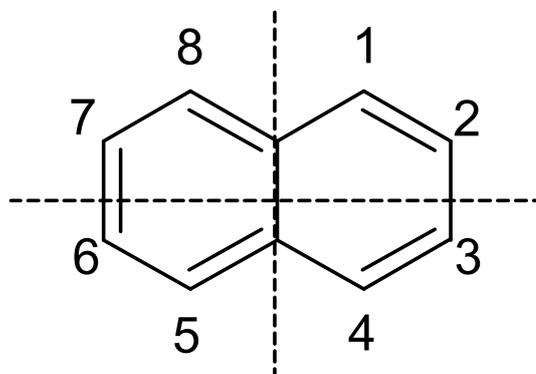


14. 芳香族化合物

209. 芳香族炭化水素の構造と反応

(3)



破線は対称軸である。

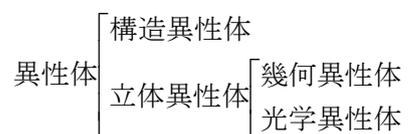
1,4,5,8 は対称の関係にあるので、同一構造になる。

2,3,6,7 は対称の関係にあるので、同一構造になる。

よって、異性体は、1-ナフトールと 2-ナフトールの 2 つである。

補足

異性体の分類



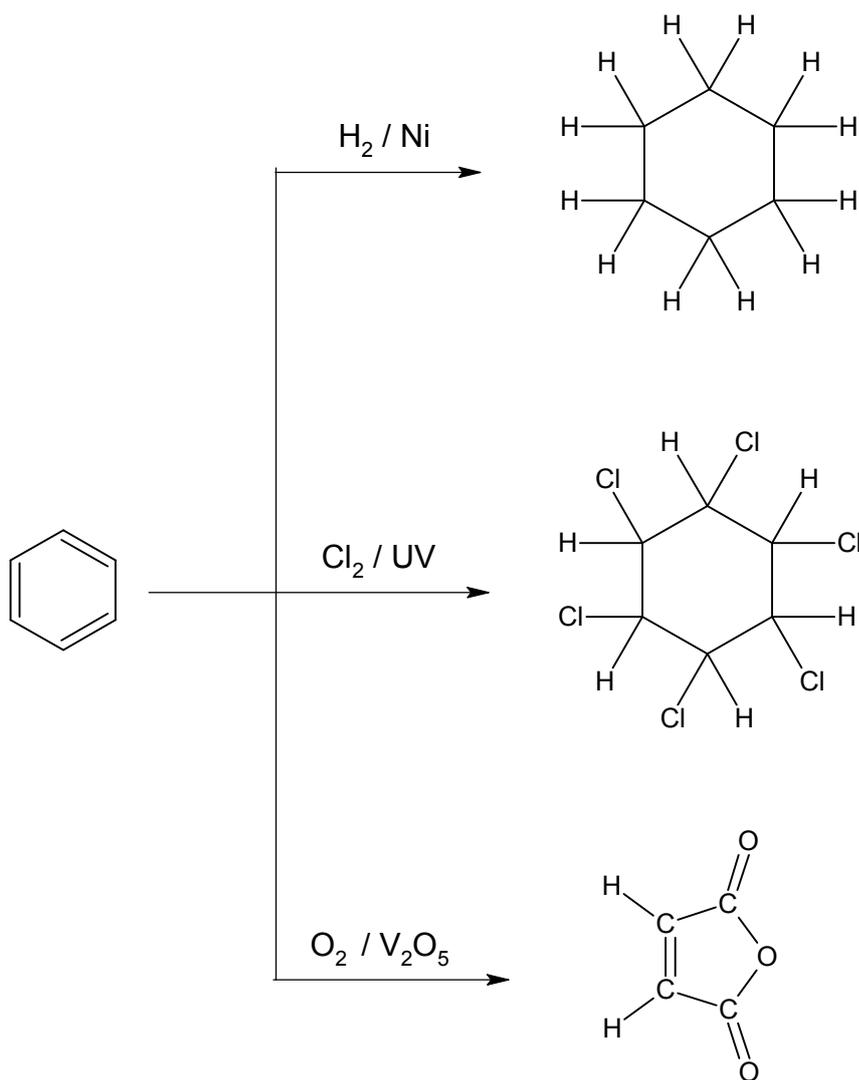
ベンゼン環の破壊反応

H_2 と Ni 触媒または Pt 触媒を用いて付加反応させるとシクロヘキサンが生成する。

Cl_2 に紫外線を照射すると Cl_2 は紫外線のエネルギーで Cl に分解される。

Cl は不対電子をもち、非常に酸化力が強いので、ベンゼン環の炭素と共有結合をつくる反応、つまり付加反応によりベンゼンヘキサクロライドが生成する。

酸化バナジウム (V_2O_5) を触媒に、ベンゼン環を O_2 で酸化開裂させると無水マレイン酸が生成する。(ナフタレンの場合は無水フタル酸になる)



212. ニトロベンゼンとアニリンの反応

(9)

理論的には,



$$\text{実験的には, ベンゼンからのアニリン合成率} = \frac{70}{100} \times \frac{80}{100} = \frac{56}{100}$$

$$\text{よって, ベンゼン 78g から合成されるアニリンは } 93 \times \frac{56}{100} \text{ g}$$

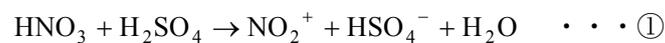
ゆえに, アニリン 9.3g 合成するために最低限必要なベンゼンを x g とすると,

$$\frac{x}{9.3} = \frac{78}{93 \times \frac{56}{100}} \text{ より, } x \approx 13.9 \text{ よって, } 14\text{g} \dots \text{(答)}$$



1. 濃硫酸と濃硝酸の反応

硫酸の方が強い酸なので, 硫酸が酸として硝酸が塩基として酸塩基反応し, ニトロニウムイオン NO_2^+ が生成する。



2. ニトロニウムイオンとベンゼンの置換反応

ベンゼンの置換反応は, 陽イオンとの反応である。

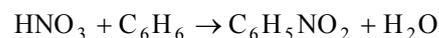


3. 生成反応のまとめ

①+②より,



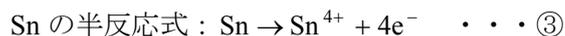
両辺を整理すると,



ニトロベンゼンからのアニリン塩酸塩の生成反応

Sn は, 酸性溶液中で, Sn^{4+} まで酸化され安定化する。

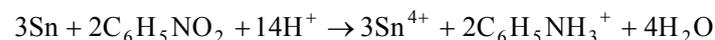
ちなみに, 同族の Pb は, 酸性溶液中で, Pb^{2+} まで酸化され安定化する。



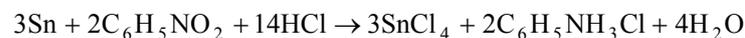
ニトロベンゼンはアニリニウムイオンに還元される。



③×3+④×2より,



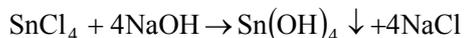
H^+ は HCl 由来だから両辺に 14Cl^- を加えて整理すると,



水酸化ナトリウム水溶液との中和反応

NaOH はまず、アニリン塩酸塩溶液中に含まれている強酸 HCl と反応する。

過剰となった NaOH は、続いて SnCl₄ と反応し、Sn(OH)₄ の白色沈殿が生成する。

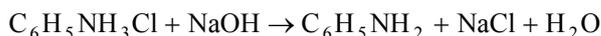


両性水酸化物である Sn(OH)₄ は NaOH と反応し、錯イオンとなって溶ける。



過剰となった NaOH は、アニリン塩酸塩と中和反応し、

アニリン (淡黄色、油状) が生成する。



アニリンのジアゾ化反応

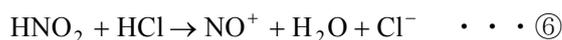
アニリンのジアゾ化には亜硝酸が必要である。

亜硝酸は不安定なのでジアゾ化反応の際に調製する。

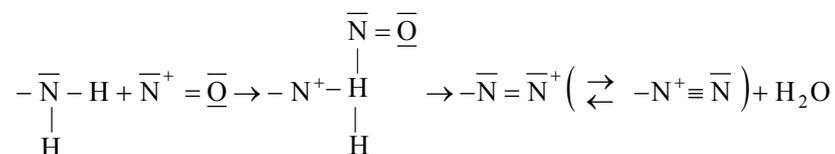
亜硝酸ナトリウムと濃塩酸との弱酸遊離反応で亜硝酸とする。



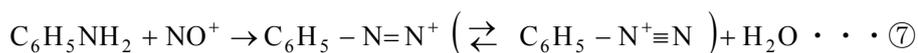
亜硝酸は濃塩酸に対し塩基であるので、濃塩酸と酸塩基反応し NO⁺ が生成する。



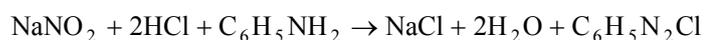
アニリン C₆H₅-NH₂ のアミノ基 -NH₂ の部分に注目すると



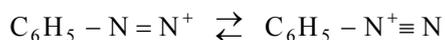
よって



⑤+⑥+⑦より、

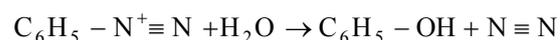


ただし、ジアゾニウムイオン C₆H₅N₂⁺ は次の平衡状態にある。



また、ジアゾニウムイオンは非常に不安定であるため、

室温で水と反応しフェノールと窒素になる。



よって、上記の反応は氷冷下で行わなければならない。

213. 芳香族化合物の分離

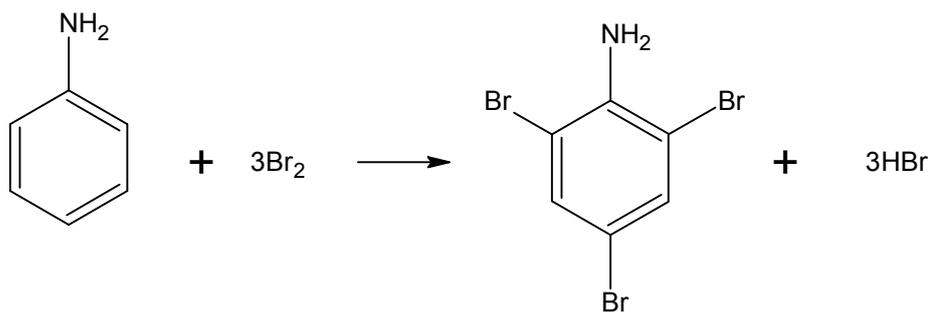
芳香族の分離は、芳香族の酸・中・塩基性に基づき、
酸塩基反応で生成した塩の水層への抽出と弱酸遊離により生成した酸の有機溶媒層への抽出により行われる。

主な塩基性・酸性・中性芳香族

塩基性の芳香族

アニリン

- ・弱塩基性
- ・常温で液体
融点 -6.2°C ，沸点 185°C
- ・無色
- ・光または空気ですぐに酸化され、黄褐色から暗赤褐色へと変化する。
- ・アニリンのさらし粉反応
さらし粉（次亜塩素酸イオン）により酸化され、赤紫色に呈色する。
- ・アニリンブラック
硫酸酸性下のニクロム酸カリウムで強く酸化されると、
黒色の物質（アニリンブラック）になる。
- ・置換反応の配向性
オルト・パラ配向性で、無置換ベンゼンより反応性が高い。
常温で臭素と反応すると、
臭素の3置換体 2,4,6-トリブロモアニリン（白色沈殿）が生成する。
この反応は、アニリンの検出に利用される。

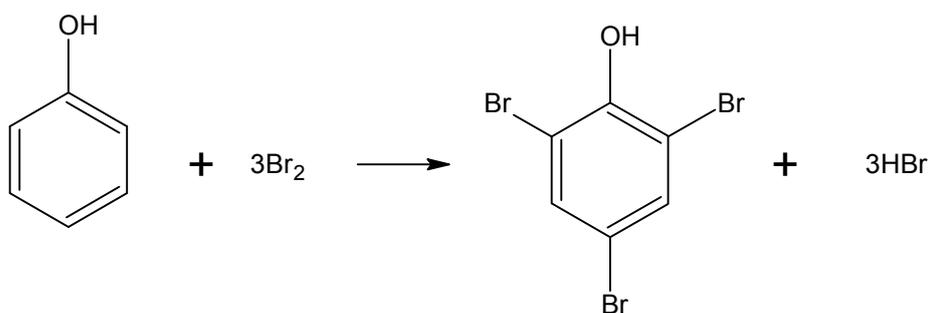


2,4,6-トリブロモアニリン
(白色沈殿)

酸性の芳香族

フェノール，安息香酸，ベンゼンスルホン酸の比較

- ・水によく溶けるのはベンゼンスルホン酸だけ
ベンゼンスルホン酸は強酸で，潮解性が強く保存しにくいので塩として保存する。
主な用途：アルキルベンゼンスルホン酸系の洗剤
- ・炭酸水素ナトリウム水溶液と弱酸遊離反応しないのはフェノールだけ
安息香酸は安息香酸ナトリウムとなって水層に抽出されるが，
フェノールは変化せず，エーテル層に留まる。
- ・いずれも炭酸ナトリウム水溶液（強塩基性）と酸塩基反応する。
フェノールもナトリウムフェノキシドとなって水層に抽出される。
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{NaHCO}_3$$
- ・塩化鉄（Ⅲ）により呈色するのはフェノールだけ
 Fe^{3+} とフェノールの酸素原子が配位結合し，紫色の錯イオンが生成する。
- ・いずれも常温で固体である。
ただし，安息香酸の融点が 121°C であるのに対し，
フェノールとベンゼンスルホン酸の融点はそれぞれ 42°C ， 44°C しかない。
- ・置換反応の配向性
フェノールはオルト・パラ配向性で，無置換ベンゼンより反応性が高い。
常温で臭素と反応すると，
臭素の 3 置換体 2,4,6-トリブロモフェノール（白色沈殿）を生成。
この反応は，フェノールの検出に利用される。



2,4,6-トリブロモフェノール
(白色沈殿)

安息香酸とベンゼンスルホン酸はメタ配向性で，無置換ベンゼンより反応性が低い。

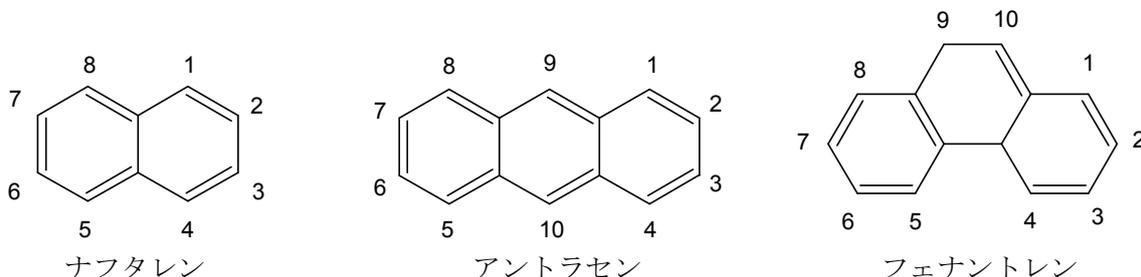
補足

オルト・パラ配向性の芳香族は，ハロゲン置換体を除き無置換ベンゼンより反応性が高い。メタ配向性の芳香族は，無置換ベンゼンより反応性が低い。

参照：化学小ネタ「オルト・パラ配向性とメタ配向性」

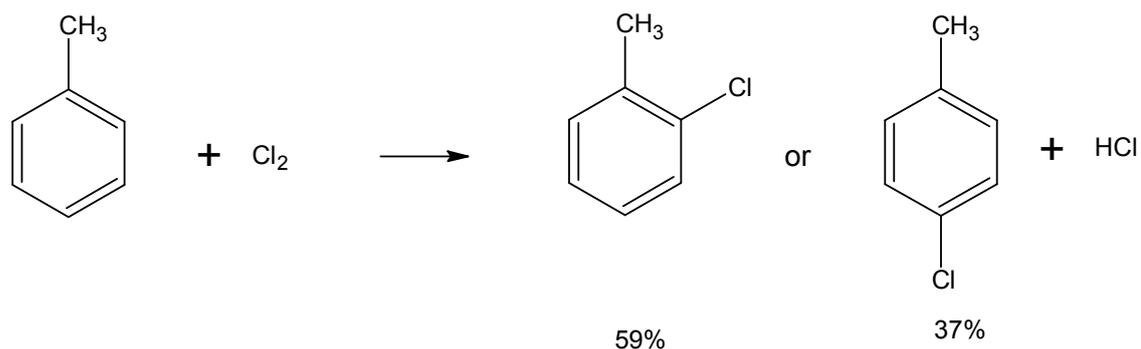
中性の芳香族

ベンゼン，トルエン，キシレン，エチルベンゼン，クメン，ナフタレン，アントラセン，フェナントレン



- ・ベンゼン・トルエン・キシレン・エチルベンゼン・クメンはいずれも常温で液体である。
- ・ナフタレン，アントラセン，フェナントレンは常温で固体である。
- ・置換反応の配向性

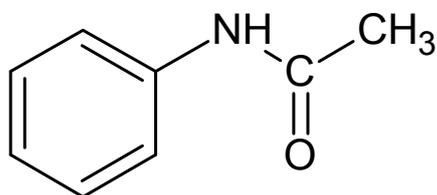
トルエンなど炭化水素基の 1 置換体は，オルト・パラ配向性で，無置換ベンゼンより高い反応性を示し，常温に近い温度（30℃）で置換反応すると，2 置換体が生成する。



- ・アミドやエステルは，一般に、中性物質である。芳香族化合物であっても然り。

アセトアニリド（常温固体）は中性物質である。

塩基性物質とする間違いが多いので注意



補足

アミドについて

アミド結合のNは、カルボニル基のOの強い電子吸引力により電子不足の状態にある。

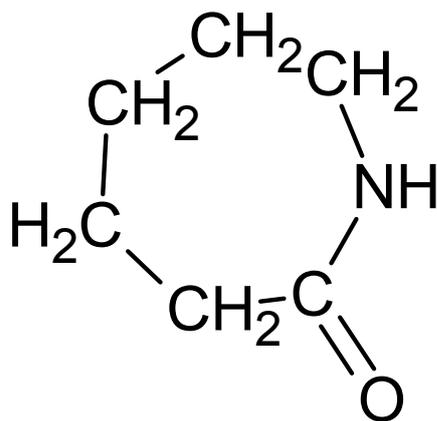
そのため、アミドは塩基性を示すことができない。 K_a は $10^{-14} \sim 10^{-15}$



環状構造のアミドをラクタムという。

例： ϵ -カプロラクタム

カプロン酸アミドが環状構造をとった化合物で6-ナイロンの原料である。



カプロン酸

