# 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 (-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 (-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 (-OH) で置換した化合物を、アルコールという.

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—СН2—ОН	CH <sub>3</sub> -OH:メタノール OH CH2
第2級アルコール	R-CH-R'   OH	CH3-CH-CH3: 2-プロパノール   OH
第3級アルコール	R'     R-C-R"     OH	CH3   CH3-C-CH3: 2-メチル-2-プロパノール   OH

#### 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 $\infty$ 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.  $2\,R-OH+2\,Na\,\longrightarrow 2\,R-ONa+H_2$ 

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.

CH3-Na

CH3-CH2-Na

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℃°~170℃°): <mark>分子内脱水</mark>でアルケンを生ずる.

— 低温 (120C°~130C°):分子間脱水でエーテルを生ずる.

$${\rm R\!-\!OH} \ + \ {\rm HO}\!-\!{\rm R'} \ \longrightarrow \ {\rm R}\!-\!{\rm O}\!-\!{\rm R'} \ + \ {\rm H}_2{\rm O}$$

# 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.

- (1) CH3-CH2-CH2-CH2-OH (2) CH3-CH2-OH

(3) 
$$CH3 - CH - CH3$$

ÓН

CH3

(5) CH3-C-CH3 ОН

(4) CH3-CH-CH-CH3

ОН ОН

H CH3

(6) CH3-C-C-CH2-OH ОН Н

# ₩ 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  $C_xH_yOH1.5g$  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  $280\mathrm{mL}$  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.



#### 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	$R_1$	$R_2$
CH3-CH2-O-CH3	$\mathrm{CH_{3}CH_{2}}$ $-$	$\mathrm{CH_3}$ –
エチルメチルエーテル	エチル (ethyl) 基	メチル (methyl) 基
CH3-CH2-CH2-O	$ m CH_3CH_2CH_2$ $-$	
フェニルプロピルエーテル	プロピル (propyl) 基	フェニル (phenyl ) 基
CH3-CH2-O-CH2-CH3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> –	$\mathrm{CH_{3}CH_{2}}$ –
ジエチルエーテル	エチル (ethyl) 基	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

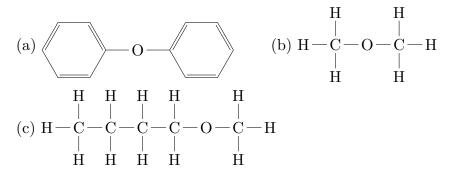
こちらもアルコールと異なる点であり、識別の際によく使われる.

#### • 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  $C_x H_{2x+1} OH$  を 54.76g 用意し、濃硫酸で 130C° 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 (-CHO) を、ケトンはケトン基 (-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 (-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.

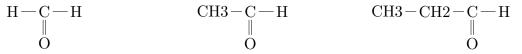


図 1.10 ホルムアルデヒド 図 1.11 アセトアルデヒド 図 1.12 プロピオンアルデヒド

#### 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いでよい.

### 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.

#### ケトンの製法

第2級アルコールの酸化で得られる.

$$\begin{array}{ccc} H \\ | \\ R1-C-R2 & \longrightarrow & R1-C-R2 \\ | & & \parallel \\ OH & & O \end{array}$$

#### 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  $CH_3CO$  – を持つ化合物に NaOH と  $I_2$  を加えると $\mathbf{3}$  – ドホルム  $\mathbf{CHI_3}$  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  $CH_3-CH(OH)-C$  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 $\bigcirc$ 、アセトンのみに当てはまる性質には $\triangle$ 、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 $\times$ 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 \_\_\_\_ を持つ.

Ö

(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.

(1)		
(2) 色:	物質名:	
(3) 構造式:		名称:

(4) (b)

₩ 解答欄

(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.

#### 酸無水物

2 つのカルボキシ基 -COOH の間で脱水が起こると,-CO-O-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.



#### 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.



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.

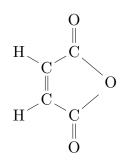


図 1.22 無水マレイン酸

#### 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:

硫酸, 塩酸 > カルボン酸 > 炭酸

# (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)

	(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.
7/	/ 解答欄	
^	(1)	(2)
	ア	:
	1	· # :
	ウ	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	エ	: z:
	オ	;
	カ	:
	+	:
	ク	:

【問題 9】

次の文章の に適切な物質名, 語句を入れよ.

#### 【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.

W	解答欄
VV	/TH IN TIM

(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  $R_1$  –  $COO-R_2$  は、「(カルボン酸  $R_1$  – COOH)+(炭化水素基  $R_2)$ + エステル」 と命名される.

構造と名称	$R_1$ COOH	$R_2$
CH3-C-O-CH2CH3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -COOH	$\mathrm{CH_{3}CH_{2}}$ $-$
O		
酢酸エチル	酢酸	エチル (ethyl) 基
H-C-O-CH3	H-COOH	$ m CH_3$ $-$
O		
ギ酸メチル	ギ酸	メチル (methyl ) 基
СООСНЗ	СООН	
ОН	ОН	$ m CH_3$ $-$
サリチル酸メチル	サリチル酸	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.

$$R_1 - COOH + HO - R_2 \Longleftrightarrow R_1 - COO - R_2 + H_2O$$

#### 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.

 $R_1 - COO - R_2 + NaOH \longrightarrow R_1 - COONa + HO - R_2$ 

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.

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)

#### 【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:	В.
C:	E:

G:

(2)

(3)

# 第2章

# 芳香族化合物

ベンゼン環を含む有機物を芳香族化合物という. 時間がないので簡潔にまとめておく.

# 2.1 芳香族炭化水素

ベンゼン環の水素を炭化水素に置換したものを**芳香族炭化水素**という.ここらへんの化 合物はあだ名で呼ばれることが多いので頑張って覚えよう.

2つの置換基をもつ場合は,脂肪族炭化水素と同じように結合の位置を明示しないといけない.ベンゼンの場合は命名法が特殊なので気をつけよう.1つ目の置換基の位置を基準として,2つ目の置換基がどこにあるかで o(オルト) 位,m(メタ) 位,p(パラ) 位の3つに分類される.

オルト位とメタ位は間違いやすいのでしっかり覚えるようにしよう. 近い方から順にオルト,メタ,パラだ.

### 2.1.1 置換反応

ベンゼン環は主に置換反応を起こし、水素原子が他の官能基に置き換わる. 代表的な置換反応は次の3つ.

#### (1) ハロゲン化

鉄,または酸化鉄 (III) を触媒としてハロゲンを付加することができる.

$$+ \operatorname{Cl}_2 \longrightarrow -\operatorname{Cl} + \operatorname{HCl}$$

ハロゲン化したベンゼンの名前は以下の通り.正直,クロロベンゼンとブロモベンゼン以外は見たことないので覚えなくていい.

図 2.6 フルオロベンゼン

I

図 2.7 クロロベンゼン

図 2.8 ブロモベンゼン

もちろん、2箇所以上を置換する場合は置換基の位置を明示しないといけない:



図 2.12 p-ジクロロベンゼン

#### (2) スルホン化

濃硫酸を加えて加熱すると水素がスルホ基  $-SO_3H$  で置換され,ベンゼンスルホン酸が生じる.スルホ化と呼ぶこともある.

$$+ H_2SO_4 \longrightarrow SO_3H + H_2O$$

#### (3) ニトロ化

硝酸と濃硫酸を加えて加熱すると水素がニトロ基 $-NO_2$ で置換され,**ニトロベンゼン**が生じる.

#### 2.1.2 付加反応

ベンゼン環の二重結合に水素を付加させてシクロヘキサンにすることもできる. ただし,活性化エネルギーが非常に大きいので,高温下で Ni を触媒として当ててやる必要がある.

# 2.1.3 酸化反応

ベンゼン環に結合した炭化水素基を酸化すると、長さによらずカルボキシ基になる.よって、一置換体の場合は必ず安息香酸が生成する.

$$C_nH_{2n+1} \longrightarrow COOH$$

#### 【問題 15】-

ベンゼン 1mol と塩素 1mol を反応させ、ベンゼンの水素 1 つを塩素で置換したい.

- (1) この反応を進行させるために必要な触媒を2通りあげよ.
- (2) この反応を何というか.
- (3) 生成したベンゼン一置換体の名称を答えよ.
- (4) 追加で 1mol の塩素を反応させたとき、考えられる生成物の構造式と名称を 答えよ.

# √ 解答欄

# 【問題 16】-

次の分子式で表される芳香族化合物の異性体をすべて記せ.

- $(1) C_6H_3Cl_3$
- (2)  $C_7H_7Cl$
- (3)  $C_9H_{12}$