

理系化学編

第 4 章

～ 有機化学 ～

I. 【有機化合物の特徴と分類】

■有機化合物の特徴■

○有機化合物の多様性

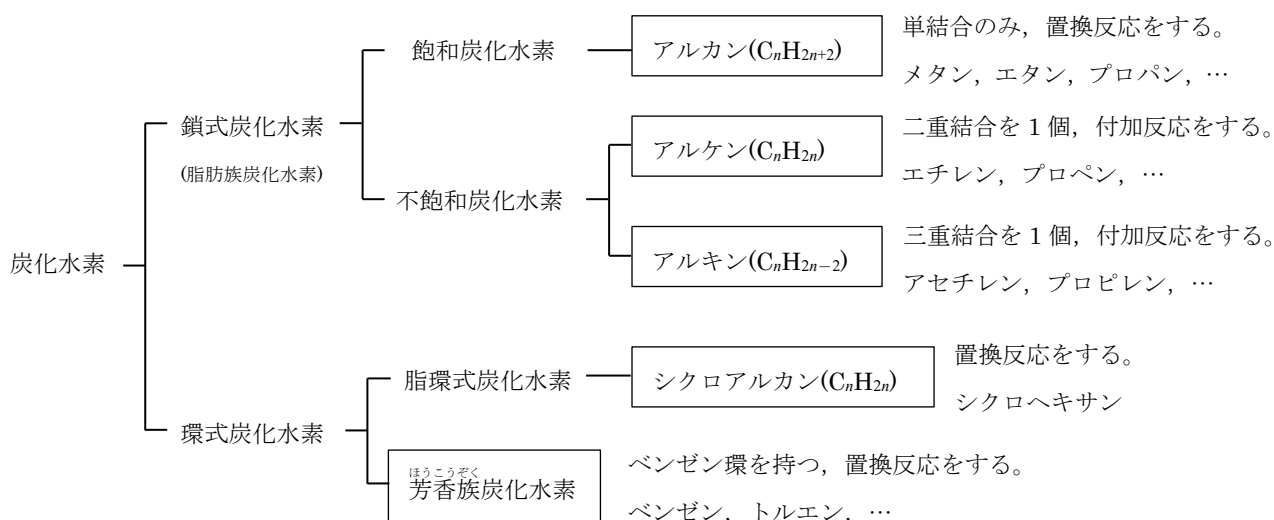
- (i) 炭素は陽性・陰性いずれもさほど強くない。そのため、陽性の非金属元素とも、陰性の非金属元素とも安定な共有結合をつくることができる。
- (ii) 炭素原子には、同種の原子がいくつでも共有結合でつながっていくという独特な能力（連鎖性）がある。このため、鎖状や環状の多様な炭素骨格がつくられやすい。
- (iii) 炭素原子は4個の価電子をもち、これらはすべて不対電子となり最大の原子価4を示す。また、その結合方法には、単結合だけでなく、二重結合や三重結合といった多様な共有結合をつくることができる。

○有機化合物の特徴

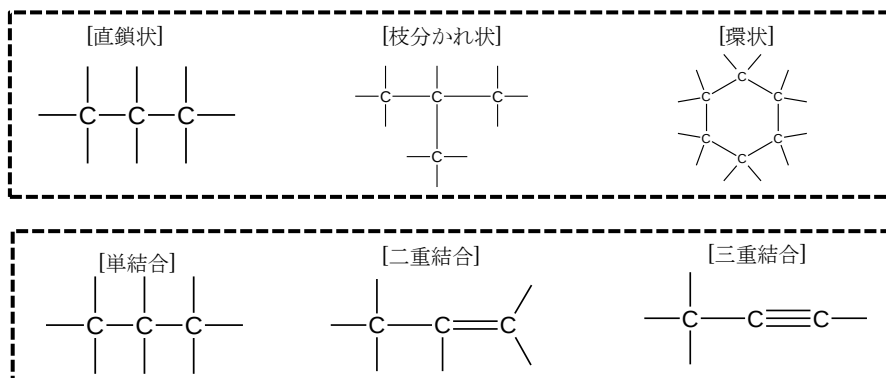
- ① 大部分は分子として存在する。⇒分子結晶になる。沸点・融点は低く、高温では分解しやすい。
- ② 元素の種類は少ない。⇒C, H, O, N, Cl, S など。
- ③ 化合物の種類は多い。⇒1千万種以上。炭素原子が互いに共有結合して、鎖状、環状の化合物をつくる。
- ④ 水に溶けないものが多い。⇒有機溶媒（アルコール・エーテル）に溶ける。
- ⑤ 燃えるものが多い。⇒燃えて二酸化炭素や水が生じる。

■有機化合物の分類と官能基■

○炭化水素



○炭素原子のつながり方



○炭化水素基

炭化水素の分子から何個かの水素原子を除いてできる原子団を炭化水素基という。
代表的な炭化水素を右に示す。

○官能基

有機化合物の性質を決定づける原子団を官能基という。代表的な官能基を以下に示す。

化学式	名称
$C_nH_{2n+1}-$ $\left\{ \begin{array}{l} CH_3- \\ CH_3CH_2- \\ CH_3CH_2CH_2- \end{array} \right.$	アルキル基 $\left\{ \begin{array}{l} \text{メチル基} \\ \text{エチル基} \\ \text{プロピル基} \end{array} \right.$
$CH_2=CH-$	ビニル基
C_6H_5- または	フェニル基

官能基	一般名	有機化合物の例
$-OH$ ヒドロキシ基	アルコール, フェノール類	CH_3-OH メタノール, C_2H_5-OH エタノール, フェノール
$\begin{array}{c} -C- \\ \\ O \end{array}$ カルボニル基	$\begin{array}{c} -C-H \\ \\ O \end{array}$ アルデヒド基 $\begin{array}{c} (C)-C-(C) \\ \\ O \end{array}$ ケトン基	$H-C-H$ ホルムアルデヒド, CH_3-C-H アセトアルデヒド CH_3-C-CH_3 アセトン
$\begin{array}{c} -C-OH \\ \\ O \end{array}$ カルボキシ基	カルボン酸	$H-C-OH$ ギ酸, CH_3-C-OH 酢酸, 安息香酸
$-NO_2$ ニトロ基	ニトロ化合物	ニトロベンゼン
$-NH_2$ アミノ基	アミン	アニリン
$-SO_3H$ スルホ基	スルホン酸	ベンゼンスルホン酸
$(C)-O-(C)$ エーテル結合	エーテル	CH_3-O-CH_3 ジメチルエーテル, $C_2H_5-O-C_2H_5$ ジエチルエーテル
$\begin{array}{c} -C-O-(C) \\ \\ O \end{array}$ エステル結合	エステル	$CH_3-C-O-C_2H_5$ 酢酸エチル
CH_3-C- $ $ O アセチル基		

○有機化合物の表し方

分子式：原子の種類と数を表した式。

示性式：分子式の中から官能基を抜き出して明示した式。

構造式：分子中の個々の原子の結合の仕方を価標を使って表した式。

分子式	C_2H_6O
示性式	C_2H_5OH
構造式	$ \begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C & -C-O-H \\ & \\ H & H \end{array} $
簡略構造式	CH_3CH_2OH

○有機化合物の立体構造の表し方（発展）

透視式（図1）：注目した原子を含む基準平面を紙面に

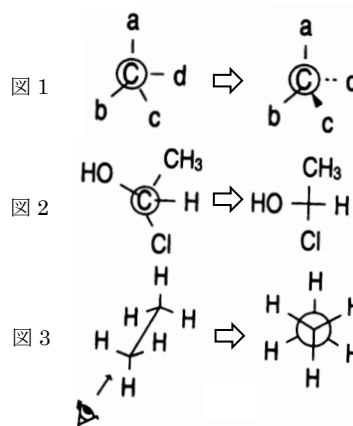
置き、紙面上の結合を実線一、紙面前方への結合を楔▼、紙面後方への結合を点線…で表す。

フィッシャーの投影式（図2）：紙面手前側に向く結合を

水平な線であ、紙面背後に向く結合を垂直な線で表し、その中心原子を省略したもの。

ニューマンの投影式（図3）：C-C結合軸を紙面に

垂直に立て、真上から紙面に投影するもので、手前側の置換基を⊙で、奥側の置換基は△と表す。

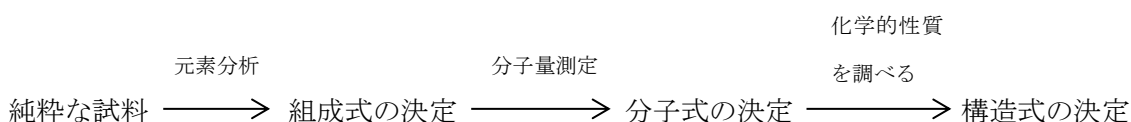


■有機化合物の構造決定■

○成分元素の検出

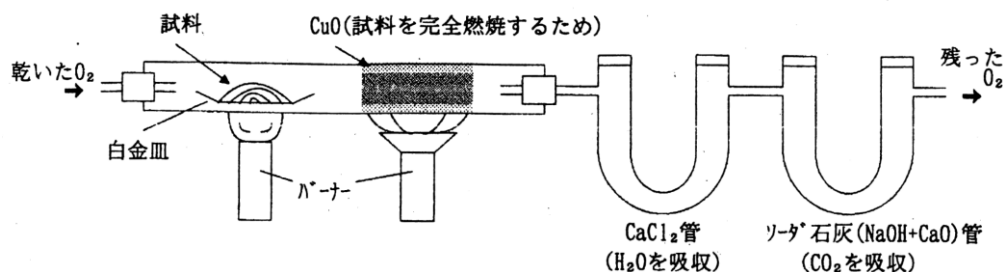
元素	検出方法
C	有機化合物を完全燃焼させる。二酸化炭素が発生するので、これを石灰水に通じると、石灰水が白濁する。 $CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$
H	有機化合物を完全燃焼させる。発生する気体を冷却すると水が生じるので、これを白色の無水硫酸銅(Ⅱ)に吸収させると、硫酸銅(Ⅱ)が青色に変化する。 $CuSO_4 + 5H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O$
N	有機化合物をソーダ石灰と混合して加熱する。アンモニアが発生するので、これを濃塩酸に近づけると、白煙が生じる。 $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$
S	有機化合物にナトリウムを加えて加熱し、融解する。硫化ナトリウムが生じるので、酢酸鉛の水溶液を加えると黒色沈殿が生じる。 $Na_2S + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow PbS + 2CH_3COONa$
Cl	有機化合物を導線につけ、ガスバーナーの炎に入れる。有機化合物の分解によって生じた塩素と導線から塩化銅(Ⅱ)が生じるので、炎色反応によって青緑色の炎が観測される。
O	簡単に調べられる酸素の検出方法はない。

※未知の有機化合物の構造決定は、ふつう次の手順で行われる。



○元素分析①～C, H～

質量を正確に測った試料を図の燃焼管に入れ、乾燥した酸素または空気を一定速度で通しながら、酸化銅(II)によって試料を完全に燃焼させる。燃焼で発生した気体は、まず、塩化カルシウム管に通して H_2O を吸収させ、次いで、ソーダ石灰管に通して CO_2 を吸収させる。それぞれの吸収管の増加分から、生成した H_2O 、 CO_2 の質量を求め、炭素と水素の質量を計算する。



○組成式の決定

(i) 化合物を燃焼させる場合

C, H, O, N からなる有機化合物 m [g] を上記の方法で分析する。

$$\text{C の質量} : m_{\text{C}} = m_{\text{CO}_2} \times \frac{12}{44} \qquad \text{H の質量} : m_{\text{H}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \times \frac{2}{18}$$

$$\text{N の質量} : m_{\text{N}} = 28 \times n_{\text{N}_2} \text{ または } m_{\text{N}} = 14 \times n_{\text{N}} = 14 \times n_{\text{NH}_3}$$

$$\text{O の質量} : m_{\text{O}} = m - m_{\text{C}} - m_{\text{H}} - m_{\text{N}}$$

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} : \text{N} = \frac{m_{\text{C}}}{12} : \frac{m_{\text{H}}}{1} : \frac{m_{\text{O}}}{16} : \frac{m_{\text{N}}}{14} = a : b : c : d$$

($a : b : c : d$ は一般に 10 以下の最も簡単な整数比になる。)

よって、この化合物の組成式は $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$

(ii) 化合物中の成分元素の質量百分率がすでにわかっている場合

C 原子が $p\%$ 、H 原子が $q\%$ 、O 原子が $r\%$ 、N 原子が $s\%$ のとき、質量の割合を原子量で割ると、原子量の比になる。 a, b, c, d は C, H, O, N の原子量の比である。

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} : \text{N} = \frac{p}{12} : \frac{q}{1} : \frac{r}{16} : \frac{s}{14} = a : b : c : d$$

($a : b : c : d$ は一般に 10 以下の最も簡単な整数比になる。)

よって、この化合物の組成式は $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$

○分子式の決定

気体の状態方程式や、希薄溶液の性質、中和滴定、化学反応の関係式などにより分子量 M を求める。

組成式を整数倍すると分子式が求まるので、(組成式の式量) $\times n =$ 分子量 M より n を求める。この化合物の分子式は $C_{na}H_{nb}O_{nc}N_{nd}$ と書ける。

○示性式の決定

化合物の化学的性質より、化合物に存在する官能基が推定できる。代表例を示す。

(a)酸性を示す。⇒カルボキシル基やスルホ基がある。

フェノール類のヒドロキシ基は最も弱い酸性を示す。

(b)金属ナトリウムと反応して水素を発生する。⇒ヒドロキシ基または

カルボキシル基がある。

(c)臭素水の色を脱色する。(Br₂が付加する。)⇒炭素原子間に不飽和結合がある。

(d)還元性がある。(銀鏡反応、フェーリング反応をする。)⇒アルデヒド基がある。

(e)ヨードホルム反応を行う。(ヨードホルムの黄色沈殿が生じる。)

⇒アセチル基、または酸化するとアセチル基になる官能基がある。

○構造式の決定

有機化合物は炭素原子が共有結合して骨格をつくり、その炭素原子に官能基や水素原子が結合した構造になっている。炭素原子には不対電子が 4 個あるため、最大で 4 つの原子と共有結合することができる。(炭素原子どうしが二重結合、三重結合をすると、共有結合できる原子数は少なくなる。)

○不飽和度

- 二重結合が含まれる場合、二重結合 1 か所につき水素原子は 2 個少なくなる。
- 三重結合が含まれる場合、三重結合 1 か所につき水素原子は 4 個少なくなる。
- 環状構造をもつ場合、環状構造 1 か所につき水素原子は 2 個少なくなる。

不飽和度「二重結合の数 + 三重結合の数 $\times$ 2 + 環状構造の数」

分子式 $C_xH_yO_z$ の有機化合物の不飽和度は $\frac{2x+2-y}{2}$

○異性体

分子式は同じであるが、構造や性質が異なる化合物を互いに異性体という。有機化合物には異性体が多い。異性体は次のように分類される。

(1) 構造異性体：分子式が同じでも構造式が異なる化合物。

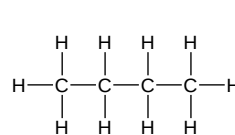
(i) 炭素骨格が異なる場合（炭素原子のつながる順序が異なる場合）

例えば、分子式が C_4H_{10} のとき、

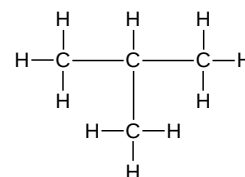
ブタンとメチルプロパンの化合物がある。

また、アルケン(C_nH_{2n})とシクロアルカン(C_nH_{2n})

は常に構造異性体の関係である。



ブタン



メチルプロパン

(ii) 官能基の位置が異なる場合

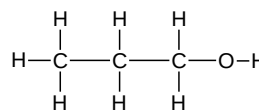
(a) 分子式が C_3H_8O のとき、1-プロパノール

と2-プロパノールの化合物がある。

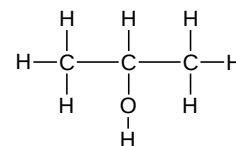
(b) ベンゼン環に2つの置換基がついたものは

3種類の異性体があり、それぞれ

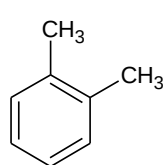
o- (オルト), *m*- (メタ), *p*- (パラ)異性体という。



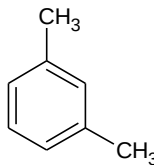
1-プロパノール



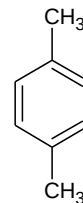
2-プロパノール



o-キシレン



m-キシレン



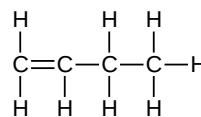
p-キシレン

(c) 不飽和結合の位置が異なる。

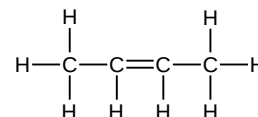
分子式が C_4H_8 のとき、1-ブテンと

2-ブテンの化合物がある。2-ブテンに

はさらに幾何異性体もある。



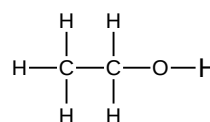
1-ブテン



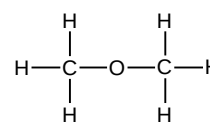
2-ブテン

(iii) 官能基が異なる場合

アルコール($-OH$)とエーテル($-O-$)はいつも異性体の関係になる。分子式が C_2H_6O のとき、エタノールとジメチルエーテルの化合物がある。



エタノール



ジメチルエーテル

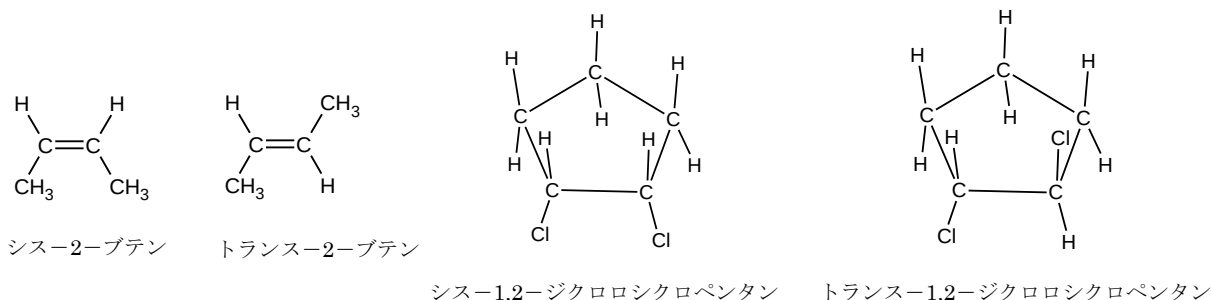
(2) 立体異性体：構造式は同じであるが、その立体構造が異なるため生じる化合物。

(i) 幾何異性体…二重結合や環状構造をもつ化合物で生じうる。

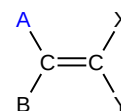
単結合はその結合軸の回りに回転できるが、二重結合のまわりの原子配置は平面的であり、二重結合は回転できない。また、化合物に環状構造が含まれるとき、環のつくる平面に対しては上下の空間が区別される。

シス形：置換基が二重結合や環に対して同じ側。

トランス形：置換基が二重結合や環に対して反対側。



※幾何異性体の存在条件…A と B が異なり、かつ X と Y が異なる原子（原子団）のとき、幾何異性体が存在する。



(ii) 光学異性体…基本的には互いに鏡像の関係にある（対掌体である）一对の立体異性体。

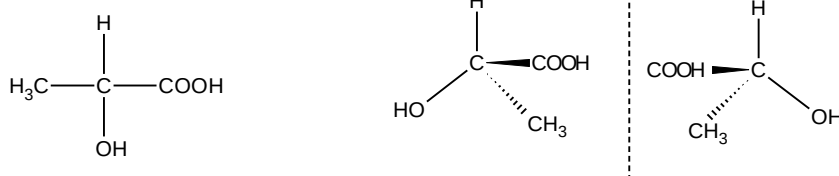
不斉炭素原子：化合物中の炭素原子が互いに異なる 4 つの原子（原子団）と結合しているとき、この炭素原子を不斉炭素原子という。

このとき、4 つの原子（原子団）は不斉炭素原子を中心に正四面体の頂点の方向に結合しており、互いに鏡像の関係にある（対掌体である）一对の立体異性体が存在する。

なお、不斉炭素原子は、構造式などでは C* で表されることがある。

一对の光学異性体を比較すると、融点や沸点、溶解度、結晶の密度などの物理的性質は等しいが、旋光性（偏光面を回転させる方向）が互いに反対である。

乳酸には右の光学異性体がある。



※環式化合物の立体異性体について

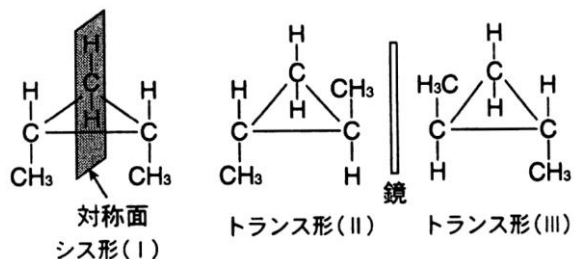
例 1 : 1, 2-ジメチルシクロプロパン

(I) - メソ体

(I) と (II) - 幾何異性体かつ
ジアステレオマー

(I) と (III) - 幾何異性体かつ
ジアステレオマー

(II) と (III) - エナンチオマー (鏡像異性体)



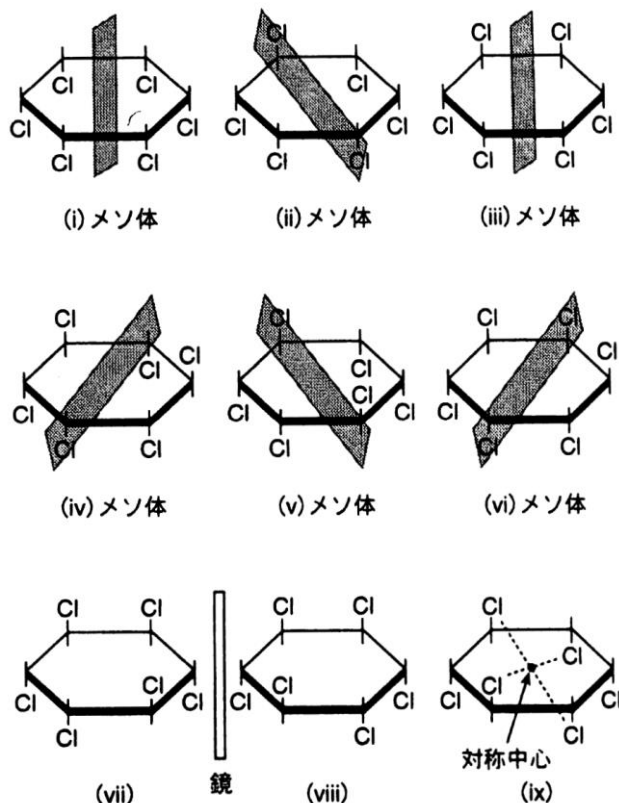
例 2 : ヘキサクロロシクロヘキサン

(ベンゼンヘキサクロリド, BHC)

(i) ~ (vi), (ix) - メソ体

(vii) と (viii) - エナンチオマー
(鏡像異性体)

※不斉炭素原子をもっていない

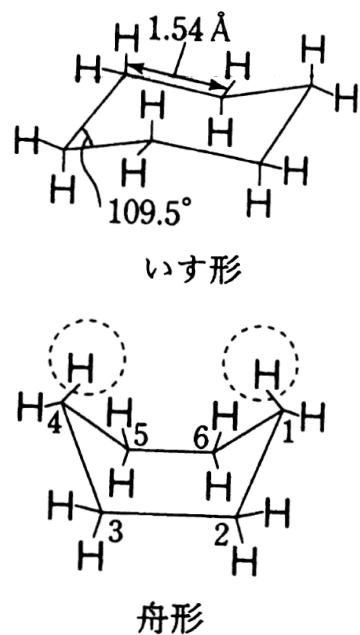


(3) 配座異性体 (発展)

シクロヘキサン C_6H_{12} では、6 個の炭素原子は同一平面上にはなく、右図のようないす形、舟形などの立体構造をとっている。このうち、いす形の方が舟形に比べてエネルギー的に安定であり、常温ではほとんどいす形として存在している。これは、舟形では、向かい合った C^1 と C^4 に結合している H 原子間の距離が近いため、それらの立体的な反発がいす形よりも大きいためと考えられている。このいす形と舟形は、C-C 結合の自由回転によって可逆的に相互変換可能である。

このように、単結合の自由回転によって生じる原子間の配置の違いを立体配座という。

※幾何異性体や光学異性体など立体配置の異なる立体異性体には含めない。



(3) 異性体の系統的な調べ方

(i) 不飽和度を出し，場合分けをする。

(ii) 最長の炭素鎖により場合分けをする。

最長の炭素鎖（主鎖）を長い順に考え，枝分かれしている炭素鎖（側鎖）の配置を調べる。環状化合物の場合は，環を構成する炭素原子数の大きい順に調べる。

(iii) 置換基の位置を示す番号をできるだけ小さくする。

母体とした炭化水素の炭素骨格の端から何番目の炭素原子にどのような原子団や不飽和結合が含まれているかに着目し，小さくなるように番号をつけ，それぞれ調べる。

(iv) 立体異性体を考える。

- ・ 二重結合や環状化合物の場合，幾何異性体がないかを調べる。
- ・ 不斉炭素原子が存在しないかどうかを調べ，存在する場合，光学異性体が存在する。

<例題 1>

炭素 26.7%，水素 2.2%，酸素 71.1%の質量組成をもち，分子量が 90 である有機化合物の組成式および分子式を求めよ。

<例題 2>

次の分子式で表される有機化合物の構造異性体をすべて構造式で示せ。

- (1) C_5H_{12} (2) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$

<例題 3>

炭素，水素，酸素からなる有機化合物 4.6mg を完全燃焼させると，二酸化炭素 8.8mg と水 5.4mg を生じた。また，別の実験でこの有機化合物 23g の物質量を調べると，0.50mol であった。次の各問いに答えよ。

- (1) この有機化合物の組成式と分子式を求めよ。
(2) この有機化合物の構造異性体をすべて構造式で示せ。

■問題■

【1】炭素，水素，酸素からなる鎖式化合物 180mg を酸化銅(Ⅱ)とともに乾燥した酸素中で完全燃焼させ，発生気体を吸収させたところ，塩化カルシウム管で 108mg，ソーダ石灰管で 265mg の質量増加があった。

- (1) 酸化銅(Ⅱ)はどのような役割をしているか。
- (2) 塩化カルシウム管で吸収されるものは何か。
- (3) ソーダ石灰管で吸収されるものは何か。
- (4) 塩化カルシウム管とソーダ石灰管の順番を逆にしてはいけないのはなぜか。
- (5) この化合物の組成式を求めよ。
- (6) この化合物の分子量を 60 として，分子式を求めよ。
- (7) この化合物がカルボキシル基をもつとき，考えられる構造式を記せ。
- (8) この化合物がエステル結合をもつとき，考えられる構造式を記せ。

【2】次の分子式(ア)～(オ)で表される化合物の構造異性体について、下の各問いに答えよ。

(ア) C_3H_6 (イ) C_4H_8 (ウ) C_5H_{12} (エ) C_6H_{14} (オ) C_7H_{16}

(1) 各化合物には、それぞれ何種類の構造異性体が存在するか。

(2) 構造異性体の中に、シス・トランス異性体をもつものがあるのはどれか。

記号で答えよ。

(3) 構造異性体の中に、光学異性体をもつものがあるのはどれか。記号で答えよ。

また、その光学異性体をもつものの構造式をすべて示せ。

II. 【脂肪族炭化水素】

■飽和炭化水素■

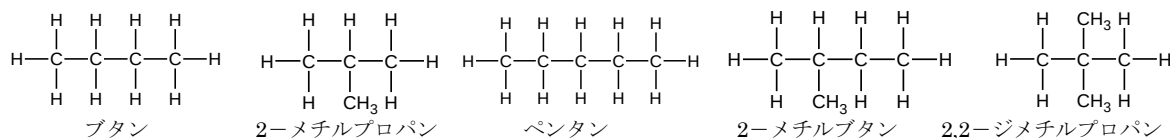
●アルカン C_nH_{2n+2} …鎖状の飽和炭化水素

同族体：メタン，エタン，プロパンのように，
共通の一般式で表される一群の化合物。

○アルカンの異性体

メタン，エタン，プロパンには異性体が存在しない。しかし，ブタンには 2 種類，ペンタンには 3 種類，ヘキサンには 5 種類の構造異性体が存在する。炭素数が増加するに従って異性体数も増加する。

メタン	CH_4	気体	モノ
エタン	C_2H_6		ジ
プロパン	C_3H_8		トリ
ブタン	C_4H_{10}		テトラ
ペンタン	C_5H_{12}	液体	ペンタ
ヘキサン	C_6H_{14}		ヘキサ
ヘプタン	C_7H_{16}		ヘプタ
オクタン	C_8H_{18}		オクタ
ノナン	C_9H_{20}		ノナ
デカン	$C_{10}H_{22}$		デカ



○アルカンの命名法

主鎖に相当する炭化水素の名称の前に，結合する側鎖の置換基の名称をつけて表す。置換基の位置は，主鎖の端からつけた位置番号で示し，その番号はなるべく小さな数になるように右端または左端から番号をつける。同じ基がいくつかあるときは，基の名称の前に，ジ，トリ，テトラ，…などの数詞をつけておく。また，位置番号と基または主鎖の名称との間は一でつないでおく。

○アルカンの性質

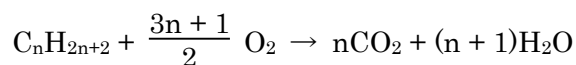
アルkanは酸・塩基などと反応しにくく，無極性分子なので水にも溶けない。燃焼熱が大きいので燃料として利用される。

アルカンの沸点は炭素数が増加するにつれて高くなる。

また，枝分かれするほど低くなる。

燃焼

アルkanは燃焼によって多量の熱を発生するため，用途に応じて燃料として用いられている。家庭の熱源としてはメタンやプロパン，自動車用の燃料としては炭素原子の数が 8～10 のアルカンの混合物であるガソリンが用いられている。また，ディーゼルエンジン用には軽油，船舶や火力発電用の燃料としては重油が用いられている。

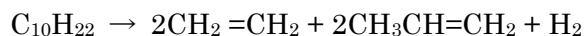


熱分解

クラッキング：炭素原子の数が多いアルカンは、熱分解されて炭素原子の数が少ないアルケンになる。

エチレン C_2H_4 やプロペン C_3H_6 は、クラッキングによって合成される。

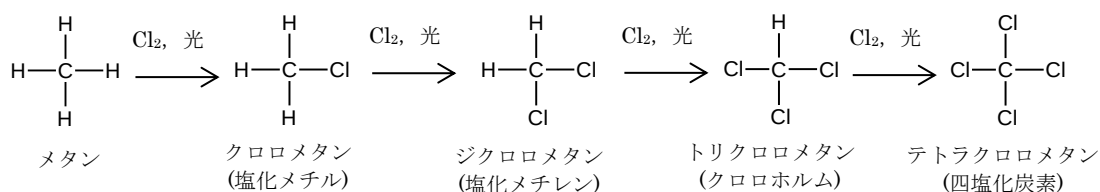
例：デカンからエチレンとプロペンが生成する反応



置換反応

アルカンに光（紫外線）を照射しながら塩素などのハロゲンと反応させると、アルカンの H 原子と Cl 原子が置き換わる反応が進行する。このように分子中の原子がほかの原子（原子団）に置き換わる反応を置換反応という。生じた化合物を置換体という。

反応例： $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$



○アルカンの製法

①カルボン酸のナトリウム塩を水酸化ナトリウムと混合して加熱する反応

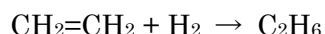


例： $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

②アルカンの塩素化物を金属ナトリウムとともに反応させる。

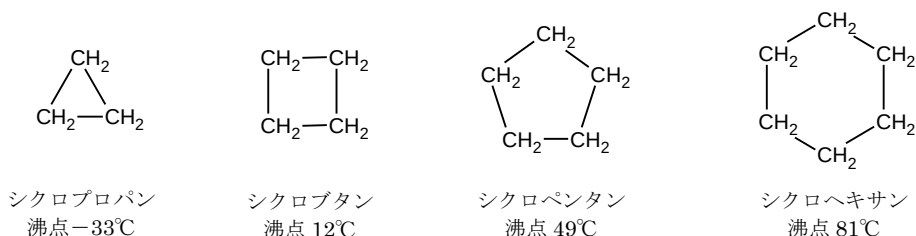


③アルケンやアルキンに水素を付加する反応



●シクロアルカン C_nH_{2n} …炭素原子が単結合だけで環状に結合した炭化水素

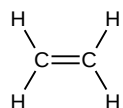
シクロアルカンの中では、シクロペンタン C_5H_{10} やシクロヘキサン C_6H_{12} が安定で、アルカンとともに石油の主成分として産出する。また、シクロアルカンの化学的性質は、炭素原子数の等しいアルカンの性質によく似ている。



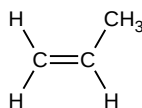
■不飽和炭化水素■

●アルケン C_nH_{2n} …鎖状で二重結合を1つもつ炭化水素

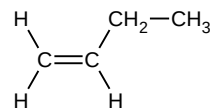
エチレン (エテン)



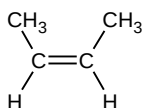
プロピレン (プロペン)



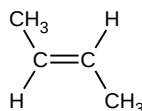
1-ブテン



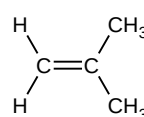
シス-2-ブテン



トランス-2-ブテン



2-メチルプロペン



一般に、アルケンでは二重結合をした炭素原子と、これに直接結合した4個の原子は、常に同一平面上にあり、結合角は約 120° である。特にエチレンは6個の原子すべてが同一平面上にある。

○アルケンの命名法

①二重結合を含んだ最長の炭素鎖を主鎖とし、相当するアルカン名の語尾アンをエンに変える。二重結合が2つ以上存在するときは、語尾をジエン、トリエンなどとする。

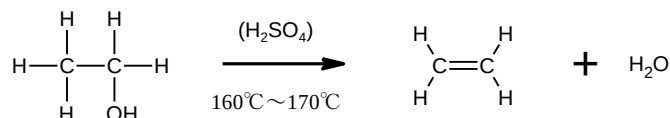
②二重結合と別の置換基の両方を含む化合物では、二重結合を形成する炭素原子により小さい数を与えるようにする。また、二重結合の位置は、その二重結合を構成する炭素原子の番号のうち小さい方の数で示し、化合物名の前にハイフン(ー)をつけて表す。

○シス・トランスの融点、沸点

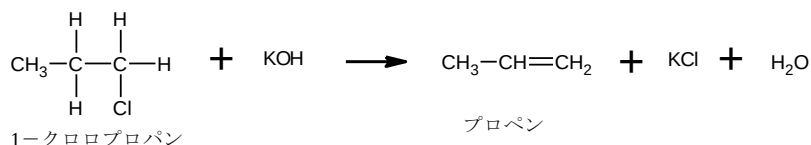
一般に、極性のあるシス形は、無極性のトランス形よりも少しだけ沸点が高い。これは、極性分子ではファンデルワールス力に加えて、極性引力が余分に働くためである。一方、トランス形は分子の対称性が高く、より結晶格子に組みこまれやすいので、シス形よりも融点が高くなる。

○アルケンの製法

①アルコールに濃硫酸を加えて熱すると、分子内で脱水反応がおこりアルケンが生成。たとえば、エタノール C_2H_5OH に濃硫酸を加え、約 170°C で反応させるとエチレンが得られる。この反応は逆にも進み、エチレンに水を付加させるとエタノールが得られる。



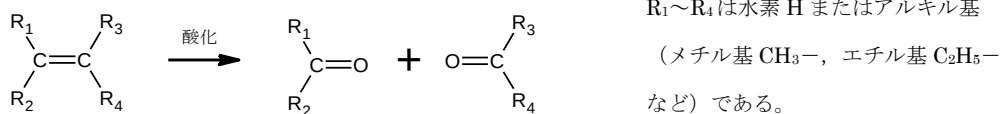
②ハロゲン化アルキルを強塩基と反応させると、脱ハロゲン化水素がおこり、アルケンを生成する。



このように、ある化合物から水やハロゲン化水素のような簡単な分子がとれ、不飽和結合を生成する反応を脱離反応という。

○アルケンの酸化反応

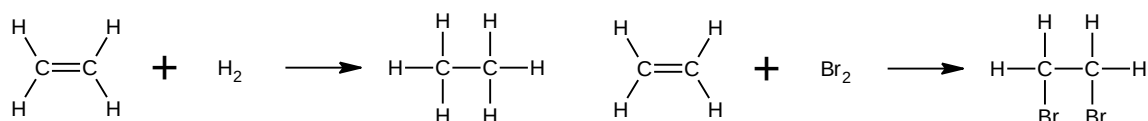
オゾンや過マンガン酸カリウムによって酸化されると、 $C=C$ の部分が開裂してアルデヒドやケトンを生じる。(オゾン分解)



ただし、硫酸酸性の過マンガン酸カリウムであれば、アルデヒドはさらにカルボン酸まで酸化される。

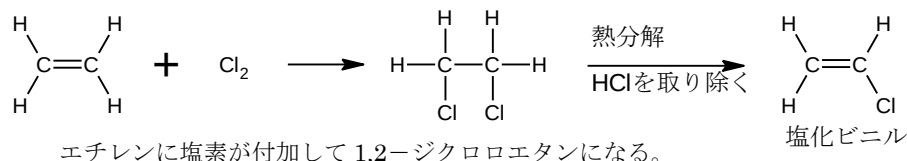
○アルケンの付加反応

不飽和結合の部分に水素やハロゲンが結合すると、不飽和結合が単結合になる。このような反応を付加反応といい、アルケンは付加反応を行う。



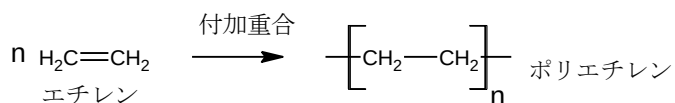
エチレンに水素が付加してエタンになる。

エチレンに臭素が付加して 1,2-ジブロモエタンになる。

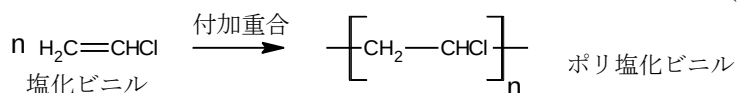


○付加重合

分子量の小さい物質 (単量体 (モノマー)) が多数、規則的に結合して分子量の大きい物質 (重合体 (ポリマー)) をつくる反応を重合という。付加反応により重合することを付加重合という。



(n は大きな数値で重合度という。)

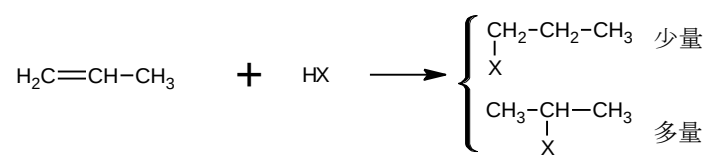


高分子化合物：分子量の大きな化合物 (分子量 1 万以上)

重合体 (ポリマー)：単量体の重合によってできた高分子化合物。有機高分子化合物は、ほとんど単量体の重合によってできているので、高分子化合物と重合体は同じ意味になる。

○マルコフニコフ則

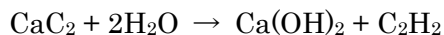
非対称なアルケンに分子 HX が付加するときは、 H 原子が多数結合しているほうの C 原子に H 原子が結合し、他方の C 原子に原子（原子団） X が結合した異性体が主に生じる。



●アルキン C_nH_{2n-2} …鎖状で三重結合を1つもつ炭化水素

○アセチレンの製法と性質

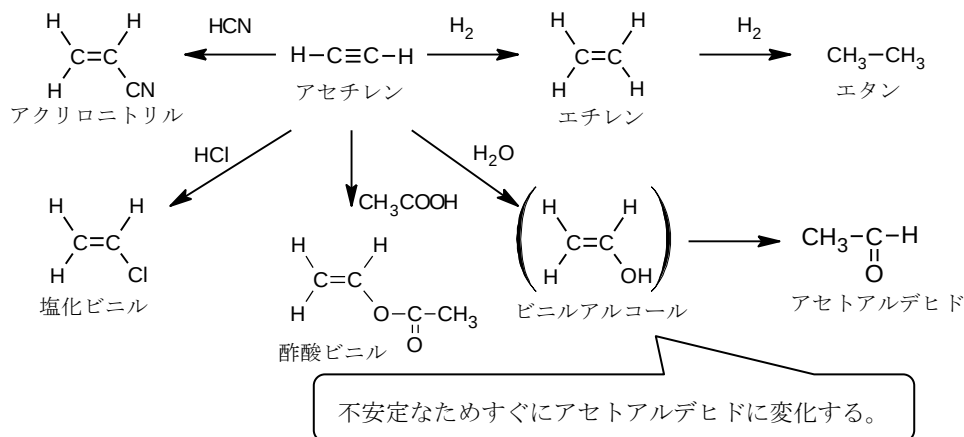
アセチレンは工業的には石油を分解すると得られる。実験室ではカーバイド CaC_2 に水を加えると得られる。



アセチレン分子の構造は4つの原子が一直線に並んだ形をしている。

○アセチレンの反応

アセチレンには三重結合があるため、臭素水と反応させると臭素を付加して、赤褐色の色が消えるなど多くの付加反応をする。



○アセチレンの重合反応

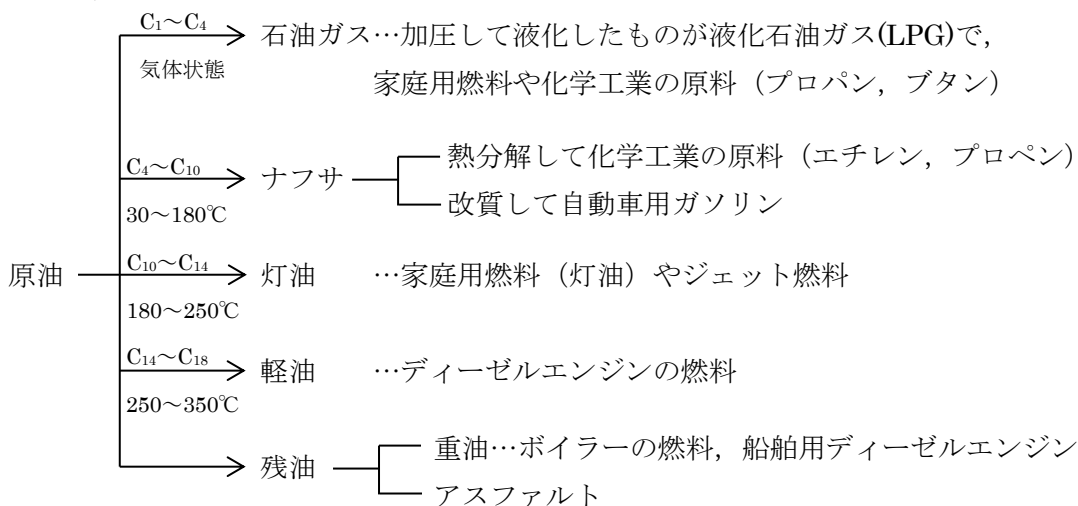
アセチレンを赤熱（約 $500^{\circ}C$ ）した鉄管または石英管を通すと、3分子が重合して、ベンゼン C_6H_6 が生成するが、収率はよくない。

○アセチレンの検出

アンモニア性硝酸銀水溶液 $[Ag(NH_3)_2]^+$ にアセチレンを吹き込むと、銀アセチリド Ag_2C_2 の白色沈殿を生じる。銀アセチリドは爆発性があり、危険である。

○石油・天然ガス・石炭

石油は種々の炭化水素の混合物である。我々は原油を分留して、沸点が異なる成分に分離し、利用している。



<例題 1>

次の文を読み、下の各問いに答えよ。

あるアルケン A に臭素を反応させたところ、もとのアルケン A の約 3.3 倍の分子量をもつ生成物が得られた。また、このアルケン A に水素を反応させると、アルカン B が生成した。

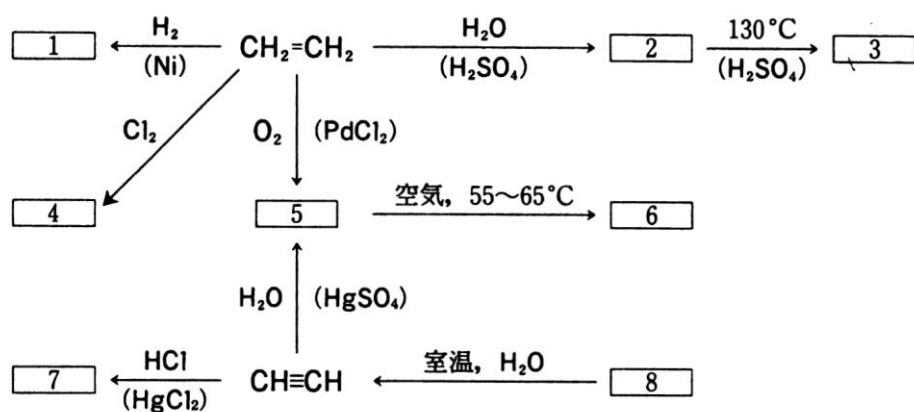
- (1) アルケン A の分子量における炭素数はいくらか。
- (2) この反応で生じたアルカン B として考えられる構造式は何種類か。

<例題 2>

有機化合物 A は、分子量が 70 のアルケンである、化合物 A をオゾンで酸化すると二重結合が切断され、アセトアルデヒドとアセトンを生じた。化合物 A の構造式を示せ。

■問題■

【1】次の反応系統図の[1]～[8]に該当する化合物の示性式（ただし、[8]は組成式）と名称を示せ。なお（ ）内は触媒である。



【2】次の炭化水素の構造は、それぞれ次の(ア)～(ウ)のどれにあてはまるか。

- (a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ (c) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$

- (ア) 分子内の炭素原子は、すべて一直線上にある。
 (イ) 分子内の炭素原子は、直線上にはないが同一平面上にある。
 (ウ) 分子内の炭素原子は、同一平面上にはない。

【3】アセチレンは、カーバイドに水を作用させると生成する。アセチレンは燃焼の際に多量の熱を発生するので、アとして鉄材の切断などに用いられる。一般にアルキンに見られるイ結合のうち2つは反応性に富み、他の原子団や原子と結合しやすくウ反応が起こりやすい。たとえば、塩化水素と反応してエを、酢酸と反応してオを、シアン化水素と反応してカを生成する。これらはいずれもキにより鎖状の高分子化合物になる。アセチレンは水との反応では中間生成物としてクを生じるが、これはすぐにケとなる。アセチレンをアンモニア性硝酸銀溶液に通じると、コ反応により白色の沈殿（銀アセチリド）を生成する。また、3分子のアセチレンの重合反応によりサが生成する。

- (1) 文中の に適切な語句を記せ。
- (2) 下線部の化学反応式を書け。また、アセチレンの捕集法を記せ。
- (3) 標準状態で 2.24 l の体積を占めるエチレンとアセチレンよりなる混合気体がある。この混合気体全体を水素添加によりエタンにするのに標準状態の水素 3.36 l を要した。はじめの混合気体をアンモニア性硝酸銀溶液に通じることにより生成する銀アセチリドの質量を求めよ。H = 1.0, C = 12, Ag = 108

【4】次の文を読み、下の各問いに答えよ。

化合物 A, B, C はいずれも分子式が C_4H_8 で表され、臭素を作用させると付加反応がおこり、それぞれ化合物 D, E, F が生成した。D, E, F のうち、不斉炭素原子は D には 1 個、E には 2 個存在したが、F には存在しなかった。

(1) 化合物 A~F の構造式を記し、不斉炭素原子が存在するものについては、不斉炭素原子に*印をつけよ。

(2) これらの化合物のうち、幾何異性体が存在するものはどれか。A~F の記号で示せ。

(2007 年 兵庫県立大)

■アルコールとエーテル■

●アルコール R-OH

炭化水素の水素原子をヒドロキシ基(-OH)で置き換えた化合物を総称してアルコールという。

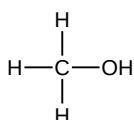
1 価アルコール：分子中にヒドロキシ基(-OH)が 1 個ある化合物

2 価アルコール：分子中にヒドロキシ基(-OH)が 2 個ある化合物

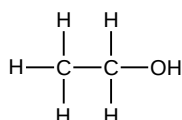
・
・
・

多価アルコール：2 価以上のアルコールをという。

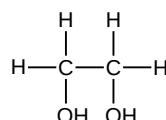
次にいくつかのアルコールを示す。



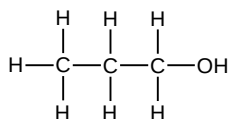
メタノール



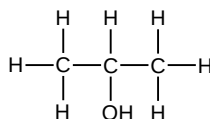
エタノール



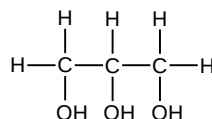
エチレングリコール(1,2 エタンジオール)



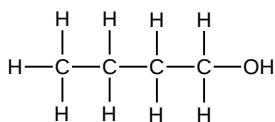
1-プロパノール



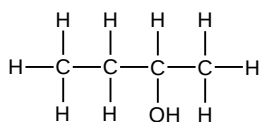
2-プロパノール



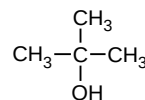
グリセリン(1,2,3-プロパントリオール)



1-ブタノール



2-ブタノール

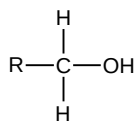


2-メチル-2-プロパノール

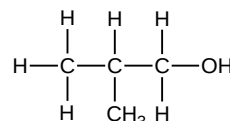
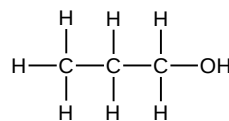
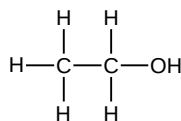
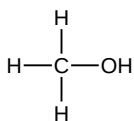
低級アルコール：炭素数が少ない（分子量が小さい）アルコール

高級アルコール：炭素数の多い（分子量が大きい）アルコール

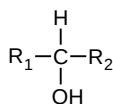
第一級アルコール：ヒドロキシ基(-OH)が結合している炭素原子に 0 または 1 個の炭素原子が結合している。



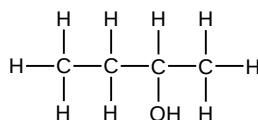
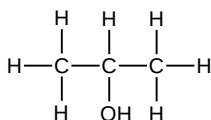
一般式



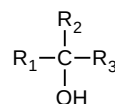
第二級アルコール：ヒドロキシ基(-OH)が結合している炭素原子に 2 個の炭素原子が結合している。



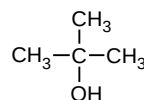
一般式



第三級アルコール：ヒドロキシ基(-OH)が結合している炭素原子に 3 個の炭素原子が結合している。

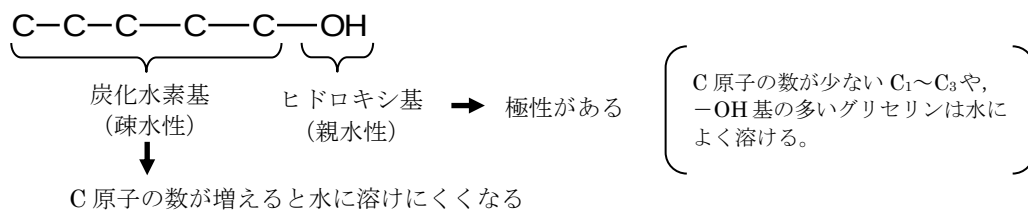


一般式



○アルコールの性質と反応

アルコールのヒドロキシ基は**電離しない**ので、アルコールは**中性**である。
アルコールは分子間に水素結合ができるので、融点や沸点が高くなる。



異性体の沸点：第一級の直鎖 > 第一級の分枝 > 第二級 > 第三級

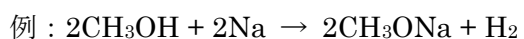
○アルコールの反応

<アルカリ金属との反応>

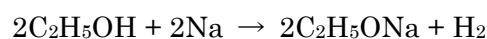
アルコールは単体のナトリウム（金属ナトリウム）と反応して水素 H_2 を発生する。



ナトリウムアルコシド



ナトリウムメトキシド

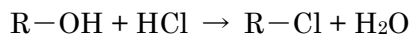


ナトリウムエトキシド

反応性：第一級 > 第二級 > 第三級

<ハロゲン化水素との置換反応>

アルコールにハロゲン化水素を反応させると、アルコールの-OHがハロゲン-Xで置換され、ハロゲン化アルキルを生成する。



反応性：第三級 > 第二級 > 第一級

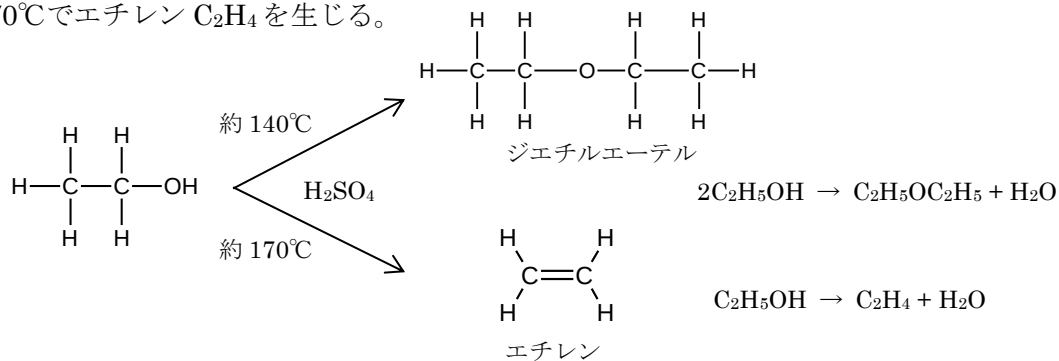
＜脱水反応＞

脱離反応：有機化合物から水などの小さい分子が取れて二重結合が生じる反応

脱水反応：脱離反応の中で、特に水分子が取れる反応

アルコールに濃硫酸を加え熱すると、脱水反応が起こり、低温ではエーテル、高温ではアルケンが生じる。

エタノールと濃硫酸を反応させると、約 140℃でジエチルエーテル $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, 約 170℃でエチレン C_2H_4 を生じる。

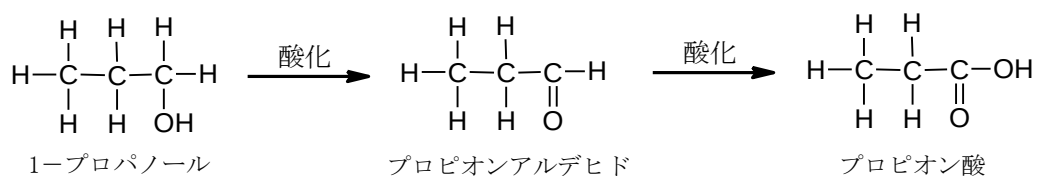
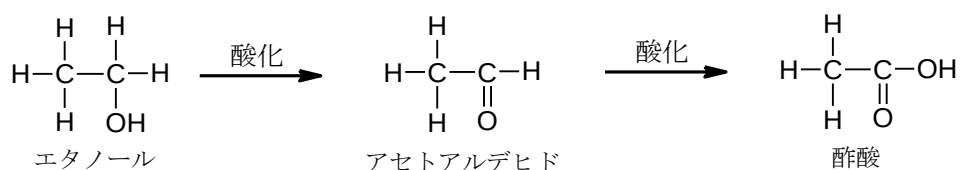
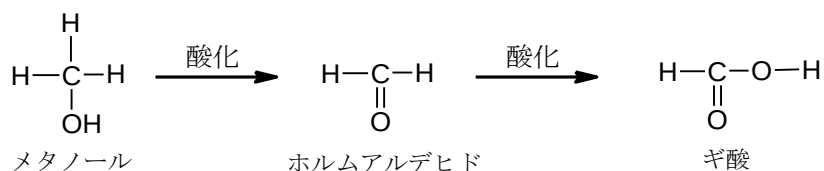
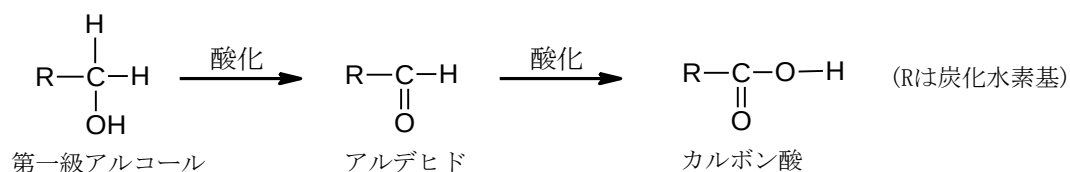


反応性：第三級 > 第二級 > 第一級

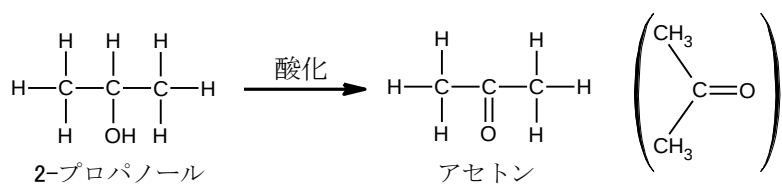
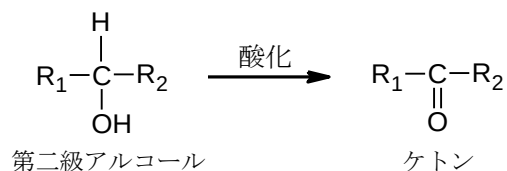
縮合反応：エタノールからジエチルエーテルができるのときに、反応する 2 分子から水のような簡単な分子が取れて、それらの 2 分子が結合する反応。

<酸化反応>

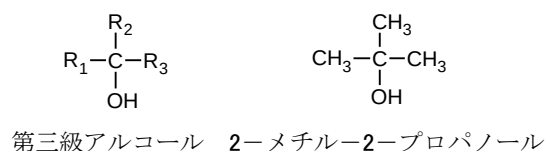
①第一級アルコールは酸化されると、アルデヒドになり、さらに酸化されるとカルボン酸になる。



②第二級アルコールは酸化されるとケトンになる。ケトンはそれ以上酸化されない。

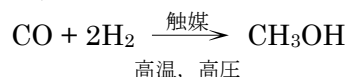


③第三級アルコールは酸化されない。



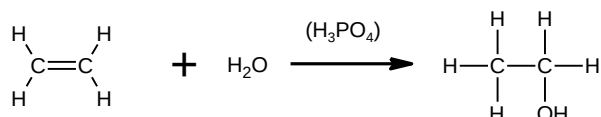
○メタノール CH_3OH

メタノールは触媒を用いて、一酸化炭素と水素から合成される。メタノールは有毒な液体で、各種有機化合物の合成、溶媒、燃料などに用いられる。



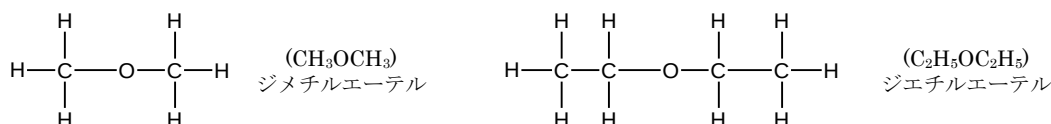
○エタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

エタノールはデンプン、ブドウ糖などのアルコール発酵によってつくられたり、触媒を用いて、エチレンに水を付加させて工業的につくられる。



●エーテル $\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2$

2 個の炭化水素基 R_1 , R_2 が、酸素原子と結合した構造を持つ化合物を総称してエーテルという。



エーテル分子中の $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 結合をエーテル結合という。

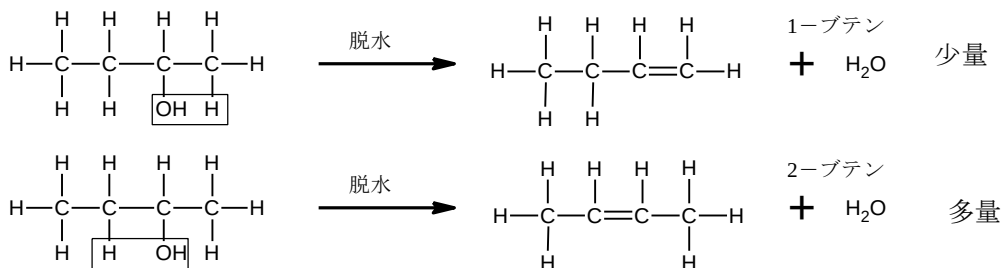
ジエチルエーテルは代表的なエーテルで、単にエーテルともいう。

揮発性の液体（沸点 34°C ）で引火性があり、おもに有機溶媒として利用される。

炭素数が同じときは、アルコールとエーテルは互いに構造異性体になる。

○ザイツェフ則

一般に、アルコールの分子内脱水反応では、ヒドロキシ基が結合している C 原子に隣りあう C 原子のうち、結合している H 原子の数が少ないほうから H 原子がとれた構造のアルケンが主生成物となる。

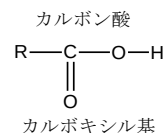
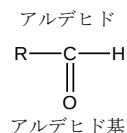
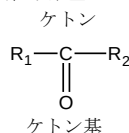


■アルデヒドとケトン■

●カルボニル化合物

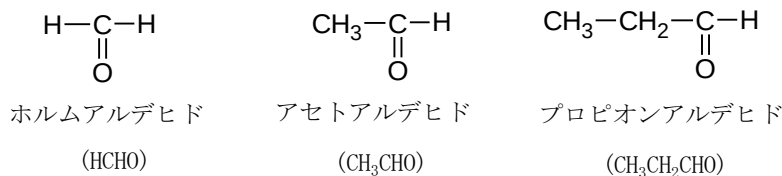
炭素原子と酸素原子が二重結合した官能基 ($>C=O$) をカルボニル基という。カルボニル基の両方に炭化水素基が結合した場合はケトン基、炭化水素基と水素結合した場合はアルデヒド基という。

R : 炭化水素基

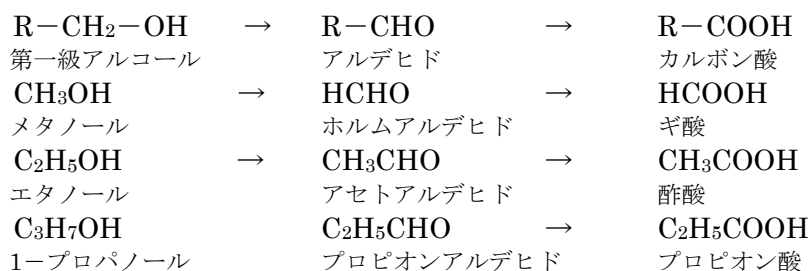


○アルデヒド

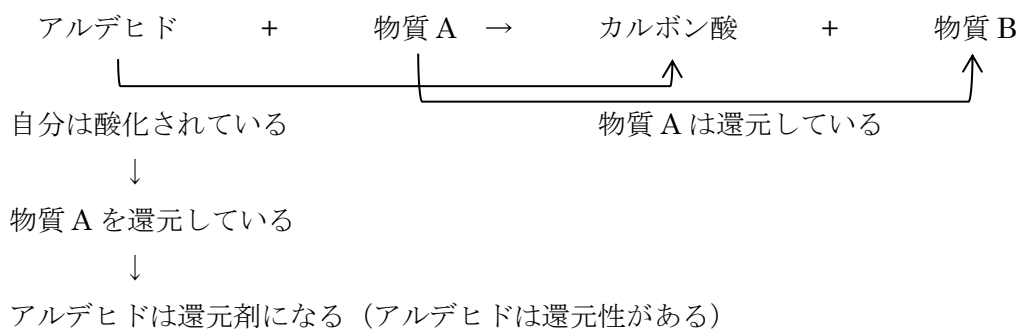
アルデヒド基をもつ化合物を総称してアルデヒドという。



第一級アルコールを酸化するとアルデヒドが得られる。アルデヒドを酸化するとカルボン酸になる。



アルデヒドは酸化されてカルボン酸になる。このとき、相手の物質は還元されている。



このことより、アルデヒドは銀鏡反応やフェーリング液の還元を行う。

○ホルムアルデヒド HCHO

ホルムアルデヒドは刺激臭のある気体で水に溶けやすく、水溶液はホルマリンという。ホルマリンは消毒剤、防腐剤、合成樹脂の原料として利用されている。メタノールを酸化するとホルムアルデヒドになり、ホルムアルデヒドを酸化するとギ酸 HCOOH になる。

○アセトアルデヒド CH_3CHO

アセトアルデヒドは刺激臭のある液体で、ヨードホルム反応を示す。

製法：①エチレンと酸素から作る。 $2\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CHO}$ （工業的製法）

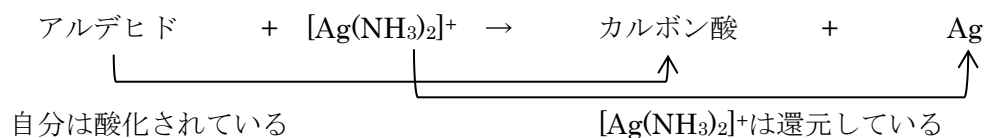
②エタノールを酸化する。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$

③アセチレンに水を付加する。 $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_2=\text{CHOH}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$

○銀鏡反応

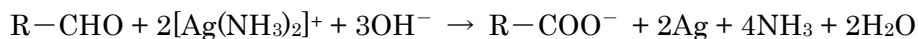
硝酸銀溶液に多量のアンモニア水を加えると、ジアンミン銀イオンを含む溶液（アンモニア性硝酸銀溶液）になる。この溶液にアルデヒドを加えると、銀が還元され析出する。

アルデヒドは酸化されてカルボン酸になる。このとき、相手の物質は還元されている。



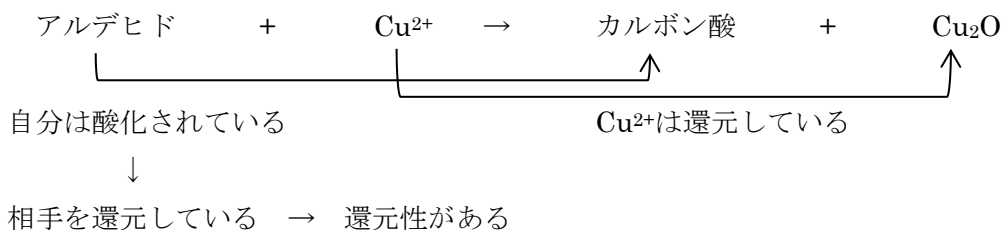
↓
相手を還元している → 還元性がある

ジアンミン銀イオンを含む溶液に、ある物質を加えて銀が析出するならば、ある物質は還元性があるといえる。その物質に還元性があるかどうかを調べるのが銀鏡反応である。

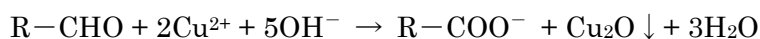


○フェーリング液の還元(フェーリング反応)

フェーリング液 (Cu^{2+} を含む) にアルデヒドを加えると、銅が還元され酸化銅(I) Cu_2O の赤色沈殿が生じる。



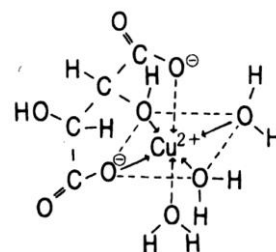
フェーリング液にある物質を加えて、酸化銅(I) Cu_2O の赤色沈殿が生じるならば、その物質は還元性があるといえる。物質に還元性があるかどうかを調べるのがフェーリング液である。



<フェーリング液(発展)>

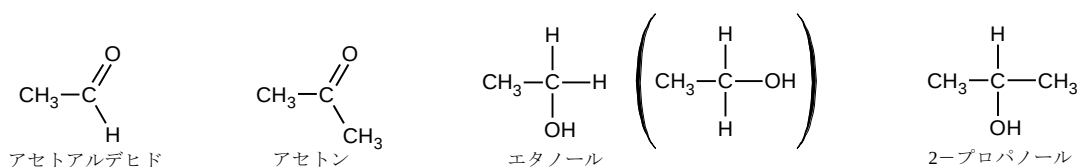
CuSO_4 水溶液と酒石酸ナトリウムカリウム (ロッシェル塩)

$\text{KOOCC}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COONa}$ と NaOH の混合水溶液を使用直前に等量ずつ混合して使用する。塩基性条件では Cu^{2+} は $\text{Cu}(\text{OH})_2$ となって沈殿するので、 Cu^{2+} を酒石酸イオンによって安定なキレート錯イオンの状態にすることで、 Cu^{2+} を低濃度に保って、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の生成を抑えながら、 Cu^{2+} が溶液中のアルデヒドと反応しやすくしてある。



○ヨードホルム反応

アセチル基 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ を持つ化合物、あるいは酸化してアセチル基になる $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$ を持つ化合物に、水酸化ナトリウム NaOH 水溶液とヨウ素 I_2 を加えて温めると、ヨードホルム CHI_3 の黄色沈殿を生じる。ヨードホルム反応が起こるかどうかによって、その化合物の構造が推測できる。次の化合物はヨードホルム反応を行う。



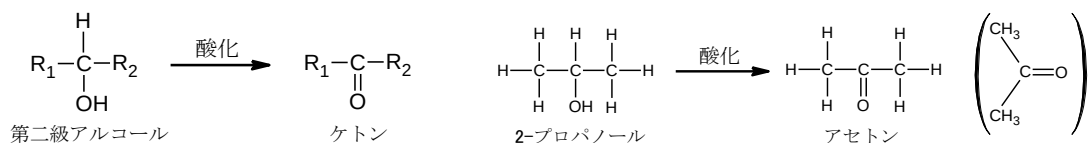
ただし、 R は炭化水素基である。 R が OH である酢酸 CH_3COOH はヨードホルム反応を示さない。

アセトンのヨードホルム反応式：



○ケトン

カルボニル基に 2 個の炭化水素が結合した化合物を総称してケトンという。ケトンは第二級アルコールを酸化すると得られる。



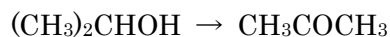
ケトンは自分が酸化されにくいので相手を還元することはない（還元性がなく）、銀鏡反応やフェーリング液の還元をしない。

○アセトン CH_3COCH_3

製法：①酢酸カルシウムを乾留（空気を断ち、加熱して分解）する。



②2-プロパノールを酸化する。



③プロピン $\text{CH}_3-\text{C} \equiv \text{CH}$ に水を付加する。

④2, 3-ジメチル-2-ブテン $\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ をオゾン分解する。

⑤クメン法でフェノールをつくる時、アセトンも同時に得られる。

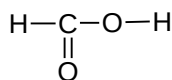
性質：有機化合物をよく溶かすので、有機溶媒として重要である。アセチル基 $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{R} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ をもつので、ヨードホルム反応を示す。炭素原子数が同じときは、ケトンとアルデヒドは互いに構造異性体になる。

■脂肪族カルボン酸と酸無水物■

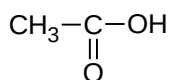
●カルボン酸

分子中にカルボキシル基(—COOH)を持つ化合物を総称してカルボン酸という。

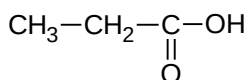
カルボン酸は、分子中のカルボキシル基の数により 1 価カルボン酸, 2 価カルボン酸などという。



ギ酸



酢酸



プロピオン酸



シュウ酸

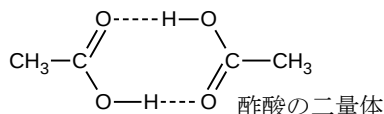
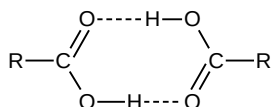
1 価の鎖状カルボン酸 (C 原子が鎖状に結合している) は、特に脂肪酸という。

飽和脂肪酸 (1 価の鎖状飽和カルボン酸) は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ で表される。炭素数の多い (分子量の大きい) 脂肪酸を高級脂肪酸, 炭素数の少ない脂肪酸を低級脂肪酸という。

○カルボン酸の性質

カルボン酸は、一般に第一級アルコールまたはアルデヒドを酸化すると得られる。炭素原子数の少ないカルボン酸は水によく溶けるが、炭素原子数が多くなると水に溶けにくくなる。

カルボン酸は溶液中で、2 分子が水素結合をした二量体として存在する。よってカルボン酸の見かけの分子量が 2 倍となり、融点や沸点は高くなる。



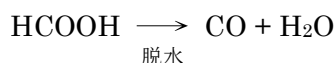
酢酸の二量体

○ギ酸 HCOOH

製法：ホルムアルデヒドを酸化する。 $\text{HCHO} \rightarrow \text{HCOOH}$

性質①ギ酸にはカルボキシル基のほかにアルデヒド基もあるので還元性を示す。

②ギ酸には濃硫酸を加えて加熱すると、一酸化炭素が得られる。



脱水

○酢酸 CH_3COOH

製法：①エタノールやアセトアルデヒドを酸化する。

②糖類の発酵によって作る。

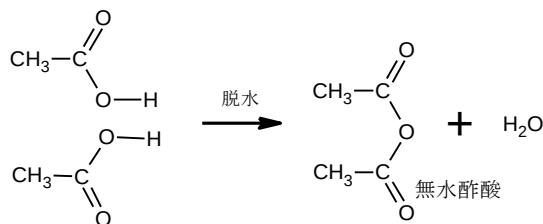
③エチレンを酸化してアセトアルデヒドとし、さらに酸化して酢酸にする。



性質：①氷酢酸 CH_3COOH ：純度の高い酢酸

(冬期には凝固するため。)

②酢酸を脱水すると、2 分子から水が
取れて、無水酢酸 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ になる。

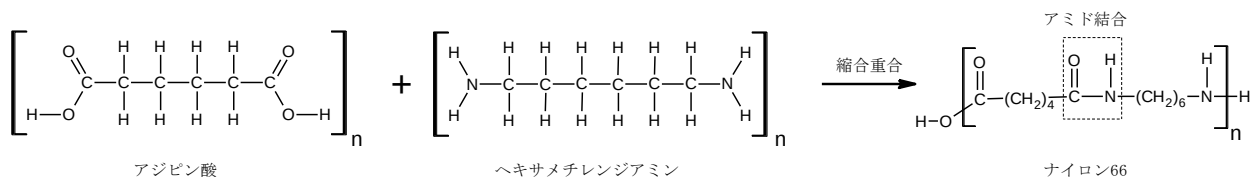


無水酢酸

●ジカルボン酸

○アジピン酸 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$

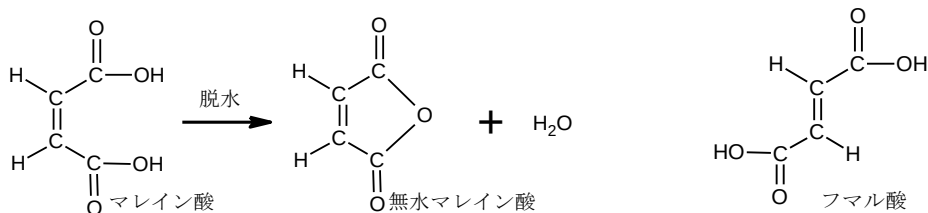
アジピン酸とヘキサメチレンジアミン $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ が縮合重合してナイロン 66 が得られる。



縮合：2つの官能基から水のような簡単な分子がとれて結合すること。

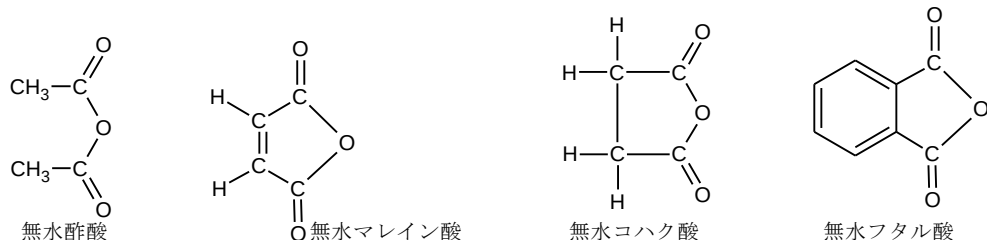
○マレイン酸とフマル酸

マレイン酸とフマル酸は、どちらも2個のカルボン酸であり、幾何異性体（シストランス異性体）の関係になる。シス形のマレイン酸は分子内から水分子が取れて無水マレイン酸になる。無水酢酸や無水マレイン酸のように、カルボン酸2分子から水1分子が取れてできた化合物を酸無水物という。



○酸無水物

カルボン酸のカルボキシル基2個から水1分子が取れて結合し、生成する物質。

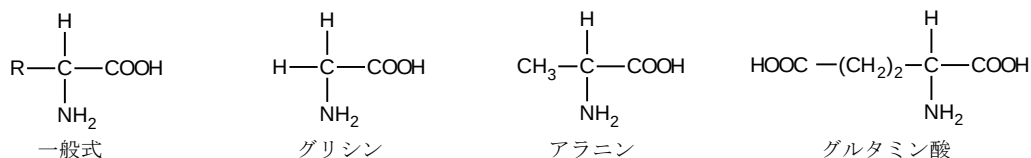


○ヒドロキシ酸

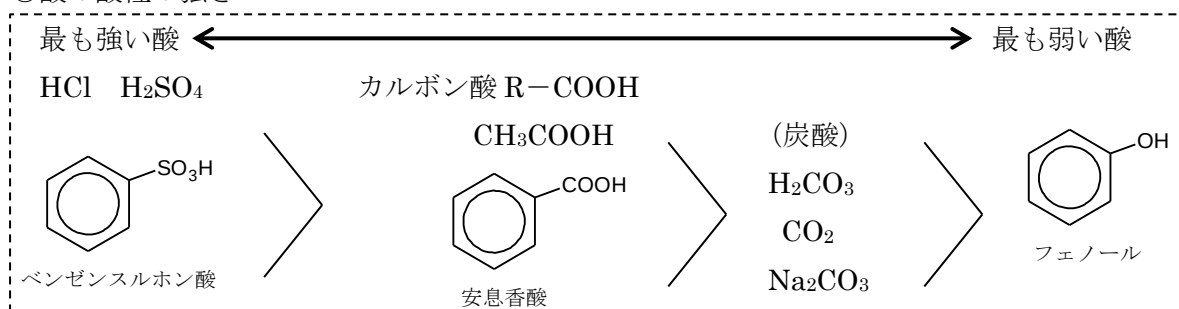
ヒドロキシ基（ $-\text{OH}$ ）をもつカルボン酸。 例：乳酸 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$

○アミノ酸

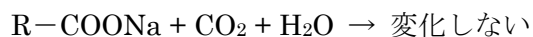
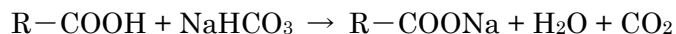
分子中にアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）とカルボキシル基をもつ化合物。アミノ基とカルボキシル基が同じ炭素原子に結合しているものをいう。タンパク質を加水分解すると α -アミノ酸が得られる。逆にいうと、多数のアミノ酸が結合してタンパク質になる。 α -アミノ酸は約 20 種が知られている。グリシン以外の α -アミノ酸には光学異性体が存在する。代表的な α -アミノ酸を次に示す。



○酸の酸性の強さ



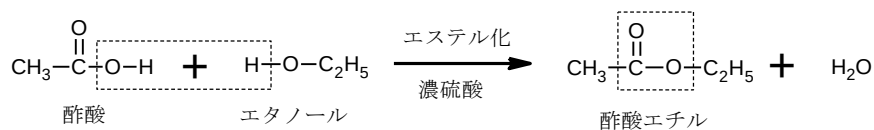
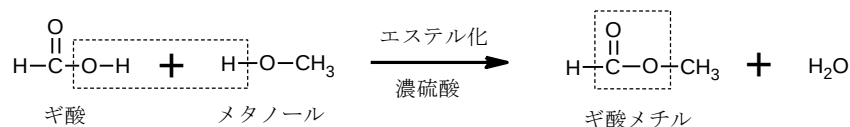
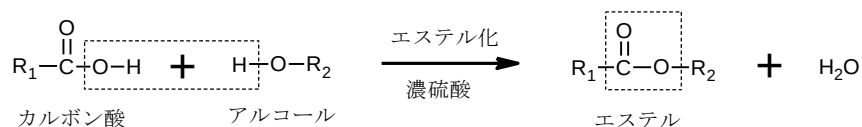
このことより、次の反応が予測できる。



●エステル

○エステル化と加水分解

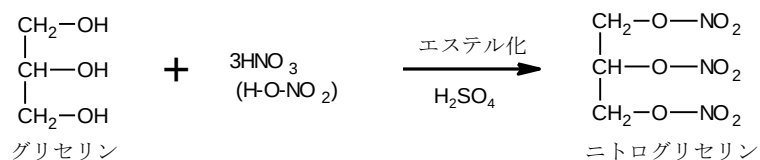
酸（一般にカルボン酸）とアルコールから水分子が取れて生成する化合物をエステルという。エステル中に含まれる $-\text{COO}-$ をエステル結合という。



酢酸エチル、ギ酸メチルなど分子量の小さいエステルは、揮発性があり、果実のような芳香をもつ。分子量の小さいエステルは液体であり、水に少し溶けるが、分子量が大きくなると固体になり水に溶けなくなる。

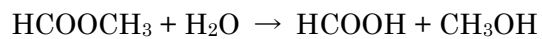
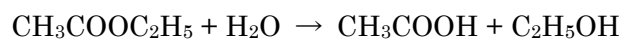
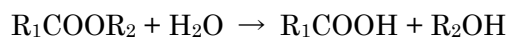
○広義のエステル

エステルは酸とアルコールからできた化合物なので、酸はカルボン酸以外でもよい。硝酸とグリセリン（3価のアルコール）からニトログリセリンが得られ、ダイナマイトの原料として利用されている。



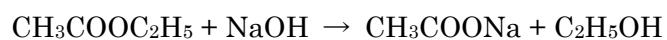
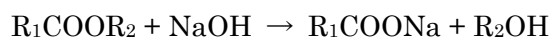
○エステルの加水分解

エステルに水を加えて加熱すると、エステル化と逆向きの反応が進み、カルボン酸とアルコールになる。これをエステルの加水分解という。触媒として酸（希塩酸，希硫酸）を用いると，加水分解は促進される。



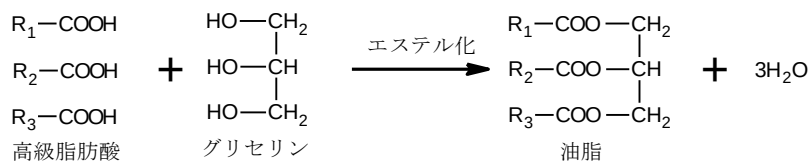
○けん化

エステルに塩基を加えて加熱すると，カルボン酸の塩とアルコールが得られる。
エステルに塩基を加えて加水分解することをけん化という。

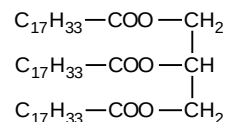


●油脂

高級脂肪酸（分子量の大きい 1 価の鎖状カルボン酸）とグリセリン（3 価のアルコール）のエステルを油脂という。油脂は動植物中に含まれる油である。



$R_1-\text{COOH}$, $R_2-\text{COOH}$, $R_3-\text{COOH}$ がともにオレイン酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ の場合、油脂は右のようになる。このとき、 $\text{C}_{17}\text{H}_{33}-$ の部分には、炭素原子間に二重結合が 1 個含まれ、油脂全体では 3 個の二重結合がある。



<高級脂肪酸>

飽和脂肪酸		不飽和脂肪酸		
パルミチン酸	ステアリン酸	オレイン酸	リノール酸	リノレン酸
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$
常温で固体（融点は高い）		常温で液体（融点は低い）		

※不飽和度が大きいと $\text{C}=\text{C}$ 二重結合により、脂肪酸の炭素骨格が折れ曲がり、油脂分子どうしが接近しにくくなり、分子間力がはたらかにくくなるため、融点は低くなる。

○油脂の性質

硬化油：不飽和脂肪酸を多く含む油脂が水素を付加して融点が高くなった、常温で固体の油脂。マーガリンは植物油に水素を付加させてつくられた硬化油である。

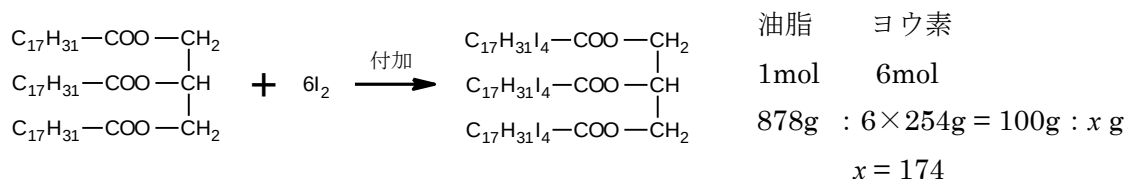
乾性油：不飽和度の大きい不飽和脂肪酸を多く含むため、 $\text{C}=\text{C}$ の部分が空気中の酸素と反応して樹脂状に固化しやすい油脂。（ペンキやインクなど）

不乾性油：不飽和度が小さい油脂は、空気中に放置しておいても変化せず、いつまでもべたべたした感触のままなので不乾性油とよばれる。

○ヨウ素価とけん化価

<ヨウ素価>

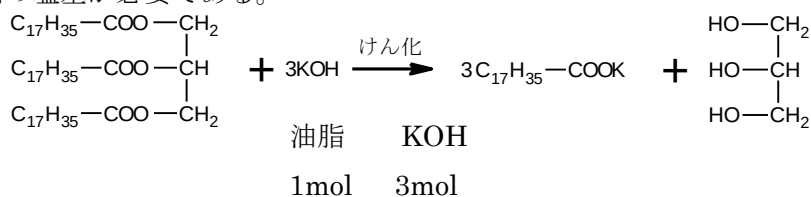
油脂 100g に付加することのできるヨウ素 I_2 のグラム数を、その油脂のヨウ素価という。リノール酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{31}-\text{COOH}$ とグリセリンからできている油脂についてヨウ素価を求めてみよう。リノール酸には炭素原子間に二重結合が 2 個ある。よって、この油脂には合計で 6 個の二重結合がある。ヨウ素 I_2 は付加反応をする。



この油脂のヨウ素価は 174 になる。ヨウ素価は油脂中の二重結合の数を示す目安になる。ヨウ素価が大きいと二重結合の数が多くなる。

＜けん化価＞

油脂 1g をけん化するのに必要な水酸化カリウムのミリグラム数を、その油脂のけん化価という。ステアリン酸 $C_{17}H_{35}-COOH$ とグリセリンからできている油脂についてけん化価を求めてみよう。油脂にはエステル結合が 3 か所あるので、けん化には 3 個の塩基が必要である。

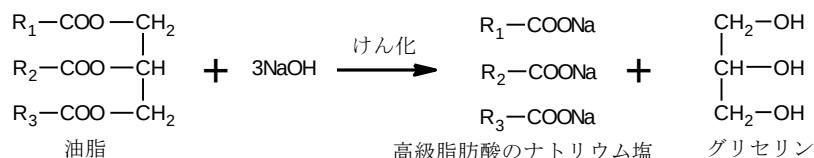


$$890g : 3 \times 56g = 1g : xg \quad x = 0.189g \Rightarrow 189mg$$

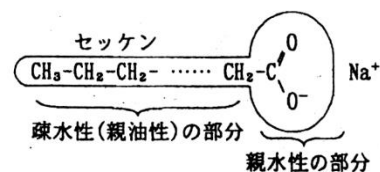
この油脂のけん化価は 189 になる。けん化価は油脂の分子量を示す目安になる。けん化価が大きいと油脂の分子量は小さくなる。

●セッケン

油脂を $NaOH$ でけん化すると、高級脂肪酸のナトリウム塩とグリセリンが得られる。



高級脂肪酸のナトリウム塩 $RCOONa$ をセッケンという。セッケンの構造は次のようになる。セッケンは繊維に付着した油状の物質を取り囲み、小さな粒として水中に分散していく。このためセッケンは洗剤として利用される。

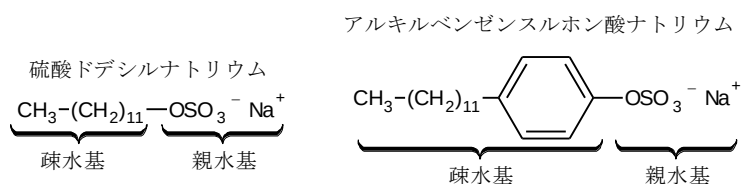


セッケンは弱酸（カルボン酸）と強塩基 $NaOH$ からできた塩で、加水分解して弱塩基性を示すため、絹や羊毛などを痛める欠点がある。また、セッケンはカルシウムイオン Ca^{2+} やマグネシウムイオン Mg^{2+} を多く含む水（硬水）に対しては、難溶性の塩を生じるため、洗浄力が低下する。

○合成洗剤

疎水性の炭化水素基と親水性のイオンの部分からできており、セッケンと同じように洗浄作用のある物質を合成洗剤という。合成洗剤は強酸と強塩基からできており、加水分解せず中性である。また硬水中でも沈殿をつくらないので多量に利用されている。

セッケンは天然に存在する油脂からつくられているため、使用後は微生物により分解される。合成洗剤は人工的につくられたものであり、分解する微生物が存在しないため、あわが消えないという欠点がある。現在は環境にやさしい合成洗剤が開発されている。



○界面活性剤

液体はすべてその表面をできるだけ小さくしようとする傾向があり、外からの力がない場合はほぼ球形になる。この現象は、液体の分子間にはたらく引力のためであり、液体表面での引力を表面張力という。水は特に分子間にはたらく引力が強いため、表面張力も大きくなる。

液体に溶けて、その表面張力を著しく小さくする物質を界面活性剤という。水は表面張力が大きいため繊維の小さなすき間に侵入できないが、界面活性剤を加えると、侵入できるようになる。洗剤は界面活性剤の 1 種である。

洗剤は水に溶けない油（汚れ）のまわりにくっつき、油（汚れ）を水に溶けるようにする。このとき、油には洗剤の疎水性の部分がくっつき、親水性の部分を外側に向けて溶けている。水に溶けない油に洗剤が結合し、油が水中に分散し、混じり合うことを乳化という。すなわち、洗剤には乳化作用があり、混じり合った溶液を乳濁液という。

<例題 1>

分子式 C_3H_8O の化合物 A, B, C がある。

(i) A と B はナトリウムと反応して、気体を発生するが、C は反応しない。

(ii) A と B をおだやかに酸化すると A からは D が、B からは E が得られた。

(iii) D と E に銀鏡反応を試みたところ、E だけが銀鏡を生成した。

(1) 化合物 A, B, C, D, E の示性式を記せ。

(2) 濃硫酸と熱して脱水するとプロペンが生じるのは、A, B, C のうちどれか。

(3) ヨウ素と水酸化ナトリウムを反応させると黄色沈殿が生じるのは、A, B, C のうちどれか。

(4) フェーリング液と熱すると赤色沈殿が生じるのは、A, B, C, D, E のうちどれか。

<例題 2>

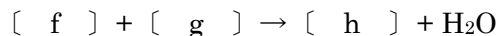
(1) 次の () に適当な語句、物質名を、[] に示性式を入れよ。

酢酸は、アセトアルデヒドを (a) してつくられる無色、刺激臭の液体である。

酢酸の酸性は二酸化炭素水溶液より (b) く、炭酸水素ナトリウム水溶液に加えると (c) が発生する。

また、酢酸カルシウムを熱すると、常温で液体の (d) が生じる。

酢酸とエタノールの混合物に少量の濃硫酸を加えて温めると、(e) が生じる。



この反応を (i) といい、反応で生じる水の酸素原子は [f] のものである。

(e) は水より軽く、水に溶け (j) い液体で芳香があり、溶剤として用いる。

(2) (1) の (e) を塩酸に加えて加熱すると何が生じるか。

(3) (1) の (e) を水酸化ナトリウム水溶液に加えて加熱すると何が生じるか。

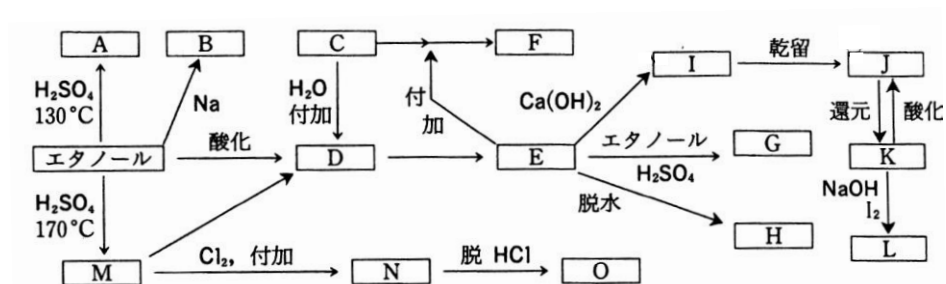
(4) (2), (3) の反応をそれぞれ何というか。

<例題 3>

1 種類の脂肪酸よりなる油脂 B1g をけん化するのに水酸化カリウム 190mg が必要であった。また、この油脂 B100g にヨウ素 86.2g が付加した。油脂 B の分子量と、構成脂肪酸 1 分子中の炭素間の二重結合の数を答えよ。

■問題■

【1】次はエタノールを出発物質とする反応系統図である。



- (1) A～O に該当する物質の名称と示性式を記せ。
- (2) (a) $\text{M} \rightarrow \text{D}$ (b) $\text{D} \rightarrow \text{E}$ (c) $\text{E} \rightarrow \text{G}$ の変化をそれぞれ何というか。
- (3) 分類上 G と同一物質であるものはどれか。記号 A, B, C, …で答えよ。
- (4) F と O に共通の基を何というか。

【2】分子式 $C_5H_{12}O$ で示される化合物 A～D について、次の実験(a)～(d)を行った。

下の各問いに答えよ。

- (a) 化合物 A～D にそれぞれナトリウムを加えると、A～C は反応したが、D は反応しなかった。
- (b) 化合物 A～D に硫酸酸性で二クロム酸カリウム水溶液を加えて温めると、A からは化合物 E が、B からは化合物 F が生じ、C、D では変化がみられなかった。
- (c) 化合物 E、F にそれぞれアンモニア性硝酸銀水溶液を加えて温めると、E は銀を析出し、F は銀を析出しなかった。
- (d) 化合物 E に硫酸酸性で二クロム酸カリウム水溶液を加えて温めると、酸性物質 G が生じた。
- (1) 化合物 A～G に関する次の記述のうちから、誤っているものを 1 つ選べ。
- ① 化合物 A～C はヒドロキシ基をもつ。
 - ② 化合物 B は第二級アルコールであり、化合物 F はカルボニル基をもつ。
 - ③ 化合物 C は第三級アルコールであり、構造異性体が 2 種存在する。
 - ④ 化合物 D と同じ官能基をもつ化合物には、不斉炭素原子をもつものが 1 種ある。
 - ⑤ 化合物 E は F と同じ分子式をもち、還元性を示す。
 - ⑥ 分子量 102 の化合物 G は、金属ナトリウムと反応して水素を発生する。
- (2) 化合物 A と同じ分子式と官能基をもつ化合物は何種類あるか。

(2004 年 神戸学院大)

【3】分子式 $C_4H_8O_2$ のエステルについて、次の各問いに答えよ。

- (1) エステルは何種類あるか。異性体の構造式をすべて示せ。
- (2) 加水分解して得られるアルコールがヨードホルム反応を示すエステルは、何種類あるか。
- (3) エステルのうち、加水分解すると沸点 $78^{\circ}C$ のアルコールを生成するものがある。このアルコールに濃硫酸を加えて反応させると得られる化合物を、次の①～⑤からすべて選べ。

① CH_4 ② C_2H_4 ③ CH_3COOH ④ $C_2H_5OC_2H_5$ ⑤ $C_3H_7OC_3H_7$

【4】次の文中の () に適当な語句を入れよ。

油脂は、高級脂肪酸と (ア) との (イ) であり、大豆油のように室温で液体のものを (ウ)、牛脂のように室温で固体のものを (エ) という。脂肪酸の不飽和度が (オ) い油脂は室温で液体であり、空气中で酸化されて固体になりやすいので (カ) 油とよばれ、塗料などに用いられる。また、ニッケルなどを触媒として、二重結合に (キ) を付加させると、固体になる。このようにしてつくられた油脂は (ク) 油とよばれ、マーガリンなどの原料になる。

【5】次の文中の（ ）に適当な語句を入れよ。

油脂を水酸化ナトリウムでけん化すると、高級脂肪酸の（ ア ）が得られる。
これがセッケンであり、その水溶液は加水分解によって弱い（ イ ）性を示す。
セッケンは、親油性（疎水性）の炭化水素基と親水性の（ ウ ）基をもち、水溶液中で炭化水素基を（ エ ）側にして集まる。繊維に付着した油分は、この（ エ ）側にとりこまれ、水中に分散しやすくなる。しかし、 Ca^{2+} や Mg^{2+} の多い（ オ ）水中では、難溶性の塩を生じて、洗浄力は低下する。

【6】セッケンと合成洗剤を比較して、合成洗剤のみがもつ特徴を1つ選べ。

- ① カルボン酸の塩であるため、水に溶けたときに塩基性を示す。
- ② スルホン酸の塩であるため、水に溶けたときに塩基性を示さない。
- ③ 水に溶けて電離する。 ④ 水に溶けても電離しない。

【7】次の記述を読み、下記の問いに答えよ。

油脂とは高級脂肪酸と ア ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) とのエステルである。動植物の油脂は、炭素数 16 のパルミチン酸や炭素数 18 の イ などの飽和脂肪酸を多く含み、室温で固体のものが多い。また、ウ のように炭素数 18 で $\text{C}=\text{C}$ 結合 2 個の不飽和脂肪酸を多く含む油脂は液体のものが多い。室温で液体の油脂にニッケルを触媒として水素を十分に付加すると固体となる。このようにして得られる油脂を エ という。

いま、不斉炭素原子をもたない油脂 A10g に水素を付加したところ、 0°C 、 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ で 277mL を要し、油脂 B が得られた。B は 1 種類の脂肪酸からなる油脂である。一方、A10g を完全にけん化したところ、 0.2mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 168.9mL を要した。

- (1) 文中の ア ～ エ に適当な語句を入れよ。
- (2) 油脂 A の分子量はいくらか、整数で記せ。
- (3) 油脂 A100g に付加するヨウ素の質量（グラム数）を小数点以下第 1 位まで求めよ。
- (4) 油脂 A の構造式を例にならって記せ。例： $\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_8\text{H}_{15}$

(1998 年 明治薬大)

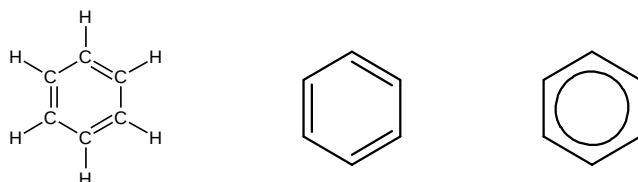
III.【芳香族炭化水素】

■芳香族炭化水素■

●芳香族炭化水素の構造

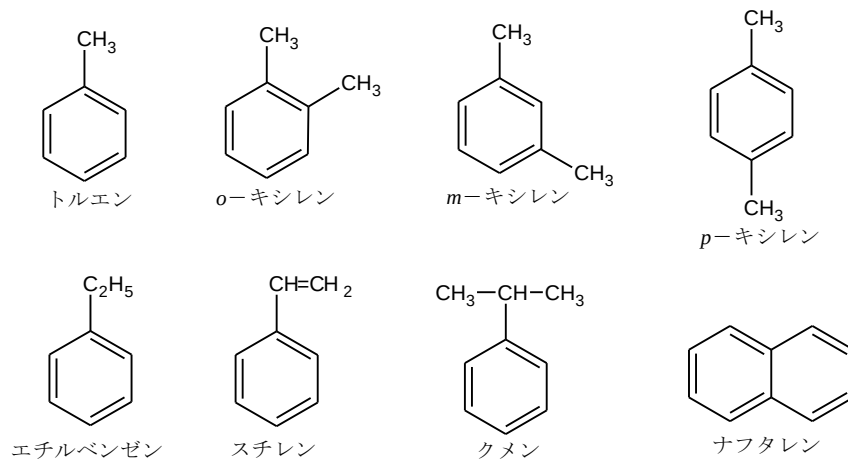
○ベンゼン環

ベンゼンの分子は 6 個の炭素原子が正六角形に結合し、6 個の炭素 C 原子と 6 個の水素 H 原子は**同一平面**に存在する。ベンゼンの炭素原子間の結合は、単結合と二重結合の中間になる。



○芳香族炭化水素

ベンゼン環をもつ炭化水素を芳香族炭化水素という。代表的な芳香族炭化水素を次に示す。



◎炭素－炭素原子間の結合距離

単結合 > ベンゼン > 二重結合 > 三重結合

●芳香族炭化水素の性質

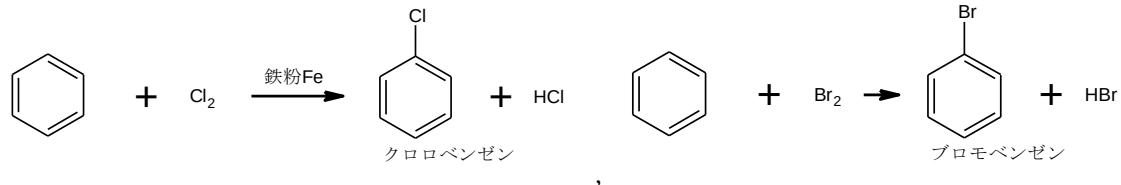
芳香族炭化水素は付加反応はしにくく、置換反応をしやすい。

ベンゼン環の水素原子は他の原子（原子団）と置換されやすい。

○置換反応

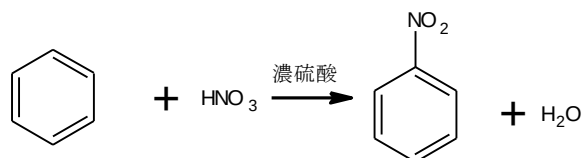
(i)ハロゲン化：ベンゼンの－Hをハロゲンで置換する反応。

塩素化：ベンゼンに塩素を作用させるとクロロベンゼンが得られる。



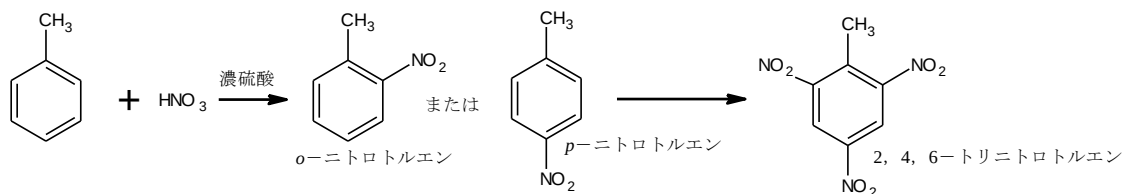
(ii)ニトロ化：ベンゼンに濃硝酸と濃硫酸を作用させるとニトロベンゼンが得られる。

ニトロベンゼンは、水より重い（密度 1.2g/cm³）淡黄色の液体で、水に溶けにくい。



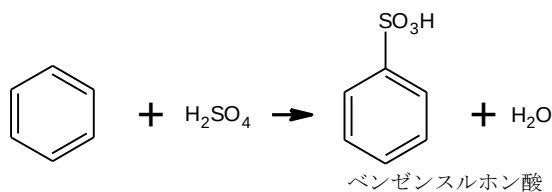
ベンゼン環にニトロ基が結合している化合物を芳香族ニトロ化合物という。

トルエンに濃硝酸と濃硫酸を作用させると *o*-ニトロトルエンや *p*-ニトロトルエンが得られ、さらにニトロ化すると 2, 4, 6-トリニトロトルエン(TNT)が得られる。

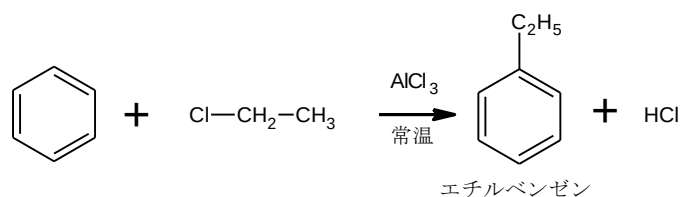


(iii)スルホン化：ベンゼンに濃硫酸を加えて熱するとベンゼンスルホン酸が得られる。

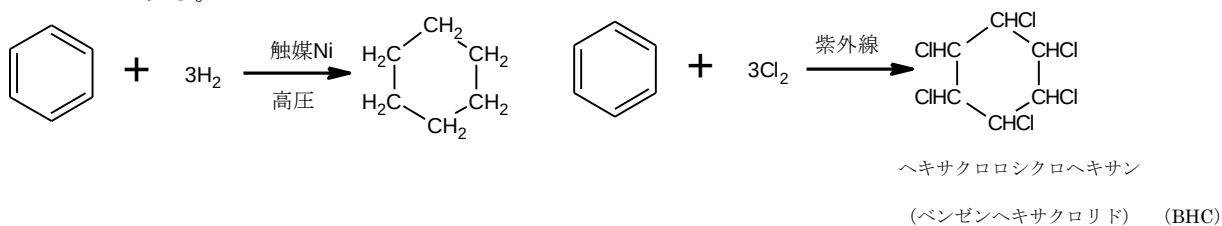
ベンゼンスルホン酸は強酸である。



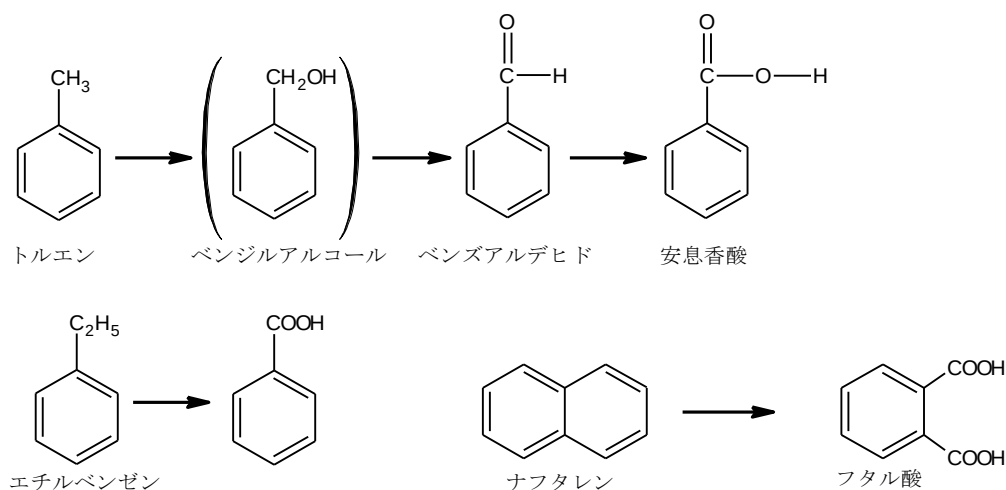
(iv)アルキル化：ベンゼンに塩化アルミニウムを触媒として、ハロゲン化アルキルを反応させると、アルキルベンゼンが生成する。この反応は、フリーデルクラフツ反応ともいい、ベンゼン環にアルキル基を導入するために広く用いられる。



○付加反応：ベンゼン環の二重結合は付加反応しにくいですが、特別な条件では付加反応する。

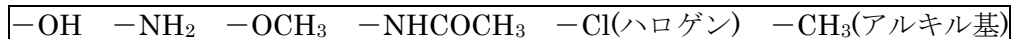


○酸化反応：ベンゼン環にアルキル基 ($-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) が結合していると、アルキル基は酸化されてカルボキシル基になる。



●芳香族置換反応の配向性

○オルトーパラ配向性 (*o*, *p*-配向性)

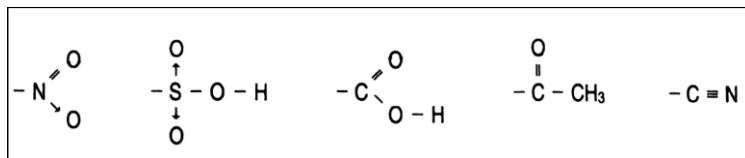


がベンゼンに結合しているとき、オルト位とパラ位で置換反応が起こりやすい。

※ベンゼン環と直接結合している原子が非共有電子対をもつ場合（例外：アルキル基）

⇒*o*, *p*-配向性と考える。

○メタ配向性 (*m*-配向性)



がベンゼンに結合しているとき、メタ位で置換反応が起こりやすい。

※ベンゼン環と直接結合している原子が非共有電子対をもたない場合

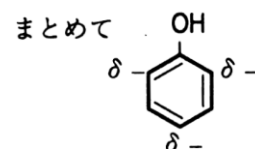
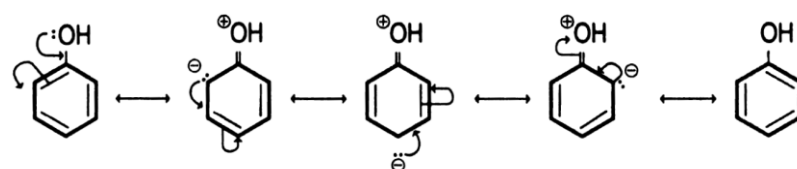
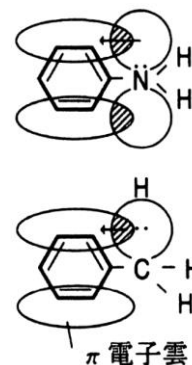
⇒*m*-配向性と考える。

<反応機構（発展）>

○*o*, *p*-配向性

電子供与性（ベンゼン環に電子を与える性質）の置換基が結合した芳香族化合物では、その置換基に対してオルト位またはパラ位で電子密度が高くなり、その位置で求電子置換反応が起こりやすくなる。

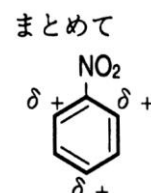
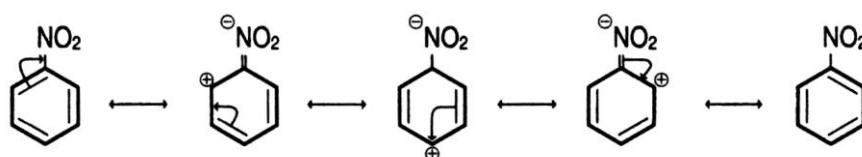
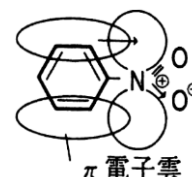
o, *p*-配向性の置換基では、(i)ベンゼン環の π 軌道と重なり合う共有電子対の軌道を持つ場合が多いが、アルキル基のように、(ii) $-\text{C}\equiv\text{H}$ 結合の共有電子対の軌道が、ベンゼン環の π 軌道と重なりをもつものもある。これらの置換基からベンゼン環へ電子が流れこむことにより、オルト、パラ位の電子密度がやや大きくなる。すると、求電子試薬 (NO_2^+ , Cl^+ , $^+\text{SO}_3\text{H}$ など) は、電子密度の高いオルト、パラ位を攻撃しやすくなる。



○*m*-配向性

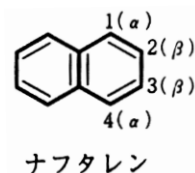
電子求引性（ベンゼン環から電子を引きつける性質）の置換基が結合した芳香族化合物では、その置換基に対してメタ位で求電子置換反応が起こりやすくなる。

m-配向性を示す置換基の中心原子（ベンゼン環に直結した原子）には、いずれも非共有電子対は存在せず、そのうえ、電気陰性度の大きな原子（OやNなど）と不飽和結合で結合している場合が多いので、電気的に強い陽性の状態にある。そこで、ベンゼン環の π 電子を引きつけるので、*o*, *p*位の電子密度が低くなる。したがって、メタ位の電子密度がオルト、パラ位に比べて相対的に高くなり、メタ位で求電子置換反応がおこるようになる。



○ナフタレンの配向性（発展）

α 位の方が β 位よりも π 電子の密度が高いため、ナフタレンに対する求核置換反応（ニトロ化、ハロゲン化、スルホン化など）は、主に 1 位（ α 位）におこりやすい。そのため、ナフタレンの配向性は、第 1 の置換基による電子密度の変化と、元来、ナフタレン環のもつ α 位が β 位よりも反応性が高いという、2 つの要因の組み合わせで決まる。



① o , p -配向性を示す活性基が存在する場合

(i) 1-ナフトール

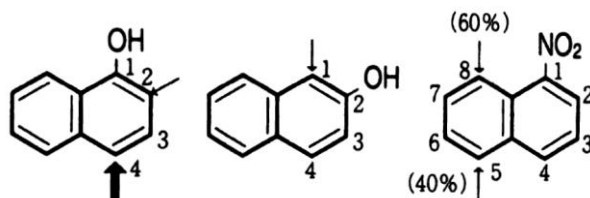
4 位 (p 位で α 位) $>$ 2 位 (o 位で β 位) $\gg$ 3 位 (m 位で β 位)

(ii) 2-ナフトール

1 位 (o 位で α 位) $\gg$ 3 位 (o 位で β 位), 4 位 (m 位で α 位)

② m -配向性を示す活性基が存在する場合

相対的に電子密度の大きくなる他方の環の α 位（5 位，8 位）で置換がおこりやすい。



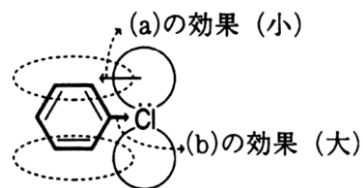
<参考>

通常配向性を考える際、誘起効果よりも共鳴効果の影響が大きいと考える。しかし、ハロゲンの場合、

(a)誘起効果の方が(b)共鳴効果よりも影響が小さい。

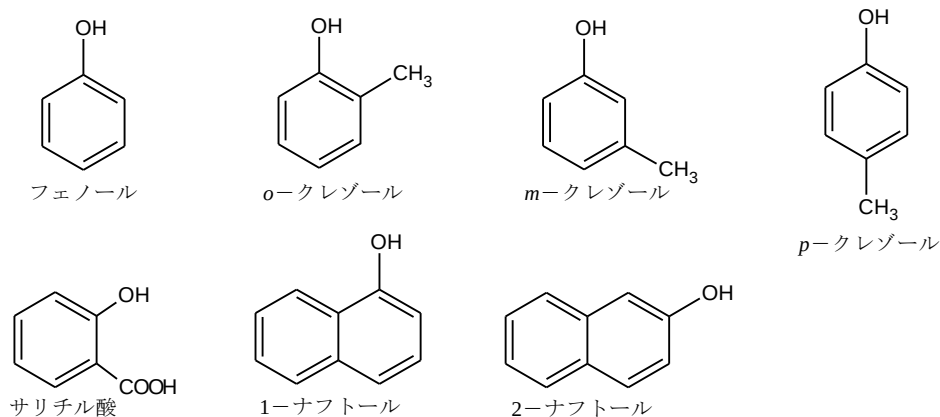
そのため、ベンゼン環全体としての電子密度は

ベンゼンの場合よりも低くなってしまふ。よって、 o ， p 位はベンゼンに比べて少し電子密度が低い状態， m 位はずっと電子密度の低い状態となる。したがって， o ， p 配向性でありながら，反応速度はベンゼンより小さくなると考えられている。



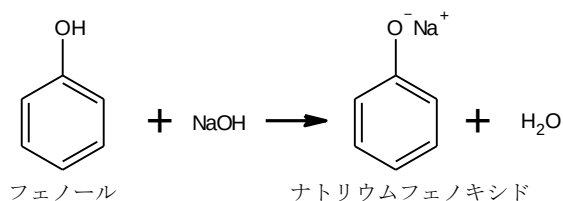
■フェノール類■

ベンゼン環の水素原子をヒドロキシ基(-OH)で置換した化合物を総称してフェノール類という。フェノール類には次のような化合物がある。



○フェノール類の性質

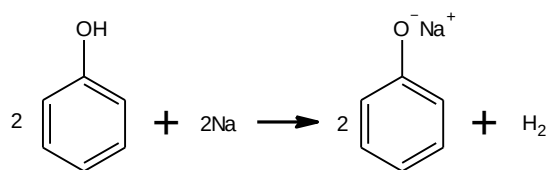
(i) アルコールのヒドロキシ基(—OH)は中性であるが、フェノール類のヒドロキシ基は弱い酸性を示す。よってフェノール類は塩基と反応して塩となり、水に溶けるようになる。(有機化合物は一般に水に溶けないが、分子中にイオン結合があると水に溶けるようになる。)



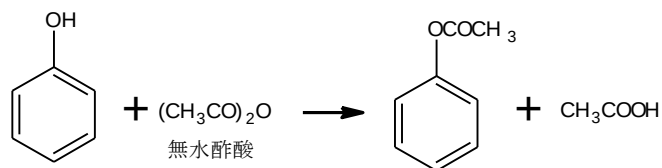
※ナトリウムフェノキシドは、「(弱酸の塩)+(強酸)→(弱酸)+(強酸の塩)」でCO₂と反応し、フェノールを遊離する。

(ii) 金属ナトリウム Na(ナトリウムの単体)と反応して水素 H_2 を発生する。

(アルコールのヒドロキシ基と同じ反応)



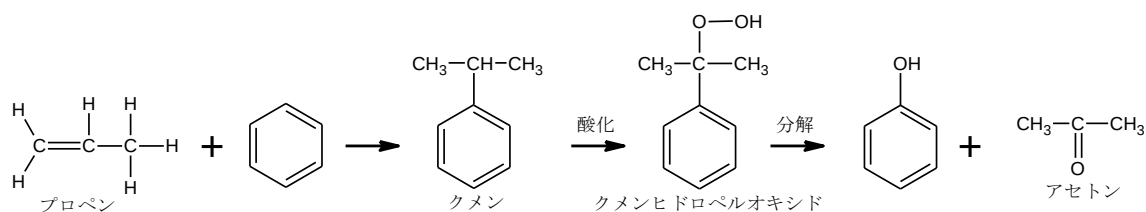
- (iii) 無水酢酸 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ と反応して酢酸フェニルを生じる。(無水酢酸は酢酸と同じ反応をする。このときフェノールのヒドロキシ基はアルコールのヒドロキシ基と同じ反応であり、酢酸フェニルは酸とアルコールより得られるエステルと考えてよい。)
※氷酢酸では困難。



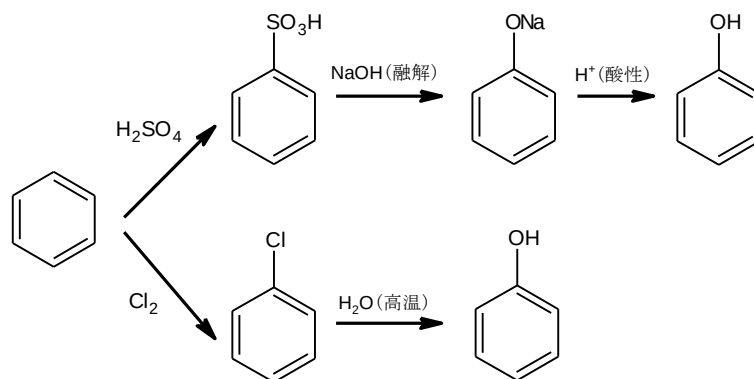
- (iv) 塩化鉄(III) FeCl_3 水溶液と反応して青紫色を呈する。この反応はフェノール類の検出方法になる。※アルコールは呈色しない。

○フェノール $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ の製法

- (i) フェノールは工業的には、プロペンとベンゼンからクメン法により、アセトンと同時につくられる。



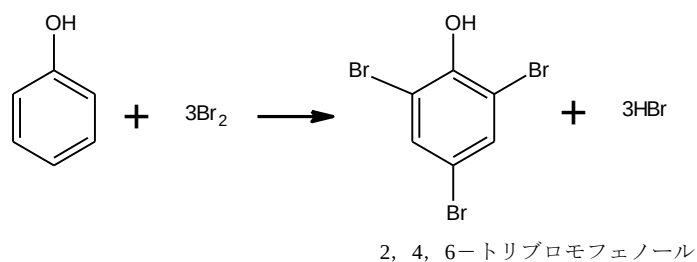
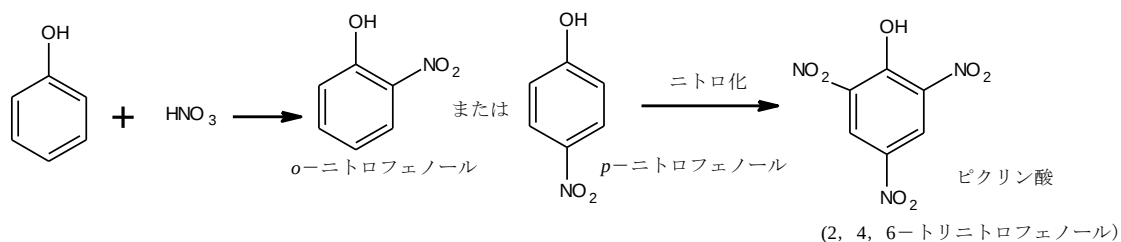
- (ii) ベンゼンをベンゼンスルホン酸またはクロロベンゼンに変え、フェノールをつくる方法もある。



- (iii) 塩化ベンゼンジアゾニウムの熱分解で生成する。(後述)

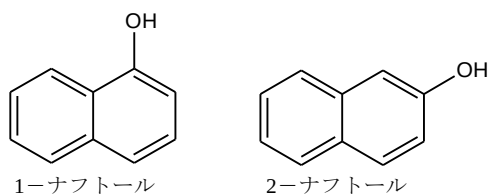
○フェノールの置換反応

フェノールに濃硝酸と濃硫酸を加えニトロ化すると、*o*-ニトロフェノールまたは *p*-ニトロフェノールが生じ、さらにニトロ化するとピクリン酸（2, 4, 6-トリニトロフェノール）になる。



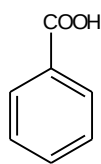
○ナフトール

ナフタレンは対称性が高いので、H 原子を OH 基で置換したナフトールには異性体が 2 種類しか存在しない。

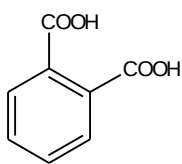


■芳香族カルボン酸■

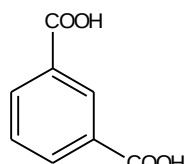
ベンゼン環にカルボキシル基が結合した化合物を芳香族カルボン酸という。芳香族カルボン酸は弱い酸性を示すが、フェノールより強酸である。芳香族カルボン酸には次のようなものがある。



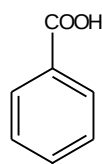
安息香酸



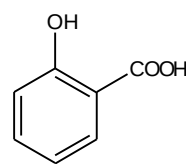
フタル酸



イソフタル酸



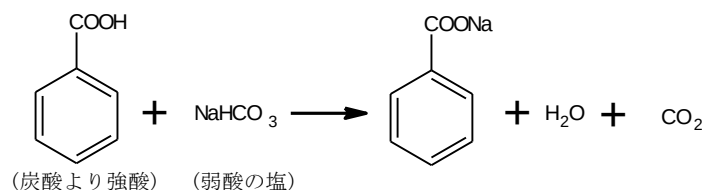
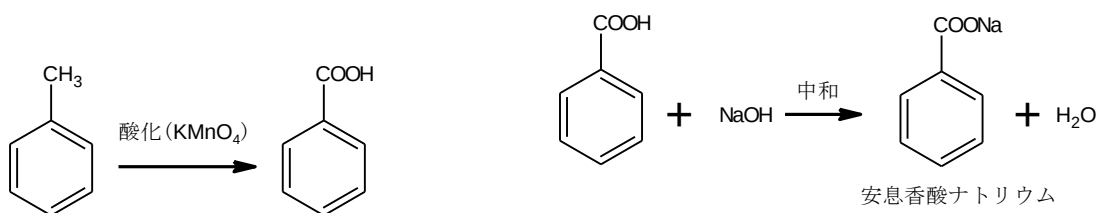
テレフタル酸



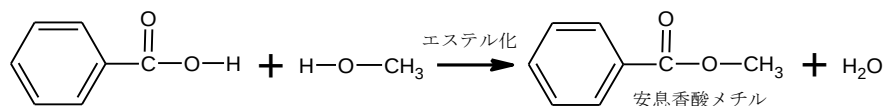
サリチル酸

●安息香酸 C_6H_5COOH

安息香酸はトルエンを過マンガン酸カリウムで酸化してつくられる。

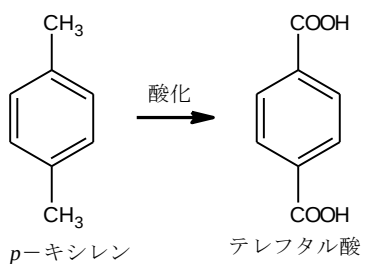
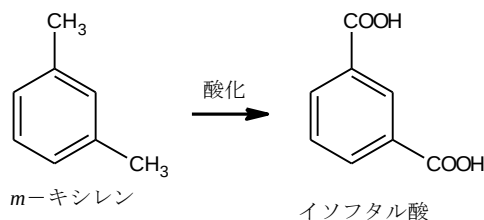
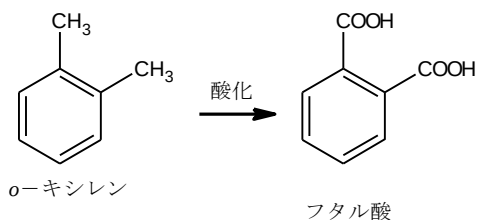


安息香酸はカルボン酸なので、アルコールと反応してエステルをつくる。



●フタル酸とその異性体

フタル酸は *o*-キシレンを酸化して、イソフタル酸は *m*-キシレンを酸化して、テレフタル酸は *p*-キシレンを酸化して得られる。



O=C(O)c1ccccc1C(=O)O>>O=C1OC(=O)c2ccccc12.O

脱水

フタル酸

無水フタル酸

O=C1OC(=O)c2ccccc12.CO>>OC(=O)c1ccccc1C(=O)OC.CO>>COC(=O)c1ccccc1C(=O)OC.O

無水フタル酸

フタル酸メチル

フタル酸ジメチル

ジカルボン酸（カルボキシル基を 2 個もっている化合物）と 2 価のアルコールとが、多数、1 つおきに結合（エステル結合）してできた化合物をポリエステルという。縮合（ H_2O が取れて結合）によって、重合（多数の分子が結合）することを縮合重合という。すなわちポリエステルは縮合重合によってつくられる。

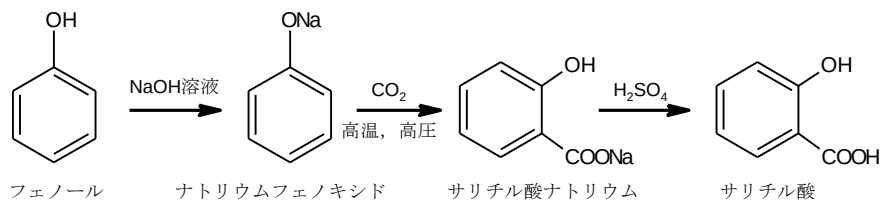
$$n \left[\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \right] \xrightarrow{\text{縮合重合}} \left[\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}- \right]_n + 2n \text{H}_2\text{O}$$

テレフタル酸 エチレングリコール ポリエチレンテレフタレート

●サリチル酸 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$

サリチル酸はヒドロキシ基とカルボキシル基があるので、フェノールと安息香酸の両方の性質を示す。また、フェノール類と同じように塩化鉄(Ⅲ) FeCl_3 水溶液で紫色になる。

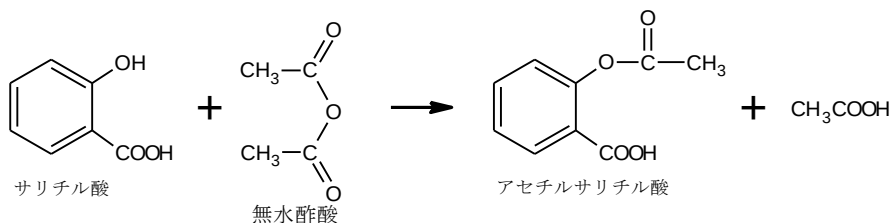
○サリチル酸の製法



○サリチル酸の反応

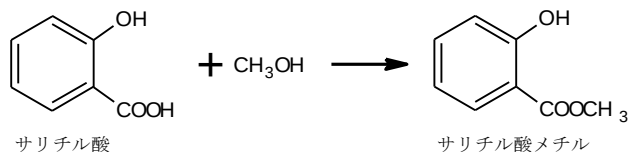
(i) アルコール類としての反応

サリチル酸に無水酢酸(CH_3CO) $_2\text{O}$ を反応させると、アセチルサリチル酸が得られる。酸に対して、サリチル酸のヒドロキシ基はアルコールの働きをしている。また無水酢酸は酢酸と同じ働きを行う。



(ii) カルボン酸としての反応

サリチル酸にメタノールを加えると、サリチル酸メチルが得られる。サリチル酸メチルは塩化鉄(Ⅲ) FeCl_3 水溶液で紫色になる。



■芳香族アミン■

アンモニアの水素原子を炭化水素基で置換した化合物を総称してアミンという。
アミンの中で、炭化水素基の代わりにベンゼン環で置換した化合物を芳香族アミンと
いい、その代表的なものにアニリン $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ がある。

芳香族アミンは弱塩基性を示し、酸と反応して塩をつくる。

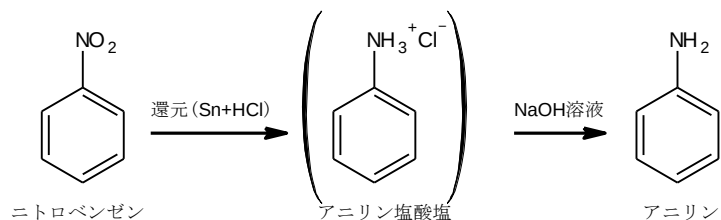
置換した炭化水素基が 1 個のものを第一級アミン、2 個のものを第二級アミン、
3 個のものを第三級アミンという。また、第三級アミンにもう 1 個の炭化水素基が
結合したものを第四級アンモニウム塩という。

脂肪族アミンの塩基性は、アンモニアよりも少し強い程度である。しかし、芳香族アミ
ンの塩基性は、アンモニアに比べるとはるかに弱い。

●アニリン $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

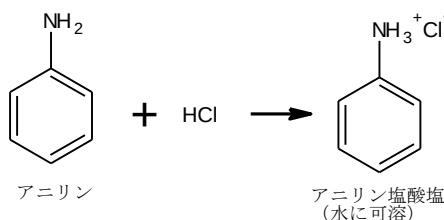
○アニリンの製法

アニリンはニトロベンゼンをスズ + 塩酸または鉄 + 塩酸で還元して得られる。

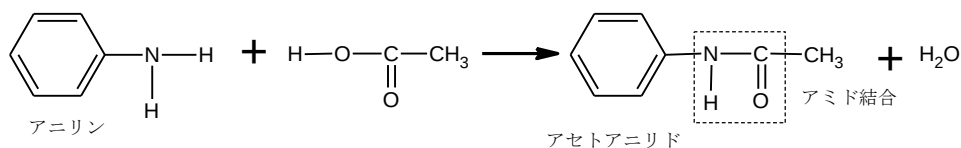


○アニリンの性質

(i) アニリンは弱塩基性であり、酸と反応して塩をつくる。



(ii) アニリンに酢酸（無水酢酸）を作用させるとアセトアニリドが生成する。



(iii) アニリンにさらし粉 $\text{CaCl}(\text{ClO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液を加えると赤紫色になる。

(アニリンの検出方法として利用)

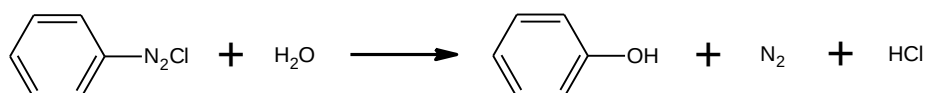
また、アニリンに硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えて加熱し十分に酸化
すると、黒色の物質（アニリンブラック）が得られる。これは、黒色染料に用いられる。

○ジアゾ化

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{HCl} + \text{NaNO}_2 \xrightarrow{\text{ジアゾ化}} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\equiv\text{N}^-\text{Cl}^- + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$$

アニリン 塩化ベンゼンジアゾニウム

熱すると分解し、窒素を生じる。



塩化ベンゼンジアゾニウムの水溶液にナトリウムフェノキシドを加えると、橙赤色の *p*-フェニルアゾフェノール (*p*-ヒドロキシアゾベンゼン) が得られる。

塩化ベンゼンジアゾニウム ナトリウムフェノキシド p -フェニルアゾフェノール (–N=N–アゾ基) NaCl

229

IV.【有機化合物の分離】

■有機化合物の溶解性■

○抽出

一般に、多くの芳香族化合物は水に溶けにくく、有機溶媒（たとえばジエチルエーテルやヘキサンなど）には溶けやすい。そこで、芳香族化合物の混合試料を有機溶媒に溶かしおく。そこへ、酸、塩基の水溶液を順次加え振り混ぜると、特定の成分だけが中和されて、塩（イオン）の形となり、有機溶媒層から水層へと転溶するので、分離が可能となる。このように、混合物から各溶媒に対する溶解性の違いを利用して、特定の成分だけを分離する操作を抽出という。抽出には、分液漏斗という器具が用いられる。

○有機化合物の性質

酸性物質：カルボン酸，フェノール類，スルホン酸

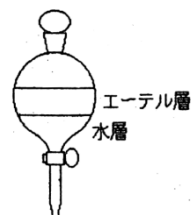
塩基性物質：アミン

中性物質：アルコール，炭化水素，ニトロ化合物，エステル，アミドなど

○分液漏斗

一般に有機化合物は水に溶けにくいので、エーテル（例えばジエチルエーテル）に溶かしている。しかし、有機化合物の反応で分子中にイオン結合ができると、水に溶けるようになる。水に溶ける化合物とエーテルに溶ける化合物が混じっている場合、分液漏斗を用いてそれぞれの化合物を分離することが出来る。

分液漏斗による分離



○ネルンストの分配の法則

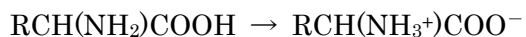
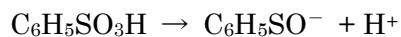
一般に「互いに溶けあわないで 2 液相をつくる溶媒に、どちらの溶媒にも溶ける溶質を少量加え、一定温度でよく混合して平衡状態になったとする。このとき、各溶媒中での溶質の濃度を C_1 、 C_2 とすれば、 C_1 と C_2 の比 $\frac{C_1}{C_2} = K$ （一定）となる。」 K ：分配係数

たとえば、ヨウ素に対する四塩化炭素と水，二硫化炭素と水の分配係数(20℃)は、それぞれ 85，420 である。

●有機化合物の溶解性

○純水に溶けるもの

スルホン酸（強酸）・アミノ酸（両性電解質）



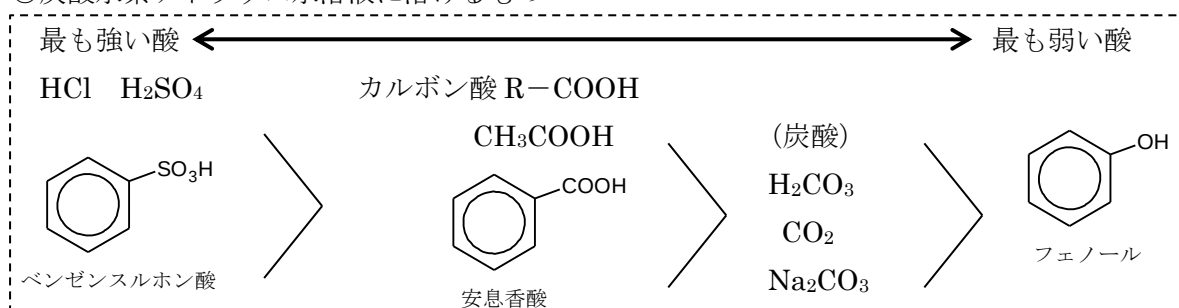
なお、アミノ酸は酸の水溶液にも塩基の水溶液にも、それぞれ陽イオン $\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}$ 、陰イオン $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$ となって溶ける。

○希塩酸に溶けるもの

アミン（塩基性物質）

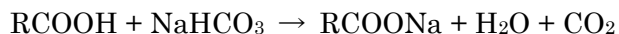
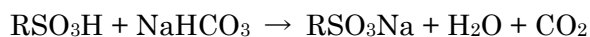


○炭酸水素ナトリウム水溶液に溶けるもの



<弱酸の塩 + 強酸 → 弱酸 + 強酸の塩>により、

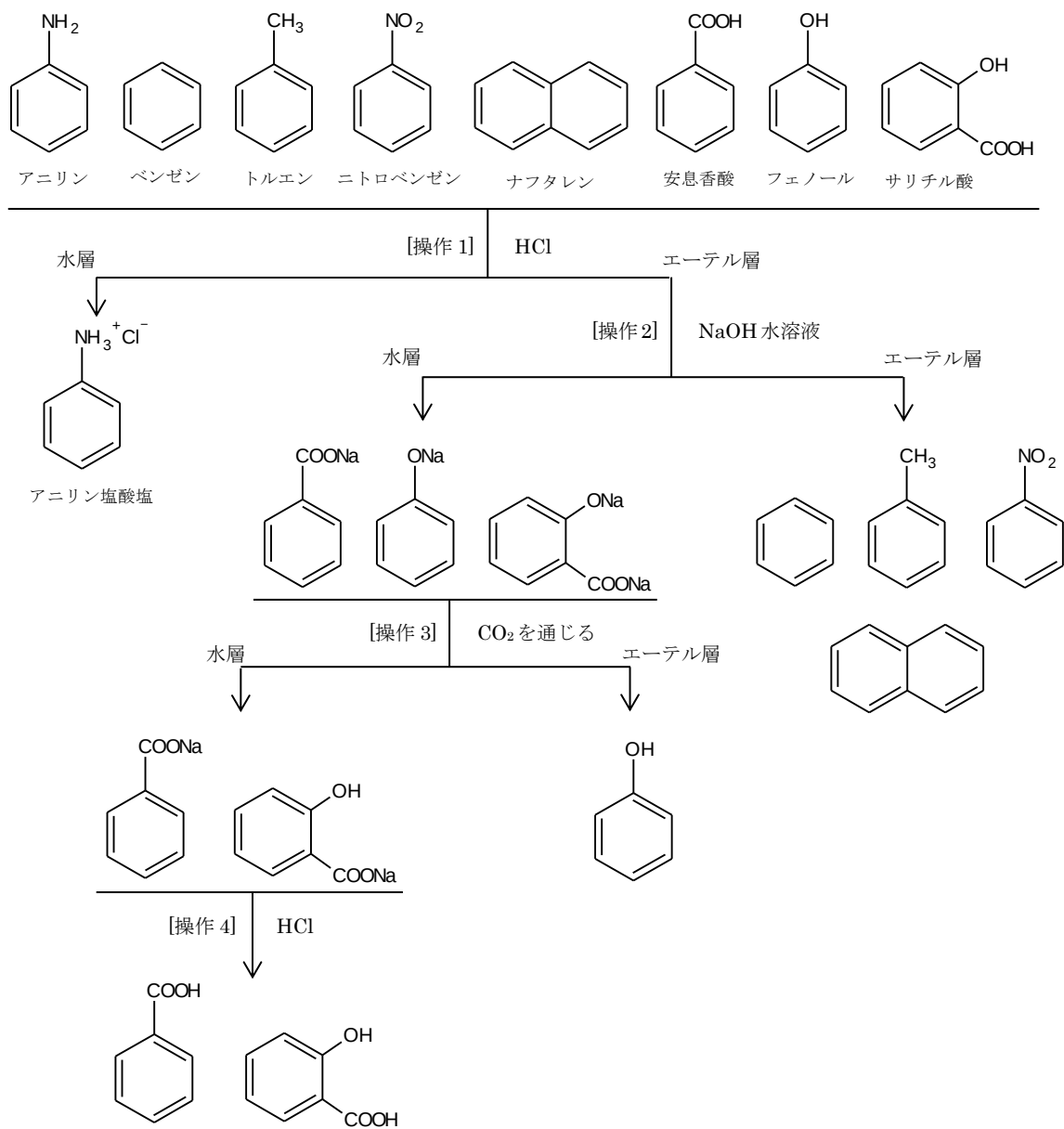
スルホン酸、カルボン酸は溶解する。



●有機化合物の液体の密度で知っておくべきもの

四塩化炭素，クロロホルム，ニトロベンゼン，アニリン，サリチル酸メチル > 水

■有機化合物の分離の例■



<例題 1>

次の反応によって生じる有機化合物の示性式と名称を記し、それぞれにあてはまる記述を下の(ア)～(エ)から選べ。

- (1) ベンゼンに鉄粉を触媒として臭素を反応させる。
- (2) ベンゼンに濃硝酸と濃硫酸の混合物を加えて加熱する。
- (3) ベンゼンに濃硫酸を加えて加熱する。
- (4) ベンゼンに白金を触媒として、加圧した水素を反応させる。
- (ア) 水によく溶け、強い酸性を示す。
- (イ) 淡黄色の油状物質である。
- (ウ) 銅線につけてバーナーの外炎に入れると、青緑の炎色が観察できる。
- (エ) 1-ヘキセンの構造異性体である。

<例題 2>

分子式が $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ で、ヒドロキシ基 $-\text{OH}$ をもつ芳香族のアミド化合物 A がある。A は、塩化鉄(III)水溶液を加えても呈色せず、炭酸水素ナトリウム水溶液とも反応しなかった。A に希塩酸を加えて熱すると、アミド結合が加水分解されて B が結晶として析出した。B の分子式は $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ で、ベンゼンの二置換体である。B をろ過したのち、ろ液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性になると、油状の C が遊離した。B を濃硫酸を少量加えた溶媒中で加熱すると、分子内で脱水して分子式が $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$ のエステル化合物 D が得られた。また、D を水酸化ナトリウム水溶液中で加熱すると、B の塩になった。B を過マンガン酸カリウムを用いて酸化して得られる化合物を加熱すると、容易に分子内で脱水反応が起こり、分子式が $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$ と表される酸無水物が得られた。

化合物 A～D の構造式を記せ。

<例題 3>

次の(1)～(4)の混合物について、混合物の一方の成分を水溶性化合物 A に変え、他方の成分 B をジエチルエーテルに溶かして分離したい。そのとき用いる操作として適当なものを(ア)～(キ)から選べ。また、それぞれの A, B の構造式を記せ。

- (1) ベンゼンとトルエン
- (2) 酢酸フェニルと *o*-キシレン
- (3) ヘキサンとベンゼン
- (4) シクロヘキサンとニトロベンゼン

[操作]

- (ア) 水酸化ナトリウム水溶液を加えて熱する。
- (イ) 濃塩酸を加える。
- (ウ) 濃硫酸と加熱後、水酸化ナトリウム水溶液を加える。
- (エ) 臭素を反応させる。
- (オ) 濃硫酸と濃塩酸の混合物を反応させる。
- (カ) 鉄粉と塩酸を反応させる。
- (キ) 過マンガン酸カリウムの酸性水溶液を加えて煮沸後、水酸化ナトリウム水溶液を加える。

■問題■

【1】炭化水素①エタン ②エチレン ③アセチレン ④ベンゼン の常温常圧下における性質に関して、(1)～(5)の文を完成せよ。ただし、空欄ア～クには該当する化合物の番号①～④を、空欄AとBには適切な構造式を記せ。

(1) 炭素原子間の結合距離の長い順に化合物を並べると、

ア > イ > ウ > エ となる。

(2) 水素原子と炭素原子がすべて一直線上にある分子はオ である。

(3) 炭素原子間の結合を軸にして2つの炭素原子が自由に回転できる分子はカ である。

(4) 炭素原子上の1つの水素原子をフッ素原子で置換し、他の炭素原子上のもう1つの水素原子を塩素原子で置換したとき、異性体の生じる化合物はキ とク である。

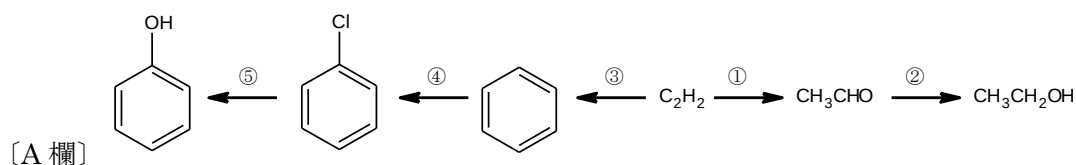
(5) エチレンと臭素を反応させると有機化合物A が生成し、Fe触媒でベンゼンと臭素を反応させると有機化合物B が生成する。

【2】アセチレンを原料にしてエタノールおよびフェノールをつくることができる。

(1) A 欄の①～⑤の反応の種類を B 欄より一つずつ選び、(a)～(j)の記号で答えよ。

(2) C 欄に示した(ア)～(ケ)について、エタノールに関するものは E, フェノールに関するものは P, 両方に共通するものは O, どちらにも関係ないものは×を記せ。

(3) C 欄の(キ)と(ク)の下線部分で示したものの構造式を書け。



[B 欄] (a) 加水分解 (b) 付加 (c) 重合 (d) 酸化 (e) 還元 (f) 縮合
(g) 置換 (h) エステル化 (i) ジアゾ化 (j) ジアゾカップリング

[C 欄]

(ア) 室温において水とどんな割合にでも混ざりあう。

(イ) 水酸化ナトリウム水溶液に溶けて塩をつくる。

(ウ) 室温で固体である。

(エ) ナトリウムの単体と反応して水素を発生する。

(オ) 無水酢酸と反応してエステルをつくる。

(カ) アンモニア性硝酸銀溶液を還元する。

(キ) アルカリ性水溶液中でヨウ素を反応させると特異臭のある黄色沈殿が生じる。

(ク) 臭素水を加えると白色沈殿が生成する。

(ケ) 塩化鉄(III)水溶液を加えると青紫色を呈する。

(1997 年 昭和薬大)

【3】①ナトリウムフェノキシドを高温・高圧下で二酸化炭素と反応させると化合物 A が生成し、これに希硫酸を加えると化合物 B が得られる。②B にメタノールと濃硫酸を作用させると、化合物 C が生じる。C は外用塗布薬として用いられる。

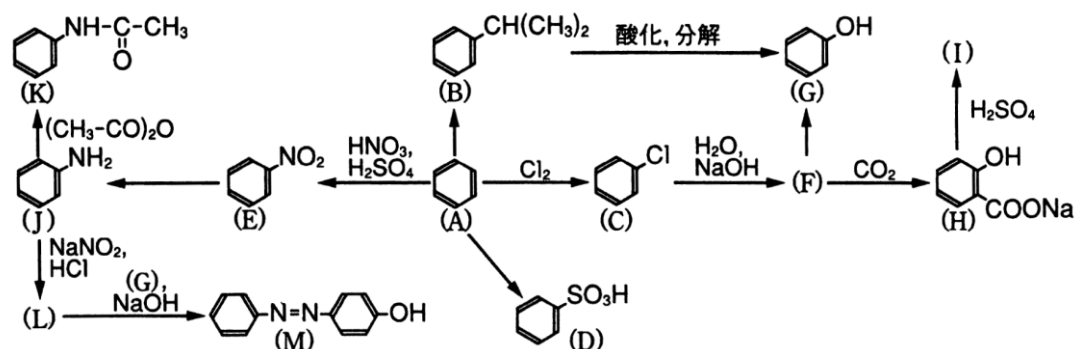
また、③化合物 B に無水酢酸と少量の濃硫酸を作用させると、解熱鎮痛剤として利用される化合物 D が得られる。

- (1) 化合物 A, B, C, D の名称を書き、下線部①～③を化学反応式で書け。
- (2) 化合物 D に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、どのような化学変化が起こるか。その化学反応式を書け。

【4】次の文を読み、下の各問いに答えよ。

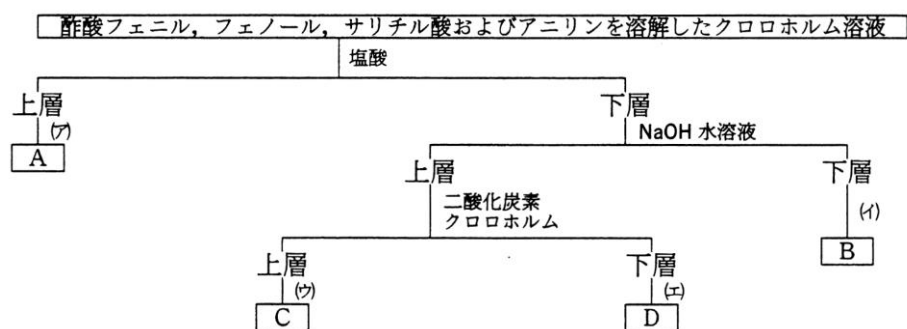
- ① ベンゼンスルホン酸ナトリウムを水酸化ナトリウムとともに高温で融解すると A が生じる。A の水溶液に二酸化炭素を吹きこむと B が得られる。
 - ② ニトロベンゼンをスズと塩酸で還元したのち、水酸化ナトリウム水溶液を加えると、C が得られる。
 - ③ C を希塩酸に溶かし、氷水でよく冷やしながら亜硝酸ナトリウムを作用させると、D が得られる。ここへ B の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、橙赤色の色素 E が生じる。
- (1) A～E を構造式で示せ。
 - (2) C に二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液を作用させると、黒色物質が生じた。この黒色物質の名称を答えよ。
 - (3) ③の操作を室温で行うと、色素 E がほとんど得られなかった。その理由を説明せよ。

【5】次の図はベンゼン(A)より誘導される化合物の反応経路を示したものである。



- (1) 化合物 B, C, D, E, F, G, I, J, K, L, M の名称を記せ。
- (2) 次の(a)～(d)の反応を行わせるときに作用させる物質を，化学式で示せ。
- (a) $\text{A} \rightarrow \text{B}$ (b) $\text{A} \rightarrow \text{D}$ (c) $\text{E} \rightarrow \text{J}$ (d) $\text{F} \rightarrow \text{G}$
- (3) 次の(a)～(e)の反応の名称を答えよ。
- (a) $\text{A} \rightarrow \text{B}$ (b) $\text{A} \rightarrow \text{D}$ (c) $\text{E} \rightarrow \text{J}$ (d) $\text{J} \rightarrow \text{K}$ (e) $\text{L} \rightarrow \text{M}$

【6】酢酸フェニル、フェノール、サリチル酸、アニリンを溶解させたクロロホルム溶液から各成分を以下の図にしたがって分離した。



- (1) 分離した化合物 A～D の物質名を示せ。
- (2) 分離した溶液中から A～D の化合物を取り出すために行う(ア)～(エ)の操作のうち、pH 調整を必要とするものをすべて選び、記号で示せ。
- (3) はじめにアセトアニリドを加えて同じ操作を行うと、アセトアニリドは A～D のどの物質と同じ層に分画されるか記号で示せ。また、その理由を説明せよ。

(2002 年 大阪府立大)

【7】化合物 A($C_{10}H_{10}O_4$), B($C_9H_{10}O_3$), C($C_{10}H_{12}O_2$)は、すべてベンゼン環を 1 つ含むエステルである。以下の文を読み、化合物 A~M の構造式を記せ。

- ① A は炭酸水素ナトリウム水溶液に溶けるが、B, C は溶けない。B は水酸化ナトリウム水溶液には溶ける。
- ② A を加水分解すると、芳香族化合物 D と脂肪族化合物が生成する。化合物 D は加熱すると脱水して、分子式 $C_8H_4O_3$ をもつ化合物 E になる。
- ③ B を加水分解すると、芳香族化合物 F と脂肪族化合物が生成する。化合物 F とメタノールの混合物に少量の濃硫酸を加えて反応させると、消炎塗布剤として用いられる芳香のある液体の化合物 G が得られる。また、F を無水酢酸と反応させると、解熱鎮痛剤として用いられる固体の化合物 H が得られる。
- ④ C を加水分解すると、炭素数 8 の芳香族化合物 I と脂肪族化合物が生成する。化合物 I を酸化すると、銀鏡反応を示す化合物 J に変化したのち、さらに酸化されて化合物 K になる。化合物 I には光学異性体が存在しないが、I の構造異性体には光学異性体の存在する L がある。化合物 I と L に酸を加えて加熱すると、分子内の脱水により同一の生成物 M が得られる。

(2004 年 名古屋工業大)

V. 【構造決定】

【1】6種類の芳香族化合物A～Fに関する次の文を読み、下の問いに答えよ。

I. 化合物Aはエステルであり、希硫酸とともに加熱すると化合物Bとエタノールが生成した。化合物Bは、①トルエンを過マンガン酸カリウムで酸化し得られた。

II. 化合物Cは化合物Aの異性体である。希硫酸を用いて化合物Cを完全に加水分解したところ、化合物Dとメタノールが生成した。化合物Dを過マンガン酸カリウムで酸化すると化合物Eが得られた。

III. 化合物Eは化合物Fを過マンガン酸カリウムで酸化しても得られた。化合物Fは分子量106の炭化水素であり、鉄粉を触媒にして化合物Fに臭素を作用させたところ、②臭素が1つ置換した化合物が1種類だけ得られた。

(1) 化合物A～Fの構造式を書け。

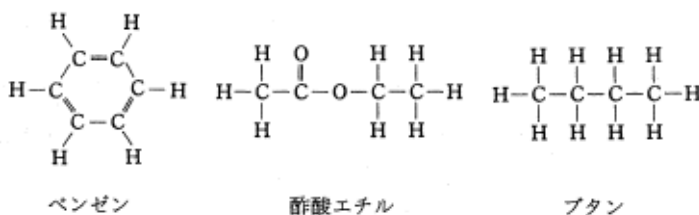
(2) 下線部①および②の物質の構造式を書け。

(3) 化合物Fの異性体のうち、ベンゼン環をもつものの構造式を3つ書け。

【2】エステル H に関する(a)～(e)の文を読み以下の間に答えよ。

構造式は例にならって解答せよ。

構造式の例



- (a) エステル H は $C_{11}H_{14}O_2$ の分子式を持つ。
- (b) エステル H の加水分解によりアルコール I とカルボン酸 J が得られる。
- (c) アルコール I は C64.9%, H13.5%, O21.6% の組成を持ち、酸化によりアルコール I と同じ炭素数のアルデヒドを与える。
- (d) カルボン酸 J は芳香族化合物である。
- (e) 有機化合物分子は一般に三次元の構造を持っている。しかし、分子中の炭素および酸素原子だけを考えると、構造式の例にあげたブタンや酢酸エチルでは炭素および酸素原子はすべて同一の平面に並ぶことができる。これに反してエステル H の場合、炭素および酸素原子のすべてが同一の平面に並ぶことはできない。

〔問〕

- ア アルコール I の分子式を示せ。アルコール I と同じ分子式を持つアルコールの異性体は光学異性体も含めて何種類あるか。数字で解答せよ。ただし、アルコール I は除く。
- イ エステル H の分子において、最も多くの炭素および酸素原子が同一平面に並んだ状態になったとき、この平面上に存在しない炭素原子はどれか。エステル H の構造式を書き、構造式中の該当する炭素原子を丸で囲め。
- ウ イで解答した炭素原子が、他の炭素および酸素原子と同一の平面上に存在できない理由を説明せよ。
- エ アルコール I には同じ分子式を持つエーテルの異性体が存在する。そのうち、分子中の炭素および酸素原子のすべてが同一平面に存在することができない異性体の構造式を書け。

(1991 年 東京大)

【3】次の文章を読み、問ア～キに答えよ。

炭素、水素、および酸素のみからなり、互いに異性体である酢酸エステル A～L がある。

(1) 化合物 A について元素分析を行った結果、炭素 63.1%、水素 8.8%であった。

(2) 1mol の化合物 A～K は触媒存在下、それぞれ 1mol の重水素分子と過不足なく反応するが、化合物 L は同条件下、重水素分子と反応しない。A から生じた反応生成物の、A に対する質量増加率は 3.5%であった。なお、重水素の相対質量は 2.0 とする。

(3) A～K を適当な条件で加水分解すると、A～E はアルコールを、F～H はアルデヒドを、そして、I～K はケトンを与える。F～K の加水分解では、途中に不安定なアルコール中間体を経て、アルデヒドまたはケトンに異性化するものとする。

(4) B は不斉炭素原子を一個もつが、A および C～L は不斉炭素原子をもたない。

(5) C と D は互いにシス・トランス異性体の関係にある。同様に、F と G、並びに J と K もシス・トランス異性体の関係にある。

(6) E と H を触媒存在下、水素と反応させると、同一生成物が得られる。

(7) L を加水分解して得られるアルコールを酸化するとケトンが得られる。

〔問〕

ア 化合物 A の組成式を求めよ。

イ 化合物 A の分子式を示せ。結果のみでなく答に至る過程も示せ。

ウ 化合物 B には互いに鏡像の関係にある異性体がある。それら 2 つの鏡像異性体 (光学異性体) の構造式を示せ。

エ 化合物 C と D のうち、トランス異性体の構造式を示せ。

オ 化合物 H の構造式を示せ。

カ 化合物 I の構造式を示せ。

キ 化合物 L の構造式を示せ。

(2008 年 東京大)

【4】次の文を読んで、問1および問2に答えよ。

分子式 $C_5H_{10}O$ で表されるA, B, C, D, Eの5種類の環状構造を含まないアルコールがある。これらの化合物はすべて不斉炭素原子を1つだけもつ。化合物A~Eに対して、ニッケルを触媒とした水素の付加反応を行った。化合物A, B, Cからは同一のアルコールFが、化合物Dからは不斉炭素をもたないアルコールGが、化合物EからはアルコールHが、それぞれ得られた。つぎに、化合物F, G, Hを酸化したところ、化合物FとGからはケトンが、また化合物Hからは分子式 $C_5H_{10}O$ の化合物Iが得られた。

問1 化合物AとBは、幾何異性体(シス-トランス異性体)の関係にあり、化合物Aはシス型、化合物Bはトランス型である。それらの構造式を記せ。

問2 化合物C, D, Eにあてはまるものの構造式を記せ。

(1997年 京都大)

