

第 1 章

脂肪族化合物

1.1 アルコールとエーテル

アルコールは炭化水素の水素をヒドロキシ基 ($-\text{OH}$) で置換した化合物である。エーテルは分子内にエーテル結合 ($-\text{O}-$) をもつ化合物でアルコールとは構造異性体の関係にある。

アルコールは脂肪族化合物では基本的な化合物であり，ここから様々な有機化合物を作ることができる。例えば，アルコールを酸化することにより，順にアルデヒド or ケトン，カルボン酸が，カルボン酸とアルコールの脱水によってエステルが得られる。

1.1.1 アルコール

炭化水素の水素原子をヒドロキシ基 ($-\text{OH}$) で置換した化合物を，**アルコール**という。



図 1.1 エタノール

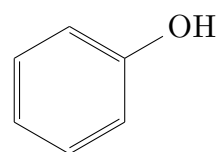
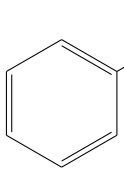


図 1.2 フェノール

アルコールは，ヒドロキシ基がつく炭素に結合する水素の数で 3 つに分類される。アルコールの級数によって酸化反応が異なるので，この分類は頭に入れておく必要がある。

分類名	構造	例
第 1 級アルコール	$R-CH_2-OH$	CH_3-OH : メタノール  : ベンジルアルコール
第 2 級アルコール	$R-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-R'$	$CH_3-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_3$: 2-プロパノール
第 3 級アルコール	$\begin{array}{c} R' \\ \\ R-C-R'' \\ \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-CH_3 \\ \\ OH \end{array}$: 2-メチル-2-プロパノール

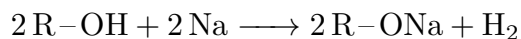
アルコールの性質

- 炭素数が少ないもの (低級アルコール) は水によく溶ける。

特に, メタノールとエタノールの溶解度は ∞ である. 一方で, 炭素数が多い高級アルコールは水に溶けにくい. これは, ヒドロキシ基が水に溶けやすいが, 炭化水素基は水に溶けにくいことが原因である. 「ヒドロキシ基 1 個に対して炭素 2,3 個までならよく溶けるが, 炭素が多い場合には溶かしきれない」というイメージ.

- 単体のナトリウムと反応する.

アルコールは次の反応で単体ナトリウムの反応し, ナトリウムアルコキシドを生ずる.



ナトリウムアルコキシドの命名規則はやや面倒なので, 次の 2 つだけを覚えておけば OK.

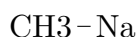


図 1.3 ナトリウムメトキシド



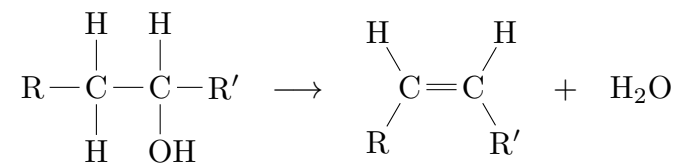
図 1.4 ナトリウムエトキシド

- 脱水反応

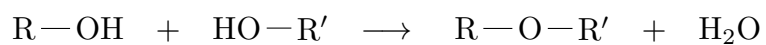
濃硫酸と加熱することで脱水反応が起こる. 温度によって脱水の位置が変わるので

注意.

- 高温 ($160\text{C}^{\circ}\sim 170\text{C}^{\circ}$) : 分子内脱水でアルケンを生ずる.



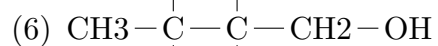
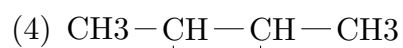
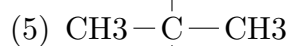
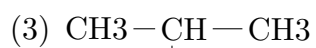
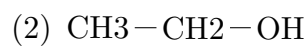
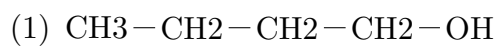
- 低温 ($120\text{C}^{\circ}\sim 130\text{C}^{\circ}$) : 分子間脱水でエーテルを生ずる.



練習問題

【問題 1】

次のアルコールの名称を答えよ．また，級数でアルコールを分類せよ．



✓ 解答欄

(1)

(2)

(3)

(4)

(5)

(6)

第 1 級アルコール：

第 2 級アルコール：

第 3 級アルコール：

【問題 2】

この問題では、 $H=1.0$, $C=12$, $O=16$, $Na=23$ とする.

- (1) エタノールと単体ナトリウムの反応を化学反応式で示せ. また, ナトリウムを含む生成物の名称を答えよ.

あるアルコール C_xH_yOH 1.5g を十分な量のナトリウムと反応させたところ, 標準状態で 280mL の気体が発生した.

- (2) x, y を決定せよ.
(3) アルコールの構造の候補をすべて構造式で記せ.

✓ 解答欄

- (1) 反応式:

名称:

- (2) 計算:

$x =$ $y =$

- (3)

【問題 3】

2-ペンタノールを濃硫酸で 160C° まで加熱し，脱水させた．

- (1) 2-ペンタノールの構造式を示せ．
- (2) この脱水反応の反応式を示し，生成した炭化水素の構造式と名称を答えよ．

✓ 解答欄

(1)

(2) 反応式：

名称：

構造式：

1.1.2 エーテル

エーテル結合 $-O-$ を持つ化合物を**エーテル**という。同じ炭素数の 1 価アルコールとは構造異性体の関係にある。例えば、エタノールとジメチルエーテルはともに分子式 C_2H_6O であり、構造異性体である。

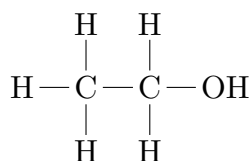


図 1.5 エタノール

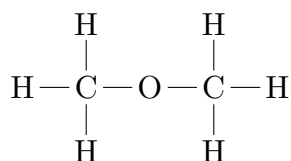
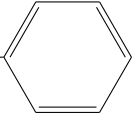
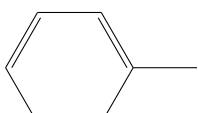


図 1.6 ジメチルエーテル

命名法

エーテル R_1-O-R_2 は、「(炭化水素基 R_1)+(炭化水素基 R_2)+ エーテル」と命名される。ただし、炭化水素基の順番はアルファベット順とし、2つの炭化水素基が同一の場合は「ジ+(炭化水素基 R_1)+ エーテル」とする。例を見たほうが早い。

構造と名称	R_1	R_2
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ エチルメチルエーテル	CH_3CH_2- エチル (ethyl) 基	CH_3- メチル (methyl) 基
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  フェニルプロピルエーテル	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ プロピル (propyl) 基	 フェニル (phenyl) 基
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ジエチルエーテル	CH_3CH_2- エチル (ethyl) 基	CH_3CH_2- エチル (ethyl) 基

エーテルの性質

特筆すべき点はないので、アルコールとの違いを抑えておけば十分。

- 水に溶けにくい

アルコールと異なり、親水性のヒドロキシ基がないので、炭素数が少ないものでも水に溶けにくい。

- **単体ナトリウムの反応しない**

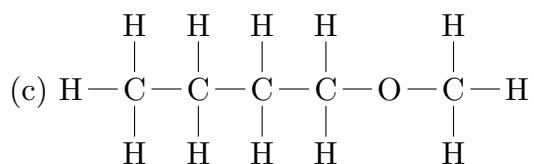
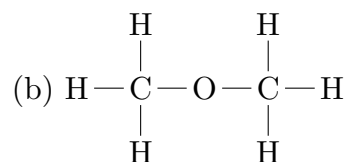
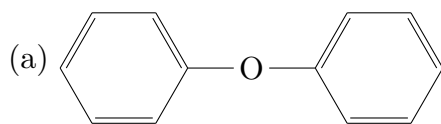
こちらアルコールと異なる点であり、識別の際によく使われる。

- **揮発性がある**

使うかは知らんが一応知っておいたほうがいい。

【問題 4】

(1) 次のエーテルの名称を答えよ.



(2) 次の化合物の構造式を描け.

(a) エチルブチルエーテル

(b) ジプロピルエーテル

(c) エチルヘキシルエーテル

✓ 解答欄

(1) (a)

(b)

(c)

(2) (a)

(b)

(c)

【問題 5】

アルコール $C_xH_{2x+1}OH$ を 54.76g 用意し，濃硫酸で $130C^\circ$ 程度に加熱して脱水させたところ，6.66g の水が生じた．

- (1) この脱水反応の反応式を示せ．
- (2) x を求めよ．
- (3) C_xH_{2x+1} および生成した有機化合物の名称を答えよ．

✓ 解答欄

(1)

(2) 計算：

$x =$ _____

(3) C_xH_{2x+1} の 名 称：

生成した有機化合物の名称：

1.2 アルデヒドとケトン，カルボン酸

アルデヒドはホルミル基 ($-\text{CHO}$) を，ケトンはケトン基 ($-\text{CO}-$) を持つ化合物で，アルコールの酸化によって得られる．同じ炭素数であれば両者は構造異性体の関係にある．

カルボン酸はカルボキシ基 ($-\text{COOH}$) を持つ化合物で，アルデヒドの酸化により得られる．中学以来よく出てくる酢酸はカルボン酸である．

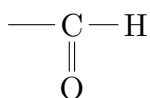


図 1.7 ホルミル基

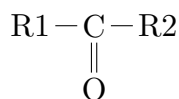


図 1.8 ケトン基 (両端は炭素数 1 以上)

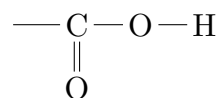


図 1.9 カルボキシ基

1.2.1 アルデヒド

アルデヒドの例

名前を覚える必要があるのは次の 3 つ．

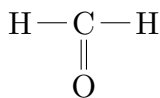


図 1.10 ホルムアルデヒド

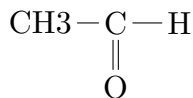


図 1.11 アセトアルデヒド

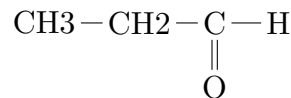
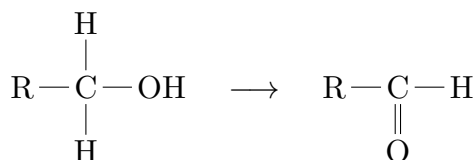


図 1.12 プロピオンアルデヒド

アルデヒドの製法

第 1 級アルコールの酸化で得られる．



アルデヒドの性質

- 還元性

アルデヒドの一番重要な特徴は還元性．これを利用して次の検出法が使われる．

- 銀鏡反応

アンモニア性硝酸銀水溶液にアルデヒドを加えて加熱すると，銀が還元されて析出する．試験官の側面に銀が付着して鏡みたいになるので銀鏡反応と呼ばれる．

- フェーリング反応

フェーリング液 (酒石酸カリウムナトリウム，水酸化ナトリウム，硫酸銅五水和物の混合溶液) にアルデヒドを加えて加熱すると， Cu_2O の赤色沈殿を生ずる．フェーリング液の中身は覚えなくてよい．

1.2.2 ケトン

ケトンの例

命名法はエーテルと同じ。ジエチルケトンは**アセトン**と呼ぶので注意。

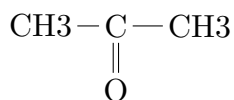


図 1.13 アセトン

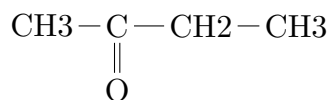
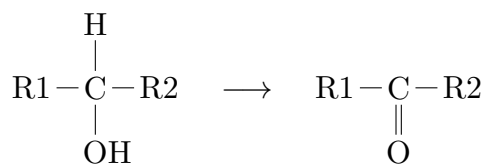


図 1.14 エチルメチルケトン

ケトンの製法

第 2 級アルコールの酸化で得られる。



ケトンの性質

- 還元性なし

アルデヒドと異なり，還元性をもたない。したがって銀鏡反応とフェーリング反応は示さない。

- ヨードホルム反応

アセチル基 $\text{CH}_3\text{CO}-$ を持つ化合物に NaOH と I_2 を加えると**ヨードホルム CHI_3 の黄色沈殿**を生ずる。よって，任意のケトンはヨードホルム反応を示す。

(上級)

- 酢酸 CH_3COOH はアセチル基を持つが，ヨードホルム反応を示さない。

- 酸化によりアセチル基を生ずる $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}-$ を持つアルコールはヨードホルム反応を示す。

- 補足：アセトン

アセトンは水にいくらかでも溶けるほか，無極性溶媒として需要が高い。クメン法によるフェノール製造の副産物として得られる。

→フェノールを作りながら有用な副産物を得られるクメン法は最強ぶっ壊れ。

【問題 6】

- (1) ホルムアルデヒドとアセトンの構造式を描け。
- (2) 次の記述のうち、ホルムアルデヒドのみに当てはまる性質には○，アセトンのみに当てはまる性質には△，両方に当てはまる性質には☆を，どちらにも当てはまらない性質には×をつけよ。

- | | |
|--|--------------------|
| (a) 酸化するとカルボン酸になる | (b) 常温で液体である。 |
| (c) 水によく溶ける。 | (d) 酸性を示す。 |
| (e) フェーリング液を還元する。 | (f) 銀鏡反応を示す。 |
| (g) 結合 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—}$ を持つ。 | (h) 還元するとアルコールになる。 |

✓ 解答欄

- | | | | |
|-----|-----|-----|-----|
| (a) | (b) | (c) | (d) |
| (e) | (f) | (g) | (h) |

【問題 7】

磨いた銅線をらせん状に巻いてガスバーナーで熱した。動線を炎から出し、冷却したあとに観察すると、銅線は変色していた。(a)

この銅線を再びガスバーナーで熱したあと、すぐに試験官に入れてメタノールの液面に近づけたところ、銅線は元の色に戻った。(b) この操作を繰り返して、刺激臭のある化合物 A を得た。(c)

A は ア 性を示し、A を含む水溶液をフェーリング液に加えて加熱すると、 イ 色の ウ が沈殿する。また、アンモニア性硝酸銀水溶液に加えて加熱すると、 エ 反応がみられる。

- (1) 文中の に適切な語句、物質名を入れよ。
- (2) 下線部 (a) で、銅線は何色に変色したか。また、このときに銅線の表面に生成した物質はなにか。
- (3) 下線部 (c) で生じた化合物の構造式と名称を示せ。
- (4) 下線部 (b), (c) の変化を 1 つの化学反応式で示せ。

✓ 解答欄

(1)

(2) 色：

物質名：

(3) 構造式：

名称：

(4) (b)

(c)

1.2.3 カルボン酸

カルボン酸の例

色々出てくるので少しずつ覚えればいい.

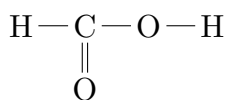


図 1.15 ギ酸

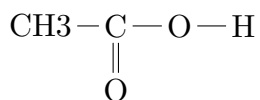


図 1.16 酢酸

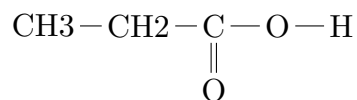


図 1.17 プロピオン酸

酸無水物

2つのカルボキシ基 $-\text{COOH}$ の間で脱水が起こると, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ をの構造をもつ **酸無水物**が生じる. 無水酢酸と無水フタル酸, 無水マレイン酸がよく出てくる.

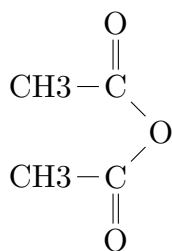


図 1.18 無水酢酸

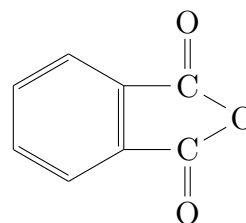


図 1.19 無水フタル酸

フマル酸とマレイン酸

トランス体とシス体で名称が変わるものがある. 「**虎に踏まれて稀に死す**」と覚えよう.

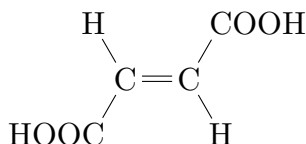


図 1.20 フマル酸

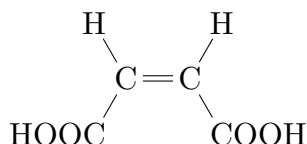


図 1.21 マレイン酸

マレイン酸は2つのカルボキシ基が近く, 加熱により脱水して無水マレイン酸が生じる.

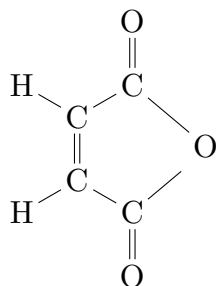
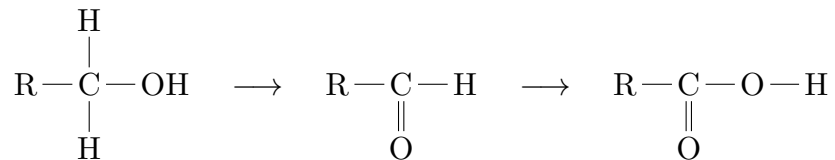


図 1.22 無水マレイン酸

カルボン酸の製法

アルデヒドの酸化で得られる。したがって第1級アルコールから酸化で生成できる。



カルボン酸の性質

(1) 弱酸性

カルボン酸は弱酸性である。ただし、炭酸よりは強い：



(2) アルコールと脱水してエステルを生じる

エステルのセクションで説明するので一旦スキップ。

【問題 8】

次の (1)～(3) それぞれに当てはまるものを全て選び，記号で答えよ.

(1) 分子内脱水反応を起こすもの

- (a) フタル酸 (b) テレフタル酸 (c) 酢酸 (d) マレイン酸
(e) フマル酸 (f) エタノール

(2) ヨードホルム反応を示すもの

- (a) メタノール (b) エタノール (c) ホルムアルデヒド (d) アセトン
(e) アセトアルデヒド (f) 2-プロパノール

✓ 解答欄

(1)

(2)

【問題 9】

次の文章の□に適切な物質名，語句を入れよ。

- (1) □アは食酢の主成分で，アセトアルデヒドを□イして得られる無色・刺激臭の液体である．水溶液は□ウ性を示し，その強さは炭酸と比べて□エ．そのため，炭酸水素ナトリウム水溶液に加えると□オを発生する．純度の高い□カは室温が下がると凝固するので，□キと呼ばれる．また，□クを強い脱水剤で脱水すると，□ケを生じる．
- (2) ギ酸はカルボキシ基とともに□コ基を含むため□サ性質を示し，アンモニア性硝酸銀水溶液から□シを析出させる．この反応を□スという．

✓ 解答欄

(1)

□ア：

□イ：

□ウ：

□エ：

□オ：

□カ：

□キ：

□ク：

□ケ：

(2)

□コ：

□サ：

□シ：

□ス：

：

【問題 10】

分子式 C_3H_8O で表される化合物 A,B,C がある. 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. また, A と B を穏やかに酸化すると, A からは化合物 D が, B からは化合物 E が得られた. 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~E の構造式を示せ.
- (2) 化合物 A~C のうち, 濃硫酸と加熱すると脱水してプロピレンを生じるものはどれか.
- (3) 化合物 A~E のうち, ヨードホルム反応を示すものはどれか.
- (4) 化合物 A~E のうち, フェーリング反応を示すものはどれか.

✓ 解答欄

(1) (a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(2)

(3)

(4)

【問題 11】

分子式 $C_4H_{10}O_2$ の X は 2 価アルコール，つまりヒドロキシ基を 2 つ持つアルコールである．X を穏やかに二クロム酸カリウムの希硫酸溶液で酸化すると，分子式 $C_4H_8O_2$ の Y が生成する．Y にフェーリング液を加えて加熱すると，赤色の沈殿が生じる．Y をさらに酸化すると，分子式 $C_4H_8O_3$ の化合物が生じる．Z を炭酸水素ナトリウム水溶液に加えると，発泡して溶解する．

- (1) X と Y の構造式を示せ．
- (2) 下線部で発生した気体は何か．

✓ 解答欄

(1) X:

Y:

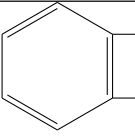
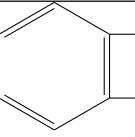
(2)

1.3 エステル

エステル結合 —COO—R— を持つ化合物をエステルという。

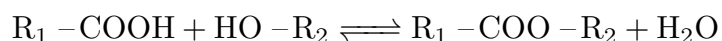
エステルの例と命名法

エステル $\text{R}_1\text{—COO—R}_2$ は、「(カルボン酸 $\text{R}_1\text{—COOH}$)+(炭化水素基 R_2)+ エステル」と命名される。

構造と名称	R_1COOH	R_2
$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—O—CH}_2\text{CH}_3$ 酢酸エチル	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—COOH}$ 酢酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$ エチル (ethyl) 基
$\text{H—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—O—CH}_3$ ギ酸メチル	H—COOH ギ酸	$\text{CH}_3\text{—}$ メチル (methyl) 基
 サリチル酸メチル	 サリチル酸	$\text{CH}_3\text{—}$ メチル (methyl) 基

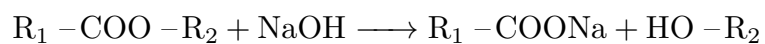
エステルの製法と加水分解

カルボン酸とアルコールの脱水反応で得られる。この反応を**エステル化**という。このとき、**カルボン酸から —OH が、アルコールから —H が脱離している**。また、エステルに希塩酸や希硫酸を加えて加熱すると逆向きの反応 (**加水分解**) が起こり、カルボン酸とアルコールが生じる。



けん化

エステルを強塩基で加水分解するとカルボン酸のナトリウム塩とアルコールが生成する。この反応をけん化という。



特に、脂肪酸とグリセリンのエステル(油脂)をけん化するとセッケンが得られる(技術的な問題で反応式は準備中)。

エステルの性質

(1) 加水分解とけん化

さっきやった。

(2) 難溶性

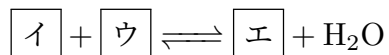
水に溶けない。

(3) 芳香

果物のようないい匂いがするらしい。

【問題 12】

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、アが生じる：



この反応をオといい、反応で生じる水の酸素原子はイから脱離したものである。

アは水よりも軽く、水にカい液体で芳香がある。主に溶剤として用いられる。

- (1) 文中の を埋めよ。ただし、イ、ウ、エには構造式を記せ。
- (2) アに塩酸を加えて加熱したときの反応を化学反応式で示せ。
- (3) アに水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱したときの反応を化学反応式で示せ。
- (4) (2), (3) の反応を何というか。

✓ 解答欄

(1) ア

イ

ウ

エ

オ

カ

(2)

(3)

(4) (1)

(2)

【問題 13】

元素の質量百分率が炭素 54.5%，水素 9.1% で，分子量が 88.0 のエステル A がある．A を加水分解するとカルボン酸とアルコールが生じた．

- (1) A の分子式を求めよ．
- (2) 加水分解により生じたカルボン酸が銀鏡反応を示した．このとき考えられる A の構造異性体は何種類か．
- (3) 加水分解に生じたアルコールを酸化したところ，その生成物は銀鏡反応を示した．このとき考えられる A の構造異性体は何種類か．

✓ 解答欄

(1)

(2)

(3)

【問題 14】

分子式 $C_3H_6O_2$ で表される化合物 A,B,C がある。A は水によく溶け、水溶液は酸性であった。B と C はエステル結合を持ち、それぞれを加水分解したところ、B からは化合物 D と水溶液が酸性を示す化合物 E が、C からは化合物 F と銀鏡反応を示す化合物 G が得られた。

- (1) A,B,C,E,G の構造式を示せ。
- (2) A~F のうち、酸化されるとアルデヒドになるものをすべて答えよ。
- (3) A~F のうち、ヨードホルム反応を示すものをすべて答えよ。

(1) A :

B :

C :

E :

G :

(2)

(3)