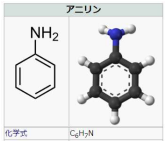
第10講
芳香族化合物(2)

アミンの構造と性質

- アミンとは
  - 1、アミノ基(-NH2)を含んだ化合物
    2、アンモニア(NH3)の水素原子を炭化水素基で置換した化合物
    - ★第一級アミン
      (置換した数が1つ)
      - ★芳香族アミンはここ
    - 第二級アミン
      (置換した数が2つ)
    - 第三級アミン
      (置換した数が3つ)
    - 第四級アンモニウムカチオン※+に帯電
      (Nのローンペアによる配位結合)
      ※アンモニアに属する
- ⇓
- ★第一級アミン
  - 脂肪族アミン
    - 置換したRが脂肪族炭化水素基(=鎖式・環式)
      (メチルアミン、エチルアミンなどがある)
  - ★芳香族アミン
    - 置換したRがベンゼン環
- ⇓
- ★芳香族アミン
  - 主な化合物
    - ★アニリン、o-トルイジン、2,4,6-トリメチルアニリン、アニジリン、3-(トリフルオロメチル)アニリン　など
- ⇓
- ★アニリン　※以下詳細

★アニリン



- 性質
  - 弱塩基
  - さらし粉の水溶液を加えると
    赤紫色に呈色する【酸化反応】
  - K2Cr2O7(ニクロム酸カリウム)の硫酸性水溶液を加えると
    黒色のアニリンブラックができる【酸化反応】
    - 染料等に使用される
- 製法
  - アニリンをつくる
    - ベンゼン+濃硝酸(HNO3)+濃硫酸(H2SO4)→ニトロベンゼン+H2O【ニトロ化】※第9講
      ニトロベンゼン+6(H)+スズ(HCl)+塩酸(HCl)→アニリン+2H2O【還元反応】
  - アニリン塩酸塩をつくる
    - アニリン+塩酸(HCl)→アニリン塩酸塩【中和反応】
      ※第四級アンモニウムカチオン×Cl-の配位結合

メモ

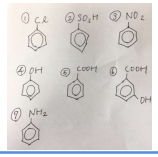
定義

	酸	塩基
アレニウスの定義	H+を生じる物質	OH-を生じる物質
ブレンステッド・ローリーの定義	H+を放出する物質	H+を受け取る物質
ルイスの定義	電子対を受け取る物質	電子対を与える物質

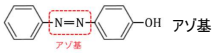
- 酸と塩基
- 混成軌道
  - 軌道を編成しなおして、新しく作った軌道のこと
    (※ノート参照:炭素原子例など)
- 非共有電子対
  (ローンペア)
  - 共有結合できない
    - 求核剤として+に帯電した原子を攻撃できる
      (アンモニアのNのローンペア参照)
      - 配位結合
- 不対電子
  - 共有結合

芳香族化合物の反応

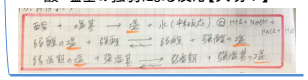
- 復習①:今まで登場した主な化合物



  - ①クロロベンゼン　-Cl　酸性
  - ②ベンゼンスルホン酸　-SO3H　酸性
  - ③ニトロベンゼン　-NO2　中性
  - ④フェノール　-OH　酸性
  - ⑤安息香酸　-COOH　酸性
  - ⑥サリチル酸　-COOH　酸性
  - ⑦アニリン　-NH2　塩基性
- 復習②:酸の強さ　塩酸・硫酸　>　カルボン酸　>　炭酸　>　フェノール類
- 復習③:塩基の強さ　水酸化ナトリウム・水酸化カリウム　>　アンモニア・アニリン
- 反応
  - アセチル化
    - 酢酸を使ってアミンにアセチル基をくっつける　生成物:アセトアリニド(解熱剤)
    - 注:酢酸や無水酢酸を使ってアセチル基を付加するのが【アセチル化】
      酢酸に限らずアルコール・フェノールとカルボン酸の反応が【エステル化】
  - ジアゾ化
    - 塩酸と亜硝酸ナトリウムを加え、塩化ベンゼンジアゾニウムを生成する
    - $-\overset{+}{N}\equiv N$
      ジアゾ基
  - カップリング
    - 塩化ベンゼンジアゾニウムにナトリウムフェノキシドを加えると
      橙赤色(とうせきしょく)のp-フェニルアゾフェノール(ヒドロキシアゾベンゼン)が生じる



アゾ基

芳香族化合物の分離

- 例題:p.288
- 操作1
  - ポイント:塩を生成するかどうか
  - 反応:塩基(アニリン)と酸(塩酸)の中和反応
  - 結果:塩を生成して水に溶けたもの(水層にあるもの)→アニリン塩酸塩
- 操作2
  - ポイント:塩を生成するかどうか
  - 反応:酸(m-クレゾール、安息香酸)と塩基(NaOH)の中和反応
  - 結果:中性であるo-キシレンだけエーテル層に残る。
    それ以外の上記2つは塩を生成して水に溶ける(水層にいく)
    ※このとき、m-クレゾールのHがNaに置き換わっていることに注意！
- 操作3
  - ポイント:酸の強さで反応が分かれることを利用する
    ※炭酸よりも強い？弱い？
  - 反応:操作2の生成物に炭酸を加えると、
    弱酸(m-クレゾール)+強酸の塩(炭酸水素ナトリウム:NaHCO)になる
    ※安息香酸(カルボン酸)は炭酸よりも『強い』酸になるため、反応しない
  - 塩を持っていかれたm-クレゾールは水に溶けることができないので、
    エタノール層へ。
- 酸・塩基の強弱による反応【大切！】