高校化学 L01 第 161 講 アニリンと芳香族アミン

この講でできるようになること

- アニリンの構造を示し、脂肪族アミンとの違いを説明できる。
- 水溶液中のアニリンの塩基性をメチルアミンと比較し、非共有電子対の働きから塩形成と遊離を説明できる。
- 臭素水との反応、ジアゾ化、カップリングの条件と構造変化を説明できる。

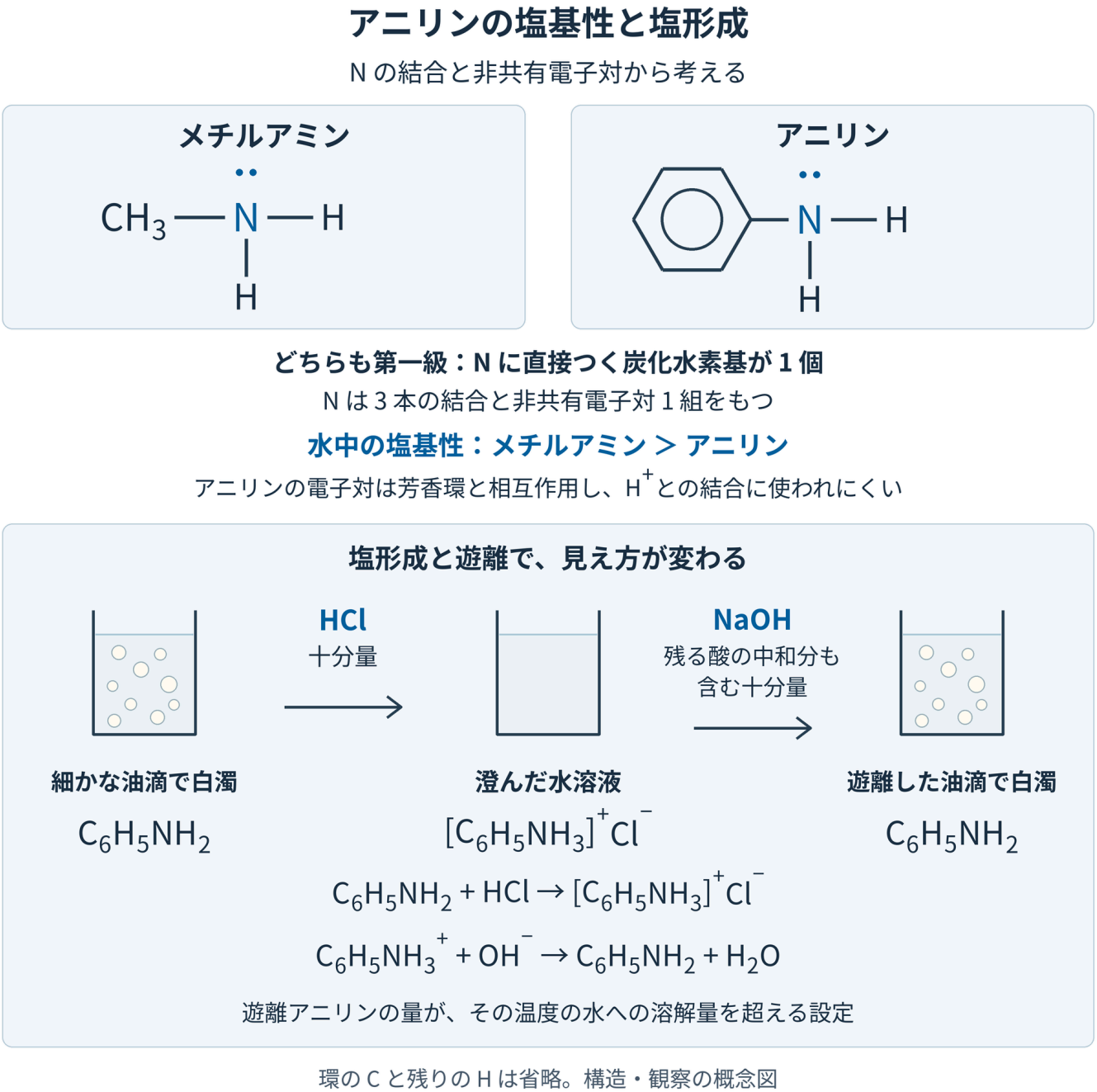


図 1　アニリンとアミンの構造・塩形成による変化

アニリンとは何か

アミンは、アンモニア NH_3 の水素原子を炭化水素基で置き換えた化合物である。窒素原子に結合している炭化水素基の種類によって、性質に違いが生じる。

アニリン $C_6H_5NH_2$（分子式 C_6H_7N）は、ベンゼン環にアミノ基 $-NH_2$ が直接結合した第一級芳香族アミンである。

一方、メチルアミン CH_3NH_2 は、メチル基 $-CH_3$ が窒素原子に結合した第一級脂肪族アミンである。

どちらも窒素原子に炭化水素基が 1 つ結合した第一級アミンであるが、窒素原子に直接結合する基が異なる。

アニリンの塩基性

塩基とは、水素イオン H^+ を受け取る物質である。アミンでは、窒素原子がもつ非共有電子対が H^+ を受け取ることで塩基として働く。

水溶液中では、アニリンの塩基性はメチルアミンより弱い。アニリンでは窒素原子がベンゼン環に直接結合しており、非共有電子対が芳香環との相互作用を受けるため、H^+ との結合に使われにくくなる。

非共有電子対がなくなるわけではなく、アニリンも H^+ を受け取って塩を形成する。

アニリンの塩形成

アニリンは水に溶けにくいが、全く溶けないわけではない。その温度・水量で溶けきれない分は油滴となり、水中に分散することがある。

アニリンに塩酸を加えると、窒素原子が H^+ を受け取り、アニリニウムイオンとなる。このとき、塩化物イオン Cl^- と組み合わさって塩をつくる。

$C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow [C_6H_5NH_3]^+Cl^-$

アニリン 1 分子が H^+ を 1 個受け取るため、アニリンと塩酸は 1:1 の物質量比で反応する。生成したアニリニウムイオンでは、窒素原子はベンゼン環の炭素 1 個と水素 3 個に結合し、4 本の結合と形式電荷 $+1$ をもつ。塩化物イオンは窒素原子に共有結合していない。

図の条件では、十分な塩酸によって水に溶けやすい塩となり、アニリニウムイオンと塩化物イオンが水中に分散して、液が澄む。

透明になったことはアニリンが消滅したことを意味するのではなく、塩の形で水中に存在していることを表している。

アニリンの遊離

アニリンの塩に十分な量の水酸化ナトリウムを加えると、再びアニリンが生じる。

$C_6H_5NH_3Cl + NaOH \rightarrow C_6H_5NH_2 + NaCl + H_2O$

水酸化ナトリウムは、残っている酸を中和する分も含めて十分な量を加えることで、アニリニウムイオンから H^+ を取り除く。

この反応では、窒素と炭素の結合が切れるわけではない。アニリンが塩の形からもとの分子の形へ戻る変化である。

©ミライコーチング

遊離したアニリンが水への溶解度を超える量になると、水中に油滴として分散し、白濁して見えることがある。

この白濁は白色結晶の沈殿ではなく、水に溶けにくい液体状のアニリンが分散した状態である。

アニリンの代表反応

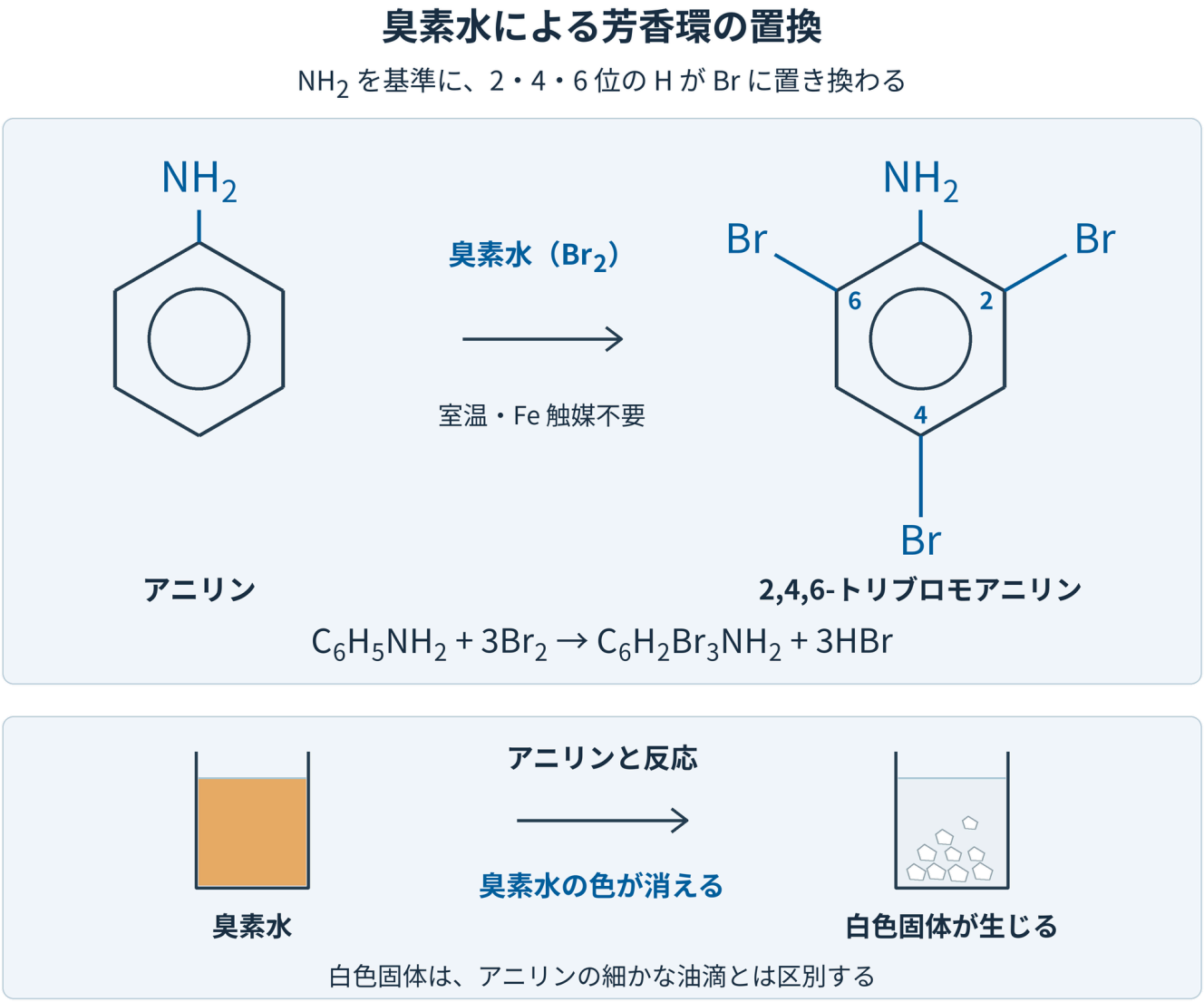
臭素水との反応

アニリンは、室温で臭素水と反応すると、ベンゼン環の水素原子が臭素原子に置換される。

アニリンでは、アミノ基 $-NH_2$ が結合した環の 2,4,6 位で置換が進み、2,4,6-トリブロモアニリンが生じる。

$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3NH_2 + 3HBr$

この反応では、アニリンの $-NH_2$ は保持され、臭素原子がベンゼン環の水素と置き換わる。



構造・観察の概念図。臭素水が反応で消費される範囲を示す

図 2　アニリンと臭素水による環置換反応の観察

臭素水の色が消える現象は、アルケンの付加反応だけで起こるものではない。アニリンでは、芳香環上の置換反応によっても臭素が消費される。

また、この反応で見られる白色固体の生成は、前節で扱ったアニリンが水中で油滴として分散して白濁する現象とは異なる。白色固体は反応によって新しく生じた物質である。

ベンゼンの臭素置換反応で用いる鉄触媒の条件を、このアニリンの反応へそのまま当てはめることはできない。アニリンではアミノ基の影響により、臭素水との反応が進む。

ジアゾ化とカップリング

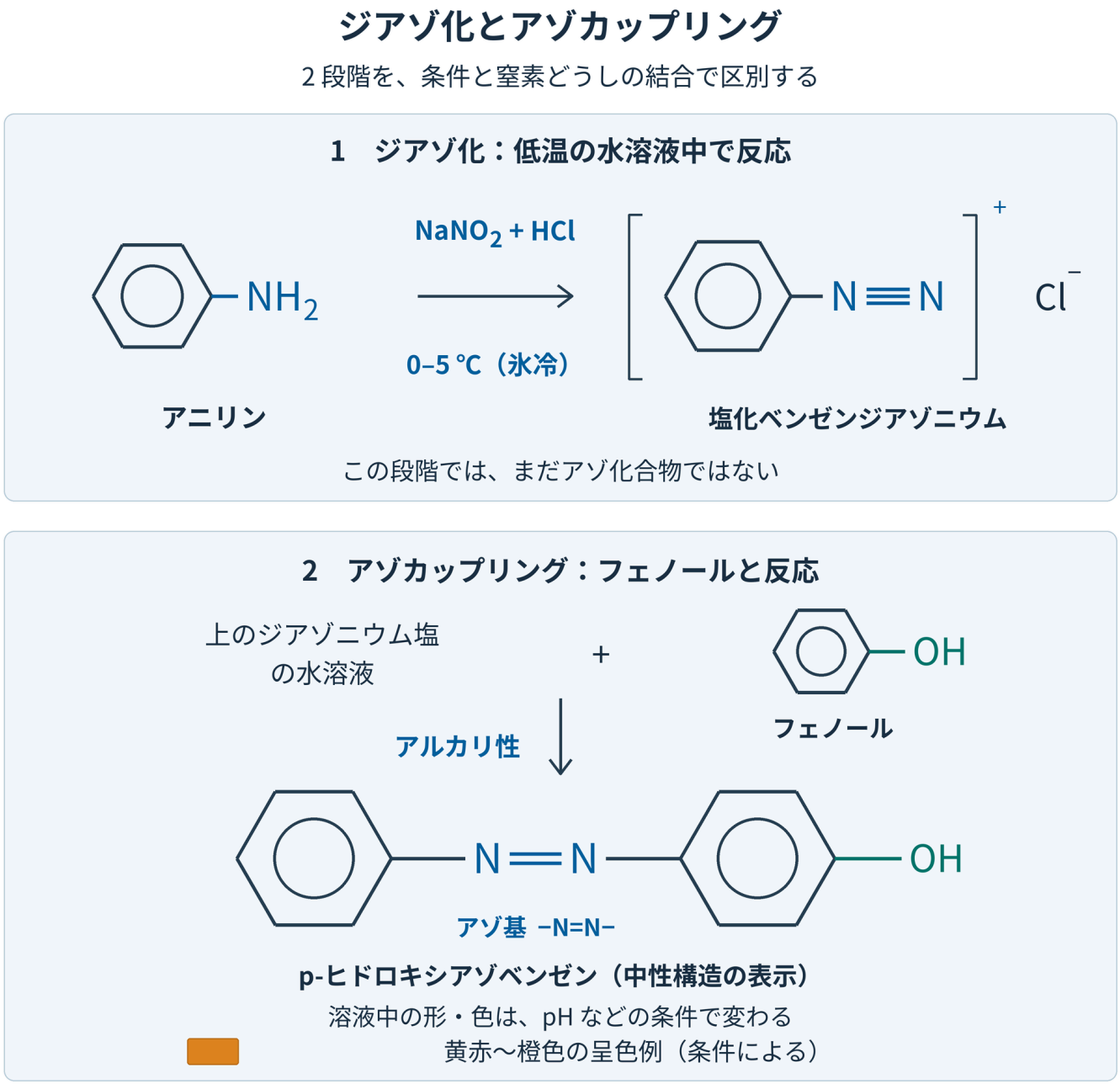


図 3　アニリンのジアゾ化とカップリングによるアゾ化合物生成

アニリンに亜硝酸ナトリウム $NaNO_2$ と塩酸を 0〜5℃の水溶液中で作用させると、塩化ベンゼンジアゾニウムを生じる。

$$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + 2HCl \rightarrow [C_6H_5N_2]^+Cl^- + NaCl + 2H_2O$$

塩化ベンゼンジアゾニウムは、芳香環に 2 個の窒素原子がつながった陽イオン $[C_6H_5-N\equiv N]^+$ と、塩化物イオン Cl^- からなる。

低温条件は、生成したジアゾニウム塩が分解しやすいため、その分解を抑える目的で用いる。この段階で乾燥した固体として取り出したり、保存したりする操作は扱わない。

続いて、生成したジアゾニウム塩をアルカリ性のフェノールと反応させると、カップリング反応が起こる。

この反応では、2 つの芳香環が -N = N - でつながったアゾ化合物が生成する。代表的な生成物の中性構造は $C_6H_5-N=N-C_6H_4-OH$ であり、フェノール側の OH はアゾ結合に対して para 位につながる。

ジアゾ化の段階では $N\equiv N$ の結合をもつジアゾニウム塩であるが、カップリング後は $N=N$ のアゾ結合になる。この違いを区別することが重要である。

カップリングによって生じるアゾ化合物は色をもつものが多く、黄赤色から橙色のように観察されることがある。ただし、色は構造や条件によって変化するため、アゾ基をもつ化合物が必ず赤色になるわけではない。

ジアゾ化だけで染料の色が生じるわけではなく、芳香族化合物同士がつながるカップリングによって色をもつ化合物が形成される。

アニリンは皮膚からも吸収される有害な物質である。実際の取り扱いは設備と指導者による管理下で行い、教材では反応の理解を目的とした資料読解として扱う。

例題 1

アニリン $C_6H_5NH_2$ とメチルアミン CH_3NH_2 について、次の問いに答えよ。

(1) アニリンとメチルアミンがともに第一級アミンに分類される理由を説明せよ。また、窒素原子に直接結合している基の違いを示せ。

(2) アニリンとメチルアミンを同じ水溶液条件で比較したとき、どちらが強い塩基であるか答え、その理由を窒素原子の非共有電子対に注目して説明せよ。

解答・解説

(1) アニリンとメチルアミンは、どちらも窒素原子に炭化水素基が 1 つ結合した第一級アミンである。

アニリンではフェニル基 C_6H_5- が窒素原子に結合しており、メチルアミンではメチル基 CH_3- が窒素原子に結合している。

(2) メチルアミンの方が強い塩基である。

どちらも窒素原子の非共有電子対が H^+ を受け取ることで塩基として働く。しかし、アニリンでは窒素原子の非共有電子対が芳香環との相互作用を受けるため、H^+ との結合に使われにくくなる。

そのため、アニリンはメチルアミンよりも H^+ を受け取りにくく、塩基性が弱い。

©ミライコーチング

例題 2

アニリン $C_6H_5NH_2$ と塩酸の反応について、次の問いに答えよ。

ただし、原子量は $H=1$、$C=12$、$N=14$、$Cl=35.5$ とする。

(1) アニリン $9.3\,\mathrm{g}$ と反応する塩酸の物質量を求めよ。

(2) アニリンの塩に十分な水酸化ナトリウムを加えたとき、どのような変化が起こるか。油滴が見える条件と理由を説明せよ。

解答・解説

(1) アニリンの分子量は $12\times6+1\times7+14=93$ であり、モル質量は $93\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ である。したがって、アニリン $9.3\,\mathrm{g}$ の物質量は $9.3\div93=0.10\,\mathrm{mol}$ となる。

アニリンと塩酸は、次の反応式の係数比より 1:1 で反応する。

$C_6H_5NH_2+HCl\rightarrow[C_6H_5NH_3]^+Cl^-$

よって、必要な塩酸の物質量は $0.10\,\mathrm{mol}$ である。

(2) 水酸化ナトリウムを加えると、アニリニウムイオンから H^+ が取り除かれ、アニリンが遊離する。

$C_6H_5NH_3Cl+NaOH\rightarrow C_6H_5NH_2+NaCl+H_2O$

遊離したアニリンの量が水への溶解度を超えると、水中に油滴として分散して白濁して見える。

これは白色結晶の沈殿ではなく、水に溶けにくいアニリンが液滴として存在するためである。

©ミライコーチング

例題 3

アニリンの代表反応について、次の問いに答えよ。

(1) アニリンと臭素水の反応について、反応式を示し、臭素が置換する部位を答えよ。

(2) アニリンのジアゾ化と、その後のフェノールとのカップリングについて、用いる条件と生成物の構造上の特徴を説明せよ。

解答・解説

(1) アニリンは臭素水と反応し、ベンゼン環の 2,4,6 位の水素が臭素に置換される。

$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3NH_2 + 3HBr$

生成物は 2,4,6-トリブロモアニリンであり、アミノ基 $-NH_2$ は保持される。

臭素水の色が消えることは、アルケンの付加反応だけを示すものではなく、アニリンの環置換でも臭素が消費される。

(2) 0〜5℃に保った水溶液中でアニリンに亜硝酸ナトリウム $NaNO_2$ と塩酸を作用させると、塩化ベンゼンジアゾニウムを含む水溶液が得られる。

$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + 2HCl \rightarrow [C_6H_5N_2]^+Cl^- + NaCl + 2H_2O$

この段階では窒素原子が 2 個つながったジアゾニウム基をもつ。

その後、アルカリ性のフェノールと反応させるとカップリングが起こり、2 つの芳香環が -N = N - でつながったアゾ化合物が生成する。

基準となる中性構造は $C_6H_5-N=N-C_6H_4-OH$ であり、フェノール側の OH はアゾ結合に対して para 位につながる。

ジアゾ化の $N \equiv N$ と、カップリング後の $N=N$ は異なる構造である。

演習問題

演習 1

アニリンとメチルアミンを同じ水溶液条件で比較する。次の問いに答えよ。

(1) アニリンとメチルアミンがともに第一級アミンである理由を説明せよ。

(2) アニリンとメチルアミンでは、どちらが強い塩基であるか答え、その理由を説明せよ。

演習 2

アニリンの塩形成と遊離について、次の問いに答えよ。

(1) アニリンと塩酸の反応を化学反応式で示せ。

(2) アニリンの塩に十分な水酸化ナトリウムを加えると油滴が見えることがある。その理由を説明せよ。

©ミライコーチング

演習 3

アニリンと臭素水の反応について、次の問いに答えよ。

(1) アニリンと臭素水の反応式を示し、臭素が置換する位置を答えよ。

(2) アニリン 0.20 mol と十分な臭素が反応するとき、必要な臭素 Br_2 の物質量を求めよ。

演習 4

アニリンのジアゾ化とカップリングについて、次の問いに答えよ。

(1) アニリンをジアゾ化するときに用いる試薬と温度条件を答えよ。

(2) ジアゾ化後にアルカリ性フェノールと反応させたとき、生成物の構造上の特徴を説明せよ。

演習 5

アニリンの代表反応について、反応で変化する部分に注目して答えよ。

(1) 塩形成、臭素化、カップリングでは、それぞれ主にどの部分が変化するか。簡潔に整理せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

(1) アニリン $C_6H_5NH_2$ とメチルアミン CH_3NH_2 は、どちらも窒素原子に炭化水素基が 1 つ結合した第一級アミンである。

アニリンではベンゼン環が窒素原子に直接結合し、メチルアミンではメチル基が窒素原子に直接結合している。

(2) メチルアミンの方が塩基性が強い。

両方とも窒素原子の非共有電子対が H^+ を受け取ることで塩基として働く。アニリンでは、この電子対が芳香環との相互作用を受けるため、H^+ との結合に使われにくい。

解答 2

(1) アニリンと塩酸は 1:1 で反応する。

$C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow [C_6H_5NH_3]^+Cl^-$

アニリンは窒素原子の非共有電子対で H^+ を 1 個受け取る。生成するアニリニウムイオンでは、窒素原子は 4 本の結合をもち、形式電荷は $+1$ となる。

(2) 水酸化ナトリウムを十分量加えると、アニリニウムイオンから H^+ が取り除かれ、アニリンが遊離する。

$C_6H_5NH_3Cl + NaOH \rightarrow C_6H_5NH_2 + NaCl + H_2O$

遊離したアニリンが水への溶解度を超える量になると、油滴として分散し白濁して見える。

ただし、生成したアニリンの量が少なく水に溶ける範囲内であれば、油滴や白濁は見られない。また、この白濁は白色結晶の沈殿ではない。

©ミライコーチング

解答 3

(1) アニリンの臭素化では、アミノ基 $-NH_2$ を保持したまま、ベンゼン環の 2,4,6 位の水素が臭素に置換される。

$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3NH_2 + 3HBr$

臭素 1 分子ではなく、3 分子の臭素が反応するため、アニリン 1 mol に対して臭素は 3 mol 必要である。

(2) 反応式の係数比より、アニリンと臭素の物質量比は 1 : 3 である。したがって、アニリン 0.20 mol と反応する臭素は $0.20 \times 3 = 0.60\,\mathrm{mol}$ となる。

解答 4

(1) ジアゾ化では、亜硝酸ナトリウム $NaNO_2$ と塩酸を用い、0〜5℃の低温水溶液中で反応させる。

生成するジアゾニウム塩は不安定であるため、低温条件によって分解を抑える。

反応式は次のとおりである。

$$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + 2HCl \rightarrow [C_6H_5N_2]^+Cl^- + NaCl + 2H_2O$$

(2) ジアゾニウム塩をアルカリ性フェノールと反応させるとカップリングが起こり、2 つの芳香環がアゾ結合 -N = N - でつながった化合物が生成する。

基準となる中性構造は $C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - OH$ と表され、フェノール側の OH はアゾ結合に対して para 位につながる。

ジアゾ化段階の $N \equiv N$ と、カップリング後の $N = N$ は区別する必要がある。

解答 5

(1) 塩形成では、窒素原子の非共有電子対が H^+ を受け取り、アニリンの窒素部分が変化する。

臭素化では、アミノ基 $-NH_2$ は保持され、ベンゼン環の 2,4,6 位の水素が臭素に置換される。

カップリングでは、ジアゾニウム由来の部分とフェノール由来の芳香環がつながり、2 つの芳香環を結ぶアゾ結合 -N = N - が形成される。