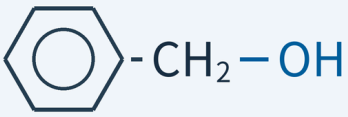
高校化学 L01 第 159 講 フェノール

この講でできるようになること

- フェノールの構造をアルコールと比較し、フェノール性ヒドロキシ基の特徴を説明できる。
- フェノールが弱酸性を示す理由を説明し、NaOH との反応を化学反応式で表せる。
- フェノールと炭酸の酸性度を比較し、フェノールが遊離する反応の関係を説明できる。
- フェノールの代表的な確認反応を、観察される変化と結び付けて説明できる。

フェノールの構造と弱酸性

OH が結合する炭素で区別する

フェノール	ベンジルアルコール	エタノール
		CH_3-CH_2-OH
C_6H_5OH	$C_6H_5CH_2OH$	C_2H_5OH
OH が環の C に直接結合	**間に CH_2 がある** OH は飽和炭素に結合	OH は飽和炭素に結合 アルコールの仲間

NaOH で中和し、フェノキシドになる



フェノール　　ナトリウムフェノキシド

水溶液中で CO_2 によりフェノールが遊離する

$$C_6H_5O^- Na^+ + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$$

炭酸のほうがフェノールより酸性が強い

環の C と残りの H は省略。反応の概念図

図 1　フェノールとアルコールの構造・酸性の対応

©ミライコーチング

フェノールの構造とアルコールとの違い

フェノールは、ベンゼン環にヒドロキシ基$-OH$が直接結合した化合物である。化学式はC_6H_5OHで表される。

重要なのは、ヒドロキシ基がどの炭素に結合しているかである。フェノールでは、ベンゼン環をつくる炭素に$-OH$が直接結合している。

一方、ベンジルアルコール$C_6H_5CH_2OH$では、ベンゼン環と$-OH$の間にCH_2が存在する。$-OH$が結合している炭素は飽和炭素であり、フェノールとは異なる。

エタノールCH_3CH_2OHも同様に、$-OH$は飽和炭素に結合している。ベンゼン環をもつことだけでフェノールと判断してはいけない。フェノールかどうかは、ヒドロキシ基が芳香族環に直接結合しているかで決まる。

フェノールの弱酸性

フェノールは水中で一部が電離して水素イオンH^+を生じる。このように、水中で一部だけ電離する酸を弱酸という。

弱酸とは「酸性がない」という意味ではない。また、溶液の濃度が小さいという意味でもない。水中で電離しにくい性質を表している。

フェノールが電離すると、フェノキシドイオン$C_6H_5O^-$が生じる。ベンゼン環の影響により、生成したフェノキシドイオンが安定化されるため、フェノールはアルコールよりも水素イオンを放出しやすい。

ただし、エタノールなどの一般的なアルコールは、普通の NaOH 水溶液とはフェノールのように中和反応を起こすものとして扱わない。

フェノールと水酸化ナトリウムの反応

フェノールは弱酸であるため、強塩基である NaOH と反応して塩をつくる。

$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$

生成するフェノキシドナトリウムC_6H_5ONaは、フェノキシドイオン$C_6H_5O^-$とナトリウムイオンNa^+からなる塩である。

この反応は酸と塩基の中和であり、水素分子H_2は発生しない。フェノキシドでは、酸素原子に水素とナトリウムが同時に共有結合しているわけではない。

フェノールと炭酸の酸性度比較

フェノールは炭酸より酸性が弱い。そのため、炭酸はフェノキシドイオンに水素イオンを与え、フェノールを遊離させることができる。

普通の水溶液中では、次のような反応が起こる。

$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$

この反応では、炭酸がフェノキシドイオンに水素イオンを与え、フェノールが遊離する。

一方、未置換フェノールは通常の$NaHCO_3$水溶液では反応して二酸化炭素の発泡を示すものとして扱わない。これはフェノールが炭酸より弱い酸であるためである。

塩化鉄(III)水溶液によるフェノールの確認

フェノールは、適切な条件の塩化鉄(Ⅲ)水溶液$FeCl_3$を加えると代表的に紫色を示す。この呈色は、フェノールとFe^{3+}が錯体を形成することによるものである。

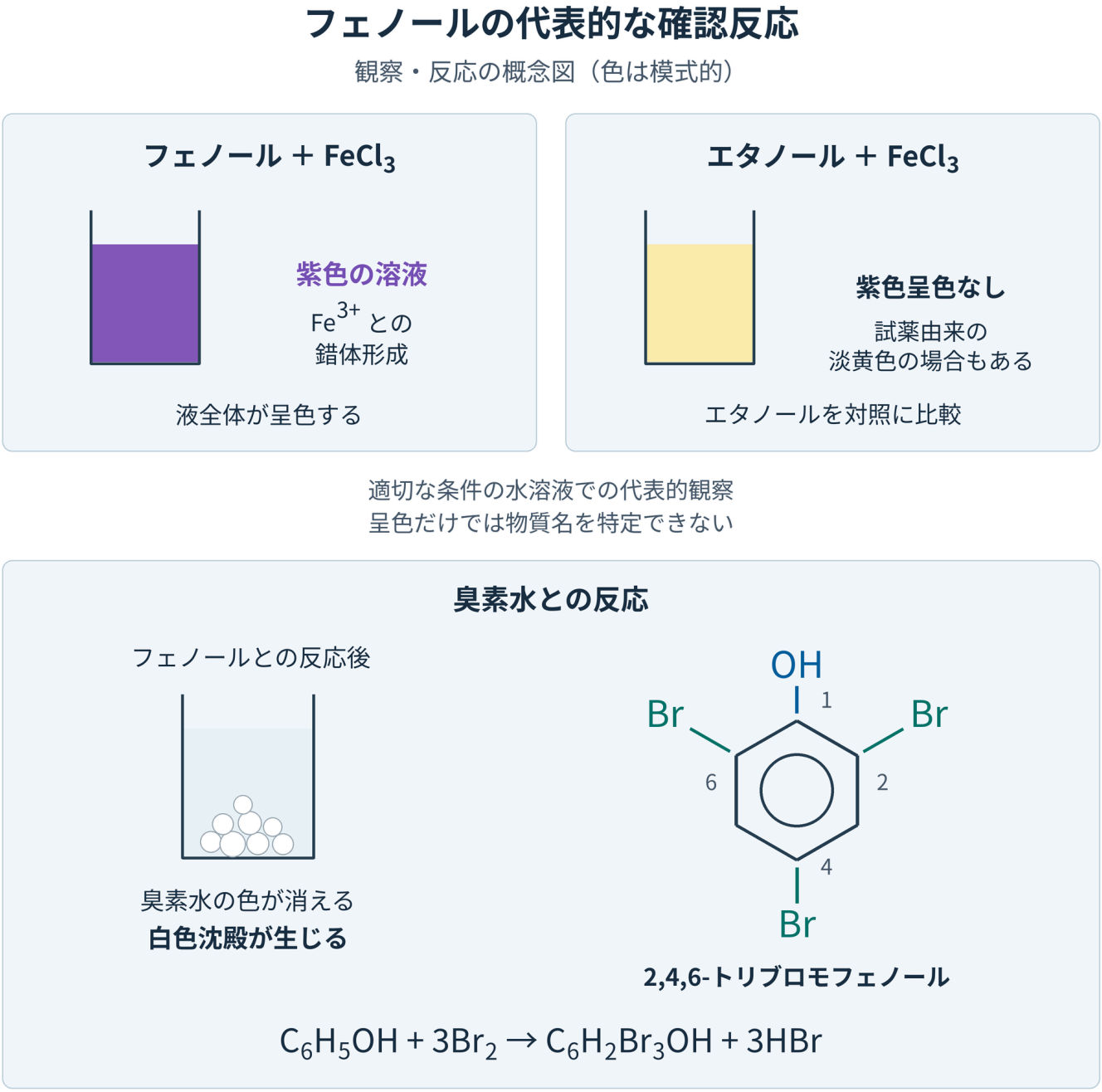


図 2　フェノールの代表的な確認反応

この反応はフェノール類などでも見られるため、紫色呈色だけで物質名を一意に特定できるわけではない。

対照としてエタノールに同じ試薬を加えても、フェノールのような紫色呈色は見られない。ただし、試薬自体の色が影響する場合があるため、エタノール側を必ず無色と判断することはできない。

臭素水との反応

フェノールに臭素水を加えると、ベンゼン環の水素原子が臭素原子に置換され、2,4,6-トリブロモフェノールが生じる。

$C_6H_5OH + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3OH + 3HBr$

フェノールでは、ヒドロキシ基が結合している炭素を 1 位と考える。ヒドロキシ基$-OH$の影響により、臭素は 2 位、4 位、6 位の環上の水素を置換する。

生成した 2,4,6-トリブロモフェノールは白色沈殿として観察される。

この反応は芳香環への付加反応ではなく、芳香環の水素が臭素原子に置換される反応である。また、臭素水の色が消えることだけから物質を一意に判断することはできない。

フェノールや臭素などの有害な物質を扱う操作は、設備が整った環境で指導者のもとで行い、家庭では実施しない。

例題 1

フェノール、ベンジルアルコール、エタノールについて答えよ。

(1) C_6H_5OH、$C_6H_5CH_2OH$、CH_3CH_2OHのうち、フェノール性ヒドロキシ基をもつ化合物を答えよ。

(2) フェノールとエタノールで酸性の強さに違いが生じる理由を説明せよ。

解答・解説

(1) フェノール性ヒドロキシ基をもつ化合物はC_6H_5OHである。

フェノールでは、ヒドロキシ基$-OH$がベンゼン環に直接結合している。$C_6H_5CH_2OH$ではベンゼン環と$-OH$の間にCH_2があり、CH_3CH_2OHと同じく飽和炭素に$-OH$が結合しているため、フェノールではない。

(2) フェノールは、電離によって生じるフェノキシドイオン$C_6H_5O^-$が安定化されるため、エタノールより水素イオンを放出しやすい。

そのため、フェノールは弱酸として扱われるが、エタノールは普通の NaOH 水溶液と中和する酸として扱わない。

例題 2

フェノールとその塩について答えよ。

(1) フェノールに NaOH 水溶液を加えたときの反応を化学反応式で示せ。

(2) フェノキシドナトリウムC_6H_5ONaを含む水溶液にCO_2を通じたとき、フェノールが生じる理由を説明せよ。

解答・解説

(1) 反応式は次のようになる。

$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$

フェノールは弱酸であり、NaOH と中和してフェノキシドナトリウムを生じる。この反応は中和反応であり、水素分子H_2は発生しない。

(2) 炭酸はフェノールより酸性が強いため、炭酸がフェノキシドイオンに水素イオンを与えることでフェノールが生じる。

$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$

炭酸が水素イオンを与え、フェノキシドが受け取る方向で反応が進む。

例題 3

フェノールの確認反応について答えよ。

(1) フェノールに塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えたときに見られる代表的な変化と、その理由を説明せよ。

(2) フェノールと臭素水の反応で生じる物質名と化学反応式を示せ。

解答・解説

(1) フェノールは適切な条件の塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると紫色を示す。

これはフェノールとFe^{3+}が錯体を形成するためである。ただし、この反応は多くのフェノール類などでも起こるため、呈色だけで物質名を一意に決めることはできない。

(2) 生じる物質は 2,4,6-トリブロモフェノールである。

反応式は次のようになる。

$C_6H_5OH + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3OH + 3HBr$

フェノールでは$-OH$が結合した炭素を 1 位とし、2 位、4 位、6 位の水素が臭素に置換される。その結果、白色沈殿が生じる。

この反応は芳香環への付加ではなく、芳香環上の置換反応である。

演習問題

演習 1

フェノール、ベンジルアルコール、エタノールの構造と性質について答えよ。

(1) 次の化合物C_6H_5OH、$C_6H_5CH_2OH$、CH_3CH_2OHのうち、フェノールであるものを選べ。

(2) (1)で選んだ化合物がフェノールであり、他の 2 つがフェノールではない理由を、ヒドロキシ基$-OH$が結合する炭素に注目して説明せよ。

演習 2

フェノールの酸性について答えよ。

(1) 弱酸とはどのような酸か。「電離」という語を用いて説明せよ。

(2) フェノールと水酸化ナトリウムの反応を化学反応式で示せ。

演習 3

フェノキシドナトリウムと二酸化炭素の反応について答えよ。

(1) フェノキシドナトリウムC_6H_5ONaを含む水溶液にCO_2を作用させたときの反応を化学反応式で示せ。

(2) この反応で水素イオンH^+を与える物質と受け取る物質をそれぞれ答えよ。

演習 4

フェノールの確認反応について答えよ。

(1) フェノールに塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えたときに見られる代表的な観察結果を答えよ。

(2) 塩化鉄(Ⅲ)水溶液による呈色だけから、試料が必ずフェノールであると判断できるか。理由を含めて答えよ。

演習 5

フェノールと臭素水の反応について答えよ。

(1) フェノールと臭素水の反応で生じる物質の化学式と、白色沈殿が生じる理由を説明せよ。

演習 6

フェノールとエタノールの塩基との反応性について答えよ。

(1) フェノールとエタノールに NaOH 水溶液や$NaHCO_3$水溶液を加えたときの扱いの違いを説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

(1) フェノールである化合物はC_6H_5OHである。

(2) C_6H_5OHではヒドロキシ基$-OH$がベンゼン環を構成する炭素に直接結合している。一方、$C_6H_5CH_2OH$ではベンゼン環と$-OH$の間にCH_2があり、CH_3CH_2OHでは飽和炭素に$-OH$が結合しているため、どちらもフェノールではない。

解答 2

(1) 弱酸とは、水中で一部だけ電離して水素イオンH^+を生じる酸である。酸性がないことや、溶液の濃度が小さいことを意味するものではない。

(2) 反応式は$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$である。フェノールは弱酸として NaOH と中和し、フェノキシドナトリウムを生じる。

解答 3

(1) 反応式は$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$である。

(2) 水溶液中では炭酸が水素イオンH^+を与え、フェノキシドイオン$C_6H_5O^-$が水素イオンH^+を受け取る。炭酸の方がフェノールより酸性が強いため、この方向に反応が進む。

解答 4

(1) フェノールに適切な条件の塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると、代表的に紫色呈色が見られる。これはフェノールとFe^{3+}が錯体を形成するためである。

(2) 塩化鉄(Ⅲ)水溶液による呈色だけでは、試料を必ずフェノールと判断することはできない。多くのフェノール類などでも同様の反応が起こるため、紫色呈色はフェノールの代表的な確認反応であるが、物質を一意に特定する反応ではない。

解答 5

(1) 生じる物質は$C_6H_2Br_3OH$で表される 2,4,6-トリブロモフェノールである。

反応式は$C_6H_5OH + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3OH + 3HBr$である。フェノールでは$-OH$が結合した炭素を 1 位とし、2 位、4 位、6 位の環上の水素が臭素に置換される。生成した 2,4,6-トリブロモフェノールは水に溶けにくいため、白色沈殿として観察される。

解答 6

(1) フェノールは弱酸であるため、通常の NaOH 水溶液とは中和してフェノキシドナトリウムを生じる。一方、エタノールは普通の NaOH 水溶液と同様の中和反応をするものとして扱わない。

また、未置換フェノールとエタノールは通常の$NaHCO_3$水溶液では反応して二酸化炭素CO_2を発生させない。塩基に溶けることと、中和反応を起こすことは区別する必要がある。

©ミライコーチング