

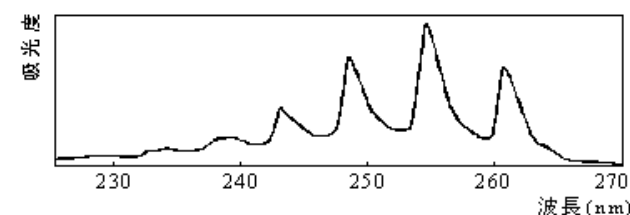
ベンゼン benzene

化学式 C_6H_6 。ドイツ語 Benzol にちなんでベンゾールともいう。特色ある臭気をもつ液体で、最も簡単な芳香族炭化水素。融点 $5.49\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $80.13\text{ }^\circ\text{C}$ ，密度 $d_4^{20} = 0.87865\text{g/cm}^3$ ，屈折率 $n_D^{20} = 1.5011$ 。引火点 $-11.10\text{ }^\circ\text{C}$ ，爆発限界は空气中で $1.4 \sim 8.0\%$ (容量)である。燃えやすく大量のすすを生じて燃える。有毒で、ベンゼンと常時接触するか、高濃度の蒸気を吸入すると中毒を起こす。労働環境における大気中許容濃度は 25ppm と定められている。

平面正六角形構造で、炭素—炭素間の結合の長さは 0.140nm で、2個の sp^2 混成軌道の炭素による炭素—炭素単結合の長さ (0.148nm) と炭素—炭素二重結合の長さ (0.134nm) の中間である。ベンゼンは不飽和化合物であるにもかかわらず付加反応を受けず、また燃焼熱の測定などから特異の安定性を得ていることがわかっている。これらの性質を総称して芳香族性という。ベンゼンに代表される芳香族化合物の代表的反応は求電子置換反応である (求電子反応)。硝酸または混酸 (濃硝酸と濃硫酸の混合物) によるニトロ化では、求電子試薬ニトロニウムイオン NO_2^+ がベンゼンの π 電子へ攻撃することによって反応は開始され、シクロペンタジエニルカチオン構造をもつ中間体を経由して生成物ニトロベンゼンとなる。(化学式) ベンゼンの特異な性質はその物理的性質とくに分光学的性質にも明確に現れる。

紫外吸収スペクトルでは、通常の特徴二重結合をもつ化合物に共通に現れる K バンド (184nm) のほかに、ベンゼン環に固有な、強度の小さい B バンド ($230 \sim 270\text{nm}$) がある (図 1)。

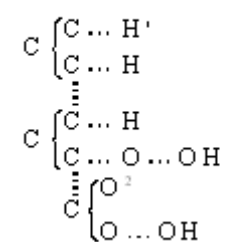
図 1—ベンゼン (エタノール溶液) の紫外吸収スペクトル (B バンド)



赤外吸収スペクトルでは、ベンゼンの C—H 伸縮振動はアルカンの値 ($2850 \sim 2960\text{cm}^{-1}$) に比べて高波数である (3030cm^{-1} 付近)。プロトン核磁気共鳴では、ベンゼンでは $\delta_H = 6.5 \sim 8.0$ であり、アルカン ($\delta_H = 0.8 \sim 1.7$) はもちろん、アルケン ($\delta_H = 4.6 \sim 5.5$) に比べても著しく低磁場である。これはベンゼンの環状 π 電子がつくる環電流の反遮へい効果のためである。環電流による化学シフトの変化は、芳香族性の最も確かな証拠といわれている。

〔歴史〕 ベンゼンは 1825 年 M. ファラデーによって発見された。当時、照明用に用いられたガス灯用ガスの容器の底にたまる液体を精製・分析し、新しい炭化水素を得た。のちに E. ミッCHELリヒはこれを〈ベンジン〉と呼び、また硝酸との反応でニトロベンゼンを、硫酸との反応でベンゼンスルホン酸を得た (1833)。しかしベンゼンの構造そのものは貞につつまれており、1850 年代になって、クーパー Archibald Scott Couper (1831 - 92) はサリチル酸に対して図 2-a のような構造式を提案した。

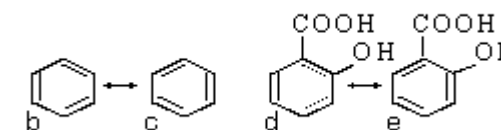
図 2-a—ベンゼンの構造



しかしこの式は脂肪族炭化水素と比較したときのベンゼンの特異な反応性 (すなわち付加が起こりにくく、置換が起こりやすい) を説明できなかった。

64 年 F. A. ケクレは単結合と二重結合が交互に並んで環をつくるいわゆるケクレ構造 (図 2-b, c, d, e の b, c) を提案した。

図 2—b, c, d, e



ケクレ構造を用いるとサリチル酸は図の d のように表される。このとき図の d とは二重結合の位置だけが異なる図の e との関係が問題になる。ケクレはベンゼンの場合図の d と図の e の間の共鳴で説明できると考えた。これに対する実験的証明はケルナー Wilhelm K Å rner (1839 - 1925) によって与えられた。彼はベンゼン置換体 (トリブロモベンゼンやジブロモノニトロベンゼン) の位置異性体数はケクレ構造および共鳴を考慮した予想値と一致することを、合成、単離、構造決定を行って証明した。ベンゼンの平面正六角形構造は、誘導体やそれ自身の X 線結晶解析、気体電子線回折などの手法により 1930 年代に実験的に確証された。ベンゼンが、単純なシクロヘキサトリエンすなわち単純に単結合と二重結合とが交互にならんだ環式構造では説明できない一種の安定性をもっていることは、その燃焼熱の測定などから知られていたが、その理論的な裏付けとして、安定化エネルギー (共鳴エネルギー) の量子力学による評価が古くヒュッケル Erich Armand Arthur Joseph H % o ckel (1896 - 1980) によって試みられ (1936)、その後も L. C. ポーリングらによってなされている。

〔ケクレ構造以外のベンゼンの構造〕 ケクレ構造が提案されたとき、当時の化学者は必ずしもそれに満足したわけではなく、多数の異なる構造が提案された。このなかではパラ結合を含むデュワーの構造 (デュワーベンゼン、図 3 の a)、

図 3—ケクレ構造以外のベンゼンの構造

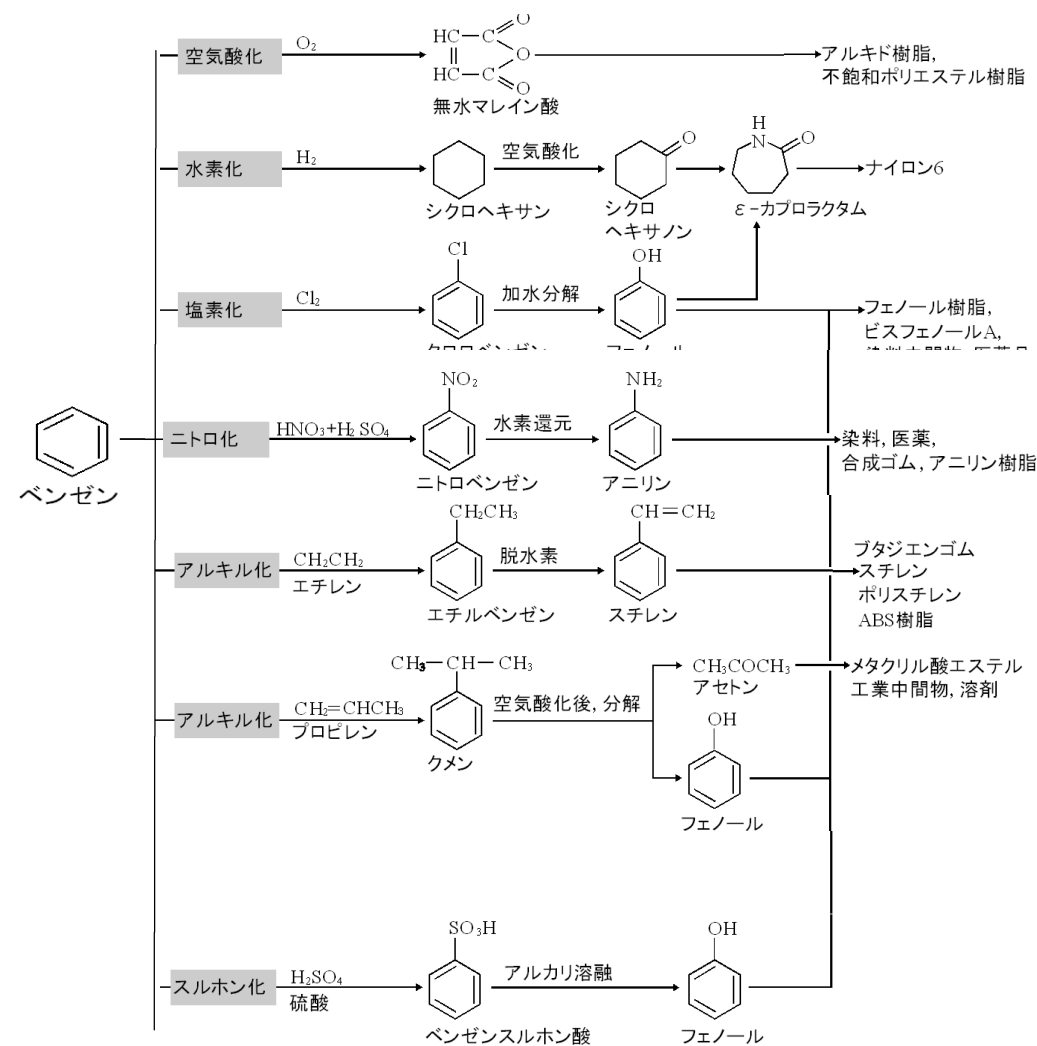


ラーデンプルグ Albert Ladenburg (1842 - 1911) のプリズム構造 (プリズマン、図の b)、三つのパラ結合をもつクラウスの構造 (図の c) などが著名である。これらはいずれもケクレ構造に比べて、実験事実と一致しない点が多かった。しかしながら 1960 年代になると、これらの非ケクレ構造をもつベンゼンのあるものは、置換基の種類によっては単離できるほど安定に存在しうることがわかった。この種のベンゼンの構造異性体のほか、トロポロンなどのベンゼン環をもたないが芳香族性をもつ化合物は、非ベンゼン系芳香族化合物と総称されるようになった。

【製法】 昔は石炭乾留の副産物としてガス軽油から分離，精製されてつくられたが，現在はもっぱら石油化学工業においてナフサの改質反応(芳香族化反応)によって，あるいは高温熱分解の併産物として，石油から生産されている。ナフサの改質反応は，白金系の触媒上で水素の共存下に約 500℃，10～35気圧の条件下で行われる。改質油はジエチレングリコール，スルホランなどを溶剤として抽出処理され，トルエン，キシレンなどとともにベンゼンを回収し，蒸留によってこれらを分離する。ナフサの高温熱分解ではオレフィンとともに芳香族が生産される。このプロセスの生成油を水素化してジエン類などのオレフィンを除いたのち，溶剤抽出と蒸留によってベンゼンなどの芳香族を回収する。

【用途】

合成繊維，合成ゴム，染料，医薬などの原料として有機合成化学工業の最も重要な出発物質の一つである。工業上重要な誘導体とその製品を図4に示す。(世界大百科 Hitachi Digital Heibonsha)

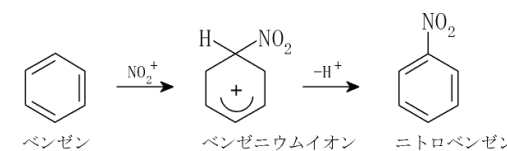


求電子反応 electrophilic reaction

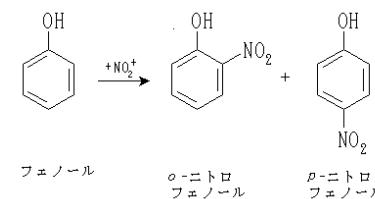
イオン反応の一種。親電子反応，カチオノイド反応 cationoid reaction ともいう。一般に陽イオン(水素イオン H^+ やニトロニウムイオン NO_2^+ など)やルイス酸(塩化アルミニウム $AlCl_3$ やフッ化ホウ素 BF_3 など)の求電子試薬が基質の不飽和結合や非共有電子対を攻撃する段階が反応の中心となる。

- 求電子反応は，
 (1) 試薬(の一部)が基質の一部と置換する求電子置換反応と，
 (2) 試薬が基質の多重結合に付加する求電子付加反応に大別される。

求電子置換反応は芳香族化合物に起こりやすい。代表的な例は，濃硝酸と濃硫酸との混酸によるベンゼンのニトロ化である。この場合の求電子試薬は NO_2^+ である。反応の第1段階は NO_2^+ のベンゼンへの付加によるベンゼニウムイオン中間体の生成である。この中間体ではベンゼンのもつ芳香族性が失われているので不安定であり，容易にプロトン H^+ を失ってニトロベンゼンとなる。

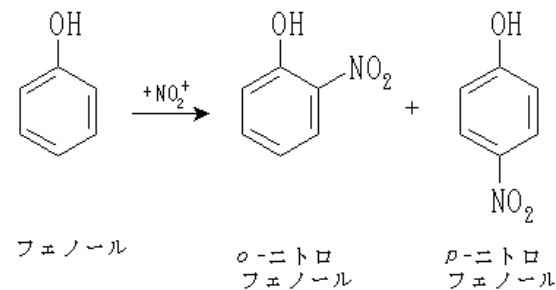


置換ベンゼンでは，ニトロ基が導入される位置は置換基の種類によって異なる。置換基がヒドロキシー $-OH$ ，メトキシー $-OCH_3$ ，アミノ $-NH_2$ ，メチル $-CH_3$ などの電子供与基またはハロゲンのとき，ニトロ基は置換基のオルト位またはパラ位に入る。

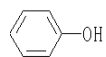


これに対して置換基がカルボキシー $-COOH$ ，シアノー $-CN$ ，ニトロ $-NO_2$ などの電子求引基のときにはニトロ基はメタ位に入る。置換基の配向性は求電子試薬の種類によらない。ベンゼン以外の芳香族化合物でも求電子置換は起こる。置換の起こる位置や置換基の配向性は，分子軌道法による電子密度の計算でかなり正確に予測できる。

不飽和結合をもつ脂肪族化合物においても，求電子反応の第1段階は求電子試薬の付加である。典型的な例はエチレンに対する臭素の付加である。求電子試薬ブロミニウムイオン Br^+ がエチレンと π 錯体をつくり，これを臭化物イオン Br^- が攻撃し，結合をつくる。 Br^+ と Br^- はエチレン分子の平面に関して反対側から結合をつくるので，この型の付加をトランス付加という。



フェノール phenol



芳香族性の環（ベンゼン環，ナフタレン環など。Ar と略記）の水素原子が水酸基に置換された化合物を一般にフェノール類といい，ArOH で表す。

狭義には後述の石炭酸をフェノールという。

【フェノール類】

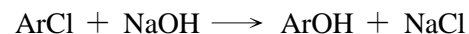
水酸基の数により 1 価フェノール，2 価フェノール，3 価フェノールのように呼び，2 価以上をまとめて多価フェノール（またはポリフェノール）と総称する。フェノール類はコールタール，粗製の石油に含まれるほか，植物精油中にも含まれている（たとえばカルバクロール，チモール，カテコールなど）。一般に無色の結晶性固体であるが，アルキルフェノール（たとえば m - クレゾール）のなかには液体のものもある。水酸基の導入により紫外吸収スペクトルは対応する炭化水素に比べ長波長に移動し（フェノールの吸収極大は 211nm と 270nm），アルカリ水溶液中では，さらに長波長に移動する特徴をもつので，フェノール類の確認法として用いることができる。

【製法】

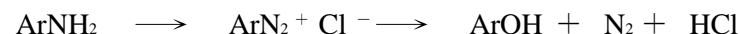
(1) スルホン酸塩（たとえば ArSO₃Na）をアルカリ融解する。



(2) 芳香族ハロゲン化物（たとえば ArCl）を希アルカリ水溶液で高温・高圧下加水分解する。



(3) 芳香族アミン（ArNH₂）をジアゾ化したジアゾニウム塩を加水分解する。

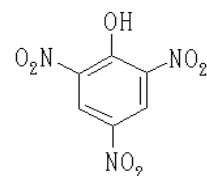
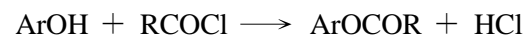


【化学的性質】

フェノール類の最大の特徴は弱酸性を示すことで，この点でアルコール類と大きく異なる。多くのフェノールの酸解離定数 pK_a は約 10 で，カルボン酸，炭酸より弱い酸であり，水酸化ナトリウム水溶液には溶けて塩をつくるが，炭酸アルカリに溶けず塩をつくらない。

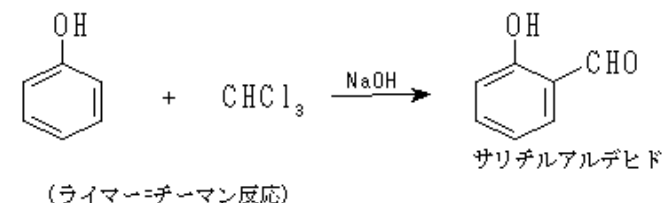
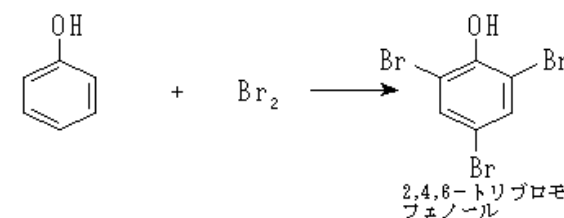
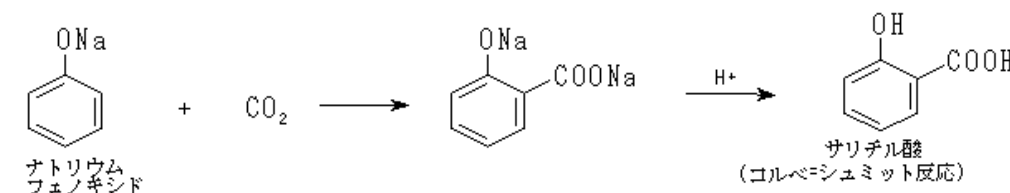
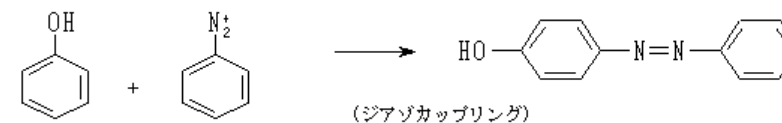
ニトロ基のような電子吸引基の導入で酸性度は高まり，2, 4 - ジニトロフェノールは炭酸アルカリ水溶液にも溶け，2, 4, 6 - トリニトロフェノール（ピクリン酸）はほとんど鉍酸に近い酸性をもつ。

酸塩化物，酸無水和物との反応でエステルを，ハロゲン化アルキル，硫酸ジアルキル，ジアゾメタンとの反応でエーテルを生成する。



ピクリン酸

水酸基の導入で芳香環の求電子試剤に対する反応性が高められ，水酸基の o - , p - 位でたとえば下式のような置換反応が起こる。



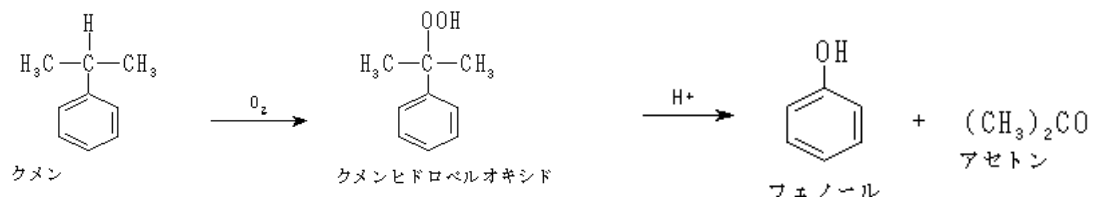
ホルマリンとの縮合反応によりベアリライト樹脂（フェノール樹脂）を与える。フェノール類は一般に酸化されやすく，激しい条件ではベンゼン環が分解するが，穏やかな条件では o - あるいは p - の 2 価フェノールが生成する。多くのフェノールは脂肪族エノールと同じく，水または希薄なアルコール溶液中で塩化鉄(III)と処理すると，錯化合物を形成して特有の呈色反応を示す（フェノールで紫，クレゾール類で青，カテコールで緑，レゾルシンで暗紫色）。

【フェノール(石炭酸)】

化学式 C_6H_5OH 。無色結晶で、融点 $40.9\text{ }^\circ\text{C}$ 、沸点 $182\text{ }^\circ\text{C}$ 。空気または光にふれると赤色になるが、その傾向はアルカリ性のとき著しい。弱酸性を示し $25\text{ }^\circ\text{C}$ での pK_a は 10.0 、水溶液の pH は約 6.0 。水とは互いに溶解しあって 2 層に分かれるが、 $65.3\text{ }^\circ\text{C}$ 以上では任意の割合で混合する。アルコール、クロロホルム、エーテル、グリセリン、二硫化炭素によく溶け、水、ベンゼンに少し溶けるが、石油エーテルにはほとんど溶けない。自然界では、哺乳類の尿、マツの葉、タバコの葉の精油中などに存在する。(理化学事典)

【製法】

フェノールは 1834 年、ドイツの化学者ルンゲ Friedlieb Ferdinand Runge (1795 - 1867) によりコールタールからはじめて得られた。第 1 次大戦中、爆薬としてのピクリン酸製造の需要を満たすためベンゼンのスルホン化で得たベンゼンスルホン酸のアルカリ融解で合成されるようになった。その後、クロロベンゼンを高温・高圧下で希アルカリ水溶液で加水分解する方法(ダウ法)、塩化水素と酸素との反応で得た塩素でベンゼンをクロロベンゼンとし、それを高温で接触加水分解する方法(ラシヒ法)、ベンゼンとプロピレンからまずイソプロピルベンゼン(クメン)をつくり、これを空気酸化してクメンヒドロペルオキシドとし、その酸分解でアセトンとともに得る方法(クメン法)などが開発され、現在工業的に用いられている。



【化学的性質】

一般のフェノール類と類似の挙動を示すので、例については【フェノール類】の個所を参照されたい。そのほか接触還元でシクロヘキサノールを、ニトロ化によりモノ、ジニトロ体を経てピクリン酸を、無水フタル酸との縮合でフェノールフタレインを生ずる。

【用途】

フェノール樹脂、ピクリン酸、染料、サリチル酸、合成繊維、除草剤、写真材料、香料などの原料、消毒・殺菌剤としても用いられるほか分析用試薬としても重要で、硝酸イオン、亜硝酸イオン、カリウムイオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニア、次亜ハロゲン酸などの検出定量に用いられる。

アリール aryl

芳香族炭化水素(アレーン)から環に結合した水素 1 原子を除いて得られる 1 価の芳香族炭化水素基の一般名(表)。飽和脂肪族炭化水素基の一般名アルキルと対をなす。アリル allyl との混同を避けるため、字訳では長音記号を入れてアリールとする。Ar と略記する。元来は芳香族炭化水素から誘導された基を指すが、広い意味で置換基をもつものも含めた芳香族残基をアリールと呼ぶこともある。

表一おもなアリール基

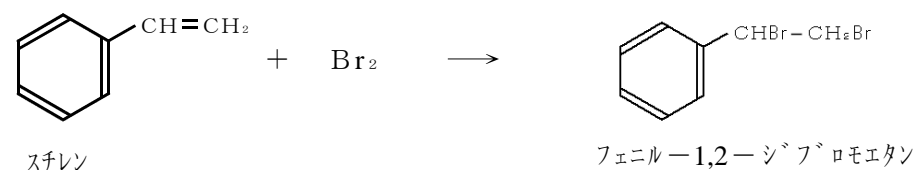
[名称]	[化学式]
フェニル phenyl	 C_6H_5-
トリル tolyl	 $CH_3C_6H_4-$ (o-, m-, p-)
キシリル xylyl	 $(CH_3)_2C_6H_3-$ (2,3-; 2,4- など)
メシチル mesityl	 $2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2-$
ナフチル naphthyl	 $C_{10}H_7-$ (1-, 2-)

1. b)

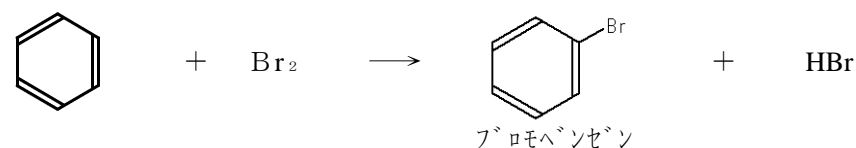
臭素付加

スチレン + Br₂ (CCl₄溶液←溶媒)

スチレンの二重結合に臭素が付加し、褐色が消失

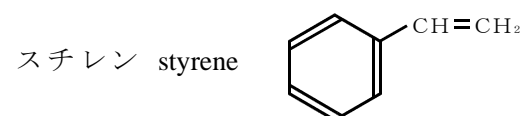


臭素化 (臭素で置換)



通常では起こりにくい。

触媒 (FeBr₃, FeCl₃, AlBr₃ 臭化アルミニウム) や (日光 + 超音波洗浄器 + 加熱) で反応する

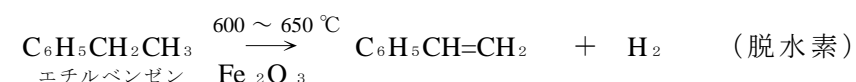


スチロール (styrol) ともいい, ビニルベンゼン, フェニルエチレンにあたる。

融点 - 30.69 °C, 沸点 145.2 °C。比重 = 0.9090 (20 °C)。屈折率 = 1.54382。

無色透明の液体で芳香をもつ。有機溶媒によく溶解する。

工業的にはエチルベンゼンを鉄などの酸化物を触媒として 600 ~ 650 °C で脱水素して合成する。



市販品にはカテコールなどの重合禁止剤が添加されている。

遊離基生成触媒, イオン触媒により重合する。ポリスチレン樹脂, スチレン-ブタジエンゴム, ハイスチレングムなどの製造原料のほか, 不飽和ポリエステル樹脂, 塗料, イオン交換樹脂原料として用途が広い。

ニトロ化 nitration

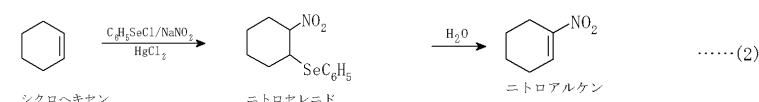
有機化合物にニトロ基 - NO₂ を導入する反応の総称。ニトロ基の導入反応には大別して 2 種類ある。

- (1) ニトリトアニオン NO₂⁻ を利用する方法,
- (2) ニトロニウムカチオン NO₂⁺ を利用する方法である。

(1) の方法では, ニトロ化試剤として亜硝酸ナトリウム NaNO₂, 亜硝酸銀 AgNO₂ などの金属亜硝酸塩を用いる。たとえば, 式 (1) に示すように, ヨウ化アルキルは亜硝酸銀と求核置換反応 (求核反応) を起こしてニトロアルキルを与える。



また亜硝酸ナトリウムを塩化水銀 (II) HgCl₂ の存在下でベンゼンセレンクロリド C₆H₅SeCl およびアルケン (たとえば, シクロヘキセン) と反応させると, ニトロセレン化が起こる (式 (2))。



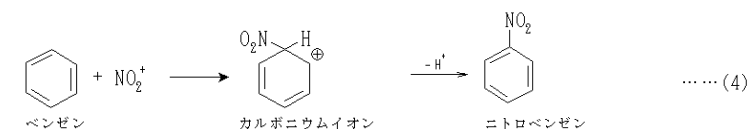
ここで得られるニトロセレニドを過酸化水素 H₂O₂ で酸化すればニトロアルケンが好収率で得られ, この反応はアルケンの 1 個の水素をニトロ基で置換したことになる。ニトロアルケンはきわめて有用な合成中間体である。

(2) のニトロニウムカチオンを使用する方法として最もよく知られている例は, ベンゼンなど芳香族化合物のニトロ化である。

通常, NO₂⁺ を発生させるためには濃硫酸と濃硝酸の混合物 (混酸) が使われる。



式 (3) に示すように, 混酸中では NO₂⁺ が生成し, これがベンゼン環に求電子攻撃を行う (式 (4))。



(上記の反応で, H⁺ が脱離し, H⁺ + HSO₄⁻ → H₂SO₄ 触媒の復元が行われている。)

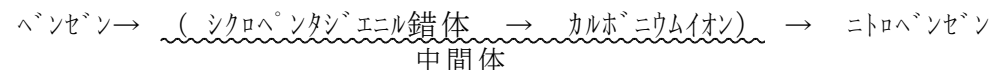
ここで生成する中間体のカルボニウムイオンは速やかにプロトンを放出してニトロベンゼンが生成する。この反応の律速段階は, ニトロニウムイオンが攻撃を行う最初の段階である。このような芳香族化合物のニトロ化は工業的にもきわめて重要な反応であり, トルエンのニトロ化によるトリニトロトルエン (TNT) は火薬の原料として, あるいは多くの芳香族ニトロ化合物は染料その他のいろいろな原料製造のための出発物質として重要である。

理化学事典では NO_2^+ を、ニトロニウムカチオン（ニトロニウムイオン）と呼ぶのではなく、ニトロイルイオン(nitroylion)と呼ぶことを推奨している。

ニトロイル化合物[nitroyl compound]

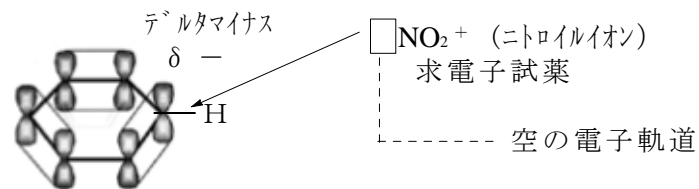
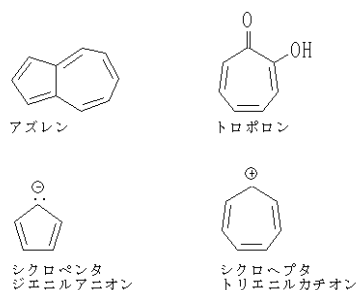
ニトロイル原子団 NO_2^+ を含む無機化合物。ニトリル化合物(nitryl compound)ともよばれるが、有機化合物のニトリルとは異なる。ニトロイルイオン(ニトロニウムイオン, nitronium ion は誤称) NO_2^+ の化合物はニトロニウム化合物(nitronium compound)ともよばれたが、この名称はさけたほうがよい。(理化学事典)

シクロペンタジエニルカチオン構造（シクロペンタジエニル錯体）の中間体を経由し、カルボニウムイオンを経てニトロ化が起こる。



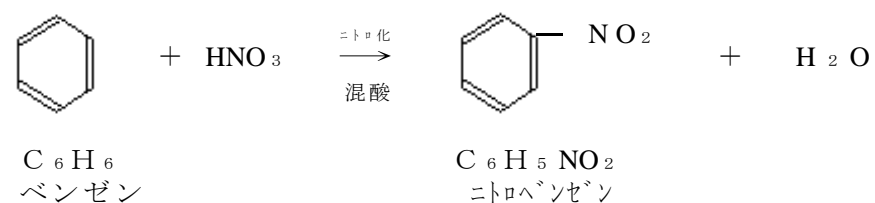
非ベンゼン系芳香族化合物 non-benzenoid aromatic compound

ベンゼン核をもたない不飽和環式化合物で芳香族性を有するものの総称。非ベンゼノイド芳香族化合物とも呼ばれる。アズレンやトロポロンなど中性分子のほかに、シクロペンタジエニルアニオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、などイオン種も含まれる。



1. c)

ニトロ化



混酸……硫酸と硝酸の混合液 - NO_2 (ニトロ基)

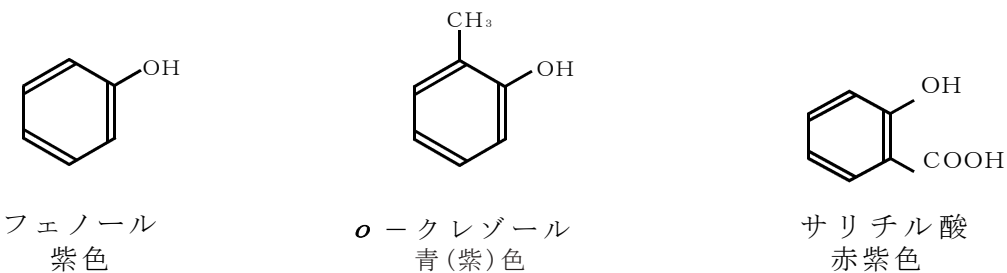
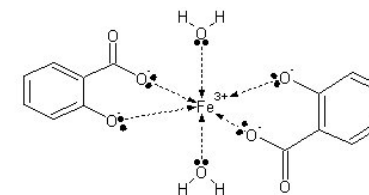
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ニトロベンゼン 比重 1.2
混酸 (硫酸 56 ~ 58 %, 硝酸 27 ~ 28 %, 水 14 ~ 17 % 比重約 1.6)

濃硫酸の比重 1.8 濃硝酸の比重 1.5

ニトロベンゼンは、水より重く、混酸より軽い。

塩化鉄(III) FeCl_3 反応

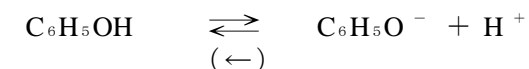
サリチル酸にはフェノール性ヒドロキシル基が含まれるため、 FeCl_3 を加えると、赤紫色に呈色する。構造は下記のようなキレート錯体である。



塩化鉄(III) 水溶液とフェノール類は、中性付近でのみ呈色反応を起こす。

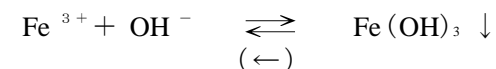
Fe^{3+} に $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ (フェノキシドイオン) が配位した錯イオンが発色物質
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (フェノール性水酸基) の検出 ⇔ 正しくは、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ の検出である。

酸性のとき



$[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]$ が減少する。

アルカリ性のとき



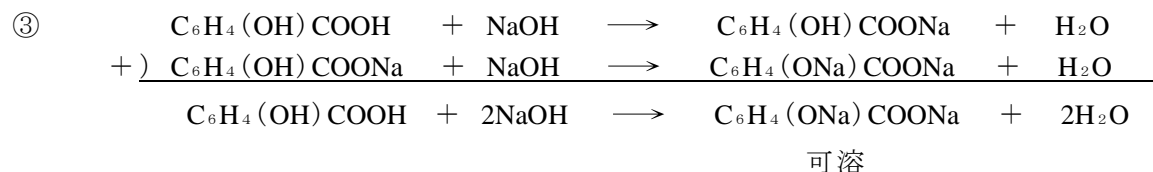
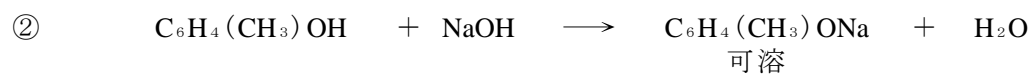
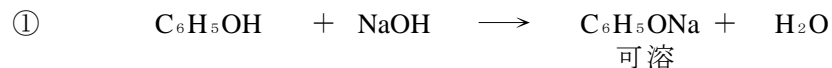
$[\text{Fe}^{3+}]$ が減少する。

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]$ が減少する。

よって、塩化鉄(III) 反応は中性条件の下で行う必要がある。

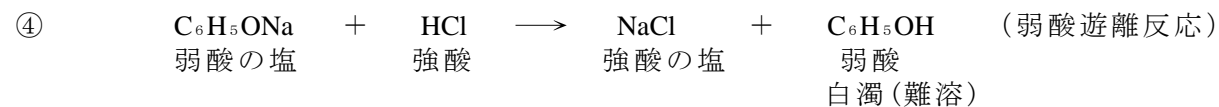
2. c)

	フェノール	O-クレゾール	サリチル酸
NaOH 水溶液	① 溶解	② 溶解	③ 溶解
NaOHaq + 塩酸	④ 白濁	⑤ 白濁	⑥ 白濁
NaOHaq + 炭酸水	⑦ 白濁	⑧ 白濁	⑨ 変化なし



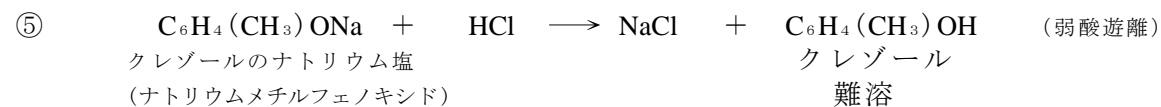
$C_6H_4(OH)COOH$ サリチル酸
 $C_6H_4(OH)COONa$ サリチル酸ナトリウム
 $C_6H_4(ONa)COONa$ サリチル酸二ナトリウム

塩酸 > 硫酸 > スルホン酸 > カルボン酸 > 炭酸 > フェノール
強 ← 酸の強弱 → 弱

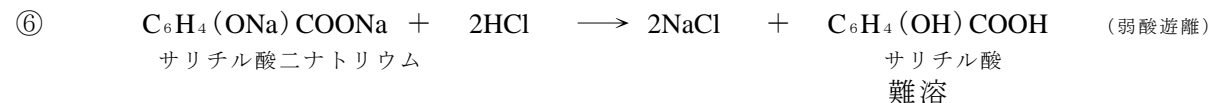


フェノールの溶解度 8.5 (20 °C)

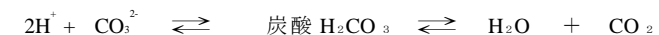
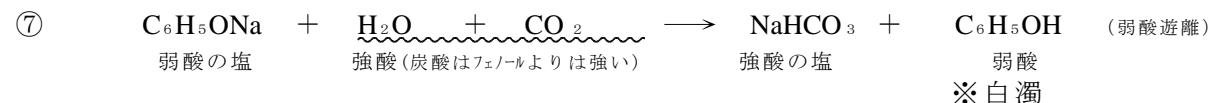
C_6H_5OH ……水に溶けにくい ⇔ 白濁



O-クレゾールの溶解度 2.5 (20 °C)



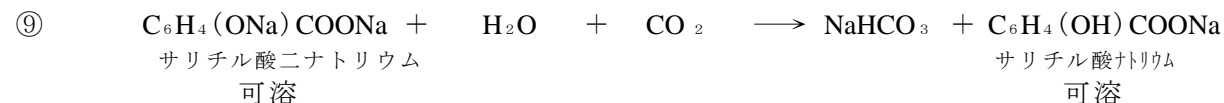
サリチル酸の溶解度 0.19 (20 °C)



※懸濁液……不溶性物質(固体)が分散している。(コロイド)

酸の強弱は相対的な強弱である。カルボン酸 > 炭酸 > フェノール
炭酸は弱酸だが、石炭酸(フェノール)よりは強い酸である。

NaHCO ₃ の溶解度	0 °C	6.9
	15 °C	8.8
	60 °C	16.4



クレゾール cresol

$C_6H_4(CH_3)OH$ ヒドロキシメチルベンゼンにあたる 1 価フェノールで、3 異性体がある。o - クレゾールは融点 31 °C, 沸点 191 °C。m - クレゾールは融点 11.9 °C, 沸点 202.7 °C。p - クレゾールは融点 34.7 °C, 沸点 201.9 °C。いずれも無色の液体。日光により褐色になる。ともにコールタールまたは木タール中に含まれる。フェノールより殺菌力が強く、殺菌消毒剤に用いる。(理化学事典)

フェノールのベンゼン核についている水素原子をメチル基で置換した化合物であるメチルフェノールの総称。化学式 $C_6H_4(CH_3)(OH)$ 。

o -, m -, p - の 3 異性体がある。いずれもフェノール臭をもち、融点はそれぞれ 31 °C, 11.9 °C, 34.7 °C, 沸点は 191 °C, 202.7 °C, 201.9 °C。

いずれも無色または淡い黄色か茶褐色の油状の液体。非常に酸化されやすく、空気や光にふれるとしだいに暗褐色に変化する。かなり弱い一塩基酸で、たとえば p - クレゾールの酸解離指数 $pK_a(25\text{ °C})$ は 10.26 であり、フェノール自身よりもやや弱い酸である。水酸化アルカリの水溶液には溶けて、アルカリ金属塩となる。濃硫酸中ではスルホニル化、濃硝酸中ではジニトロ化される。

アルコール、エーテル、クロロホルムなどにはよく溶けるが、水には約 2 % しか溶けない。3 異性体の殺菌効力は微小な差はあるものの、ほとんど変わらないといってよく、フェノールの約 2.5 倍の効力がみられる。

微生物は菌体タンパク質に変性を受け、生活力を奪われるものと考えられている。栄養型の一般細菌や結核菌には作用するが、ウイルスや芽胞にはあまり効果がない。工業的にはコールタールの分留で 3 異性体の混合物として得られ、少量のキシレノールとフェノール留分とが混入している。現在ではトルエンの塩素化加水分解法またはトルエンのスルホン化アルカリ融解法による合成が大部分である。実験室では、対応するトルエンスルホン酸 $C_6H_4(CH_3)(SO_3H)$ のアルカリ融解で得られる。おもな用途は、消毒液、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、殺虫剤、塗料、木材防腐剤などであるが、これらの目的には 3 異性体の混合物のまま使用される。クレゾールは水に溶けにくいので、同量のセッケンと混和して可溶性をもたせ、水に溶かしたものがクレゾールセッケン液(リゾール lysol ともいう)で、消毒用には 1 ~ 3 % の溶液が用いられる。濃厚な液が皮膚に付着すると知覚の麻痺や炎症を起こす。誤って飲んだ場合、消化器粘膜を腐食して激しい腹痛を起こし、嘔吐、下痢などの消化器症状および頭痛や失神などの神経症状を呈し、死亡にいたることがある。(世界大百科)

サリチル酸 salicylic acid

o - ヒドロキシ安息香酸にあたる。無色の針状晶。融点 159 °C, 沸点約 211 °C (20Torr)。遊離状または誘導体として種々の植物中に存在し、冬緑油中にはメチルエステルとして含まれる。冷水には少し溶ける。工業的には、コルベ反応を利用し、乾燥したナトリウムフェノキシドに 120 ~ 140 °C, 加圧下で二酸化炭素を吸収させればナトリウム塩を生ずるから、これを酸で処理して遊離の酸を得る。塩化鉄(III)溶液を加えると紫色を呈する。サリチル酸は防腐剤として用いられ、その誘導体にも医薬に供されるものが少なくない。(理化学事典)

芳香族有機酸の一つ。o - ヒドロキシ安息香酸にあたる。

天然にはエステルの形で、ウィンターグリーン油(冬緑油)やシラカバ皮油など植物精油中に存在する。

無色の針状結晶で、融点 159 °C, 沸点 211 °C (20mmHg)。

減圧下で昇華する。急熱するとフェノールと二酸化炭素とに分解する。

エチルアルコール、エーテルなどに易溶、水、ベンゼンに可溶。塩化鉄(III)で紫色を呈する。1861年に A. W. H. コルベが初めて合成に成功したもので、工業的には、ナトリウムフェノキシドを加熱融解し、加圧下に二酸化炭素を反応させるコルベ=シュミット反応により製造する。

染料の中間体や、皮膚の角質溶解の目的で魚の目などに対する外用皮膚薬の主成分として医薬に用いられる。また、かつては酒類や酢などに添加される食品防腐剤として用いられたが、現在では食品衛生法で使用が禁止されている。

誘導体には医薬品や香料とされるものが多い。たとえば、メチルエステルであるサリチル酸メチル methyl salicylate(融点 - 0.8 °C, 沸点 223.3 °C)は、歯磨きやガム、アイスクリームなど食品用フレーバーとしてのほか、皮膚を刺激することにより逆に深部組織の炎症を和らげる目的で、消炎剤(サロメチールはこの商品名)として用いられる。また、無水酢酸を用いてアセチル化して得られるアセチルサリチル酸 acetylsalicylic acid(白色の結晶、融点 135 °C)は、解熱鎮痛剤(アスピリンはこのドイツのバイエル社の商品名)として著名である。(世界大百科)

サリチル酸ナトリウム[sodium salicylate]

無色の鱗片状結晶。260 ~ 261 °Cで分解し、光にさらすと淡赤色となる。水に溶けやすく、溶解度は 106.2g/100g 水(21 °C)。メタノール、エタノールに溶ける。サリチル酸水溶液から再結晶すると水素塩 $NaH(C\ H\ O)$ が得られ、固体、水溶液は蛍光を与える。この特性を紫外光の可視光変換材に利用する。また解熱・鎮痛剤、各種保存用薬品になる。(理化学事典)

炭酸水素ナトリウム sodium hydrogencarbonate

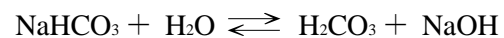
この名称に相当する塩には、一水素塩 NaHCO_3 と二炭酸一水素塩 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とが知られており、単に炭酸水素ナトリウムというときは前者をさす。後者はその組成 $\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Na と CO_3 のモル比 3 : 2) からセスキ炭酸ナトリウム sodium sesquicarbonate (sesqui - は1½を表す接頭語) と俗称されることもある。

〔炭酸水素ナトリウム〕

化学式 NaHCO_3 。酸性炭酸ナトリウムともいう。 Na 1mol 当りの発生 CO_2 の量が正塩 Na_2CO_3 の2倍であることから、重炭酸ナトリウム、重炭酸ソーダ sodiumbicarbonate (重曹(じゅうそう)と略称)などの俗称もある。天然にはナーコ石 nahcolite(成分元素からの NaHCO_3 - lite に由来)として産出する。独特の弱い辛味を有する無色単斜晶系の微細結晶。結晶中には水素結合による $(\text{HCO}_3^-)_\infty$ の鎖が存在し、鎖中の $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ の結合の長さは 2.595 Å。比重 2.20。屈折率 1.526。水 100g への溶解度 6.9g (0℃), 8.8g (15℃), 16.4g (60℃)。エチルアルコールに不溶。熱すると二酸化炭素と水を放って分解し、270℃以上で無水炭酸ナトリウムになる。



水溶液は加水分解して微アルカリ性(指示薬メチルオレンジ, リトマスに対してアルカリ性, フェノールフタレインに対して中性)を示す。



水溶液を加熱すると 65℃以上で二酸化炭素を放って分解する。

工業的には炭酸ナトリウムの含水塩に二酸化炭素を通じてつくる。純粋な製品を得るには、純粋な炭酸ナトリウムの飽和水溶液に二酸化炭素を通じて結晶を析出させ、ろ(濾)別後、二酸化炭素気流中で乾燥する。また、アンモニアソーダ法による炭酸ナトリウム製造の中間生成物として大量につくられるが、不純物として塩化ナトリウム、塩化アンモニウムの少量を伴うので、65℃以下で水溶液から再結晶精製する(〈炭酸ナトリウム〉の項参照)。ナトリウム塩の製造、高純度二酸化炭素の発生剤、ベーキングパウダー、絹や羊毛の洗浄剤となる。医薬品としては内服用、主として制酸剤とされる。また種々の薬物の使用のさいに、胃障害を防ぐ目的などで併用される。

〔二炭酸一水素三ナトリウム sodiummonohydrogencarbonate〕

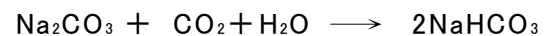
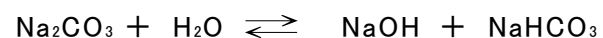
化学式 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。天然にはトロナ trona としてアフリカおよびアメリカのソーダ泉、ソーダ湖中に堆積して大量に産出する。重要な天然ソーダで、古代エジプト人がガラスやセッケンの製造に用いたといわれる。天然のものは無色、灰色ないし黄色の単斜晶系柱状晶、合成したものは無色針状の結晶性粉末。比重 2.112。屈折率 1.5073。水 100g への溶解度 13g (0℃), 42g (100℃)。 NaHCO_3 と Na_2CO_3 を等 mol 含む水溶液から 35℃以上で結晶として得られる。炭酸ナトリウムより風解しにくく、アルカリ性が弱いため、羊毛、毛織物の洗濯に使用される。

炭酸ナトリウム sodium carbonate

化学式 Na_2CO_3 。俗に炭酸ソーダまたはソーダ soda と呼ばれる。無水和物はソーダ灰、10水和物 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ は結晶ソーダまたは洗濯ソーダとも呼ばれる。化学工業上最も重要な製品のの一つである。天然には、1水和物 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ がサーモナトライト thermonatrite (thermo - は熱の意。高温での晶出に由来する名)として産出。

〔性質〕

無水和物は無色の粉末。融点 852℃。比重 2.533。屈折率 1.535。1000℃における解離圧 19torr (mmHg)。吸湿性がある。水 100g への溶解度 7.1g (0℃), 48.5g (104℃)。エチルアルコール, エーテルに不溶。10水和物(単斜晶系。比重 1.45。屈折率 1.425), 7水和物(斜方晶系。比重 1.51), 1水和物(斜方晶系柱状または板状晶。比重 1.56)があり、いずれも特有のアルカリ刺激性辛味を有する無色の結晶。水溶液からは 32℃以下で 10水和物, 32~35℃で 7水和物, 35℃以上で 1水和物が析出する(図 1 参照)。10水和物は空気中で風解して 1水和物となりやすく, 32℃で結晶水に溶ける。1水和物は潮解性があり, 100℃以上で結晶水を失う。水 100g への溶解度は, 10水和物 21.5g (0℃), 45.5g (30℃), 1水和物 48.9g (40℃)。10水和物はエチルアルコールに不溶。1水和物は 25℃でグリセリン 100g に 14g 溶け, エチルアルコール, エーテルに不溶。水溶液は加水分解して強いアルカリ性を示し, 二酸化炭素を吸収して炭酸水素ナトリウムを生成する(CO_2 の吸収率は 50℃で最大)。



〔用途〕

板ガラスをはじめ各種ガラス製品の主原料の一つ、鉄鋼の脱硫用、乾式リン肥製造副原料、苛性ソーダ・重曹・水ガラス・縮合リン酸ソーダなどの工業薬品系各種ナトリウム塩の原料、調味料(アミノ酸など)の原料、セッケンの製造ならびに粉セッケンその他の洗剤の配合用、染料・香料・医薬・農薬等のアルカリ源として用いられ、また分析および合成用試薬にされる。