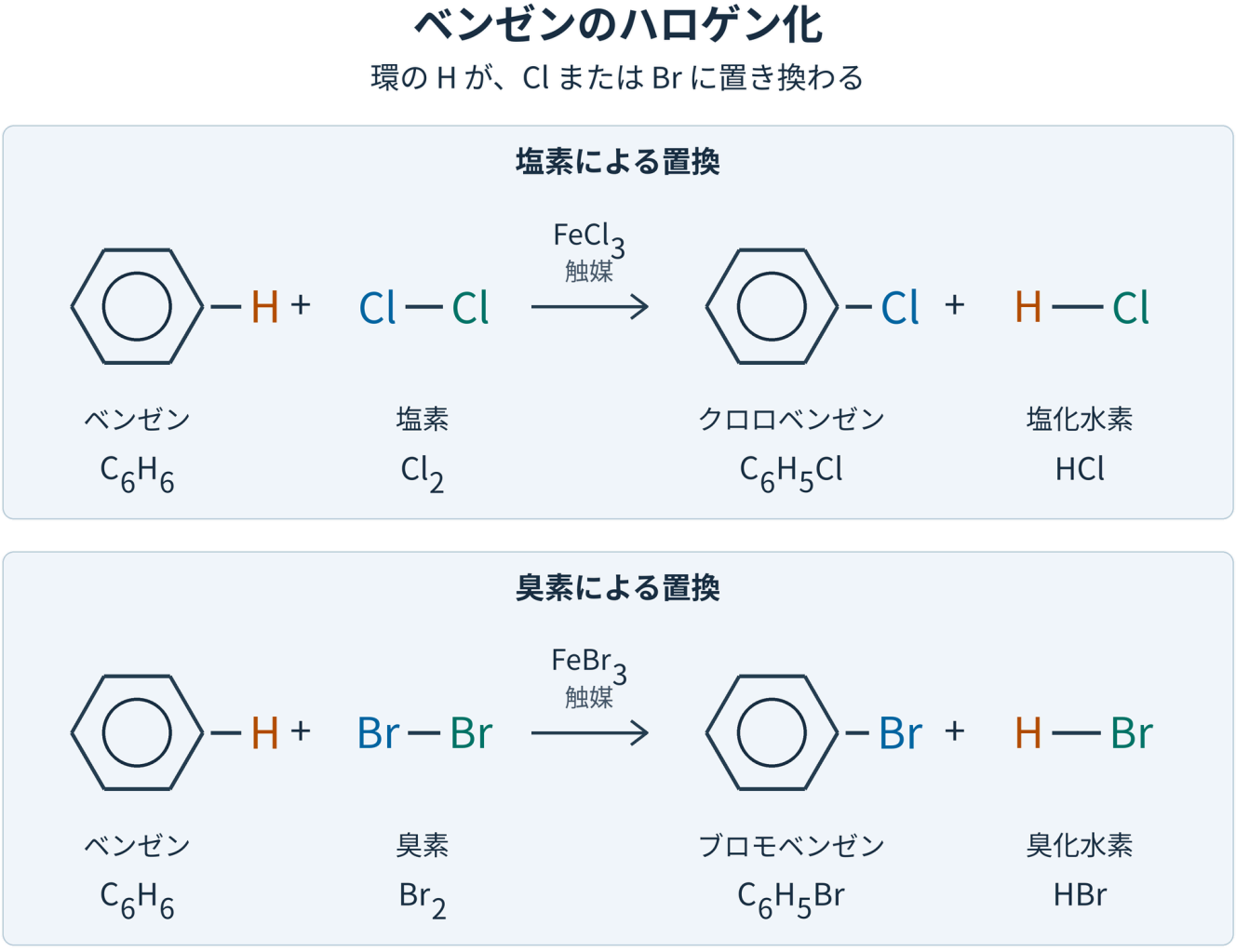

図 1　ベンゼン環を保つハロゲン置換と HX 生成の対応

©ミライコーチング

ベンゼンのハロゲン化では、反応前のベンゼンの$C-H$結合が変化し、水素の代わりにハロゲン原子が炭素へ結合する。全体として、環から外れた水素とハロゲン分子中のもう一方の原子から、HXの形の副生成物ができる。ここでXは塩素や臭素を表す。

図では、ベンゼン環そのものが変化するのではなく、環についている水素原子１個とハロゲン原子１個が入れ替わる点を見る。置き換わったハロゲン原子は炭素と結合し、残った水素はハロゲンと結合してHXとなる。

置換反応と付加反応の違い

アルケンでは二重結合部分に原子が加わり、二重結合がなくなる付加反応が代表的である。一方、ベンゼンではベンゼン環を保ったまま、水素原子が別の原子や原子団へ置き換わる置換反応が代表的である。

ベンゼンも条件によっては付加反応を起こす場合があるが、今回扱う代表的な反応は置換反応である。例えば、紫外線を当てて塩素を作用させる場合には付加反応が起こり、今回扱う触媒を用いた置換反応とは異なる変化になる。

ベンゼンの塩素化

ベンゼンに塩素を反応させると、ベンゼン環の水素原子１個が塩素原子に置き換わり、クロロベンゼンが生成する。このとき、水素原子は塩素と結びついて塩化水素となる。

反応式は次のように表される。

$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$

この反応では塩化鉄(III)$FeCl_3$が触媒として働く。触媒は反応を進みやすくし、置換反応全体では正味消費されないため、この反応の反応物や生成物には含めず、反応条件として示す。

鉄粉を用いる場合は、鉄が塩素と反応して$FeCl_3$を生じ、これが触媒として働く。鉄粉そのものが変化せずに残るという意味ではない。

ベンゼンの臭素化

ベンゼンに臭素を反応させる場合も、塩素化と同じように置換反応が起こる。ベンゼン環の水素原子１個が臭素原子に置き換わり、ブロモベンゼンが生成する。

反応式は次のように表される。

$C_6H_6 + Br_2 \rightarrow C_6H_5Br + HBr$

この反応では臭化鉄(III)$FeBr_3$が触媒として働く。

前講では、暗所で触媒を用いない条件では臭素の色が残り、ベンゼンが反応しにくいことを確認した。今回の臭素化では、鉄ハロゲン化物触媒を用いることで置換反応が進む条件になる。

ハロゲン化で確認する原子の対応

ベンゼンのハロゲン化では、反応前後で炭素６個からなる環構造は変化しない。変化するのは、ベンゼン環についている水素原子１個と、ハロゲン分子中のハロゲン原子１個である。

塩素化では、水素原子が塩素原子に置き換わり、残った水素と塩素からHClができる。臭素化では、水素原子が臭素原子に置き換わり、残った水素と臭素からHBrができる。

このように、ハロゲン化の置換反応では「どの原子が入れ替わったか」と「副生成物HXの中の水素とハロゲンの対応」を確認すると、反応の変化を判断できる。

©ミライコーチング

ベンゼンのニトロ化

ベンゼンはハロゲン化だけでなく、硝酸を用いた置換反応も起こす。ベンゼンの水素原子 1 個がニトロ基$-NO_2$に置き換わる反応をニトロ化という。

ニトロ化では、濃硝酸と濃硫酸を用いて加温する条件で反応を進める。濃硫酸は反応を進めるための条件として働き、正味の反応式で消費される反応物としては扱わない。

反応式は次のように表される。

$C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$

ベンゼン環についていた水素原子 1 個がニトロ基に置き換わり、生成物であるニトロベンゼンでは環の炭素原子と窒素原子が結合している。

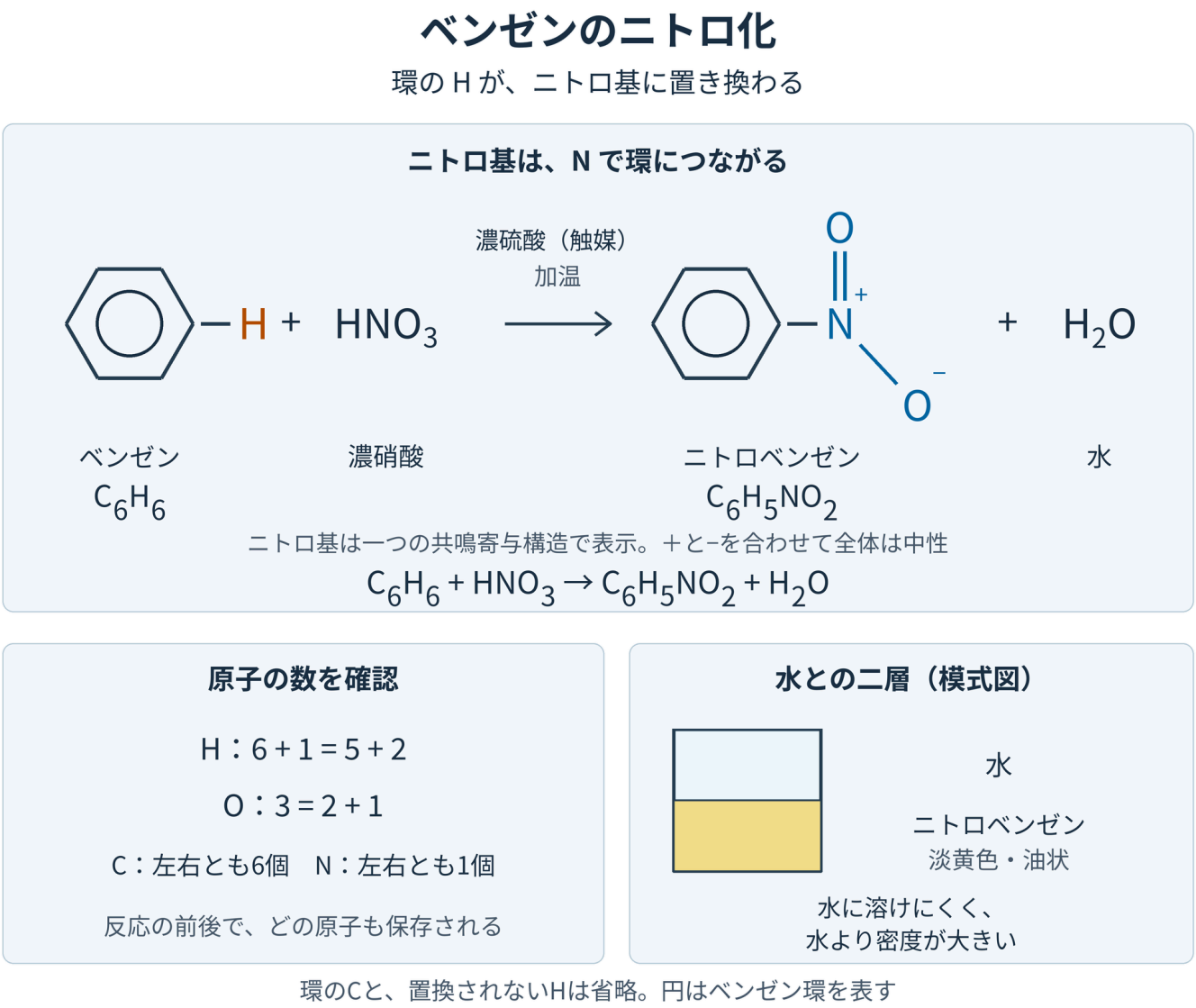

図 2　ベンゼンのニトロ化とニトロベンゼンの性質

図では、環の炭素原子とニトロ基の窒素原子が直接結合していることを見る。亜硝酸エステルのような$-O-NO$の構造ではなく、ベンゼン環の炭素と窒素がつながった$-NO_2$の置換である。

ニトロベンゼンの性質

ニトロ化によって生成するニトロベンゼンは淡黄色の油状液体である。水に溶けにくく、水より密度が大きいため、水と二層に分かれたときは下層になる。

©ミライコーチング

これは、ニトロベンゼンがベンゼン環をもつ有機化合物であり、水になじみにくい性質をもつことと関係している。

硝酸・硫酸・ハロゲン・ベンゼンや生成したニトロベンゼンなどを扱う反応は、有害性や腐食性に注意が必要である。実験として扱う場合は設備と指導者のもとで行い、家庭では行わない。

例題 1

(1) ベンゼンの塩素化について、反応物として必要な物質と主生成物・副生成物を答えよ。

(2) ベンゼンの塩素化で用いる触媒条件を答え、触媒の役割を説明せよ。

解答・解説

(1) 反応物はベンゼンC_6H_6と塩素Cl_2であり、主生成物はクロロベンゼンC_6H_5Cl、副生成物は塩化水素HClである。ベンゼン環の水素原子 1 個が塩素原子 1 個に置き換わり、残った水素が塩素と結びついてHClになる。

(2) 塩化鉄(III)$FeCl_3$を触媒として用いる。鉄粉を用いる場合は、鉄と塩素から生じる$FeCl_3$が触媒として働く。$FeCl_3$は反応を進みやすくし、置換反応全体では正味消費されない。

例題 2

(1) ベンゼンの臭素化では、ベンゼン環についているどの原子がどの原子に置き換わるか説明せよ。

(2) 暗所で触媒を用いない条件と、臭素化の条件との違いを説明せよ。

解答・解説

(1) ベンゼン環についている水素原子 1 個が臭素原子 1 個に置き換わる。臭素原子は環の炭素原子と結合し、残った水素は臭素と結びついて臭化水素HBrになる。

(2) 暗所で触媒を用いない条件ではベンゼンは臭素と反応しにくく、臭素の色が残る。一方、臭素化では臭化鉄(III)$FeBr_3$などの触媒条件により置換反応が進む。

例題 3

(1) ベンゼンのニトロ化の反応式を示し、必要な反応条件を答えよ。

(2) ニトロ化でベンゼン環についている何が何に置き換わるかを答え、反応式の左右で水素原子と酸素原子の総数が一致することを確認せよ。

解答・解説

(1) 反応式は$C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$である。条件として濃硝酸と濃硫酸を用いて加温する。

(2) ベンゼン環についている水素原子 1 個がニトロ基$-NO_2$に置き換わる。環の炭素原子はニトロ基の窒素原子と結合する。反応式の左辺の水素原子は$6+1=7$個、右辺は$5+2=7$個である。酸素原子も左辺の 3 個と右辺の$2+1=3$個が一致する。これは反応式全体の原子数の確認であり、水ができる詳しい反応の道筋を示すものではない。

演習問題

演習 1

(1) ベンゼンの塩素化を化学反応式で示せ。反応を進めるために必要な触媒条件も答えよ。

(2) 塩素化で生成する主生成物と副生成物をそれぞれ答えよ。

演習 2

(1) ベンゼンの臭素化で生成する主生成物と副生成物を答えよ。

(2) 臭素化ではベンゼン環のどの原子がどの原子に置き換わるか、原子の対応を説明せよ。

演習 3

(1) ベンゼンのニトロ化を化学反応式で示せ。また、反応に必要な条件を答えよ。

(2) ニトロベンゼン中で、ベンゼン環とニトロ基$-NO_2$の間の結合は、どの原子どうしの結合か答えよ。

演習 4

(1) ベンゼンの置換反応とアルケンの付加反応について、反応後の構造変化の違いを説明せよ。

(2) 暗所で触媒を用いない条件でベンゼンと臭素を接触させた場合、どのような観察結果になると考えられるか答えよ。

演習 5

(1) 塩素化・臭素化・ニトロ化について、それぞれの反応物・主生成物・副生成物・反応条件を対応させて整理せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

(1) $C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$である。条件として塩化鉄(III)$FeCl_3$を触媒として用いる。鉄粉を用いる場合は、鉄と塩素から生じる$FeCl_3$が触媒として働く。$FeCl_3$は置換反応全体では正味消費されない。

(2) 主生成物はクロロベンゼンC_6H_5Cl、副生成物は塩化水素HClである。ベンゼン環の水素原子 1 個と塩素原子 1 個が置き換わり、残った水素と塩素からHClが生じる。

解答 2

(1) 主生成物はブロモベンゼンC_6H_5Br、副生成物は臭化水素HBrである。臭素化では$FeBr_3$を触媒条件として用いる。

(2) ベンゼン環についている水素原子 1 個が臭素原子 1 個に置き換わる。環の炭素原子と臭素原子が結合し、取り除かれた水素は臭素と結びついてHBrとなる。

解答 3

(1) $C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$である。条件として濃硝酸と濃硫酸を用いて加温する。

(2) ニトロ基$-NO_2$は、ベンゼン環側の炭素原子とニトロ基側の窒素原子が直接結合する形で付いている。亜硝酸エステルのような$-O-NO$の構造ではない。

解答 4

(1) ベンゼンの置換反応ではベンゼン環を保ったまま、環に結合した水素原子が別の原子や原子団に置き換わる。一方、アルケンの付加反応では$C=C$が$C-C$となり、それぞれの炭素原子に原子や原子団が加わる。

(2) 暗所で触媒を用いない条件ではベンゼンと臭素は通常反応しにくいため、臭素の色が残る。臭素化では$FeBr_3$などの触媒条件により置換反応が進む。

解答 5

(1) 塩素化は反応物がベンゼンC_6H_6と塩素Cl_2、主生成物がクロロベンゼンC_6H_5Cl、副生成物がHCl、条件が$FeCl_3$触媒である。臭素化は反応物がベンゼンC_6H_6と臭素Br_2、主生成物がブロモベンゼンC_6H_5Br、副生成物がHBr、条件が$FeBr_3$触媒である。ニトロ化は反応物がベンゼンC_6H_6と硝酸HNO_3、主生成物がニトロベンゼン$C_6H_5NO_2$、副生成物が水H_2O、条件が濃硝酸・濃硫酸・加温である。いずれもベンゼン環を保ったまま、環に結合した水素原子 1 個がハロゲン原子またはニトロ基に置き換わる置換反応であり、反応式の前後で原子数は保存される。

©ミライコーチング