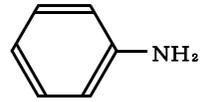


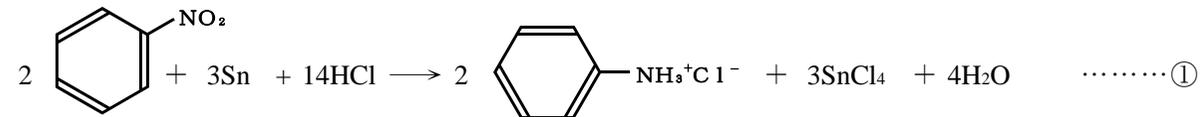
## アニリン



ベンゼン環に直接アミノ基(-NH<sub>2</sub>)が結合。水には溶けにくい、弱塩基性を示す(酸に溶ける)。

♠さらし粉で赤紫に呈色する。

♥ニトロベンゼンをスズと塩酸で還元して生成する。



ニトロベンゼン

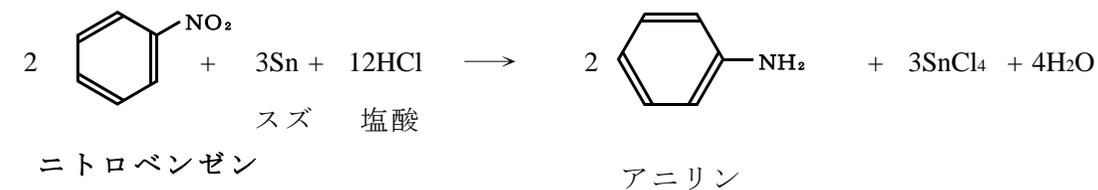
アニリン塩酸塩



アニリン塩酸塩

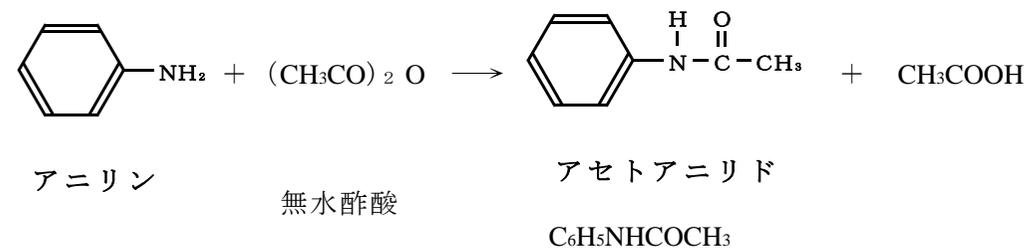
アニリン

①+②



◆塩酸と反応し、アニリン塩酸塩を生じる。  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$

♣無水酢酸とともに加熱するとアセトアニリドができる。(アセチル化)



アセトアニリド中の-NH-CO-結合をアミド結合といい、この結合をもつ化合物を総称してアミドという。

硫酸酸性の二クロム酸カリウムで酸化……アニリンブラック (黒色物質)

## アゾ化合物

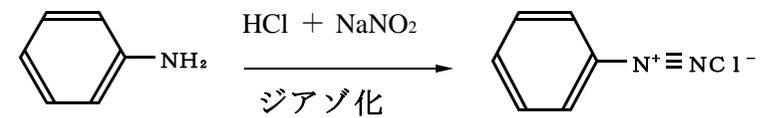
アゾ基 (-N=N-) をもつもので、染料に用いられる。

アニリンを塩酸と亜硝酸ナトリウムで反応させると、塩化ベンゼンジアゾニウムができる。

これを**ジアゾ化**という。

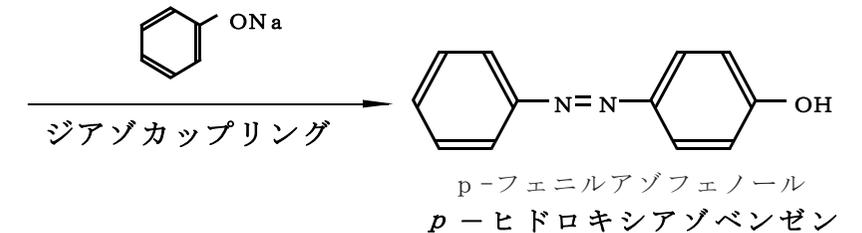
さらに、塩化ベンゼンジアゾニウムをナトリウムフェノキシド (又はフェノールと水酸化ナトリウム) と反応させると橙赤色沈殿の p-フェニルアゾフェノール (p-ヒドロキシアゾベンゼン) ができる。この反応は**ジアゾカップリング**と呼ばれる。

(塩化ベンゼンジアゾニウムは熱によって分解されやすいため、冷却しながら反応させる。冷却しないと、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl} + \text{N}_2$  のように反応する。)



アニリン

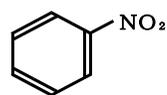
塩化ベンゼンジアゾニウム  
(-N<sup>+</sup>≡N) ジアゾ基



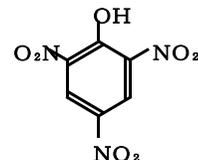
【問】 塩化ベンゼンジアゾニウムに、2-ナフトールを作用させると、1-フェニルアゾ-2-ナフトール(オイルオレンジ) ができる。この反応を構造式(示性式)で示せ。

### ニトロ化合物

ニトロ基(-NO<sub>2</sub>)をもつ化合物。中性の黄色の化合物で、爆発性がある。  
混酸(硫酸と硝酸の混合液)を作用させ、ベンゼン環についている水素原子を  
-NO<sub>2</sub>(ニトロ基)で置換すると得られる。



ニトロベンゼン

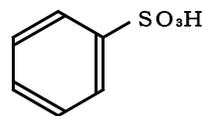
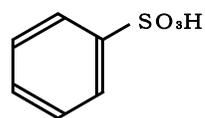


ピクリン酸

### スルホン酸

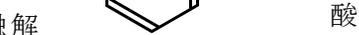
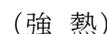
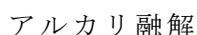
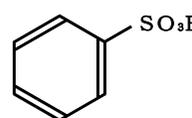
スルホ基(-SO<sub>3</sub>H)をもつ化合物。強酸性を示す。

ベンゼンスルホン酸……ベンゼンを濃硫酸(または発煙硫酸)でスルホン化すると得られる。  
石炭酸を合成するときの中間体である。

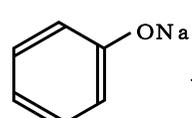


ベンゼン

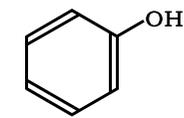
◆ベンゼンスルホン酸のアルカリ融解でナトリウムフェノキシドができる。ナトリウムフェノキシド  
を水に溶かし込み、(塩酸で)酸性にするとフェノールが生成する。



ナトリウムフェノキシド



酸性にするとフェノールが遊離する



フェノール

### 酸の強さの順

硫酸・塩酸・硝酸 > スルホン酸 > カルボン酸 > 炭酸 > フェノール



### 芳香族化合物の性質

中性物質



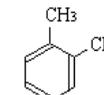
ベンゼン



トルエン



ニトロベンゼン

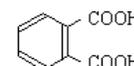


o-キシレン

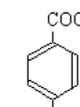
酸性物質(芳香族カルボン酸)



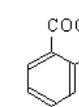
安息香酸



フタル酸



テレフタル酸

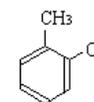


サリチル酸

酸性物質(フェノール類)



フェノール



o-クレゾール



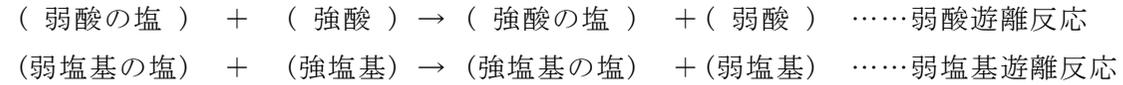
アニリン

塩基性物質(芳香族アミン)

- 酸性の物質 : 芳香族カルボン酸とフェノール類  
(強弱の関係) 強酸 > 芳香族カルボン酸 > 炭酸 > フェノール類
- 塩基性の物質 : 芳香族アミン  
(強弱の関係) 強塩基 > 芳香族アミン
- 中性の物質 : その他の芳香族化合物

# 有機化合物の系統分離

有機物の混合溶液から、それぞれの純物質を取り出す操作を有機化合物の系統分離という、代表的な例として、芳香族アミン・芳香族カルボン酸・フェノール類・そしてそれ以外の芳香族化合物の4種類の混合溶液から、それぞれの純物質を取り出す操作を考える。

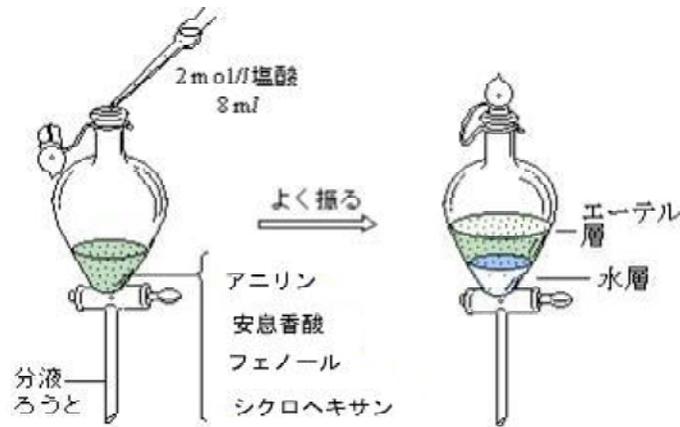


※上記の強弱は、酸・塩基の分類での強酸・弱酸（強塩基・弱塩基）という意味ではなく、相対的に相手よりも強いか、弱いかということである。

酸の相対的な強弱の比較  
 塩酸、硫酸 >> カルボン酸 > 炭酸 > フェノール類

### 〈例題〉

アニリン・安息香酸・フェノール・シクロヘキサンを含む混合溶液から、各段階の操作 (a) ~ (c) により 4 つの化合物を、それぞれのエーテル層に分離した。



### 操作(a)

希塩酸を十分に加えた後、よく振る。その水層を取り出し、水酸化ナトリウム水溶液を加えた後エーテルを加えてエーテル層 I を得た。

### 操作(b)

(a) の水層を取り出して残ったエーテル層に、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた後その水層を取り出し、希塩酸を加えた後エーテルを加えてエーテル層 II を得た。

### 操作(c)

(b) の水層を取り出して残ったエーテル層に、水酸化ナトリウム水溶液を加えたところ水層とエーテル層 III に分離した。この水層を取り出し、希塩酸を加えた後エーテルを加えてエーテル層 IV を得た。

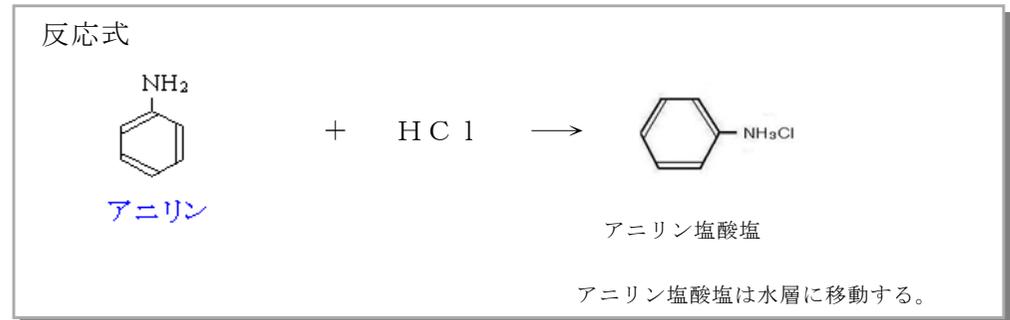
【問】 エーテル層 I ~ IV に含まれる化合物はそれぞれ何か。

操作(a)について

希塩酸を加えて反応するものは、弱塩基性物質のアニリン。

系統分離ではじめに希塩酸を加えていたら、アニリンもしくは他のアミノ化合物を分離をしていると考えてよい。

アニリンは希塩酸と酸塩基反応（中和反応）し、アニリン塩酸塩になる。アニリン塩酸塩は、水に溶ける。（芳香族化合物は溶けにくいですが、塩になれば水に溶ける。）



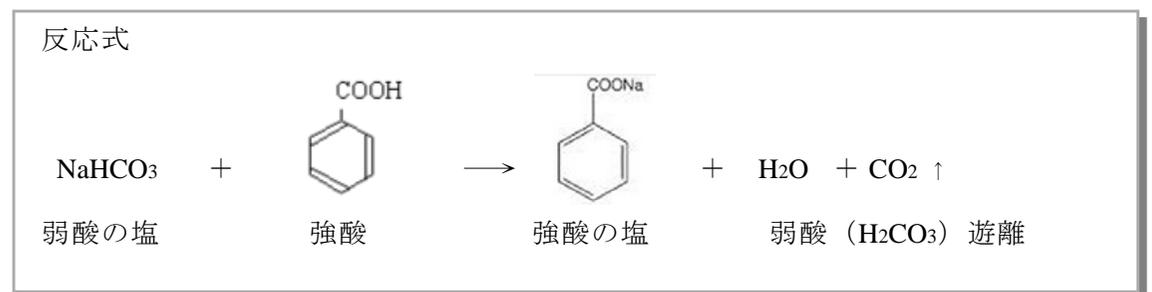
水層に水酸化ナトリウム水溶液を加えアニリンを遊離させる。



アニリンに戻れば、水に難溶なので有機溶媒のエーテルに移動する。よって、エーテル層 I にアニリンが含まれる。

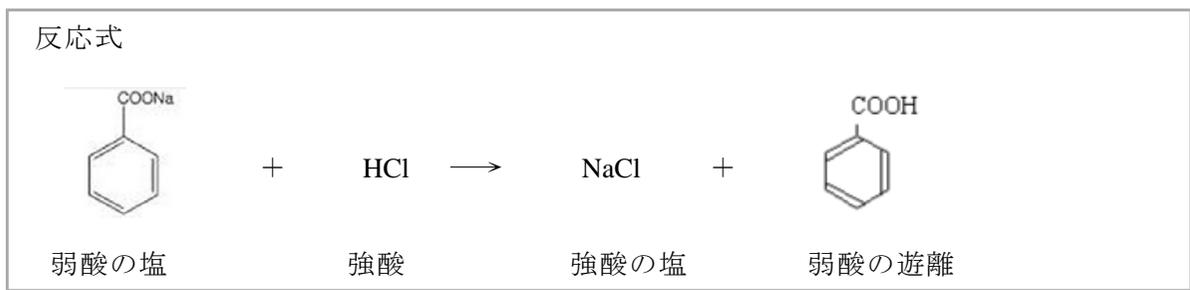
操作(b)について

炭酸水素ナトリウム水溶液を加える。炭酸水素ナトリウムは炭酸塩。安息香酸はカルボン酸。カルボン酸は炭酸よりも強い酸だから、炭酸塩の炭酸水素ナトリウムはこの場合、(弱酸の塩)となる。(弱酸の塩)に(強酸)だから、反応が起こって、(強酸の塩)である安息香酸ナトリウムと、(弱酸の)炭酸(二酸化炭素と水になって出てくる)が生じる。塩である安息香酸ナトリウムは水層に移動する。



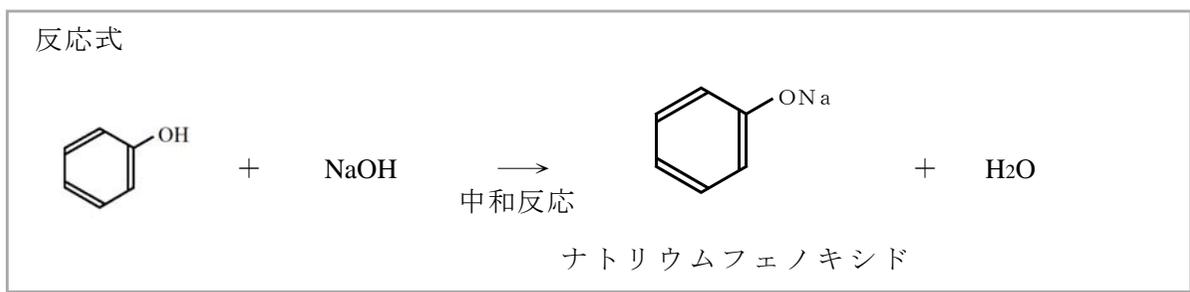
それに対し、フェノール類は炭酸よりも弱い酸だから、フェノールにとって炭酸水素ナトリウムは(強酸の塩)。だから(強酸の塩)と(弱酸)の組み合わせになり、反応は起こらない。よって、フェノールはフェノールのままでエーテル層に存在する(溶けている)。

水層に移った安息香酸ナトリウムをもとの安息香酸に戻すには、安息香酸よりも強い酸を加えればよい。ここでは希塩酸。この場合では安息香酸ナトリウムが(弱酸の塩)となり、希塩酸が(強酸)となり反応が起こる。(弱酸)の安息香酸が再び生じ、これがエーテル層Ⅱに溶けている。



操作は(c)について

残りはフェノールとシクロヘキサン。これに水酸化ナトリウム水溶液を加えるとどうなるか。酸であるフェノールが酸塩基反応によって、塩のナトリウムフェノキシドになり、水層に移動して溶ける。



一方、シクロヘキサンはそのままエーテル層Ⅲに残る。

ナトリウムフェノキシドの溶けた水層に希塩酸を加え、ナトリウムフェノキシドをフェノールに戻す。



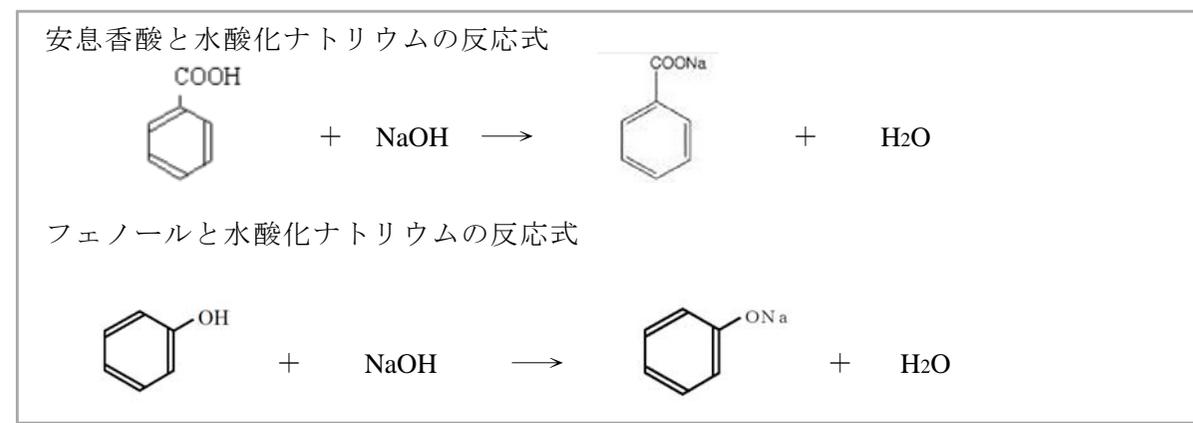
そして、エーテルを加えるとフェノールが溶ける。これが、エーテル層Ⅳ。

【解】 以上により、エーテル層Ⅰはアニリン、エーテル層Ⅱは安息香酸、エーテル層Ⅲはシクロヘキサン、エーテル層Ⅳはフェノール。

もう1つのパターン

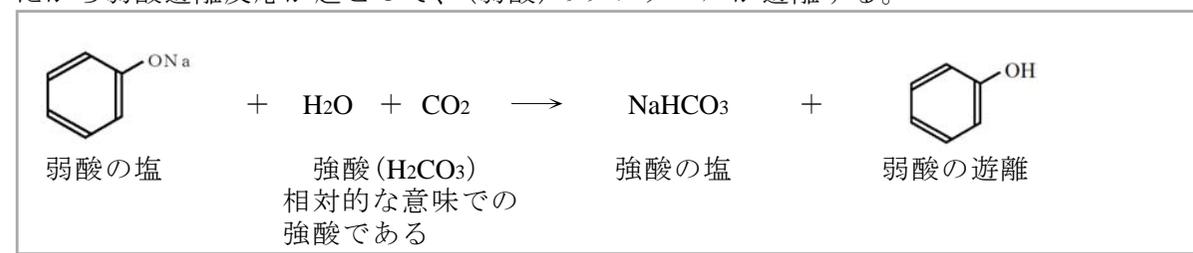
操作(b)で炭酸水素ナトリウム水溶液の代わりに、水酸化ナトリウム水溶液を加えた場合

この時点で、エーテル層には安息香酸とフェノール、そしてシクロヘキサンが溶けている。ここに塩基性の水酸化ナトリウム水溶液を加えるのだから、酸性である安息香酸とフェノールが、同時に塩となって水層に移動して溶ける。残ったエーテル層にはシクロヘキサン。

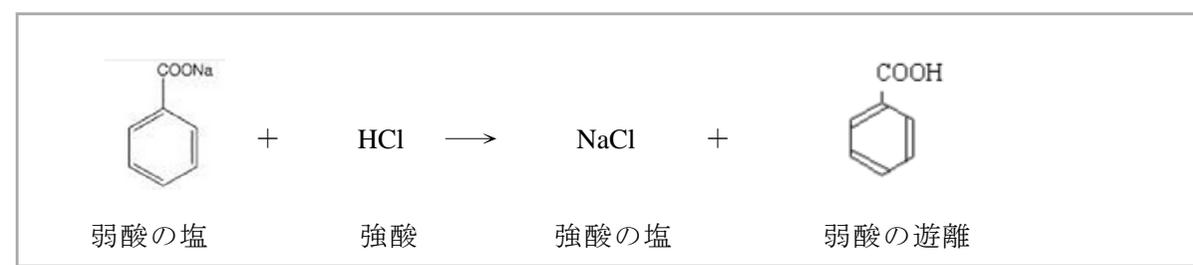


水層に溶けている安息香酸ナトリウムとナトリウムフェノキシドをどう分離するか。もし、希塩酸を加えると、両方の塩は希塩酸にとって(弱酸の塩)なので、両方とも弱酸が遊離してしまう。これでは分離の意味がない。そこで、二酸化炭素を十分に通す。二酸化炭素を水に溶かせば炭酸が生じる。炭酸にとって安息香酸ナトリウムは(強酸の塩)。よって、安息香酸ナトリウムは塩のまま水層に溶けている。

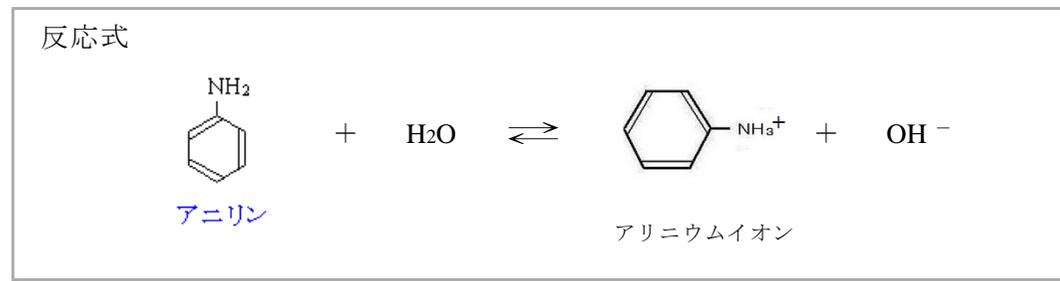
それに対し、炭酸にとってナトリウムフェノキシドは(弱酸の塩)。だから弱酸遊離反応が起こって、(弱酸)のフェノールが遊離する。



水層にフェノールがいなくなったので、安息香酸ナトリウムだけである。これに希塩酸を加えると、安息香酸が遊離する。



アニリンは、なぜ弱塩基性を示すのか。



アンモニア水が弱塩基性を示すのと同じ。

