

有機化学 総まとめ

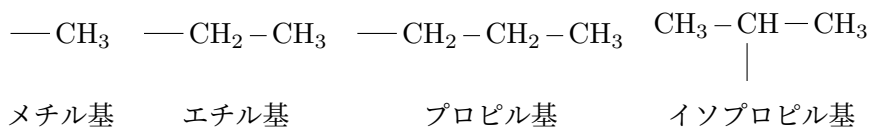
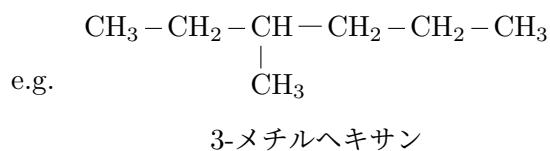
— 脂肪族と芳香族 —

§1 基本知識

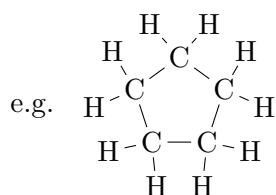
■ アルカン C_nH_{2n+2} (Alkane)

C の数	名称	
1	メタン	
2	エタン	気体
3	プロパン	
4	ブタン	
5	ペンタン	液体 (油状)
6	ヘキサン	

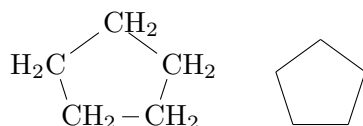
- ・ すべて単結合
非共有電子対の価標で共有結合されている。
- ・ 水に不溶
- ・ 構造異性体がある
側鎖がついて枝分かれ構造をとる。



- ・ 環状構造をとる



あるいは

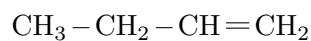


とも描く。

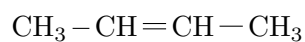
■ アルケン C_nH_{2n} (Alkene)

- ・ アルカンの名称を ane→ene にする
- ・ 水に不溶
- ・ 構造異性体がある

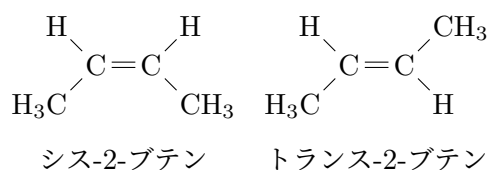
1. 1-ブテン



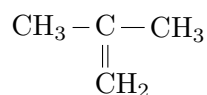
2. 2-ブテン



2-ブテンには幾何異性体（シストランス異性体）がある。



3. 2-メチルプロピレン



不飽和度

ある化合物 $C_kH_lN_mO_n$ における不飽和結合の数を計算できる。

$$I = \frac{2k + m - l + 2}{2}$$

不飽和結合とは二重結合 ($I = 1$)，三重結合 ($I = 2$)，環状結合 ($I = 1$) のことである。
官能基の不飽和度は次の通り。

	$-\text{NH}_2$	$-\text{COOH}$	$-\text{NO}_2$
I	0	1	1

■ アルキン C_nH_{2n-2} (Alkyne)

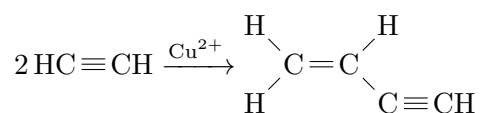
- ・ アルカンの名称を ane→yne にする (アセチレンは慣用名)
- ・ 水に不溶

アセチレンの製法

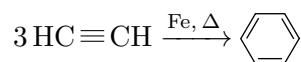


アセチレンの重合

- ・ 二量化



- ・ 三量化



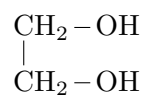
■ アルコール

-OH：ヒドロキシ基を持つもの

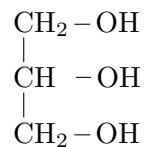
- ・ アルカンの名称を ane→ol
- ・ 価数と沸点

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ 価: } 60\sim 90^\circ\text{C} \\ 2 \text{ 価: } 200^\circ\text{C} \\ 3 \text{ 価: } 300^\circ\text{C} \end{array} \right.$$

e.g. エチレングリコール (2 価)



e.g. グリセリン (3 価)



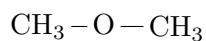
- ・ 水とは任意の割合で混ざる
- ・ 級数-OH のついている先の炭素原子についた水素原子の個数。1 級のほうが分子間で水素結合を形成しやすく沸点は高い。

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ 級: } 2, 3 \text{ 個} \\ 2 \text{ 級: } 1 \text{ 個} \\ 3 \text{ 級: } 0 \text{ 個} \end{array} \right.$$

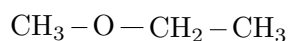
エーテル

$\text{R}_1 - \text{O} - \text{R}_2$ の構造を持つもの。

e.g. ジメチルエーテル



e.g. エチルメチルエーテル

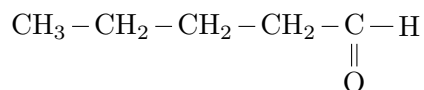


アルデヒド

$\text{R} - \text{C} - \text{H}$: アルデヒド基 (ホルミル基)
 $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$

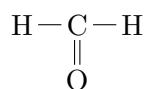
- ・ アルカンの名称を e→al にする

e.g. ペンタナール

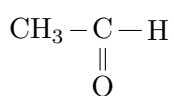


慣用名があるものはそれを用いる。

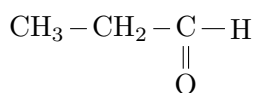
ホルムアルデヒド



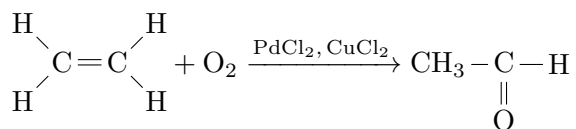
アセトアルデヒド



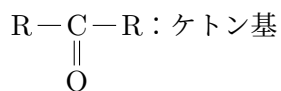
プロピオンアルデヒド



- ・ 水に溶解しやすく刺激臭
 - ・ アセトアルデヒドの製法
- <ヘキストワッカー法>

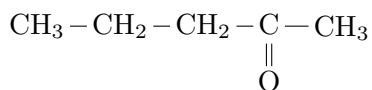


■ ケトン

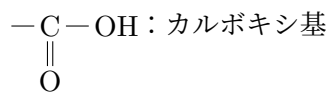


- ・ アルカンの名称を e→one にする

e.g. 2-ペンタノン (プロピルメチルケトン)



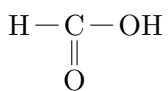
■ カルボン酸



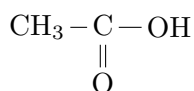
- ・ 炭酸より強い弱酸

e.g.

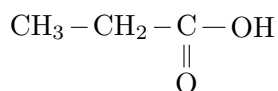
ギ酸



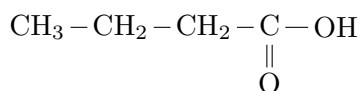
酢酸



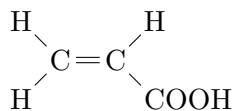
プロピオン酸



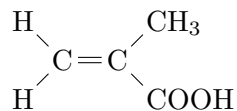
酪酸



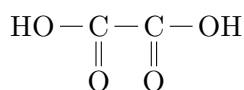
アクリル酸



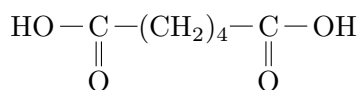
メタクリル酸



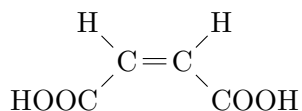
シュウ酸



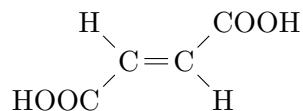
アジピン酸



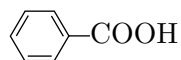
マレイン酸



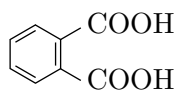
フマル酸



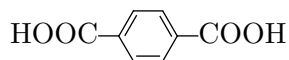
安息香酸



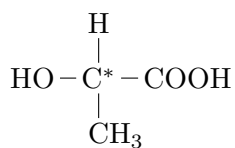
フタル酸



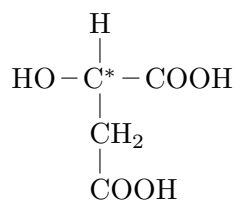
テレフタル酸



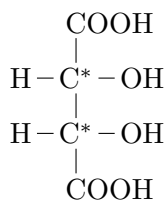
乳酸



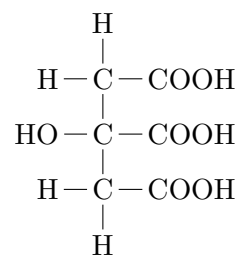
リンゴ酸



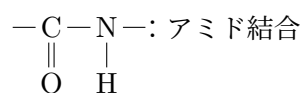
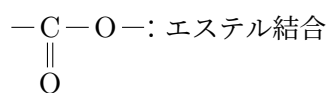
酒石酸



クエン酸

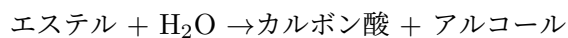


エステル・アミド

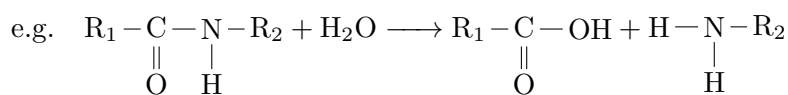
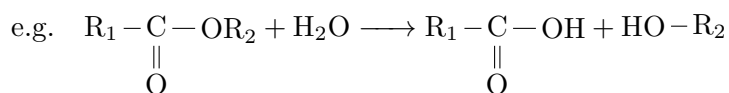
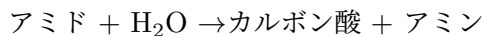


・ 加水分解される

<エステル加水分解>



<アミド加水分解>

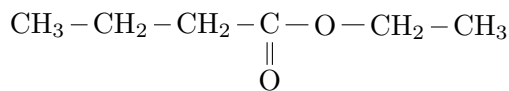
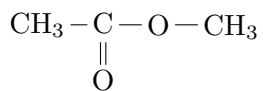


・ エステルの命名

e.g.

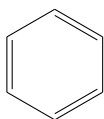
酢酸メチル

酪酸エチル



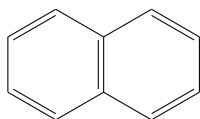
ベンゼンとその周辺

ベンゼン



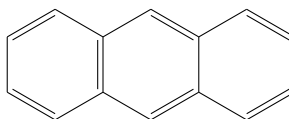
C₆H₆

ナフタレン



C₁₀H₈

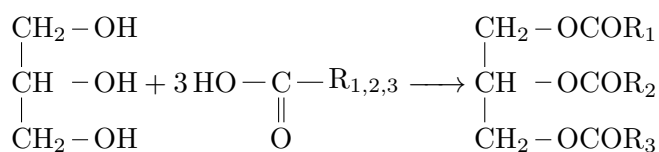
アントラセン



C₁₄H₁₀

油脂

・ グリセリンと高級脂肪酸のエステル



・ 常温常圧で

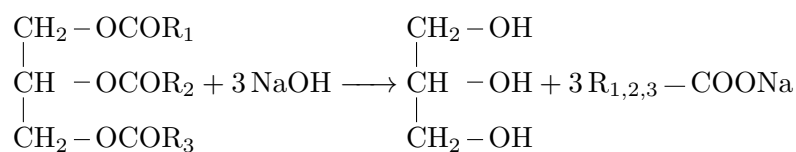
$\left\{ \begin{array}{l} \text{固体} \rightarrow \text{飽和脂肪酸「脂肪」} \\ \text{液体} \rightarrow \text{不飽和脂肪酸「脂肪油」} \end{array} \right.$

・ 高級脂肪酸

C の数	示性式	名称	二重結合数	分子量
16	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	パルミチン酸	0	256
18	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	ステアリン酸	0	284
	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	オレイン酸	1	282
	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$	リノール酸	2	280
	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$	リノレン酸	3	278

・ 石けん

- － 高級脂肪酸のナトリウム塩
- － 油脂をけん化して得られる



けん化価

油脂 1 g をけん化するのに必要な KOH（または NaOH）の質量 (mg)

$$s = \frac{1}{M} \times 3 \times m \times 10^3$$

M : 油脂の分子量, m : 用いる塩基の分子量

ヨウ素価

油脂 100 g 中の不飽和結合に付加できる I_2 の質量 (g)

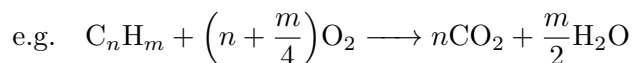
$$I = \frac{100}{M} \times n \times 254$$

n : 炭素間の不飽和度

§2 反応パターン

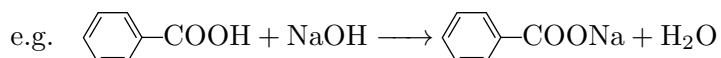
■ 燃焼

C,H のみでできた化合物 (炭化水素) は次のように燃焼する。



■ 中和

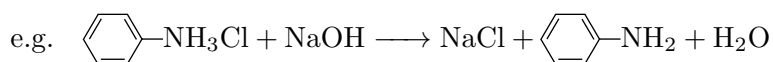
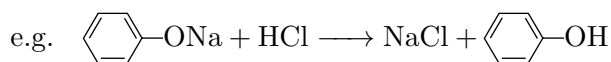
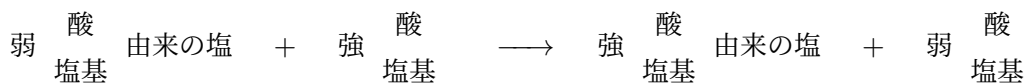
酸と塩基はよく反応し水と塩を生じる。



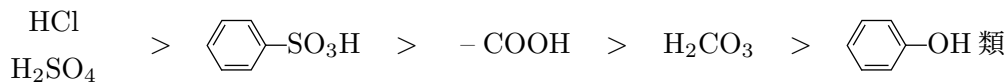
塩基の種類によっては水を生じないものもある。



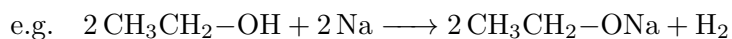
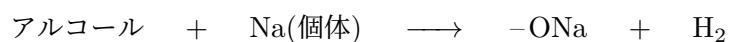
■ 弱酸・塩基遊離



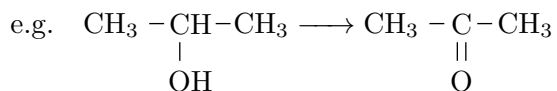
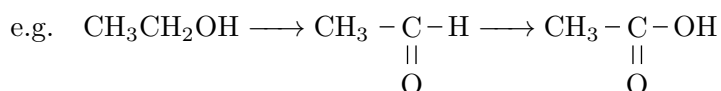
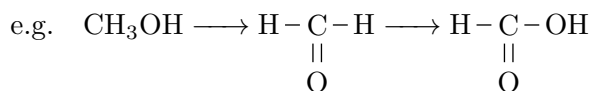
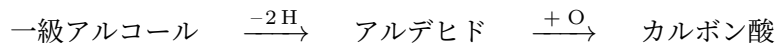
補足: 酸の強さ



■ アルコールと金属ナトリウム



アルコールの酸化

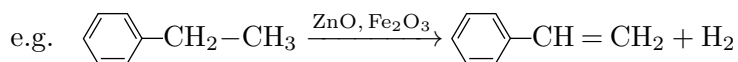


三級アルコールは酸化されない

また, Ni, Pt, Pdなどを触媒に H_2 で還元すると逆反応が起こる。

脱水素

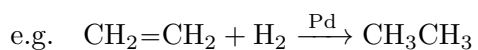
ZnO や Fe_2O_3 を触媒として H_2 が取れて不飽和結合ができる。



水素・ハロゲン付加

水素やハロゲンは不飽和の炭化水素に適切な触媒下で付加する。

適切な触媒: Pd, Pt, Ni, 光(紫外線)など



- ・ 触媒は $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}$ に分けるはたらき
- ・ この方法は接触還元と呼ばれる

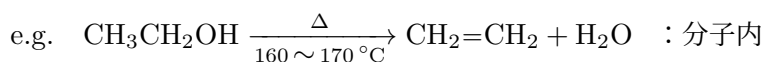
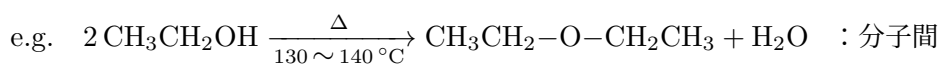


- ・ Br_2 単体の赤褐色が消えることから不飽和結合の検出に用いられる。

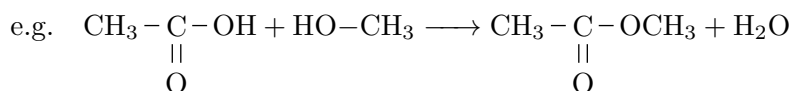
脱水 (縮合)

分子内あるいは分子間で H_2O が取れて縮合する。触媒として濃硫酸が用いられることが多い。

アルコール

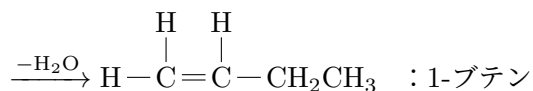
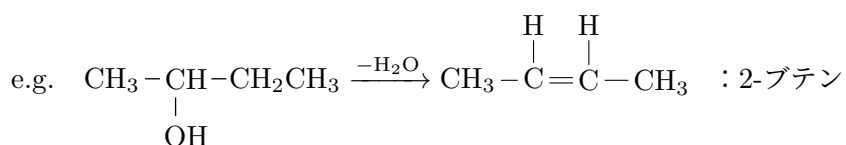


カルボン酸とアルコール



ザイツェフ則

アルコールの分子内脱水では得られる分子が 1 つに定まらないケースがある。

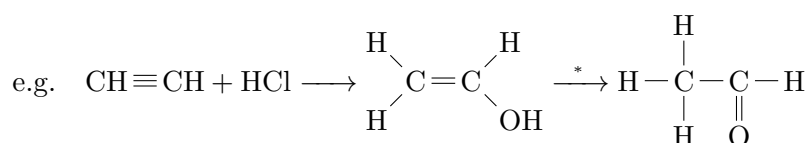
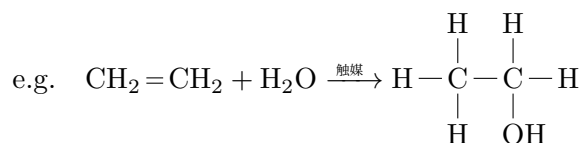
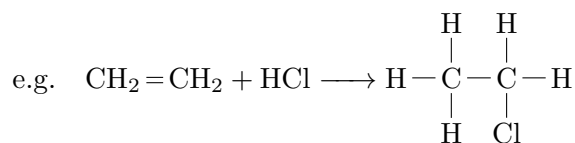


しかし,

「アルコールの脱水反応で奪われる H 原子は結合する H の少ない C 側から奪われやすい」
これをザイツェフ則という。上の例では 2-ブテンが多く生成し、これを主生成物、1-ブテンを副生成物という。

H_2O ・ハロゲン化水素・硫酸などの付加

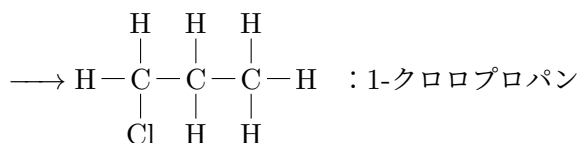
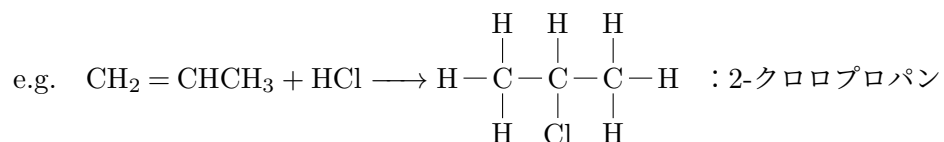
HX の形で結合している分子は H_2 やハロゲンのように不飽和結合に付加する。



*：ビニルアルコールのようにC=C結合に直接 -OH がついた形（エノール形）は不安定であるため、-OH の H 原子が隣の C 原子移動し二重結合の位置を変えて安定なケトンやアルデヒド（ケト形）をつくる。

マルコフニコフ則

アルケンなどに H-X を付加するとき

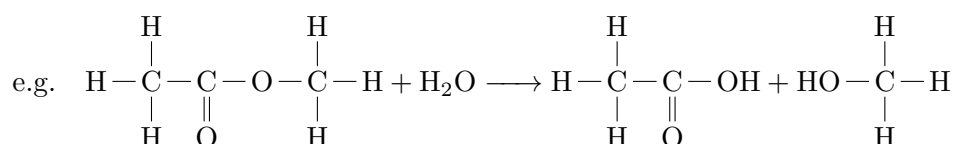
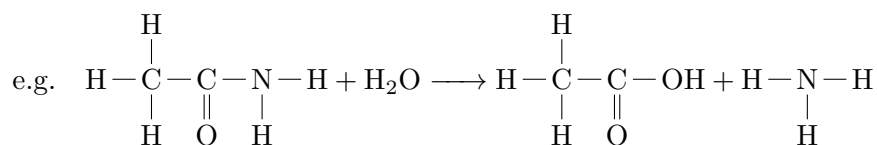


のように複数の生成物が考えられることがある。このとき

「H は H 原子を多くもつ方の C 原子に、X は H 原子の少ない C 原子の方に結合しやすい。」
これをマルコフニコフ則という。

加水分解

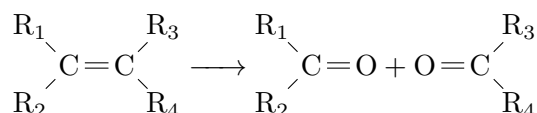
エステル $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C}-\text{O}- \end{array}$ やアミド $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C}-\text{N}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$ は加水分解される。



また、一般にエステルを NaOH で加水分解することを「けん化」という。

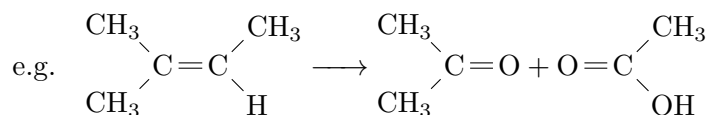
酸化開裂反応 (オゾン分解)

過マンガン酸カリウム KMnO_4 やオゾン O_3 のような強い酸化剤を $\text{C}=\text{C}$ 結合に作用させるとケトンやアルデヒド、カルボン酸を生成する。

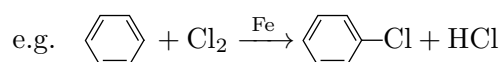


ただし $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ は炭化水素基。

R のいずれかが H のときはアルデヒドが生成物にあり、 KMnO_4 の場合は強い酸化剤であるためカルボン酸になる。

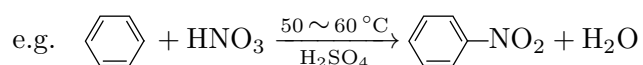


ハロゲン化 (置換)



ニトロ化

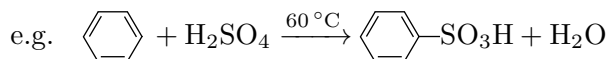
混酸（濃硝酸と濃硫酸の混合物）を用いて $-\text{NO}_2$ に置換する。濃硫酸は触媒としてはたらく。



80°C 以上ではベンゼンが蒸発、あるいはニトロ化が進んでジニトロベンゼンが生成することがある。

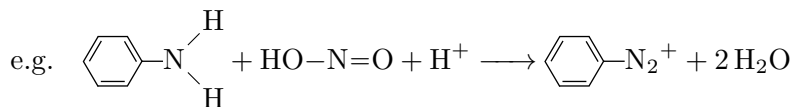
スルホン化

濃硫酸を用いて $-\text{SO}_3\text{H}$ に置換する。

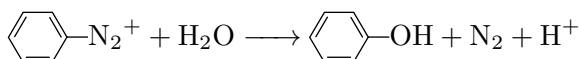


ジアゾ化

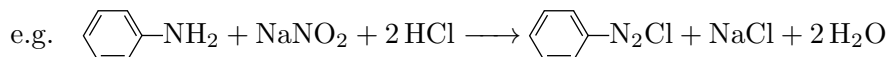
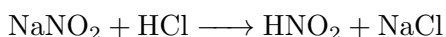
亜硝酸 HNO_2 を用いて $-\text{NH}_2$ を酸性下で反応させ、化合物中に $\text{N}_2^+ (-\text{N}^+ \equiv \text{N}-)$ をつくる。



$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$ をベンゼンジアゾニウムイオンといい、 5°C 以上では水と反応してフェノールを生成する。

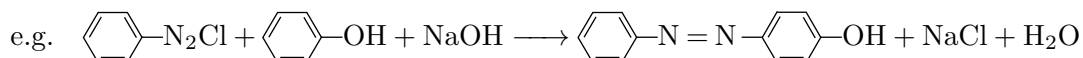
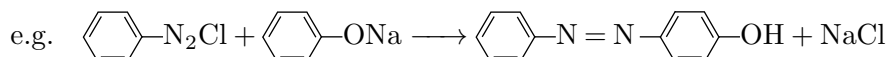


ただし、実際は亜硝酸が不安定であるため亜硝酸ナトリウムを用いる。亜硝酸ナトリウムは酸性下では弱酸遊離によって亜硝酸となって反応する。



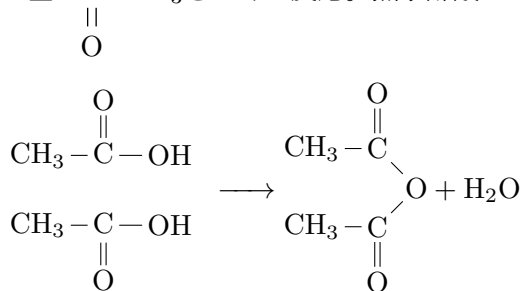
カップリング

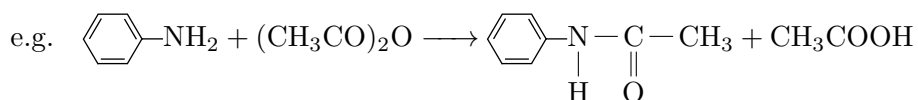
ジアゾカップリングともいう。 p -フェニルアゾフェノール (p -ヒドロキシアゾベンゼン)



アセチル化

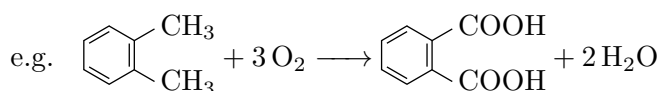
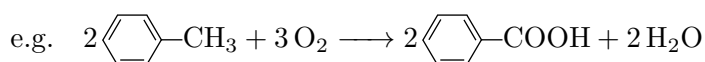
アセチル基 $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ をつくる反応。無水酢酸のような酸無水物を用いる。





酸化（炭化水素の側鎖をもつ芳香族）

ベンゼン環に直接炭化水素鎖がついた構造を持つものを強く酸化すると、その炭化水素鎖は $-\text{COOH}$ となる。

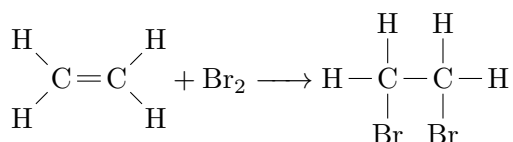


§3 検出反応と色

不飽和結合

臭素付加

臭素単体は赤褐色で、無色に変化する。



KMnO₄ 脱色

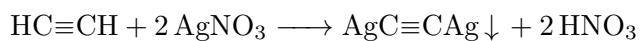
はじめは MnO_4^- の赤紫色が見えるがアルケンの酸化開裂によって Mn^{2+} の薄桃色となる。

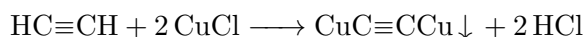
アセチレンなど

$-\text{C}\equiv\text{CH}$ の結合に対して次のような反応を示す。

置換

アンモニア性硝酸銀 (I) 溶液やアンモニア性塩化銅 (I) 溶液によって白色の銀 (I) アセチリド $\text{AgC}\equiv\text{CAg}$ や赤褐色の銅 (I) アセチリド $\text{CuC}\equiv\text{CCu}$ の沈殿が生じる。また、これらの生成物はいずれも爆発性をもつ。

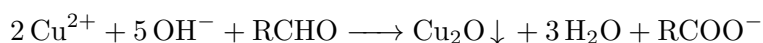




■ アルデヒド基

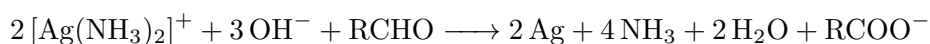
フェーリング液の還元 (フェーリング反応)

フェーリング液 (CuSO_4 , NaOH , 酒石酸塩の混合物) を還元して酸化銅 (I) の赤色沈殿を生じる。



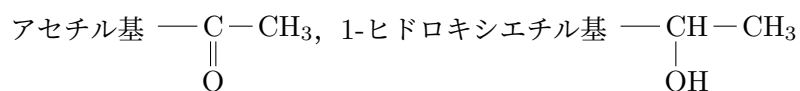
銀鏡反応

アンモニア性硝酸銀 (I) 溶液 ($\text{AgNO}_3, \text{NH}_3\text{aq}$) とアルデヒドが反応して銀を生じる。

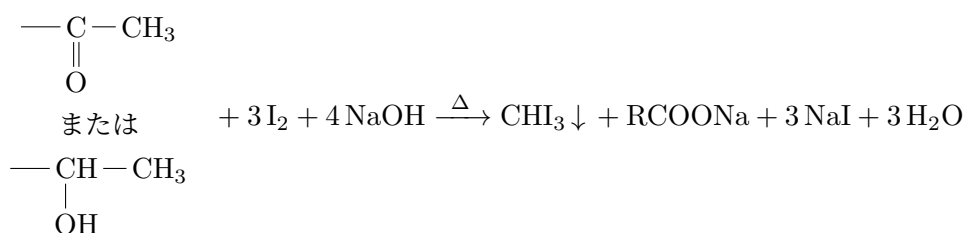


ギ酸やベンズアルデヒドは銀鏡反応を示すがフェーリング反応は示さない。

■ アセチル基・1-ヒドロキシエチル基



ヨードホルム反応



CHI_3 : ヨードホルム, 黄色沈殿, 特異臭

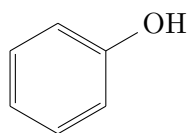
酢酸や酢酸のエステルではヨードホルム反応を示さない。

■ フェノール類

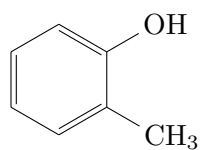
ベンゼン環に直接 $-\text{OH}$ がついているもの。

FeCl₃ による呈色反応

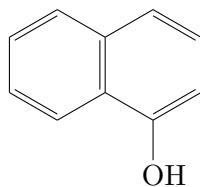
フェノール類 + FeCl₃ → 紫系統の錯イオン



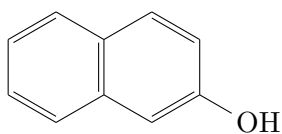
: 紫



: 青紫



: 紫



: 緑

■ アニリン

さらし粉 (CaCl(ClO) · H₂O)

赤紫色を呈色する。

硫酸酸性二クロム酸カリウム (K₂Cr₂O₇)

黒色沈殿が生じる (アニリンブラック)。