高校化学 L01 第 160 講 芳香族カルボン酸

この講でできるようになること

- 安息香酸やサリチル酸の構造を、ベンゼン環と官能基の関係から説明できる。
- 芳香族カルボン酸が示す水への溶解性や弱酸性の性質を説明できる。
- 安息香酸の塩形成と酸性化による変化を、反応式と粒子の変化で説明できる。

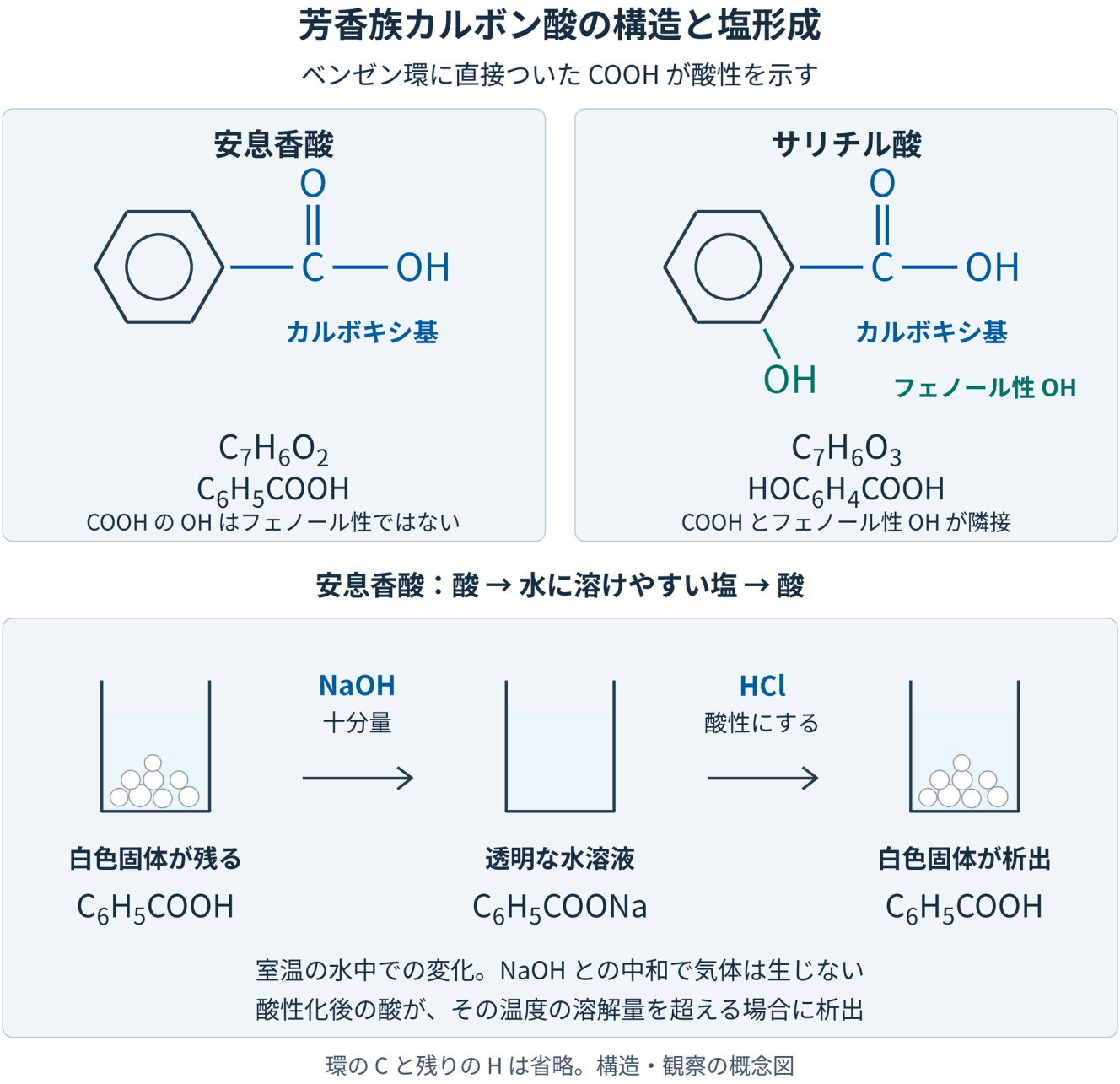

図 1　安息香酸とサリチル酸の構造、塩形成による変化

芳香族カルボン酸とは何か

芳香族カルボン酸の代表例として、ベンゼン環にカルボキシ基–COOHが直接結合した安息香酸やサリチル酸がある。ベンゼン環をもつことが特徴であるが、「芳香族」はよい香りを意味する言葉ではなく、構造上の分類である。

©ミライコーチング

カルボキシ基から水素イオンH^+が電離するため、水溶液は酸性を示す。安息香酸やサリチル酸は弱酸である。ベンゼン環がついていても、カルボキシ基の酸性は失われない。

安息香酸の構造と性質

代表的な芳香族カルボン酸に安息香酸がある。安息香酸はベンゼン環にカルボキシ基が 1 つ直接結合した構造をもつ。

化学式はC_6H_5COOHで表される。ベンゼン環部分とカルボキシ基部分を分けて見ることで、芳香族化合物としての特徴とカルボン酸としての特徴を合わせてもつことが分かる。

安息香酸は室温の水には溶けにくい。溶解性は、極性のあるカルボキシ基と、水となじみにくいベンゼン環の両方の影響を受ける。「弱酸だから全く溶けない」と考えることは誤りである。

サリチル酸の構造

サリチル酸は、安息香酸のカルボキシ基が結合した炭素の隣の炭素に、フェノール性 OH が結合した構造をもつ。サリチル酸も室温の水には溶けにくい。

化学式は$o\text{-}HOC_6H_4COOH$で表される。カルボキシ基−COOHの OH とフェノール性 OH は、どちらも O–H 結合を含むが、酸素につながる部分が異なるため、性質を区別する。

カルボキシ基中の OH はカルボン酸としての性質に関係する。一方、環に直接結合した OH はフェノール性 OH であり、同じものとして扱わない。

安息香酸の塩形成と酸への変化

安息香酸はカルボン酸であるため、十分な量の NaOH と反応すると中和が起こる。

$$C_6H_5COOH + NaOH \rightarrow C_6H_5COONa + H_2O$$

生成する安息香酸ナトリウムは水に溶けやすいため、安息香酸が塩になることで水中に広がりやすくなる。この反応では中和が起こるため、H_2やCO_2の気泡は発生しない。

その後、安息香酸ナトリウム水溶液を酸性にすると、安息香酸へ戻る。

$$C_6H_5COONa + HCl \rightarrow C_6H_5COOH + NaCl$$

生成した安息香酸の量が、その温度の水への溶解量を超える場合、白色固体として析出する。酸性化すれば必ず目に見える沈殿ができるとは限らず、濃度などの条件によって見え方は変化する。

炭酸水素ナトリウムとの反応

安息香酸やサリチル酸は、カルボキシ基−COOHをもつため、通常の$NaHCO_3$水溶液と反応して二酸化炭素を発生する。

安息香酸では次の反応が起こる。

$$C_6H_5COOH + NaHCO_3 \rightarrow C_6H_5COONa + CO_2 + H_2O$$

サリチル酸でもカルボキシ基が反応する。

$$o\text{-}HOC_6H_4COOH + NaHCO_3 \rightarrow o\text{-}HOC_6H_4COONa + CO_2 + H_2O$$

通常の$NaHCO_3$水溶液では、カルボキシ基の H が酸として反応する。一方、サリチル酸のフェノール性 OH は、この条件で中和されるほど酸性が強くないため、OH のまま残る。

発生するCO_2の炭素は炭酸水素イオンHCO_3^-由来であり、芳香族カルボン酸から炭素が外れる脱炭酸反応ではない。安息香酸やサリチル酸では、酸 1mol に対して、発生するCO_2は 1mol である。

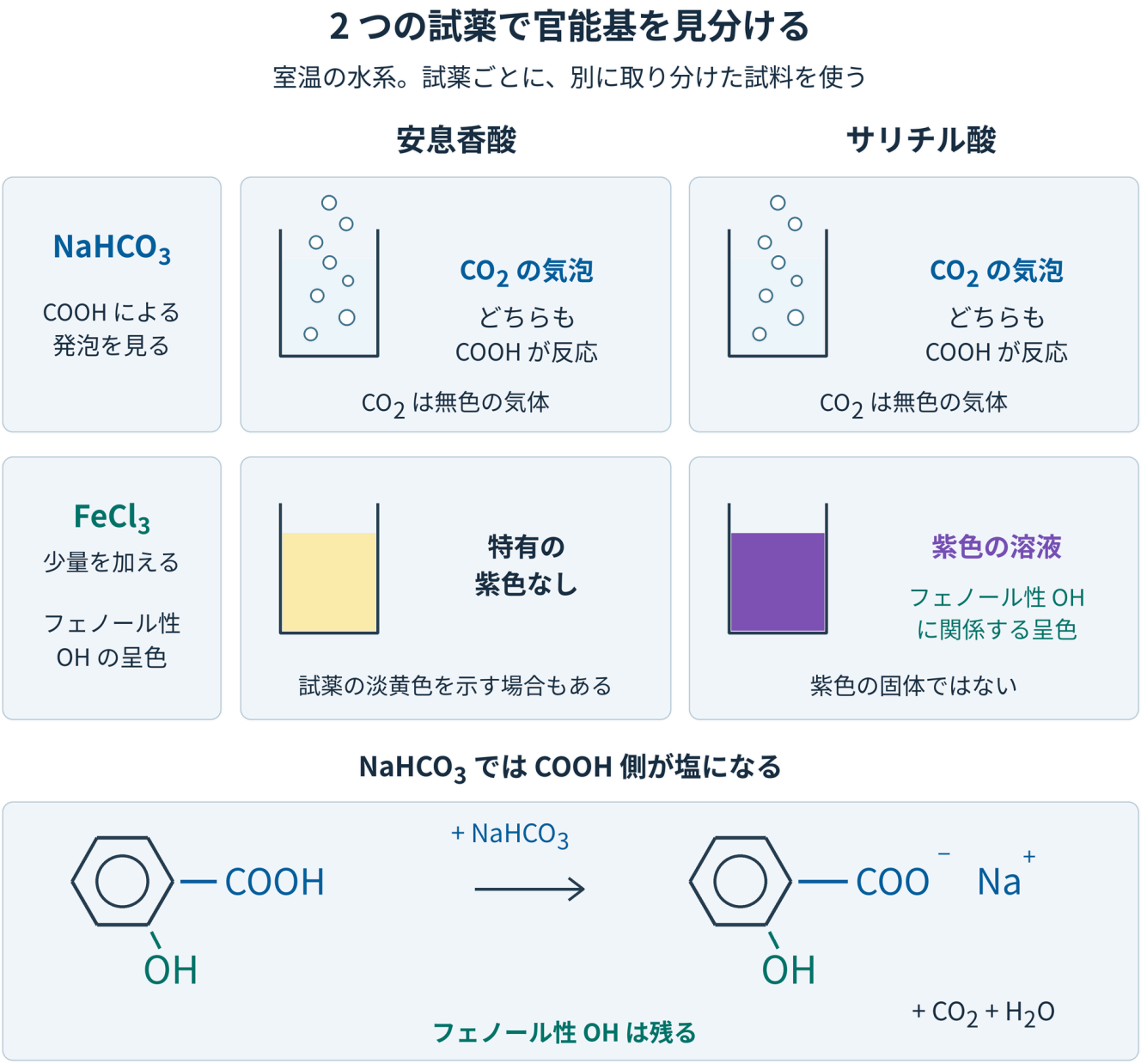

図 2　安息香酸とサリチル酸の試薬による観察の比較。試薬は設備と指導者の管理下で扱い、家庭で実験を行うことを想定しない。

塩化鉄(III)によるフェノール性 OH の確認

サリチル酸は、別に取り分けた試料へ適切な水系条件で $FeCl_3$ を加えると、フェノール性 OH によって Fe^{3+} 錯体を形成し、代表的に紫色の溶液を示す。

一方、安息香酸にはフェノール性 OH がないため、フェノール類に特有の紫色呈色は示さない。ただし、試料条件によって見え方は変化するため、「必ず無色」や「$FeCl_3$ と一切反応しない」と考えることは適切ではない。

呈色反応だけで物質を普遍的に一意同定できるわけではなく、他の性質や反応結果と合わせて判断する必要がある。

$NaHCO_3$ を加えた後の同じ試料へ $FeCl_3$ を追加するのではなく、比較する場合は別に取り分けた試料を用いる。

例題 1

安息香酸とサリチル酸を区別するため、$NaHCO_3$水溶液と $FeCl_3$水溶液を用いた観察を考える。

(1) 安息香酸とサリチル酸に $NaHCO_3$水溶液を加えた場合、どちらも CO_2を発生する理由を説明せよ。

(2) $NaHCO_3$水溶液と $FeCl_3$水溶液を用いた場合、それぞれの観察から安息香酸とサリチル酸の構造上の違いを説明せよ。

解答・解説

(1) 両方ともカルボキシ基–COOHをもつため、酸として $NaHCO_3$と反応する。反応ではカルボキシ基の H が失われてカルボン酸塩となり、炭酸水素イオン由来の CO_2が発生する。

安息香酸では$C_6H_5COOH + NaHCO_3 \rightarrow C_6H_5COONa + CO_2 + H_2O$となり、サリチル酸でもカルボキシ基が同様に反応する。

(2) $NaHCO_3$では、両方の物質がカルボキシ基をもつため CO_2が発生する。この反応だけでは区別できない。

$FeCl_3$では、サリチル酸がもつフェノール性 OH が Fe^{3+}と錯体を形成し、代表的に紫色溶液を示す。安息香酸にはフェノール性 OH がないため、フェノール類に特有の紫色呈色を示さない。

したがって、$NaHCO_3$ではカルボキシ基、$FeCl_3$ではフェノール性 OH の有無が観察の原因になる。

例題 2

安息香酸とサリチル酸の反応について考える。

(1) 安息香酸に NaOH 水溶液を加えたときの反応式を書き、その後酸性化した場合の変化を説明せよ。

(2) サリチル酸と $NaHCO_3$の反応式を書き、この反応における物質量比を説明せよ。

解答・解説

(1) 安息香酸は NaOH と中和して安息香酸ナトリウムになる。

$C_6H_5COOH + NaOH \rightarrow C_6H_5COONa + H_2O$

安息香酸ナトリウムは水に溶けやすい塩である。その水溶液を HCl で酸性化すると、安息香酸へ戻る。

$C_6H_5COONa + HCl \rightarrow C_6H_5COOH + NaCl$

生成した安息香酸がその温度で溶けきれない量になる場合、白色固体として析出する。

(2) サリチル酸ではカルボキシ基が反応する。

$o\text{-}HOC_6H_4COOH + NaHCO_3 \rightarrow o\text{-}HOC_6H_4COONa + CO_2 + H_2O$

サリチル酸 1 分子にはカルボキシ基が 1 個あるため、$NaHCO_3$との反応ではサリチル酸 1mol に対して CO_2が 1mol 発生する。

このときフェノール性 OH は残り、反応に関わるのはカルボキシ基である。

©ミライコーチング

演習問題

演習 1

(1) 安息香酸C_6H_5COOHとサリチル酸o -HOC_6H_4COOHの構造上の共通点と違いを説明せよ。

(2) サリチル酸に含まれる 2 種類の OH について、カルボキシ基中の OH とフェノール性 OH の違いを説明せよ。

演習 2

(1) 安息香酸に NaOH 水溶液を加えたときの反応式を書き、生成物が水に溶けやすくなる理由を説明せよ。

(2) 安息香酸ナトリウム水溶液を酸性化したときの反応式を書き、白色固体が析出する条件を説明せよ。

演習 3

(1) 安息香酸とサリチル酸が$NaHCO_3$水溶液と反応するときの反応式を書き、サリチル酸ではフェノール性 OH が反応後も残る理由を説明せよ。

(2) サリチル酸 0.20mol が十分な量の$NaHCO_3$と反応したとき、発生するCO_2の物質量を求めよ。

演習 4

(1) 二つの純物質 A、B は安息香酸またはサリチル酸のいずれかである。別試料に$NaHCO_3$水溶液と$FeCl_3$水溶液をそれぞれ加えたところ、観察結果から A と B を区別できた。このとき、どのような構造上の違いを利用して区別したか説明せよ。

演習 5

(1) 芳香族カルボン酸について、「弱酸であること」「水に溶けにくいこと」「塩になると水に溶けやすくなること」の関係を区別して説明せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

(1) 安息香酸とサリチル酸は、どちらもベンゼン環にカルボキシ基–COOHが直接結合した芳香族カルボン酸である。違いは、サリチル酸ではカルボキシ基が結合した炭素の隣の炭素に、フェノール性 OH が結合している点である。

(2) カルボキシ基中の OH は、カルボン酸として酸性を示す原因となる部分である。一方、フェノール性 OH はベンゼン環に直接結合した OH であり、カルボキシ基中の OH とは異なる。サリチル酸の$NaHCO_3$反応ではカルボキシ基が反応し、フェノール性 OH は保持される。

©ミライコーチング

解答 2

(1) 安息香酸と NaOH の反応式は次の通りである。

$C_6H_5COOH + NaOH \rightarrow C_6H_5COONa + H_2O$

反応ではカルボキシ基からH^+が外れて安息香酸イオン$C_6H_5COO^-$となり、Na^+を相手の陽イオンとする塩ができる。安息香酸ナトリウムは水中でこれらのイオンに分かれ、イオンが水分子に取り囲まれるため、水に溶けやすい。

この反応は酸と塩基の中和であり、水素気体は発生しない。

(2) 安息香酸ナトリウムを酸性化すると、安息香酸へ戻る。

$C_6H_5COONa + HCl \rightarrow C_6H_5COOH + NaCl$

生成した安息香酸が、その温度における水への溶解量を超える場合に白色固体として析出する。酸性化すれば必ず析出するのではなく、生成量と溶解できる量の関係によって決まる。

解答 3

(1) 安息香酸とサリチル酸は、カルボキシ基が $NaHCO_3$と反応して CO_2を発生する。

安息香酸では次の反応が起こる。

$C_6H_5COOH + NaHCO_3 \rightarrow C_6H_5COONa + CO_2 + H_2O$

サリチル酸では次の反応が起こる。

$o\text{-}HOC_6H_4COOH + NaHCO_3 \rightarrow o\text{-}HOC_6H_4COONa + CO_2 + H_2O$

通常の $NaHCO_3$水溶液ではカルボキシ基が中和される。一方、サリチル酸のフェノール性 OH は、この条件で中和されるほど酸性が強くないため、反応後も OH のまま残る。CO_2の炭素は炭酸水素イオンHCO_3^-由来であり、サリチル酸から炭素が外れる脱炭酸反応ではない。

(2) サリチル酸 1 分子にはカルボキシ基が 1 個あるため、サリチル酸 1mol に対して CO_2は 1mol 発生する。したがって、サリチル酸 0.20mol では発生する CO_2も 0.20mol である。

解答 4

(1) 両者を区別するのは、フェノール性 OH の有無である。カルボキシ基は両方の物質がもつ。

$NaHCO_3$水溶液では、安息香酸とサリチル酸のどちらもカルボキシ基をもつため、CO_2が発生する。

$FeCl_3$水溶液では、サリチル酸のフェノール性 OH が Fe^{3+}錯体を形成し、代表的に紫色溶液を示す。一方、安息香酸にはフェノール性 OH がないため、フェノール類に特有の紫色呈色を示さない。

ただし、$FeCl_3$による呈色だけで物質を一意に万能判定できるわけではなく、他の性質や反応結果と合わせて判断する必要がある。

©ミライコーチング

解答 5

(1) 弱酸であること、水に溶けにくいこと、塩になると溶けやすくなることは、それぞれ異なる性質である。

弱酸であるとは、カルボキシ基が水中で一部電離して酸性を示すことを意味する。これは酸の性質に関する説明であり、水への溶解性そのものを表すものではない。

芳香族カルボン酸は分子全体の性質によって室温の水に溶けにくい場合があるが、「水に全く溶けない」という意味ではない。

一方、本講で扱う安息香酸やサリチル酸のナトリウム塩は、水に溶けやすい。これは、水中で分かれたイオンが水分子に取り囲まれることと関係する。弱酸であることと塩の溶解性は、同じ意味ではない。

©ミライコーチング