

1 有機化合物の表現

構造式・示性式・分子式・組成式 例 酢酸

構造式	原子間の結合を価標を使って表した式.	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
示性式	分子式から官能基を明示して示した式.	CH ₃ COOH
分子式	原子の個数を表した式(アルファベット順).	C ₂ H ₄ O ₂
組成式	原子数の比を最も簡単な整数比で表した式.	CH ₂ O

[示性式でも炭素間の二重結合と三重結合の価標は省略しない. 例 エチレン CH₂=CH₂ アセチレン CH≡CH]
 [あえて価標を使ってよりわかりやすくすることも多い. 例 CH₃-COOH]

構造式と示性式の相互変換 例 3-メチル-1-ブテン

C-Hの価標を省略	枝分かれを()で表す	同じ部分をまとめて表す
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	CH ₃ CH(CH ₃)CH=CH ₂	(CH ₃) ₂ CHCH=CH ₂

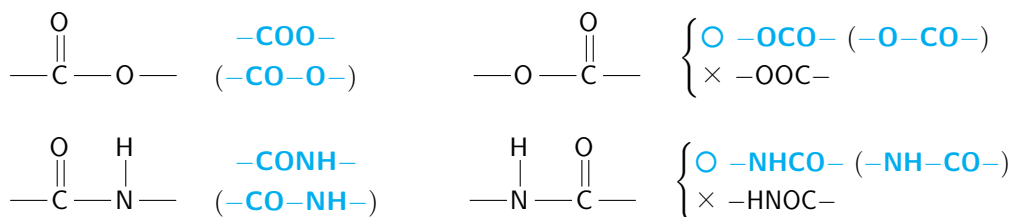
常に全ての価標を書くのは面倒な上、逆に構造の本質がとらえにくくなる。
 そこで、簡略構造式(左)がよく使われる。これと示性式(中、右)を相互変換できるかが重要である。
 つまり、左の構造式を見て真ん中や右の示性式が書けなければならない。逆に、真ん中や右の示性式を見て左の構造式が書けなければならない。
 一部を反対向きに表現することも多い。 例 CH₃-CH₃ ⇌ H₃C-CH₃ (CとCの結合を強調)
 問題文で指定されていればそれに従うこと。

官能基の表現法

① 決められた形で表す. 例 アルデヒド基 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{O} -\text{CHO} \\ \times -\text{COH} \end{array} \right.$

② 反対向きも可能. -OH → HO- -NH₂ → H₂N- -COOH → HOOC-

③ エステル結合・アミド結合の反対向きの表現は要注意!



代表的な官能基

官能基	構造式	一般名	性質
ヒドロキシ基	-OH	アルコール フェノール類	中性 弱酸性
アルデヒド基	-CHO	アルデヒド	還元性
ケトン基	-CO-	ケトン	中性
カルボキシ基	-COOH	カルボン酸	弱酸性
エーテル結合	-O-	エーテル	中性

官能基	構造式	一般名	性質
エステル結合	-COO-	エステル	中性
ニトロ基	-NO ₂	ニトロ化合物	中性
アミノ基	-NH ₂	アミン	弱塩基性
スルホ基	-SO ₃ H	スルホン酸	強酸性
アミド結合	-CONH-	アミド	中性
アゾ基	-N=N-	アゾ化合物	中性

[官能基は一気に覚える必要はない。出てくるたびに嫌でも覚えていこう。
 アルデヒド基とケトン基の-CO-をまとめてカルボニル基ともいう。また、アルデヒドとケトンまとめてカルボニル化合物という。]

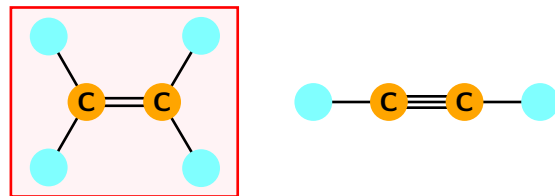
2 有機化合物の立体構造

炭素原子 C を中心とした分子の立体構造

すべて単結合	二重結合 1 個	三重結合 1 個
C を中心とした正四面体	C を中心とした正三角形	C を中心とした直線

二重結合 C=C と直結する 4 個の原子 (計 6 個) までは同一平面上 (①).

三重結合 C≡C と直結する 2 個の原子 (計 4 個) までは同一直線上 (②).



炭素原子間の結合距離

単結合 > ベンゼン環 の炭素間結合 > 二重結合 > 三重結合

負電荷を帯びている共有電子対や非共有電子対に含まれる電子が反発してできる限り離れようとするため、必然的にこのような立体構造になる。例えば、全て単結合ならば、4 方向の電子対が互いに最も離れた位置をとろうとする。

そのため、C 原子を中心とした正四面体構造となる (CH₄ ならば結合のなす角はすべて 109.5°)。

よって、構造式が C-C-C-C-C ならば、実際には右のような折れ線の立体構造となっている。



①の最も簡単な例はエチレン C₂H₄ (CH₂=CH₂) (全原子が同一平面上)、②の例はアセチレン C₂H₂ (CH≡CH) である (全原子が同一直線上)。

C=C, C≡C と直結する原子以外は同一平面・直線上とは限らず、CH₂=CH-CH₃ なら、同一平面上にあるのは CH₂=CH-C までの計 6 個である。

結合数が多いほど原子が強く結びつき、原子間距離が短くなる。ベンゼン環は 1.5 重結合と考える。

3 有機化合物の名称

炭化水素の名称 アルカンの名称 (暗記) を基本とし、アルケン・アルキン・アルキル基は語尾を変える。

アルカン (語尾 - <i>ānē</i>)	アルケン (語尾 - <i>ēnē</i>)	アルキン (語尾 - <i>īnē</i>)	アルキル基 (語尾 - <i>yl</i>)
CH ₄ メタン			CH ₃ - メチル基
C ₂ H ₆ エタン	C ₂ H ₄ エテン (エチレン)	C ₂ H ₂ エチン (アセチレン)	C ₂ H ₅ - エチル基
C ₃ H ₈ プロパン	C ₃ H ₆ プロペン (プロピレン)	C ₃ H ₄ プロピン	C ₃ H ₇ - プロピル基
C ₄ H ₁₀ ブタン	C ₄ H ₈ ブテン	C ₄ H ₆ ブチン	C ₄ H ₉ - ブチル基
C ₅ H ₁₂ ペンタン	C ₅ H ₁₀ ペンテン	C ₅ H ₈ ペンチン	C ₅ H ₁₁ - ペンチル基
C ₆ H ₁₄ ヘキサン	C ₆ H ₁₂ ヘキセン	C ₆ H ₁₀ ヘキシン	C ₆ H ₁₃ - ヘキシル基
C ₇ H ₁₆ ヘプタン	C ₇ H ₁₄ ヘプテン	C ₇ H ₁₂ ヘプチン	C ₇ H ₁₅ - ヘプチル基

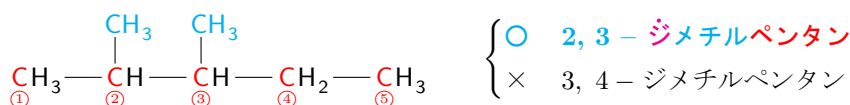
有機化合物の名称は単結合からなるアルカンが基準となる。アルカンの名称と語尾の規則さえ覚えておけば、アルケンなどの名称は推定できる。

C₂H₆ (エタン) を覚えておけば、炭素数が同じものは語尾を変えれば済む。C₂H₄ (エタン → エテン) C₂H₂ (エタン → エチン)

アルカンは、C₈H₁₈ (オクタン)、C₉H₂₀ (ノナン)、C₁₀H₂₂ (デカン) と続く。また、アルキル基はアルカン分子から H 原子を 1 個除いた原子団である。

側鎖のある分子 最も長い炭素鎖 (主鎖) を基準とし、その前に側鎖の位置・数・名称をつける。

数詞 1: モノ 2: ジ 3: トリ 4: テトラ 5: ペンタ 6: ヘキサ



二重結合・三重結合のある分子 C=C, C≡C の位置を表す番号を付ける。



構造式と名称の相互変換が行えるかが重要である。つまり、構造式を見て名前が言え、逆に名前を見て構造式が書ける必要がある。

側鎖の位置番号はできるだけ小さくなるようにつける。そのために、上の例では炭素を左から数えることになる。

二重・三重結合と側鎖が混在する場合、二重・三重結合の位置番号を小さくすることを優先する。よって、下の例では炭素を右から数える。

4 異性体

異性体の分類

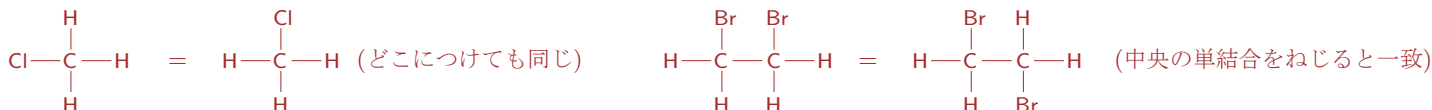
- 構造異性体：分子式は等しいが、構造式が異なる。
- 立体異性体
 - 幾何異性体：シス型、トランス型。
 - 光学異性体：不斉炭素原子を持ち、鏡像関係にある。

様々な構造異性体	C 骨格 例 C ₄ H ₁₀	C=C, C≡C の位置 例 C ₄ H ₈	官能基の種類 例 C ₃ H ₈ O	官能基の位置 例 C ₃ H ₈ O
	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$

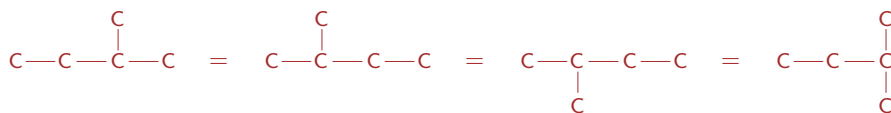
構造式は分子の立体構造を示していないから、構造式では異なるように見えても、立体構造を考えると同一物であるものに注意する。

例 C を中心とする正四面体構造であり、回転すると一致するから左下の 2 つは同一物である。

例 単結合は回転できる (ねじることができる) から、右下の 2 つは同一物である。



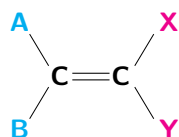
例 次の 4 つは同じ炭素骨格の同一物である (逆にしたり折り曲げたりしただけ)。



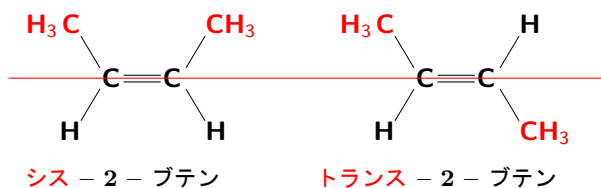
異性体の数を数えるときは、同じ炭素骨格をもつものを異性体として数えないために、必ず最も長い炭素鎖 (主鎖) を横一直線になるように書く。つまり、主鎖より炭素鎖が長くなるように側鎖をつけない。また、「側鎖は左から 2 番目の C からつける」等の自分ルールを作り、規則的に書き出す。思い浮かぶものから適当に書き出すなどというのは最悪である。重複していないか、もれがないかの判断が非常に難しくなる。異性体の数は問題をよく読み、構造異性体のみなのか異性体全てなのかに注意して答える。二重結合がある場合のみ、幾何異性体の存在を考慮する。

立体異性体 (分子の立体的な構造が異なる異性体)

① 幾何異性体 (シス-トランス異性体) 二重結合が回転できないために生じる異性体。沸点・融点などが互いに異なる。

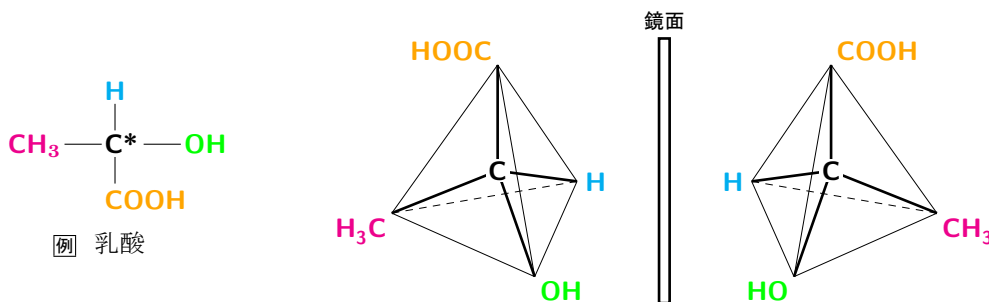


幾何異性体の存在条件
A ≠ B かつ X ≠ Y



② 光学異性体 沸点・融点などの物理的・化学的性質は同じだが、光学的性質が異なる。

存在条件 不斉炭素原子 C* (4本の価標に結合する原子団が全て異なる C) をもつ。



不斉炭素原子の存在を確認するときは、すべての C 原子を 1 つずつ判断していく必要がある。

例として右に示す化合物を考える。一番左と一番右の C には 3 個の H がついているから、これらは不斉炭素原子にはなりえない。

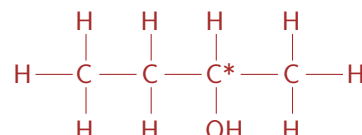
また、左から 2 番目の C には 2 個の H がついているから、これも不斉炭素原子にはなりえない。

さて、左から 3 番目の C には左右に 2 個の C がついているから不斉炭素原子ではない???

このように考えて、この化合物は不斉炭素原子をもたないとする間違いが多い。

不斉炭素原子であるか否かは、着目する C 原子と結合する上下左右 4 つの構造全体をみて判断する。

つまり、上は H 原子のみ、下は OH のみ、右全体は CH₃、左全体は C₂H₅ で、C 原子と結合する 4 つの構造が全て異なるから、不斉炭素原子である。



炭化水素	鎖式炭化水素 脂肪族炭化水素	飽和	アルカン C_nH_{2n+2}	すべて単結合.
		不飽和	アルケン C_nH_{2n}	二重結合 $C=C$ を 1 つ 含む.
	アルキン C_nH_{2n-2}		三重結合 $C\equiv C$ を 1 つ 含む.	
	環式炭化水素	飽和	シクロアルカン C_nH_{2n}	1 つの環を含む.
不飽和		シクロアルケン C_nH_{2n-2}	二重結合 1 つと環 1 つを含む.	
		芳香族炭化水素	ベンゼン環を含む.	

同族体 一般式が同じで、分子式が CH_2 ずつ異なる一群の化合物.

例 $CH_4, C_2H_6, C_3H_8, \dots$ は、一般式が C_nH_{2n+2} の同族体.

例 $C_2H_2, C_3H_4, C_4H_6, \dots$ は、一般式が C_nH_{2n-2} の同族体.

不飽和度 (水素不足指数)

分子式 C_mH_n の炭化水素の不飽和度を次のように定義する.

$$(\text{不飽和度}) = \frac{(\text{H 原子の最大数}) - (\text{実際の H 原子数})}{2} = \frac{(2m + 2) - n}{2}$$

不飽和度 0 すべて単結合で環なし.

不飽和度 1 二重結合 1 つ または 環 1 つ.

不飽和度 2 三重結合 1 つ または 二重結合と環のうちどれか 2 つ.

m 個の C 原子に結合できる H 原子は、最大 $2m + 2$ 個である (アルカン).

二重結合または環が 1 つ増えるにつれ、結合できる H 原子の最大数が 2 個ずつ減少する.

また、三重結合 1 つにつき、結合できる H 原子の最大数が 4 個減少する.

よって、逆に H 原子が最大数より何個少ないかを考えると、二重結合や環の存在を推定できる.

それを数値化したものが不飽和度である. 公式を暗記する必要はなく、意味合いを理解すればよい.

例 C_3H_8 3 個の C に対する H の最大数は $2 \times 3 + 2 = 8$ (個) である.

今 H は 8 個であるから、その差は 0 である (不飽和度 0). よって、すべて単結合の構造をもつ.

例 C_4H_8 4 個の C に対する H の最大数は $2 \times 4 + 2 = 10$ (個) である.

今 H は 8 個であるから、その差は 2 である (不飽和度 1).

よって、二重結合 1 つまたは環 1 つをもつ構造であるとわかる.

例 C_3H_4 3 個の C に対する H の最大数は $2 \times 3 + 2 = 8$ (個) である.

今 H は 4 個であるから、その差は 4 である (不飽和度 2).

よって、三重結合 1 つまたは二重結合と環のうちどれか 2 つをもつ構造であるとわかる.

なお、 $C_mH_nO_x$ の不飽和度は、O を無視して考えてよく、 C_mH_n と同じである.

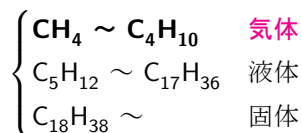
6 アルカン C_nH_{2n+2}

アルカン 鎖式飽和炭化水素 (すべて単結合)

性質 ① 多くの炭化水素は水に溶けにくい (疎水性). 無極性溶媒には比較的溶けやすい.

② 炭素数が増すにつれて, 沸点・融点が高くなる.

直鎖状アルカン 標準状態で



③ 基本的に反応性に乏しい (C-H, C-C の単結合は安定しているから).

ただし, 酸素とは燃焼反応する (反応熱が大きいので燃料として利用). さらに, ハロゲンとは置換反応する.

C_4H_{10} 異性体 2 個	C_5H_{12} 異性体 3 個
$C-C-C-C$ ブタン	$C-C-C-C-C$ ペンタン
$C-C-C$ C 2-メチルプロパン	$C-C-C-C-C$ C 2-メチルブタン
	$C-C-C-C-C$ C C 2,2-ジメチルプロパン

C_5H_{12} の沸点 ペンタン (36 °C) > 2-メチルブタン (28 °C) > 2,2-ジメチルプロパン (10 °C)

C_5H_{12} の融点 2,2-ジメチルプロパン (-17 °C) > ペンタン (-131 °C) > 2-メチルブタン (-160 °C)

性質① C-H 結合は極性 (電荷の偏り) が小さいので, 極性分子である H_2O には溶けにくい.

性質② 分子量が増えるにつれて分子間力が大きくなる ためである. 直鎖状アルカンの C_4H_{10} までが気体 であることは暗記.

「直鎖状」とあるのは, 構造によって沸点・融点が変わるからである (後述).

性質③ メタンの燃焼反応 $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ (有機化合物を完全燃焼させると, C 原子は CO_2 に, H 原子は H_2O になる)

(C の数) ≥ 4 で異性体が存在する. ここで, 同じ C_5H_{12} でも構造によって沸点と融点異なる ことに着目しよう.

沸点の違いは, 直線状になるほど他の分子と近づきやすく, 分子間力が強くなる ことに起因する.

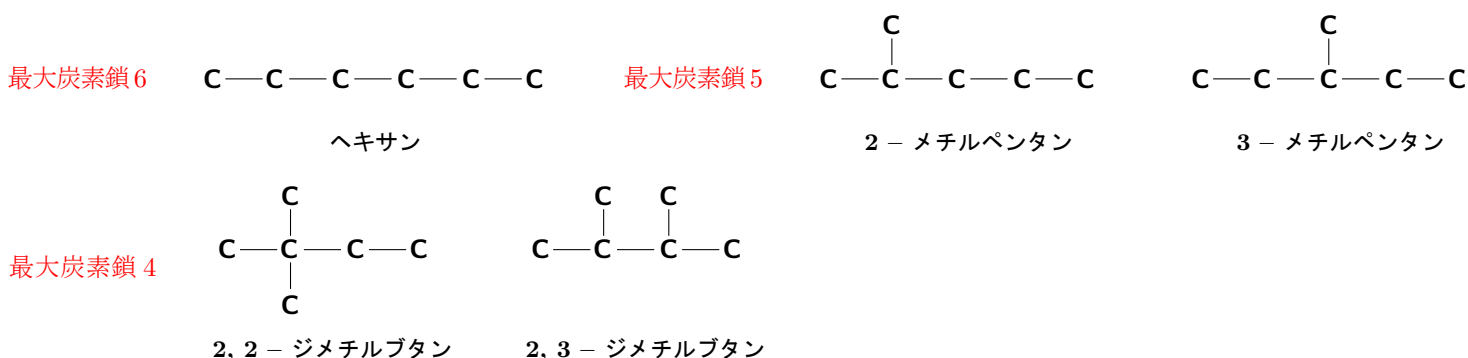
融点の違いは, 分子の対称性が高いほど結晶化しやすい(高温でも固体になる) ことに起因する.

2,2-ジメチルプロパン (球), ペンタン (棒), 2-メチルブタン (三角形) を箱詰めするイメージである.

2-メチルブタンの慣用名を **イソペンタン**, 2,2-ジメチルプロパンの慣用名を **ネオペンタン** という.

イソは端から 2 つ目の C に 1 つのメチル基, ネオは 2 つのメチル基がついていることを表す.

炭化水素 C_6H_{14} の異性体の構造式と名称をすべて示せ. ただし, H は示さなくてよい.



まず **不飽和度を確認** する. H_{14} 個は C_6 個につき最大数であるから, **飽和炭化水素** である.

つまり, 二重結合・三重結合・環がある可能性はなく, 単純に単結合の炭素鎖を考慮すればよい.

場合の数と同様, **重複なくもれなく数え上げる** ことが重要である. **主鎖が長いものから順に書き出す**. 主鎖が 6 個のものは 1 通り (ヘキサン) である.

主鎖 5 個は, 残りの 1 個の C を側鎖として主鎖の左から 2 番目と 3 番目の C につける. 名称は C_5H_{12} ペンタン基準でメチル基の位置を示す.

主鎖の両端にメチル基をつけても伸ばせばヘキサンで, 主鎖の左から 4 番目の C にメチル基をつけても, 裏返すと 2-メチルペンタンと一致する.

主鎖 4 個は, 残り 2 個の C を 1 つの側鎖にしたり 1 個ずつ 2 つの側鎖にしたりできる.

もし $-C_2H_5$ を側鎖としてつけると, 最も長い炭素鎖が 4 ではなくなくなってしまいうから, **2 個の C は 2 つのメチル基** として主鎖につけることになる.

2 つのメチル基を主鎖の 1 個の C につけるか 2 個の C につけるかで 2 通りある. 名称は C_4H_{10} ブタン基準でメチル基の個数 (ジ) と位置を示す.

主鎖を 3 個と仮定すると, 主鎖の真ん中の C に残りの C 3 個を側鎖としてつけることになる.

しかし, どのように側鎖をつけても最大炭素鎖は 3 個ではなくなる. 結局, 主鎖が 3 個の異性体は存在せず, 全部で 5 個の異性体がある.

ヘプタン C_7H_{16} (9 個) くらいまでは異性体の数を覚えておく とよい. ただし, ヘプタンからは光学異性体が存在し, それも考慮すると 11 個ある.

試験で問われることは少ないが, ヘプタンくらいが異性体を書き出す練習に最適な炭化水素であろう.

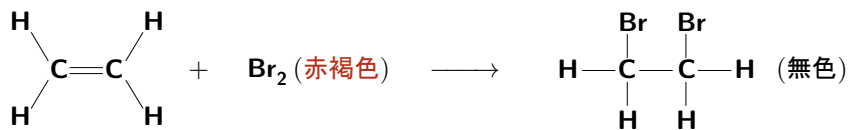
7 アルケンとシクロアルカン C_nH_{2n}

アルケン 鎖式不飽和炭化水素 (二重結合 1 個)

立体構造 C=C とそれに結合する 4 つの原子まで (計 6 個) が同一平面上にある。

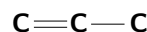
性質 ① C=C のうちの 1 本の結合は弱いので、付加反応しやすい。

② 臭素 Br₂ (赤褐色) が付加すると脱色される (不飽和結合の検出に利用)。

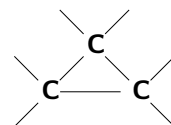


C₃H₆: 構造異性体 2 個 (異性体 2 個)

アルケン 1 個, シクロアルカン 1 個



プロペン



シクロプロパン

シクロアルカン 環式飽和炭化水素 (環 1 個で, 全て単結合)

性質 アルカンと同じ反応性。

C_nH_{2n} のアルケンとシクロアルカンの識別 臭素 (赤褐色) の

色が消えた (不飽和結合が存在)	⇒	アルケン
色が変化しない	⇒	シクロアルカン

(C の数) ≥ 3 で異性体が存在する。「C₃H₆ の異性体の数」は 2 個だが、「アルケン C₃H₆ の異性体の数」ならば 1 個である。

シクロアルカンはすべて単結合からなるため、基本的にはアルカンと同じく安定しているが、三員環は不安定で反応しやすい。

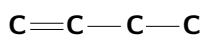
単結合の有機化合物は、C を中心として正四面体構造 (中心角 109.5°) をとるときに安定する。

しかし、シクロプロパンの 3 つの C の結合角は 60° (正三角形) と、109.5° よりもかなり小さいので、ひずみが大きく不安定になると考えられる。

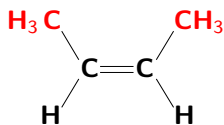
一方、シクロペンタン C₅H₁₀ やシクロヘキサン C₆H₁₂ は安定した物質である。

炭化水素 C₄H₈ の異性体の構造式と名称をすべて示せ。ただし、H は示さなくてよい。

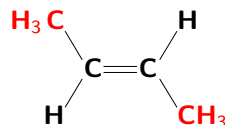
最大炭素鎖 4



1-ブテン

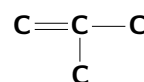


シス-2-ブテン



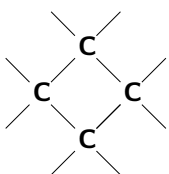
トランス-2-ブテン

最大炭素鎖 3

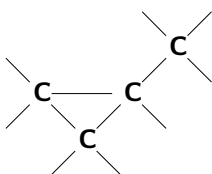


2-メチルプロペン

環構造



シクロブタン



メチルシクロプロパン

まず不飽和度を確認する。C 4 個には最大 2 × 4 + 2 = 10 個の H をつけることができる。

H 8 個は最大数よりも 2 個少ないから不飽和度は 1 で、二重結合または環が 1 個あるとわかる。

主鎖 4 個の異性体を考える。C-C-C-C のうちの 1 つを二重結合にすると、C=C-C-C と C-C=C-C がある。C-C-C=C は裏返すと前者と一致。

C 4 個のアルケンをブテンといい、これに二重結合の位置番号を追加する。

さて、二重結合が端以外にある場合、幾何異性体 (立体異性体の 1 つ) の考慮を忘れてはならない。

実際、2-ブテン C-C=C-C にはシス型とトランス型が存在する。シス型とトランス型を同一視しない場合、区別がつくように構造式を記述する。

主鎖が 3 個の異性体を考える。C 4 個の構造は 1 通りで、どこを二重結合にするかも 1 通りしかない。

名称は C₃H₆ プロペンが基準となる。2 番目の C にメチル基、1 番目と 2 番目の C 間に二重結合があるから、2-メチル-1-プロペンとなる。

ただし、2-プロペンはそもそも存在しないから、「-1-」は普通省略する。

側鎖の位置も 2 しかありえないが、これは省略しない決まりである。慣用名は **イソブテン** である。

次に環構造をもつ異性体を考える。このとき、多くの C で 1 つの環を作るものから順に考えていく。

4 員環は 1 通りで、シクロブタンである。3 員環は 1 通りしかない。分子式 C₃H₆ のシクロアルカンであるシクロプロパンを基準にして命名する。

異性体の数を答えるときは、問題をよく読んで適切に答えなければならない。

「異性体の数は？」 答え：6 個 (立体異性体も考慮)。

「構造異性体の数は？」 答え：5 個 (立体異性体を考慮しないので、シス型とトランス型は同一物)。

「アルケンの異性体の数は？」 答え：4 個。

「アルケンの構造異性体の数は？」 答え：3 個。

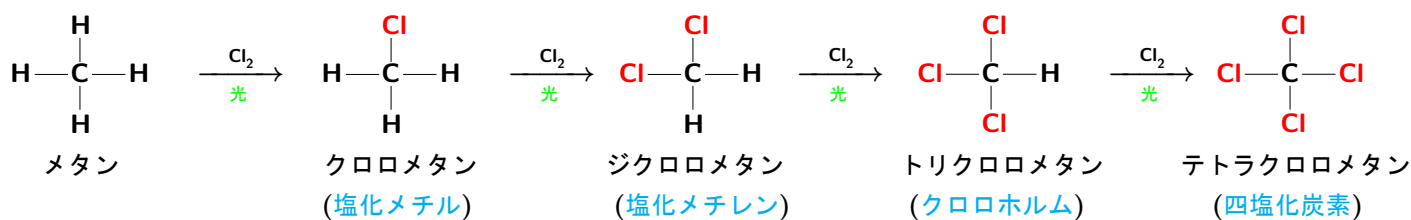
「鎖式炭化水素の異性体の数は？」 答え：4 個 (環構造をもつものを含まない。結局アルケン)。

8 メタン CH₄ (最も簡単なアルカン)

構造 炭素原子 C を中心とする**正四面体構造**。

製法 **酢酸ナトリウム**と**水酸化ナトリウム**を**加熱**する。 $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (脱炭酸反応)

置換反応 (塩素化) 光を当てると、連鎖的に水素原子が**塩素原子で置換**されていく。



炭酸イオン CO₃²⁻が生じるので脱炭酸反応という。

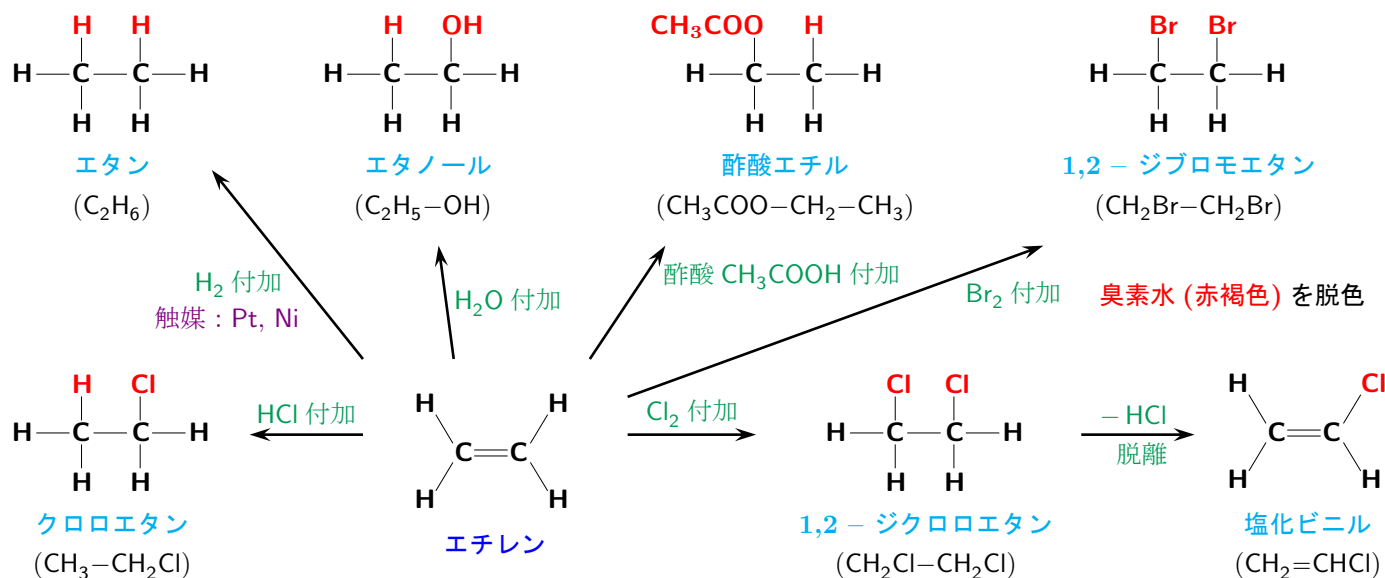
置換反応によってできた化合物を**置換体**という。また、塩素による置換を**塩素化**といい、一般にハロゲンによる置換を**ハロゲン化**という。ハロゲン置換体は、置換したハロゲンを接頭語として命名。F, Cl, Br, I で置換されたとき、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨードを頭に付ける。塩素三置換体の**クロロホルム**には**麻醉性**がある。

9 エチレン C₂H₄ (最も簡単なアルケン)

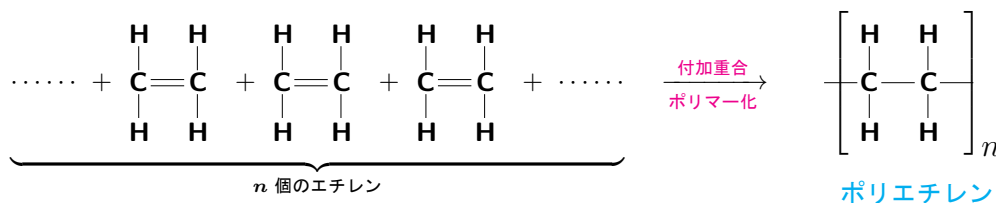
立体構造 **6 個の原子がすべて同一平面上**にある。

製法 **エタノール**を**濃硫酸**と**加熱**する (160~170 °C)。 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[160\sim 170\text{ }^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (濃硫酸の脱水作用)

エチレンの誘導体



エチレンの付加重合



エチレンの空気酸化 (ヘキスト・ワッカー法) **アセトアルデヒド**が生成する。 $2 \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{PdCl}_2, \text{CuCl}_2} 2 \text{CH}_3-\text{CHO}$

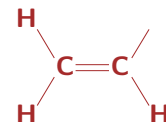
製法 120~130 °C ではジエチルエーテルになる (詳細はアルコール)。工業的には石油から得られる**ナフサ (粗製ガソリン)**の**熱分解**で得られる。H₂O や CH₃COOH は、イオンと同じように分割され、**O が C と結合**する。

また、1 分子から複数の原子や原子団が除去されて不飽和結合ができる反応を**脱離反応**という。

また、エチレンから H を 1 個取ったものを**ビニル基**という (→)。

高分子化合物の元になる分子量の小さい物質を**単量体 (モノマー)**、重合して生じる高分子化合物を**重合体 (ポリマー)**という。

付加反応が連続して起こる重合を**付加重合**という (原子数は変化なし)。エチレンなら、二重結合の 1 つが切れて他のエチレンの C 原子と結合する。エチレンの酸化 難しい反応で扱わない参考書も多いが、センター試験でも問われる (丸暗記)。



10 アルキン C_nH_{2n-2} とアセチレン C_2H_2

アルキン 鎖式不飽和炭化水素 (三重結合 1 個)

立体構造 $C\equiv C$ とそれに結合する 2 つの原子まで (計 4 個) が同一直線上にある。

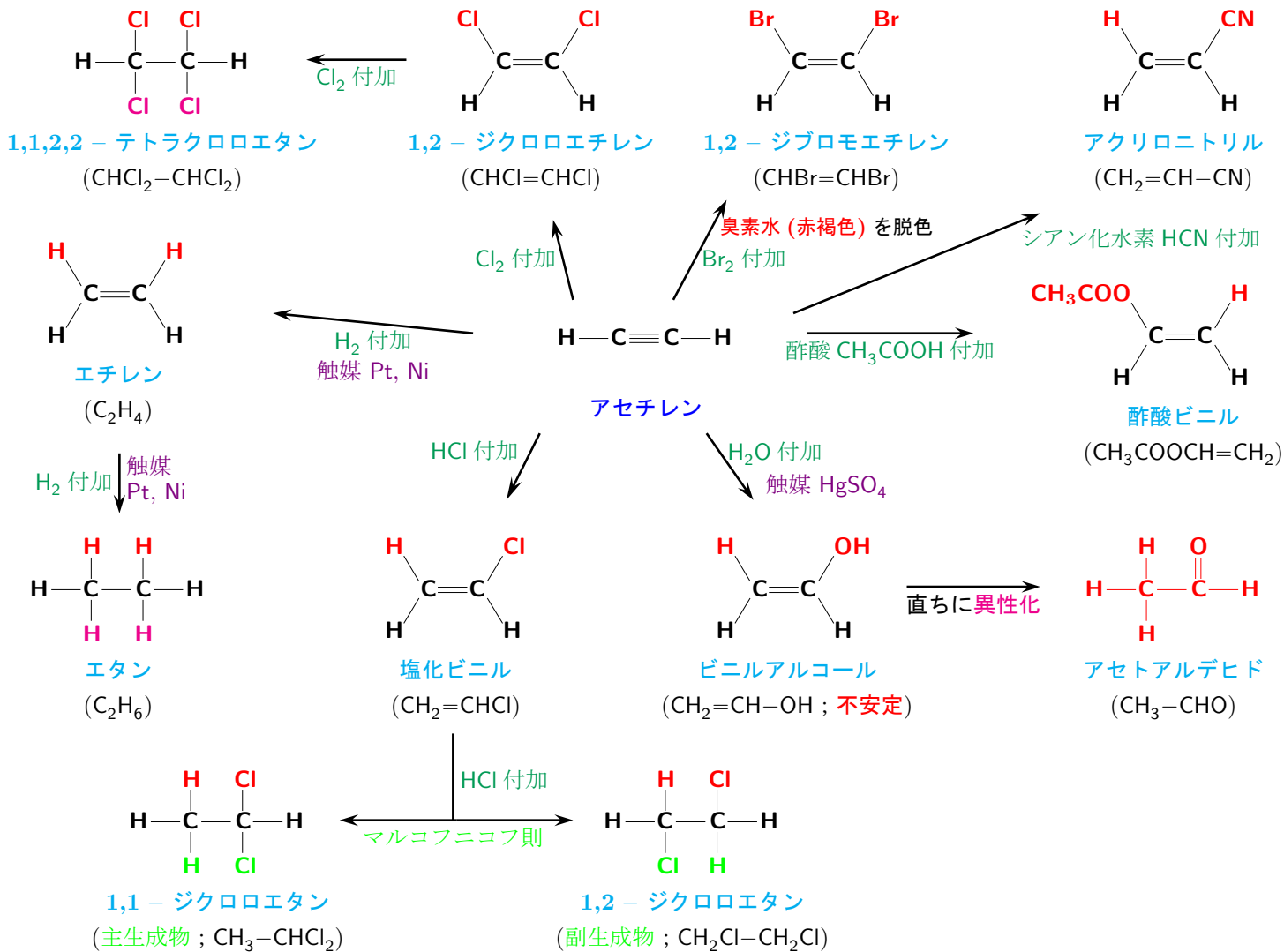
性質 $C\equiv C$ のうちの 2 本の結合は弱い ため、2 回付加反応が起こる。

アセチレン C_2H_2 (最も基本的なアルキン)

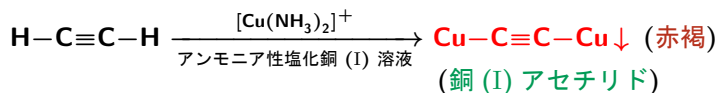
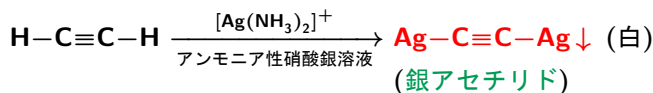
立体構造 4 つの原子がすべて同一直線上にある。

製法 炭化カルシウム (カーバイド) に水を加える。 $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2 \uparrow$

アセチレンの誘導体



アセチレンの検出 Ag^+ や Cu^+ とアセチリドという沈殿を作る。



アセチレンの 3 分子重合 ベンゼン C_6H_6 が生成する。 $3CH\equiv CH \rightarrow C_6H_6$

エタン C_2H_6 ・ エチレン C_2H_4 ・ アセチレン C_2H_2 の燃焼時のすすと光 アセチレン $C_2H_2 >$ エチレン $C_2H_4 >$ エタン C_2H_6

分子中の C の割合が大きいほどすすが多く、強い光を出す。アセチレンを十分な酸素で完全燃焼させて酸素アセチレン炎 (3000 °C) を得る。

製法 CaC_2 は、アセチレン化カルシウムやカルシウムアセチリドなどともいう。無機物から有機物を作り出す という意味で重要な反応である。アセチレンの誘導体の最重要点は H_2O の付加で、一旦ビニルアルコールができるが、直ちに異性化しアセトアルデヒド (←これを答える) となる。 $C=C$ に OH が直結した構造をもつ化合物 (エノール型) は不安定で、直ちにカルボニル化合物 (ケト型) に異性化する (ケト・エノール互変異性)。 $CH_2=CH-CN$ をシアン化ビニル (慣用名: アクリロニトリル) という。酸素アセチレン炎は溶接などに利用される。

マルコフニコフ則 H の結合数が多い C に新たな H が結合しやすい。よって、HCl を 2 個付加させたとき、1,1-ジクロロエタンが主生成物となる。 $-C\equiv C-H$ は、 H^+ が電離しやすいという非常に弱い酸としての性質をもつため、塩基性溶液中では金属イオンで置換されやすい。

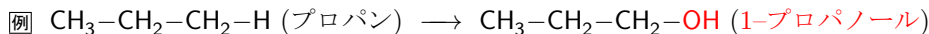
C_2H_2 の H を金属原子で置換したものをアセチリド (重金属ならば爆発性) という。 $HC\equiv CH + 2[Ag(NH_3)_2]^+ \rightarrow Ag-C\equiv C-Ag \downarrow + 2NH_4^+ + 2NH_3$

11 アルコールとエーテル $C_nH_{2n+2}O$

アルコール R-OH の構造 (R : 炭化水素基)

炭化水素の H 原子を OH 基 (ヒドロキシ基) で置換したもの.

名称は, アルカンの語尾 (-e) を **オール (-ol)** に変え, OH 基の位置番号を示す.



アルコールの分類

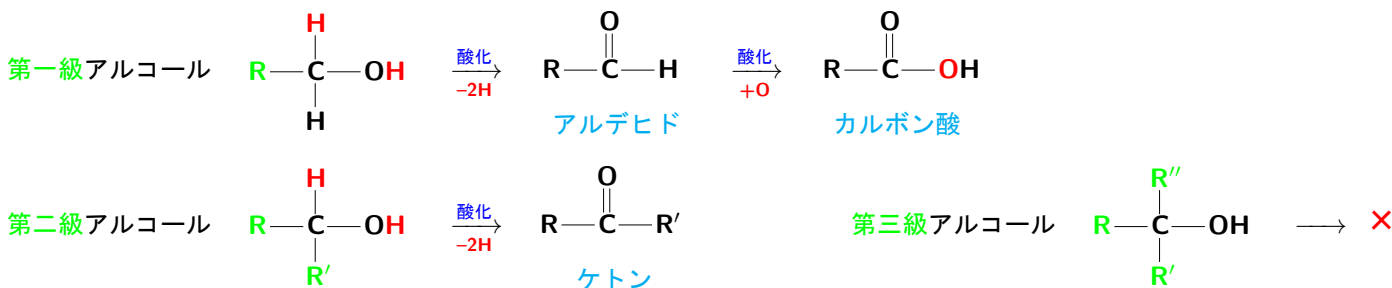
OH 基の数による分類		OH 基をもつ C 原子に結合している C 原子の数で 3 つに分類		
2 価アルコール	3 価アルコール	第一級アルコール	第二級アルコール	第三級アルコール
$\begin{array}{c} CH_2-OH \\ \\ CH_2-OH \end{array}$ エチレングリコール (エタンジオール)	$\begin{array}{c} CH_2-OH \\ \\ CH-OH \\ \\ CH_2-OH \end{array}$ グリセリン (プロパントリオール)	$\begin{array}{c} H \\ \\ -C-C-OH \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ -C-C-OH \\ \\ C \end{array}$	$\begin{array}{c} C \\ \\ -C-C-OH \\ \\ C \end{array}$

エチレングリコール 自動車の不凍液, 合成繊維, 合成樹脂. グリセリン 爆薬の原料.

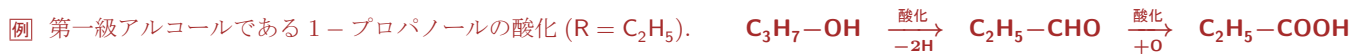
OH 基が 2 個以上あるアルコールを **多価アルコール**, 炭素数の少ないアルコールを **低級アルコール**, 多いもの (C_6 以上) を **高級アルコール** という. 要は, 有機化学における **低級・高級** は炭素数が **少ない・多い** を意味する.

OH 基が複数あるときの名称は, オールの前に数詞をつける. 例 2 個ならば **ジオール**. 多価アルコールは, エチレングリコールとグリセリン (慣用名が重要) のみ覚えておけば済む.

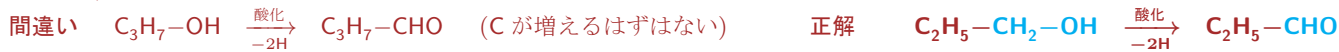
アルコールの酸化 主な酸化剤 : 過マンガン酸カリウム ($KMnO_4$)



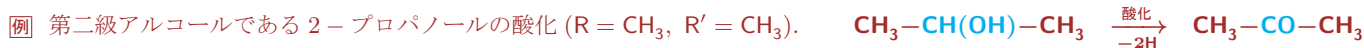
第 1 段階の酸化では, 1 個の C 原子から 2 個の H 原子が失われ, 二重結合ができる.



次のように, OH 基が CHO 基に置換すると **誤解** している人が多いので **注意!**

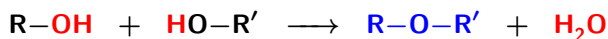


第 2 段階の酸化では単純に CHO 基が COOH 基に置換すると考えてよい.

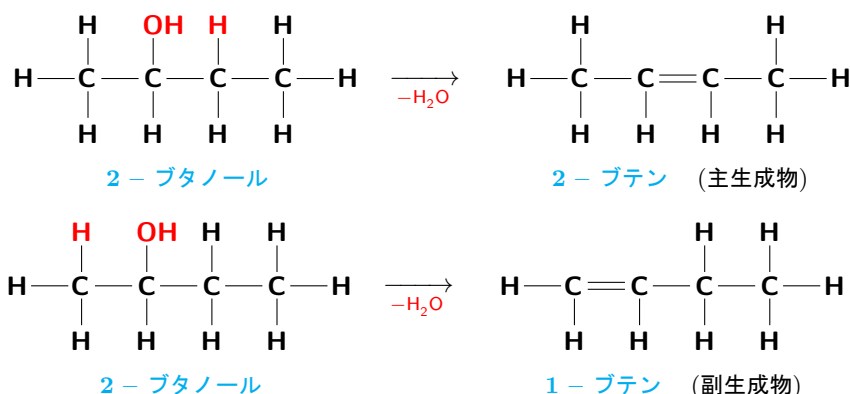


アルコールの脱水

比較的**低温**では**分子間脱水** (2分子から水1分子が脱離) し, **エーテル**が生じる.



比較的**高温**では**分子内脱水** (1分子から水1分子が脱離) され, **アルケン**が生じる.



分子内脱水では, **OH基とその隣のC**についている**H**が失われる.

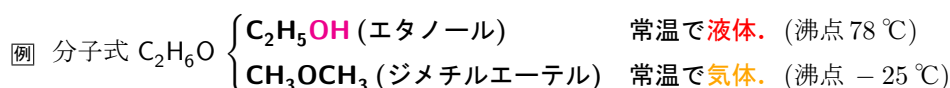
2-ブタノールなどでは, 右隣のCから失われるか左隣のCから失われるかの2通りが考えられる.

このとき, どちらのアルケンが主生成物になるかは, **ザイツェフ則** (**H**が少ないほうの**C**からさらに**H**が失われやすい) に従う.
ちなみに, 2-ブテンには**シス-トランス**異性体が存在する.

アルコールの性質

- ① $\left\{ \begin{array}{l} \text{水に溶ける (中性)} \quad \text{CH}_3\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \quad (\text{親水性のOH基の影響大}) \\ \text{水に溶けない} \quad \quad \quad \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \sim \quad \quad \quad (\text{疎水性の炭化水素基の影響大}) \end{array} \right.$

- ② **沸点** **OH基による水素結合**ができるため, **同じ分子量のエーテルよりかなり高い.**



- ③ **Na**を加えると**水素が発生**する. $2 \text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{Na} \longrightarrow 2 \text{CH}_3\text{ONa} + \text{H}_2 \uparrow$
メタノール ナトリウムメトキシド

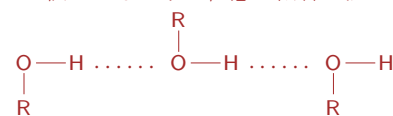
OH基は**極性が大きく**, 極性分子である水と混ざりやすい. おおよその目安として, OH基1つにつきC3個までなら水と任意の割合で混ざる.
OH基が多い多価アルコール (エチレングリコール, グリセリンなど) も水によく溶ける.

アルコールはわずかに H^+ を電離するが, 水よりも H^+ を電離しにくいために中性とみなされる.

右のように, 他分子のOH基との間に水素結合ができる.

アルコールとNaが作る塩 R-ONa の総称を**ナトリウムアルコキシド**という.

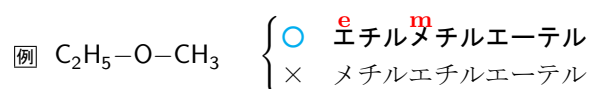
ナトリウムアルコキシドは, 加水分解して強塩基性を示す. $\text{R-ONa} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{R-OH} + \text{NaOH}$



エーテル $\text{R-O-R}'$

1個の酸素原子に2個の炭化水素基が結合した化合物.

名称は, 2個の炭化水素基を**アルファベット順**に並べてからエーテルをつける.

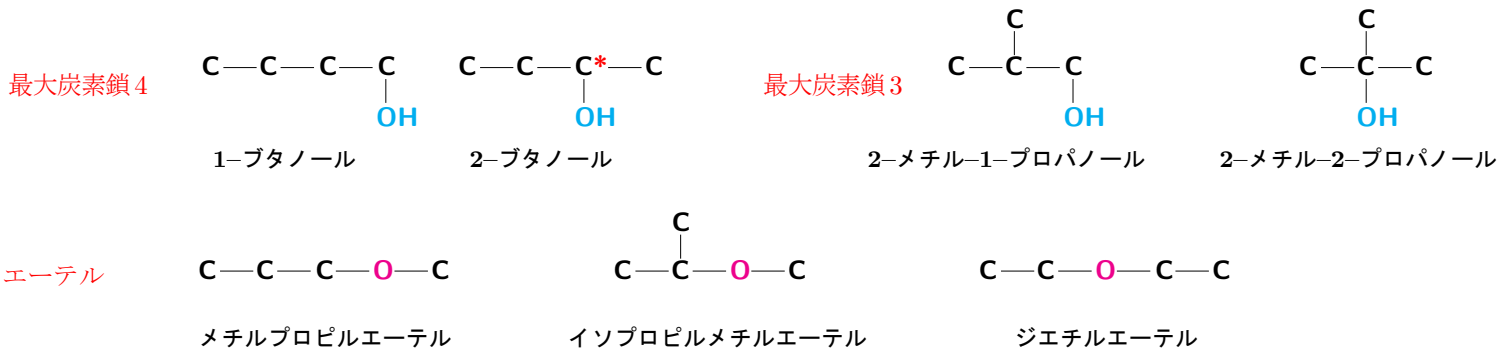


性質 アルコールとは異なり ① **水に溶けない** ② **沸点は低い** ③ **Naと反応しない** ④ **酸化されない**

ジエチルエーテル $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$

- ① **揮発性・引火性・麻醉性**のある**液体** (水よりも軽い). ② **有機溶媒**として利用.

C₄H₁₀O の異性体の構造式と名称をすべて示せ. ただし, H は示さなくてよい.



不飽和度を確認する。O は無視してよく, H₁₀ (= 2 × 4 + 2) 個は 4 個の C につく最大数であるから, 不飽和度は 0 である。よって, すべて単結合であり, なおかつ O を 1 個含むことから, ヒドロキシ基またはエーテル結合をもつとわかる。

まず, ヒドロキシ基をもつ異性体 (アルコール) を考える。先に炭素骨格を考え (2 通り), それに OH 基をつけていけばよい。

最大炭素鎖 4 のものは, C₄H₁₀ (ブタン) を基準として語尾をオールにし, OH 基の位置番号を示す。

最大炭素鎖 3 のものは, C₃H₈ (プロパン) 基準でメチル基の位置番号と OH 基の位置番号を示す。

さらに, 光学異性体の存在をそれぞれ確認すると, 2-ブタノールが 1 個の不斉炭素原子をもつ。

エーテルの異性体は, O の左右に C を何個ずつ配分できるかを考える。C は 4 個あるから, (3, 1) か (2, 2) で配分できる。(1, 3) は (3, 1) と同じ。3 個以上の C がある側は, 側鎖の可能性も考慮する必要がある。なお, エーテルの名称は, ジエチルエーテル以外は参考程度でよい。

C₄H₁₀O は, 以下のようにポイントが凝縮されているため, 出題度 No.1 の最重要有機化合物である。

アルコール 4 個 (立体異性体を含めて 5 個), エーテル 3 個 と異性体の数が適度で (暗記推奨), 第一級, 第二級, 第三級アルコールが全て含まれる。2-ブタノールのみ, 光学異性体を持ち, ヨードホルム反応を示す。

先に示したように, 2-ブタノールを脱水すると, 1-ブテンと 2-ブテンが得られる。しかも, 2-ブテンはシス-トランス異性体をもつ。

また, アルコール 4 個を沸点の違いで識別できる。OH 基周りの立体障害が小さいほど分子間で水素結合しやすくなり, 沸点が高くなるからである。

1-ブタノール (第一級/直鎖/117 °C) > 2-メチル-1-プロパノール (第一級/側鎖/108 °C)

> 2-ブタノール (第二級/99 °C) > 2-メチル-2-プロパノール (第三級/82 °C)

12 メタノール CH₃OH とエタノール C₂H₅OH

メタノール CH₃OH

製法 一酸化炭素に水素を高温・高圧で反応させる。 $\text{CO} + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{高温・高圧}} \text{CH}_3\text{OH}$

性質 ① 有毒。 ② ヨードホルム反応を示さない。 ③ 用途: 燃料, 有機溶媒。

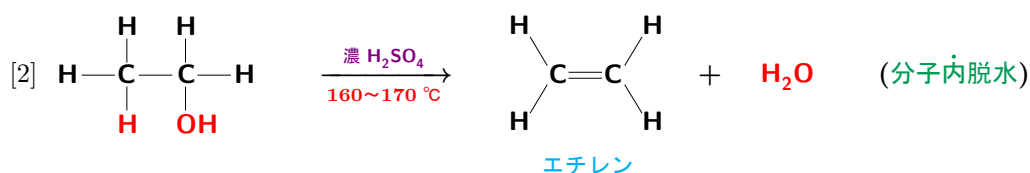
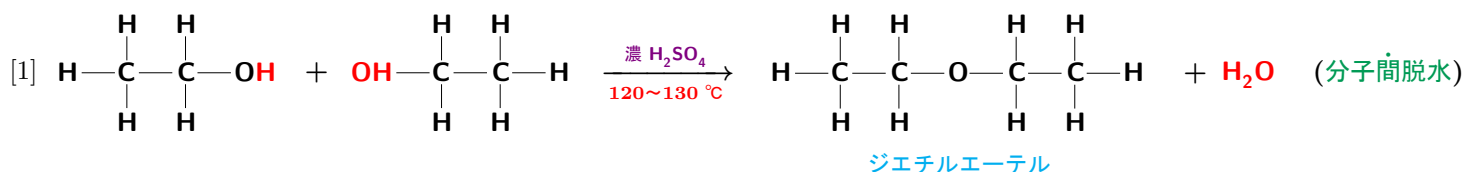
エタノール C₂H₅OH

製法 ① エチレンに水を付加させる。 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{高温・高圧}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

② 糖やデンプンの発酵。 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2 \uparrow$

性質 ① 無毒。 ② ヨードホルム反応を示す。 ③ 用途: アルコール飲料, 消毒薬。

エタノールの脱水 (濃硫酸の脱水作用)

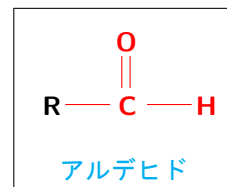


13 アルデヒドとケトン C_nH_{2n}O

アルデヒド R-CHO (ケトンの異性体)

アルデヒド基 -CHO を持つ化合物. 第一級アルコールの酸化で生成する.

- 性質 ① 還元性 (自身は酸化してカルボン酸) をもち, 銀鏡反応を示し, フェーリング液を還元する.
② アルデヒド基は親水性であるから, 炭素が少ない (低級) アルデヒドは水によく溶ける (中性).

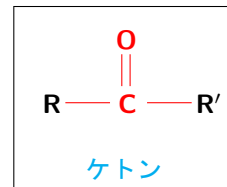


ケトン R-CO-R' (アルデヒドの異性体)

ケトン基 (カルボニル基) -CO- に炭化水素基が 2 個結合した化合物.

第二級アルコールの酸化で生成する.

- 性質 ① アルデヒドとは異なり, 還元性はない.
② ケトン基は親水性であるから, 炭素が少ない (低級) ケトンは水によく溶ける (中性).



カルボニル基-CO-をもつ化合物の総称をカルボニル化合物という. アルデヒドやケトンはカルボニル化合物の一種である.

アルデヒドの名称 は, 炭素数が同じアルカンの語尾 (-e) をアール (-al) に変える. 例 CH₄ (メタン) → CH₃-CHO (メタナール)

しかし, 代表的なものは慣用名で呼ばれるので暗記する (酸化して得られるカルボン酸の名称に由来).

- 例 H-CHO (ホルムアルデヒド; formaldehyde) ← H-COOH (ギ酸; formic acid)
例 CH₃-CHO (アセトアルデヒド; acetaldehyde) ← CH₃-COOH (酢酸; acetic acid)
例 C₂H₅-CHO (プロピオンアルデヒド; propionaldehyde) ← C₂H₅-COOH (プロピオン酸; propionic acid)

ケトンの名称 は炭素数が同じアルカンの語尾 (-e) をオン (-one) に変え, ケトン基の位置番号を示す.

- 例 C₃H₈ (プロパン) → CH₃-CO-CH₃ (2-プロパノン)

ただし, エーテルと同じ要領で CH₃-CO-CH₃ (ジメチルケトン) などと呼ぶ方がわかりやすい. また, CH₃-CO-CH₃は慣用名 アセトン で呼ばれる.

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ると, Ag⁺が還元されて Ag が析出 する.



フェーリング反応 フェーリング液 (Cu²⁺を含む深青色溶液) にアルデヒドを加えると, Cu²⁺(II) が還元され 酸化銅 (I) Cu₂O の赤色沈殿 を生成.

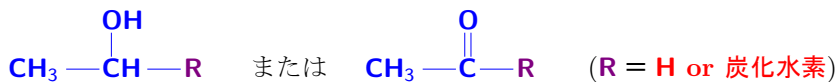


C=O 結合は極性が大きいので, C=O の O と水分子の H は容易に水素結合する. よって, C が少ないカルボニル化合物は水によく溶ける.

検出反応

ヨードホルム反応

下の構造をもつ化合物に, I₂ と NaOH 水溶液を加えて温めると, ヨードホルム CHI₃ (特有の臭いを持つ黄色結晶) が生成.



アルデヒド基の検出 銀鏡反応またはフェーリング液の還元.

R が H または炭化水素 である場合にヨードホルム反応を示すから, 酢酸 CH₃-CO-OH (R = OH) などはヨードホルム反応を示さない. アセチル基 CH₃-CO-をもつことだけでヨードホルム反応を示すと即断してはならない.

ヨードホルム反応を示す構造の根幹は CH₃-CO-R のほうであるが, ヨウ素 I₂ は酸化力をもつ.

よって, 酸化して CH₃-CO-R (ケトン) になる CH₃-CH(OH)-R (第二級アルコール) もヨードホルム反応を示す.

結局, ケトンの一部や第二級アルコールの一部がヨードホルム反応を示す ことになる.

ただし, R = H のときだけは特殊である.

CH₃-CO-H は, アセトアルデヒド CH₃-CHO (反応を示す 唯一のアルデヒド) である.

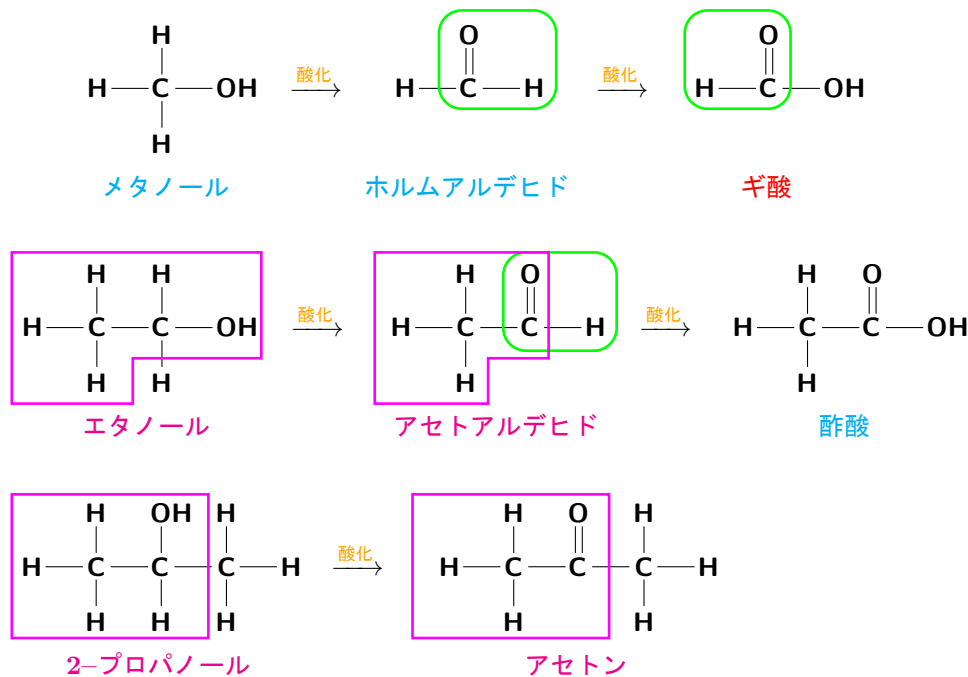
CH₃-CH(OH)-H は, エタノール CH₃-CH₂-OH (反応を示す 唯一の第一級アルコール) である.

ヨードホルム反応では, ヨードホルムの他に カルボン酸塩とヨウ化ナトリウムと水 が生成する.



なお, ヨードホルムはメタン CH₄ の 3 個の H が I で置換された物質トリヨードメタンである.

主要アルコールの酸化の系統図



メタノール・エタノールは第一級アルコール、2-プロパノールは第二級アルコールである。

以上の酸化系統図で特に注目すべきは次の2点である。

カルボン酸の中でギ酸のみがアルデヒド基をもつ(還元性をもつ)。

エタノール・アセトアルデヒド・2-プロパノール・アセトンは、ヨードホルム反応を示す代表的化合物であり、暗記推奨。

14 ホルムアルデヒド・アセトアルデヒド・アセトン

ホルムアルデヒド $\text{H}-\text{CHO}$ (最も簡単なアルデヒド)

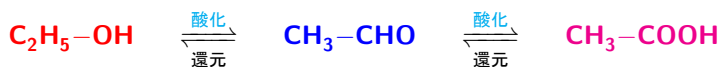
製法 第一級アルコールのメタノールを酸化する。さらに酸化するとギ酸が生成する。



性質 ① 刺激臭のある気体。 ② 約37%水溶液がホルマリンで、消毒剤や防腐剤に用いられる。

アセトアルデヒド CH_3-CHO

製法 ① 第一級アルコールのエタノールを酸化する。さらに酸化すると酢酸となる。



② アセチレンに水を付加する。 $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CHO}$ (ビニルアルコールを経由)

③ エチレンを酸化する(工業的)。 $2\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_3-\text{CHO}$

性質 ① 引火性のある刺激臭の液体。 ② ヨードホルム反応を示す。

③ 水にも有機溶媒にもよく溶ける。還元剤や防腐剤に用いられる。

アセトン $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ (最も簡単なケトン)

製法 ① 第二級アルコールの2-プロパノールを酸化する。 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \xrightleftharpoons[\text{還元}]{\text{酸化}} \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$

② 酢酸カルシウムを乾留する。 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 + \text{CaCO}_3$ (脱炭酸反応)

③ 工業的：クメン法(フェノールの合成)の副産物として得られる。

性質 ① 揮発性・引火性のある無色の液体。 ② ヨードホルム反応を示す。

③ 水にも有機溶媒にもよく溶ける。除光液などに用いられる。

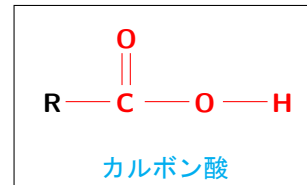
乾留 空気を断って不揮発性の固体有機物を強熱分解し、揮発性物質と不揮発性物質に分ける。

脱炭酸反応(CO_3^{2-} がとれる)は、メタンの製法とアセトンの製法を覚えておけば済む。メタンの製法 $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

15 カルボン酸 R-COOH

カルボン酸 R-COOH (エステル of 異性体)

カルボキシ基 -COOH を持つ化合物. 第一級アルコールやアルデヒドの酸化で生成する.

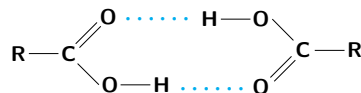


性質 ① カルボキシ基は親水性である.

よって, 炭素数の少ない (低級) カルボン酸は, 水によく溶けて酸性を示す.

② 分子間で水素結合し, 2 分子が会合した二量体を形成する.

よって, 同程度の分子量の有機化合物に比べ, 融点・沸点が高い.



酸としての性質

[1] 塩基と中和反応して塩 (水に可溶) を形成する. 例 $R-COOH + NaOH \rightarrow R-COONa + H_2O$

[2] 酸の強弱 塩酸 HCl, 硫酸 H_2SO_4 > カルボン酸 R-COOH > 炭酸 H_2CO_3

この酸の強弱に起因した弱酸の遊離反応が起こる.

炭酸塩にカルボン酸を加えると, より弱い酸である炭酸が遊離 (CO_2 発生) する.



カルボン酸の塩に強酸を加えると, より弱い酸であるカルボン酸が遊離する.



カルボン酸の名称は, 炭素数が同じアルカンの語尾に「酸」をつける. 例 $H-COOH$ (メタン酸), CH_3-COOH (エタン酸)

ただし, 通常は慣用名で呼ばれるので暗記するしかない.

$H-COOH$ (ギ酸), CH_3-COOH (酢酸), C_2H_5-COOH (プロピオン酸), C_3H_7-COOH (酪酸)

カルボキシ基は H_2O と水素結合を形成するので, C が少ないカルボン酸は水に溶けやすい.

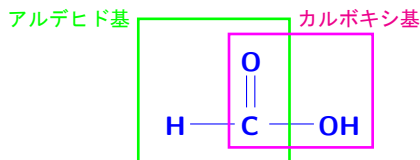
直鎖カルボン酸であれば, 酪酸 C_3H_7-COOH までは水によく溶ける.

弱酸の遊離反応 (弱酸の塩) + (強酸) \rightarrow (強酸の塩) + (弱酸)

この反応における酸の強弱はあくまでも相対的なものである. よって, カルボン酸は弱酸だが, さらに弱い酸である炭酸を遊離させる.

16 ギ酸、酢酸、マレイン酸とフマル酸

ギ酸 H-COOH (最も簡単なカルボン酸)



構造 **カルボキシ基**と**アルデヒド基**をあわせ持つ。

製法 **ホルムアルデヒド** (または**メタノール**) を**酸化**する。



- 性質 ① **刺激臭**のある**弱酸性液体**。皮膚につくと水疱ができる。蟻がもつ酸 (蟻酸^ギ)。
 ② **アルデヒド基**により、**カルボン酸の中で唯一還元性をもつ**。

酢酸 $\text{CH}_3\text{-COOH}$

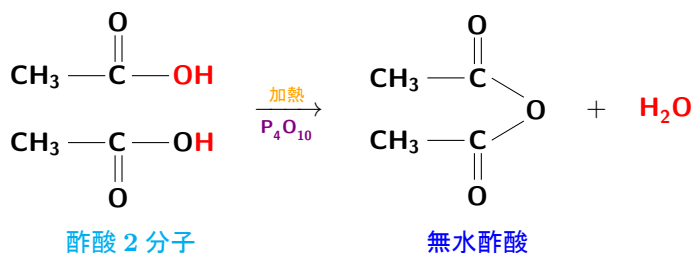
製法 **アセトアルデヒド** (または**エタノール**) の**酸化**。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{酸化}} \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{酸化}} \text{CH}_3\text{COOH}$

- 性質 ① **刺激臭**のある**弱酸性液体**。食酢中に含まれる。
 ② 純粋なものは**冬季に凝固**し、**氷酢酸**と呼ばれる (融点 17°C)。

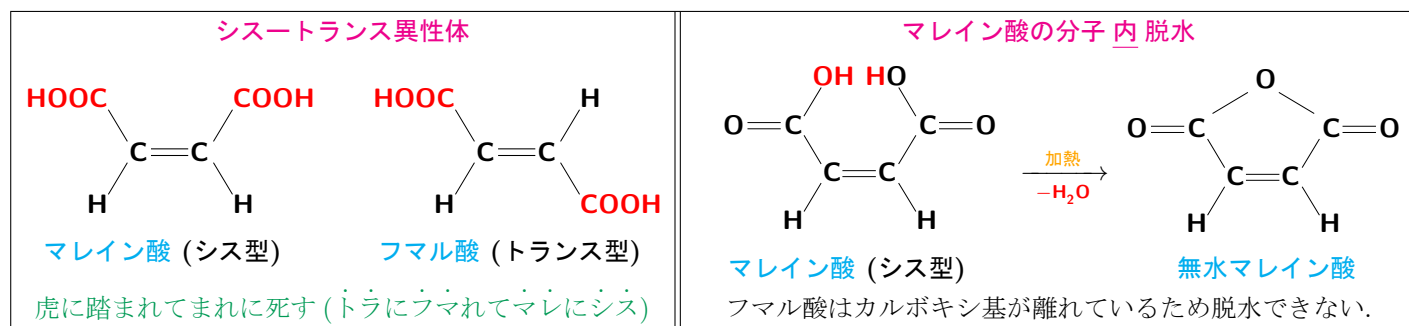
無水酢酸 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

製法 **酢酸 2 分子**から P_4O_{10} によって**脱水**する。

性質 **中性の液体**で、水に難溶だが徐々に反応し、酢酸になる。



マレイン酸とフマル酸 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2$ (鎖式不飽和ジカルボン酸)



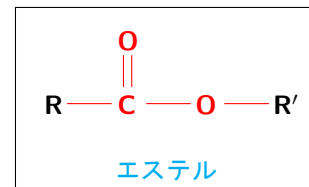
「ギ酸は還元性をもつが、銀鏡反応やフェーリング反応を示さない」と書いてある参考書もある。これは、非常に限られた条件下でしか反応を示さないことに起因するようである。しかし、以前センター試験で「フェーリング反応を示すカルボン酸 → ギ酸」という問題が出された。この解答は誤りではないかとの某予備校の公開質問に対し、センター側が実際に実験を行って反応が出たため、結局正解の扱いとなった。ここまでくると入試問題にすること自体が不適切であるとも思われる。もし問われた場合は、銀鏡反応・フェーリング反応ともに陽性であると考えればよい。

問題中で分子式 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ や組成式 CHO を見かけた場合、ほぼマレイン酸かフマル酸と考えてよい。また、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ とあれば、「マレイン酸 → 無水マレイン酸」である。 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ には、メチレンマロン酸 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{COOH})_2$ という異性体もあるが重要ではない。

17 エステル R-COO-R'

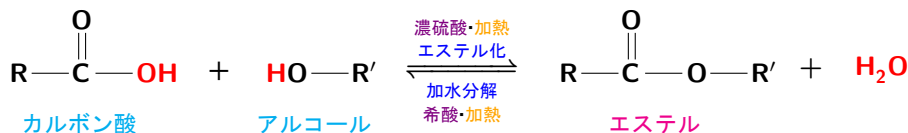
エステル R-COO-R' (カルボン酸の異性体)

酸とアルコールが脱水して生じる化合物をエステルという。
特にカルボン酸エステルは、**エステル結合 -COO-**をもつ。



エステル化 カルボン酸とアルコールを加熱で、エステルと水が生成 (触媒: 濃硫酸)。

加水分解 エステル化の逆反応 (触媒: 希塩酸, 希硫酸)。



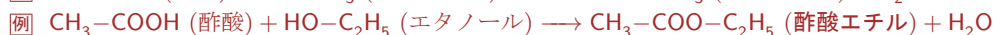
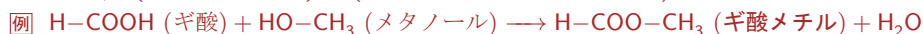
エステル化では、カルボン酸の OH とアルコールの H が H₂O となり失われる。カルボン酸の H とアルコールの OH ではないので注意!

この反応は逆反応 (加水分解) も起こりやすいため、通常は平衡状態になる。

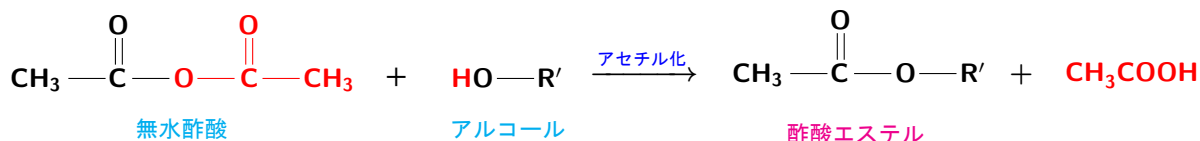
そこで、ルシャトリエの原理 (平衡は変化を相殺する方向に移動する) を利用することになる。

エステルの収率を上げるには、カルボン酸かアルコールの一方を過剰に加えて平衡を右に移動させる。また、水分が少ない濃硫酸を触媒とする。

エステルは、「(元のカルボン酸) + (元のアルコールの炭化水素基)」で命名される。



アセチル化 無水酢酸を用いたエステル化。水ではなく酢酸が生成する。



無水酢酸は、酢酸 2 分子を脱水して作られる。

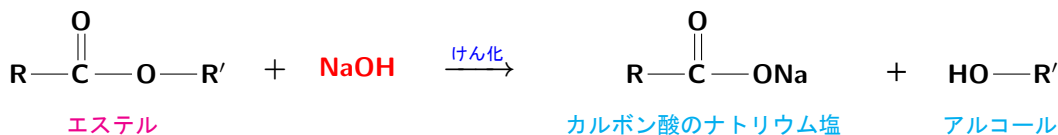
あらかじめ脱水した無水酢酸でエステル化すると、水が生じず、逆反応が起こらないため効率がよい。

酢酸とアルコールのエステルである酢酸エステル CH₃-CO-O-R' が生成する。

酢酸エステルがもつアセチル基 CH₃-CO- にちなんでアセチル化という。

より一般には、(酸無水物) + (アルコール) → (エステル) + (カルボン酸) となる。

けん化 強塩基を用いた加水分解。100%反応が進行する。混ぜたときは二層になるが、徐々に溶けて一層 (均一) になる。



まずエステルが加水分解する。



次にカルボン酸が塩基と中和反応する。



この 2 つの反応式の両辺を足すと、けん化の反応式が得られる。

加水分解で生成したカルボン酸がどんどん中和して塩になっていくため、逆反応は起こらない。

ちなみに、けん化 (鹼化) は石鹼の製法に由来する。

性質 ① 異性体のカルボン酸と比べて、**沸点は低い** (水素結合を作らない)。

② **水に溶けにくい**が、**有機溶媒にはよく溶ける**。

③ 分子量が小さいものは、**果実臭・芳香**がある揮発性液体であることが多い。

18 油脂、セッケンと合成洗剤

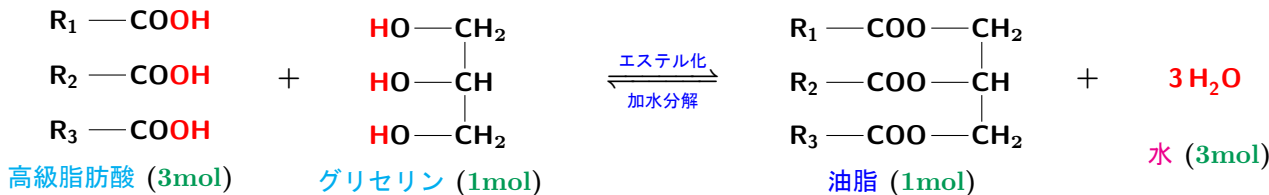
脂肪酸 (鎖状の 1 価のカルボン酸)

- 飽和脂肪酸 炭化水素基がすべて単結合である。
- 不飽和脂肪酸 炭化水素基に二重結合を含む。

高級脂肪酸 (炭素数が多い脂肪酸) のゴロ合わせ **パスオリレン**

	C	代表的な高級脂肪酸	C=C
飽和脂肪酸	16	パルミチン酸 $C_{15}H_{31}COOH$	0
	18	ステアリン酸 $C_{17}H_{35}COOH$	0
不飽和脂肪酸	18	オレイン酸 $C_{17}H_{33}COOH$	1
	18	リノール酸 $C_{17}H_{31}COOH$	2
	18	リノレン酸 $C_{17}H_{29}COOH$	3

油脂 高級脂肪酸のグリセリンエステル (トリグリセリド)



油脂の分類

脂肪	常温で固体. 飽和脂肪酸の油脂を多く含む. 動物性の油脂に多い.	例 バター, 豚脂 (ラード), 牛脂 (ヘッド).
脂肪油	常温で液体. 不飽和脂肪酸の油脂を多く含む. 植物性の油脂に多い. 脂肪油に水素を付加して固化させたものを硬化油という.	例 あまに油, オリーブ油. 例 マーガリン

油脂の空気乾燥 (ヨウ素価の詳細は後述. ヨウ素価が大きいほど二重結合が多い.)

乾性油	ヨウ素価 130 以上. 空气中で完全に固化する.	例 あまに油.
半乾性油	ヨウ素価 100~130. 多少の乾燥性がある.	例 ごま油.
不乾性油	ヨウ素価 100 以下. 乾燥性が弱く, 空气中で固化しない.	例 オリーブ油.

セッケン 高級脂肪酸のナトリウム塩 (R-COONa)

製法 油脂に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱する (けん化).



反応後はコロイド溶液 (セッケンは親水コロイド) になっている. 多量の NaCl などの電解質を加えて塩析してセッケンを得る.

セッケンの本体 脂肪酸イオン R-COO⁻



界面活性剤 疎水性 (親油性) の部分と親水性の部分の両方を持つ化合物. 水の表面張力を低下させ, よく泡立ち浸透しやすくする.

セッケンの洗浄作用



- ① 表面: 親水基を水中に向けて膜を形成する. 水中: 親水基を外に向けミセル (負に帯電) を形成する.
- ② 疎水基が油汚れに吸着する. 親水基は水のほうを向く.
- ③ 油汚れを囲む微粒子となり分散する (乳化). 乳化してできた溶液を乳濁液という.

セッケンの欠点と合成洗剤 (セッケンの欠点を克服)

- ① 弱酸 (脂肪酸) と強塩基 (NaOH) からなる正塩であるから、水溶液は塩基性を示す。
よって、塩基性に弱い絹・羊毛などの動物性繊維 (タンパク質の繊維) には使えない。
- ② 硬水や海水中では Ca^{2+} , Mg^{2+} と沈殿を作るため、洗浄能力を失う。
 $2\text{RCOO}^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow (\text{RCOO})_2\text{Ca} \downarrow$ (硬水: Ca^{2+} , Mg^{2+} を多く含む水)

	セッケン	合成洗剤
構造	R-COONa	$\text{R-SO}_3\text{Na}$
水溶液	塩基性	中性
硬水	沈殿する	沈殿しない
共通点	ともに界面活性剤	

合成洗剤 $\text{R-SO}_3\text{Na}$ は、強酸のスルホ基 $-\text{SO}_3\text{H}$ と強塩基 NaOH からなる正塩である。
それゆえ、水溶液は中性を示し、塩基性に弱い絹や羊毛でも使用できる。
ただし、合成洗剤はセッケンに比べて自然の力で分解されにくく環境に悪いという欠点がある。

けん化価とヨウ素価

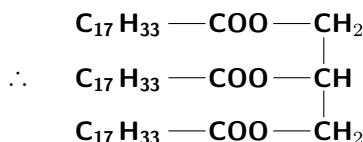
けん化価 油脂 1g をけん化するのに必要な KOH の質量 (mg).
油脂の分子量を推定できる (けん化価と反比例).

ヨウ素価 油脂 100g に付加するヨウ素 I_2 の質量 (g).
油脂に含まれる炭素原子間の二重結合の数を推定できる (ヨウ素価と比例).

1 種類の直鎖脂肪酸からなる油脂があり、けん化価は 190, ヨウ素価は 86.2 であった。この油脂の構造式を示せ。
 $\text{KOH} = 56, \text{I}_2 = 254, \text{C} = 12, \text{H} = 1, \text{O} = 16$ とする。

油脂の分子量 M は $M = \frac{56 \times 3}{0.19} \doteq 884$ 油脂 1 分子中の炭素原子間の二重結合の数 n は $n = \frac{86.2}{254} \times \frac{884}{100} \doteq 3$

脂肪酸を R-COOH とすると、 R を $\text{C}_m\text{H}_{2m-1}$ とおけるから $\{12m + (2m - 1)\} \times 3 + 173 = 884$ より $m = 17$



まず、けん化価から油脂の分子量を求める。題意より、油脂 1 [g] のけん化に使われた KOH は $190 \text{ [mg]} = 0.19 \text{ [g]}$ である。単位に注意！
けん化の化学反応式より、油脂 1 mol のけん化には KOH 3 mol が必要である (NaOH と同様)。

後は、油脂 1 [g] と KOH 0.19 [g] を一旦 mol に直して量的関係を考えればよい。

$1 \text{ [mol]} : 56 \text{ [g]} = x \text{ [mol]} : 0.19 \text{ [g]}$ より KOH は $x = \frac{0.19}{56} \text{ [mol]}$ である。

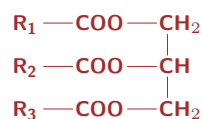
また、油脂の分子量を $M \text{ [g]}$ とすると $\frac{1}{M} \text{ [mol]}$ であるから $\frac{1}{M} : \frac{0.19}{56} = 1 : 3$

次に、ヨウ素価から炭素原子間の二重結合の数 n を求める。油脂 1 分子に二重結合が n 個あるとすると、ヨウ素が n 個付加できる。

結局、油脂 1 [mol] にはヨウ素が n [mol] 付加できるから、mol 比「油脂 : ヨウ素 = 1 : n 」である。

題意より、油脂 100 [g] にはヨウ素 86.2 [g] が付加する。後は mol で量的関係を考えればよい。

油脂 : ヨウ素 = $\frac{100}{884} \text{ [mol]} : \frac{86.2}{254} \text{ [mol]} = 1 : n$



分子量と 1 分子中の二重結合の数から油脂の構造が特定できる。

油脂の構造は決まっている (右図) から、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ の特定が目標になる。

分子量 884 から R 以外の部分の質量を除けば、 R の部分の質量がわかる。

R 以外の部分は $\text{C} 6$ 個, $\text{H} 5$ 個, $\text{O} 6$ 個であるから $12 \times 6 + 1 \times 5 + 16 \times 6 = 173$

題意より $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ は同じであるから 1 つの R が $(884 - 173) \div 3 = 237$ であるとわかる。

また、油脂 1 分子中の炭素原子間の二重結合の数は 3 個より、 R 1 つにつき 1 個の二重結合がある。

よって、 R に含まれる C の個数を m 個とすると、 R を $\text{C}_m\text{H}_{2m-1}$ とおくことができる。

$-\text{COO}$ との結合を考慮し、二重結合を 1 個もつアルケン的一般式 C_mH_{2m} から H を 1 個除いた。

後は、 $\text{C}_m\text{H}_{2m-1} = 12m + (2m - 1) = 237$ より、 $m = 17$ と求めることになる。

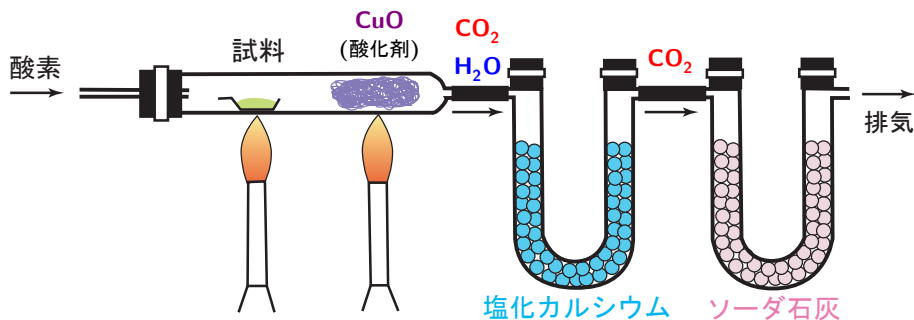
以上をまとめると上のような解答になる。結局、オレイン酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$ で構成された油脂であることがわかる。

19 成分元素の検出と組成式の決定

成分元素の検出

元素	検出法
炭素 C	CuO (酸化剤) を加えて完全燃焼させると、CO ₂ として発生する。石灰水が白濁すると、C の存在が確定する。
水素 H	CuO (酸化剤) を加えて完全燃焼させると、H ₂ O として発生する。 CuSO ₄ (白色) が CuSO ₄ · H ₂ O (青色) に変化すると、H の存在が確定する。
窒素 N	ソーダ石灰 (CaO + NaOH) を加えて加熱すると NH ₃ として発生。濃塩酸と反応して白煙が生じると、N の存在が確定する。
硫黄 S	Na を加えて加熱すると、Na ₂ S (S ²⁻) が生じる。酢酸鉛水溶液を加えて黒色沈殿 PbS を生成すると、S の存在が確定する。
塩素 Cl	銅線につけて燃焼させると CuCl ₂ が生じる。炎色反応で青緑色になると、Cl の存在が確定する。

炭素と水素の元素分析



先に塩化カルシウムで H₂O を吸収させる。
次にソーダ石灰で CO₂ を吸収させる。
ソーダ石灰は CO₂ も H₂O も吸収する。
よって、順番を逆にすると区別できなくなる。
酸化銅 (II) は酸化剤の役割
不完全燃焼でできた CO を CO₂ にする。

組成式の決定 (C = 12, H = 1, O = 16)

例 C, H, O からなる化合物 60 [g] を完全燃焼させて、CO₂ 88 [g] と H₂O 36 [g] を得た。

[1] 各元素の質量を求める。

$$\text{C の質量} = 88 \times \frac{\text{C}}{\text{CO}_2} = 88 \times \frac{12}{44} = 24 \text{ [g]}, \quad \text{H の質量} = 36 \times \frac{2\text{H}}{\text{H}_2\text{O}} = 36 \times \frac{2}{18} = 4 \text{ [g]}, \quad \text{O の質量} = 60 - (24 + 4) = 32 \text{ [g]}$$

[2] 各元素の物質質量 (mol) 比を求める。

$$\text{C [mol]} : \text{H [mol]} : \text{O [mol]} = \frac{24 \text{ [g]}}{12 \text{ [g/mol]}} : \frac{4 \text{ [g]}}{1 \text{ [g/mol]}} : \frac{32 \text{ [g]}}{16 \text{ [g/mol]}} = 1 : 2 : 1$$

∴ 組成式は CH₂O

例 C, H, O からなる化合物の元素の割合は、C が 71.1%, H が 5.2% (質量%) であった。

$$\text{O は } 100 - (71.1 + 5.2) = 23.7 \text{ [%]} \quad \text{C : H : O} = \frac{71.1}{12} : \frac{5.2}{1} : \frac{23.7}{16} \doteq 5.93 : 5.20 : 1.48 \doteq 4.01 : 3.51 : 1 \doteq 8 : 7 : 2$$

∴ 組成式は C₈H₇O₂

有機化学問題の基本的な流れは「組成式の決定 → 分子式の決定 → 構造式の決定」なので、組成式の決定を間違えると大問 1 つが全滅するので注意。
組成式は、有機化合物を構成する原子の個数の最も簡単な比である。原子の個数の比は、原子の物質質量 (mol) の比と等しいから、これを求める。
組成式を決定する問題は大きく 2 パターン存在し、1 例目のほうが面倒だが基本である。

有機化合物を完全燃焼の式は C_mH_nO_p + O₂ → m CO₂ + $\frac{n}{2}$ H₂O で、有機化合物中の C 原子と H 原子はそれぞれ、すべて CO₂ と H₂O になる。
よって、発生した CO₂ と H₂O の質量から元の有機化合物中の C と H の質量を逆算できる。

C の原子量 : CO₂ の分子量 = 12 : 44 = x : 88 より、C の質量が 24 [g] であったとわかる。H の質量も同様にして求められる。

しかし、O の質量を CO₂ と H₂O から $88 \times \frac{32}{44} + 36 \times \frac{16}{18}$ などとして求めることはできない。

CO₂ と H₂O の O は、試料以外に外部から加えた O₂ や CuO に由来するものを含むからである。

結局、O の質量は、試料の質量から C と H の質量を引いて求めることになる。各元素の質量が求まれば、後は物質質量 (mol) 比を求めるだけである。

2 例目は、質量パーセントで元素組成が与えられるパターンであり、こちらのほうが楽である。

求めるのはあくまで比であるから、統一さえされていれば基準は自由である。よって、試料を 100 [g] と仮定して考えればよい。
すると、質量パーセントの値がそのまま各元素の質量の値となり、後は 1 例目と同様である。

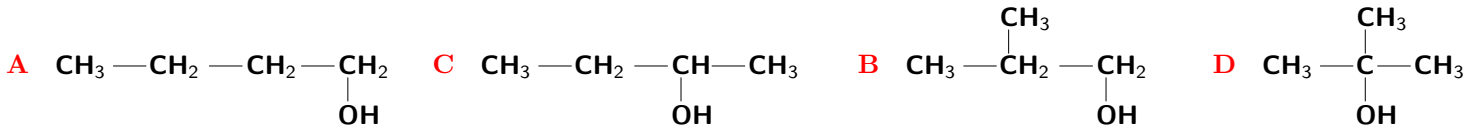
さて、実際に計算してみると、いつもきれいな整数比になるとは限らない。

この場合、小数第 2 位くらいまでを考え、最も小さい値を一旦 1 にするとよい。

2 例目では、全体を最小の 1.48 で割って 1.48 を 1 にした後、3.5 を整数にするために 2 倍した。

炭素、水素、酸素だけからなる化合物 A, B, C, D を構成する元素の割合を調べたところ、いずれも質量パーセントで炭素 64.9%、水素 13.5%であった。また、分子量は 74 であった。A, B, C, D はナトリウムを加えると気体が発生した。A と B の酸化生成物にアンモニア性硝酸銀水溶液を加えて暖めたところ、金属が析出した。分子内脱水すると、B と D からは同じ化合物が得られ、C からは幾何異性体が存在する化合物が得られた。D は沸点が最も低かった。A, B, C, D の構造式を示せ。H = 1.0, C = 12, O = 16

O は $100 - (64.9 + 13.5) = 21.6$ [%] よって $\frac{64.9}{12} : \frac{13.5}{1.0} : \frac{21.6}{16} \approx 5.41 : 13.5 : 1.35 \approx 4 : 10 : 1$ より 組成式 $C_4H_{10}O$
 A, B, C, D の分子量は 74 で、 $C_4H_{10}O = 74$ であるから、分子式も $C_4H_{10}O$ である。



まず組成式を求め、次に分子量から分子式を求める(ここまでで間違えると残り全滅)。さらに、不飽和度を確認する。このとき、O は無視してよい。4 個の C に対する H の最大数は $2 \times 4 + 2 = 10$ で、実際も 10 個あるから不飽和度は 0 である。よって、二重結合や環をもたない。

後は H を無視し(自動的にそう)、単結合からなる C と O のみの構造を考える。1 個の O を含む単結合の化合物はアルコールかエーテルである。ナトリウムで気体が発生するとあるから、A~D はアルコールである。異性体が少ない場合はすべて書き出してから特定していくのが確実である。分子式 $C_4H_{10}O$ のアルコールの異性体は 4 種類(暗記推奨)あり、すべて書き出すと上のようになる。

左から、1-ブタノール(第一級)、2-ブタノール(第二級)、2-メチル-1-プロパノール(第一級)、2-メチル-2-プロパノール(第三級)である。

「アンモニア性硝酸銀水溶液を加えると金属析出」→「酸化生成物が還元性(銀鏡反応)を示す(アルデヒド)」→「A と B は第一級アルコール」
 分子内脱水の条件の処理は面倒なので後回しにして、先に沸点の条件を処理する。

アルコールの沸点は第一級 > 第二級 > 第三級である(立体障害が大きいと水素結合しにくい)。よって、D は第三級アルコールである(確定)。最後に、分子内脱水の条件を処理するため、分子内脱水後の化合物をすべて書き出すと次のようになる。

1-ブタノール	2-ブタノール	2-メチル-1-プロパノール	2-メチル-2-プロパノール
$C-C-C=C$	$C-C-C=C$ と $\begin{matrix} H_3C & & CH_3 \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{matrix}$ と $\begin{matrix} H_3C & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H & & CH_3 \end{matrix}$	$C-C=C$	$C-C=C$

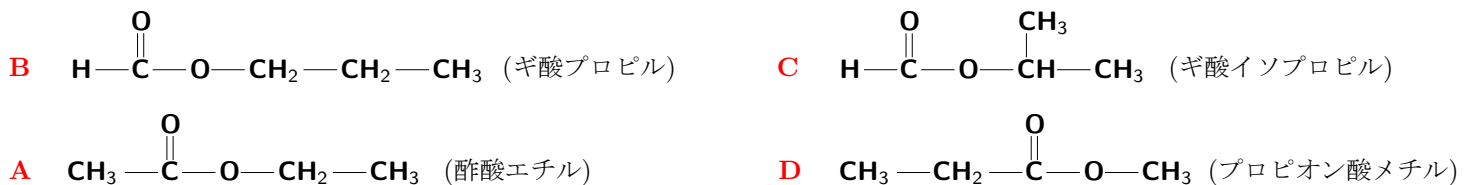
条件から C が 2-ブタノール(幾何異性体が存在)、B が 2-メチル-1-プロパノール(D と同じ生成物)とわかる。残った第一級アルコールが A である。

分子量 100 以下のエステル A, B, C, D それぞれ 18.0mg を燃焼させたところ、いずれも二酸化炭素 36.0mg、水 14.7mg が得られた。A, B, C を加水分解すると、A からは E と F、B からは G と H、C からは G と I が得られた。F を酸化すると E が得られた。また、F と I はヨードホルム反応、G は還元性を示す化合物であった。A, B, C, D の構造式を示せ。

C の質量は $36.0 \times \frac{12}{44} \approx 9.82$ H の質量は $14.7 \times \frac{2}{18} \approx 1.63$ O の質量は $18.0 - (9.82 + 1.63) = 6.55$

よって $\frac{9.82}{12} : \frac{1.63}{1.0} : \frac{6.55}{16} \approx 0.82 : 1.63 : 0.41 \approx 2 : 4 : 1$ より 組成式 C_2H_4O

$C_2H_4O = 44$ であり、また分子量 100 以下とエステルは O を少なくとも 2 個もつことから、A~D の分子式は $C_4H_8O_2$ である。



組成式→分子式の順で求め、さらに不飽和度を確認する。4 個の C に対する H の最大数は $2 \times 4 + 2 = 10$ だが、実際は 2 個少なく、不飽和度は 1。
 -COO- に二重結合が 1 個含まれるから他に二重結合や環はなく、残りの 3 個の C をエステル結合の左右に分配して全て書き出すと 4 種類ある。
 このとき、R-COO-R' において、R は H でもよいが、R' を H にするとエステルではなくカルボン酸になってしまうので注意。

エステルは加水分解後(エステル結合前)の化合物で構造決定することが多い。加水分解後の化合物をすべて書き出して特定していく。

$H-COO-C_3H_7 \rightarrow H-COOH + HO-C_3H_7$ (ギ酸 + 1-プロパノール) ※ -COO- を、CO と O に分け、OH と H をそれぞれつける。

$H-COO-CH(CH_3)CH_3 \rightarrow H-COOH + CH_3-CH(OH)-CH_3$ (ギ酸 + 2-プロパノール)

$CH_3-COO-C_2H_5 \rightarrow CH_3-COOH + HO-C_2H_5$ (酢酸 + エタノール)

$C_2H_5-COO-CH_3 \rightarrow C_2H_5-COOH + HO-CH_3$ (プロピオン酸 + メタノール)

A から E と F が生じ、F を酸化して E が得られたことから、F が第一級アルコールで、E がカルボン酸である。

また、E と F の炭素数が等しいから、E が酢酸で、F がエタノール、つまり A は酢酸エチルである(加水分解後の炭素数が等しいのはこれのみ)。

加水分解後の生成物でヨードホルム反応を示すのは、2-プロパノールとエタノールである($CH_3-CH(OH)-R$ をもつ)。

F はエタノールが確定済みなので、I が 2-プロパノール、つまり加水分解して I を生じる C はギ酸イソプロピルである。

エステルを加水分解して還元性を示すのはギ酸(G)で、G は B と C から得られるから、B がギ酸プロピル、残ったプロピオン酸メチルが D となる。