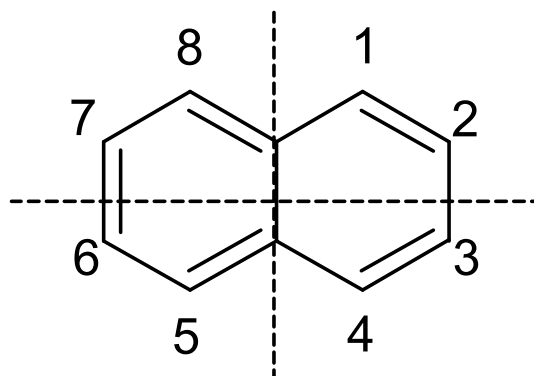


## 15. 有機化合物

## 190. 芳香族炭化水素の構造と反応

(3)



破線は対称軸である。

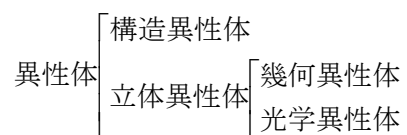
1,4,5,8 は対称の関係にあるので、同一構造になる。

2,3,6,7 は対称の関係にあるので、同一構造になる。

よって、異性体は、1-ナフトールと 2-ナフトールの 2 つである。

## 補足

## 異性体の分類



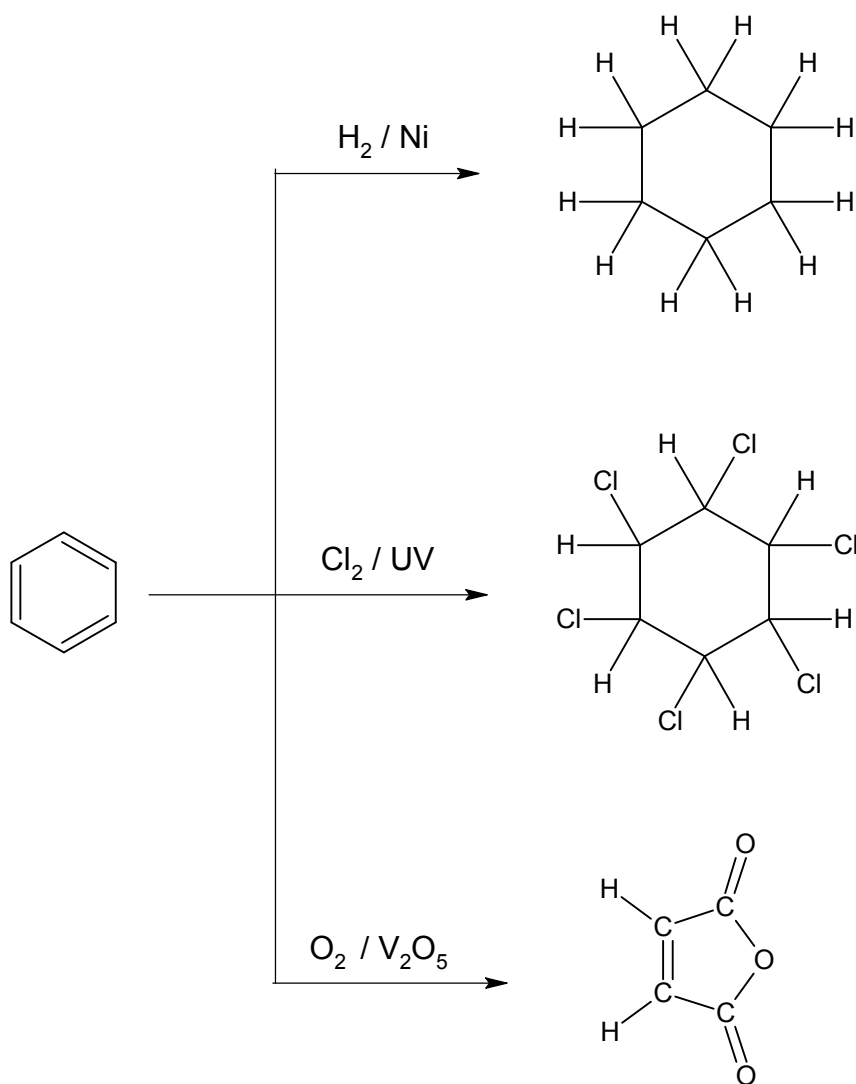
## ベンゼン環の破壊反応

$H_2$  と Ni 触媒または Pt 触媒を用いて付加反応させるとシクロヘキサンが生成する。

$Cl_2$  に紫外線を照射すると  $Cl_2$  は紫外線のエネルギーで  $Cl$  に分解される。

$Cl$  は不対電子をもち、非常に酸化力が強いので、ベンゼン環の炭素と共有結合をつくる反応、つまり付加反応によりベンゼンヘキサクロライドが生成する。

酸化バナジウム ( $V_2O_5$ ) を触媒に、ベンゼン環を  $O_2$  で酸化開裂させると無水マレイン酸が生成する。(ナフタレンの場合は無水フタル酸になる)



## 193. 代表的なアルデヒドとカルボン酸

フェーリング反応・銀鏡反応：アルデヒド・還元糖の検出反応

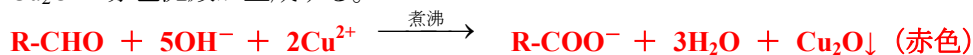
## 1. フェーリング反応

フェーリング溶液とは

硫酸銅五水和物 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 69.3g を水 1L に溶解した溶液 (A 液) と  
酒石酸ナトリウムカリウム 346g と水酸化ナトリウム 100g を水 1L に溶解した溶液 (B 液)  
を等量に混合した濃青色の溶液。A 液と B 液の混合は反応直前に行う。

## 反応の原理

フェーリング溶液にアルデヒド基をもつ試料化合物を加えて煮沸すると、  
 $\text{Cu}^{2+}$  を酸化剤、アルデヒド基を還元剤とする酸化還元反応が起こり、  
 $\text{Cu}_2\text{O}$  の赤色沈殿が生成する。

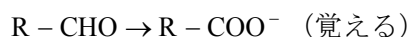
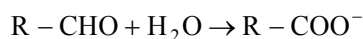
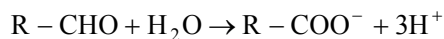
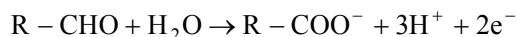


## 反応機構

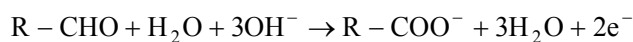
還元剤 (アルデヒド R-CHO) の半反応式



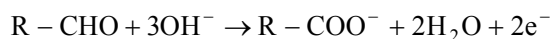
半反応式の作り方

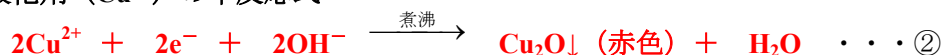
↓両辺の O の数を  $\text{H}_2\text{O}$  で等しくする。↓両辺の H の数を  $\text{H}^+$  で等しくする。↓両辺の電荷を  $\text{e}^-$  で等しくする。

右辺に  $\text{H}^+$  があることとルシャトリエの原理からわかるが、  
酸性条件下では反応が進みにくい。よって、フェーリング反応は塩基性条件下で行う。  
(銀鏡反応も、塩基性条件下で行う)

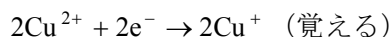
↓両辺に  $3\text{OH}^-$  を加え、右辺の  $\text{H}^+$  を消去する。

↓両辺を整理する。



酸化剤 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) の半反応式

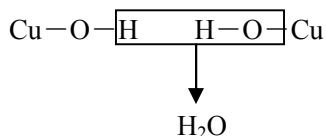
## 半反応式の作り方



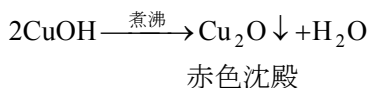
↓ 塩基性条件下の反応だから、両辺に  $2\text{OH}^{-}$  を加え、整理する。



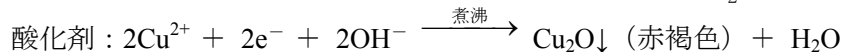
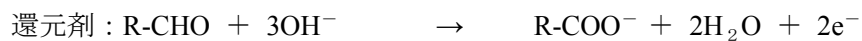
↓  $\text{CuOH}$  を煮沸すると、脱水し  $\text{Cu}_2\text{O}$  の赤色沈殿が生成する。



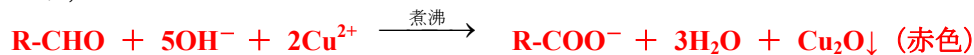
より、



## 酸化還元反応



より、



## 補足 1

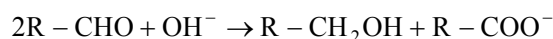
ホルムアルデヒドとの反応では、その強い還元力のため、銅が析出する (銅鏡)。

## 補足 2

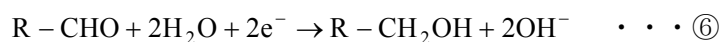
**ベンズアルデヒドなど芳香族アルデヒドのフェーリング反応は陰性である。**

ベンズアルデヒドなど芳香族アルデヒドは、強塩基性条件下では、カニッツァロ反応と呼ばれる自己酸化還元反応によりアルコールとカルボン酸になり易い。フェーリング反応は水酸化ナトリウムを塩基とする強塩基性条件下の反応であるため、ベンズアルデヒドなど芳香族アルデヒドのフェーリング反応は陰性である。尚、銀鏡反応はアンモニア性硝酸銀を使う弱塩基性条件下での反応であるので、銀鏡反応に対しては陽性である。

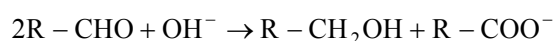
**カニッツァロ反応** (カニッツァロ Cannizzaro は反応の発見者の名前)



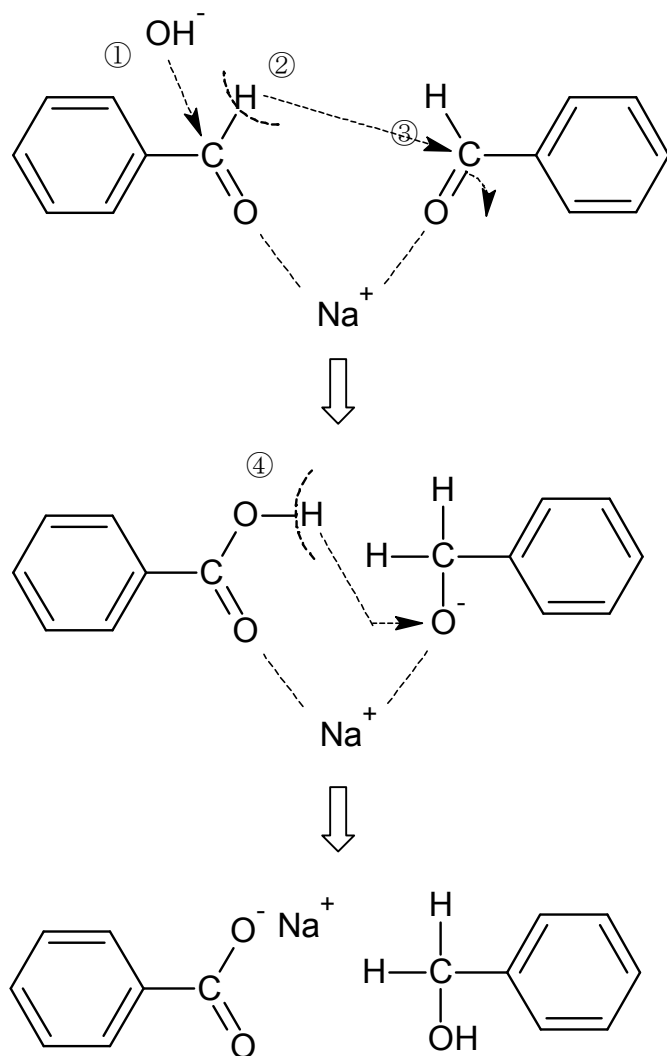
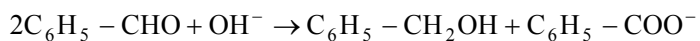
## 反応機構



⑤+⑥より、



## ベンズアルデヒドのカニッツァロ反応



$\text{Na}^+$  など陽イオンは、2分子のベンズアルデヒドを並列させ、反応させやすくしている。

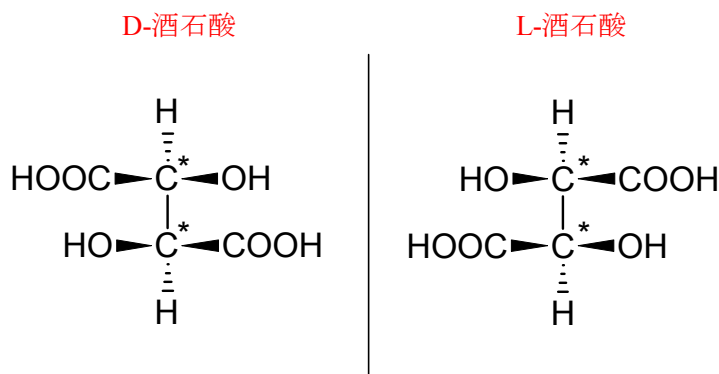
## 補足 3

ギ酸のフェーリング反応速度は極めて小さい。

ギ酸は  $\text{Cu}^{2+}$  と安定な錯体を形成するため、ギ酸のフェーリング反応速度は極めて小さい。  
尚、 $\text{Ag}^+$  はギ酸と錯体を形成しないのでギ酸の銀鏡反応は陽性である。

補足 4

酒石酸の分類：D-酒石酸・L-酒石酸・メソ酒石酸



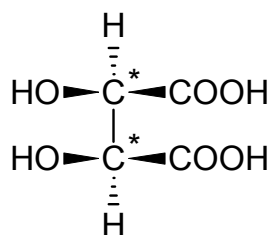
D-酒石酸と L-酒石酸は互いに鏡像異性体（エナンチオマー）である。

エナンチオマー：鏡像異性体の関係にある立体異性体

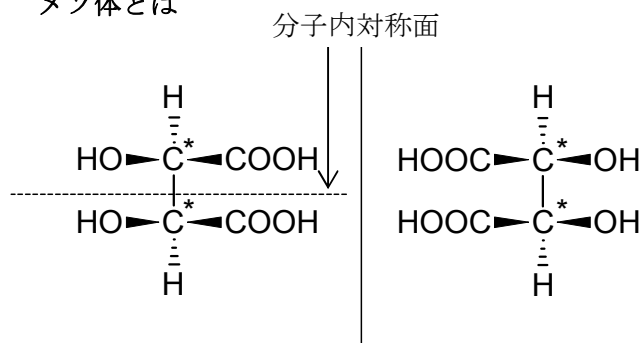


ジアステレオマー：鏡像異性体の関係にない立体異性体

メソ酒石酸



メソ体とは



左右のどちらか一方を半回転させると、もう一方の構造と一致する。

つまり、左右は同一構造である。

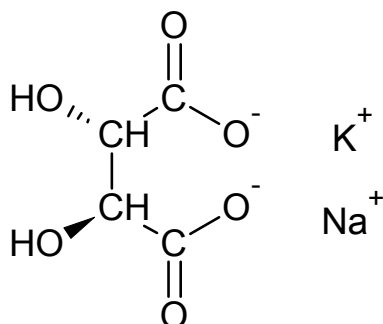
このような、不斉炭素原子をもつにもかかわらず鏡像異性体がない化合物をメソ体という。

化合物がメソ体であるための条件は、

その化合物が不斉炭素原子を偶数個もち且つ分子内に対称面や対称中心をもつことである。

## 補足 5

## 酒石酸ナトリウムカリウムとそのはたらき



無色または青白色をした斜方晶で、通常 4 分子の結晶水を含み、化学式  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  で表される。水によく溶け (1111g/L)、アルコールには難溶。やや塩辛く清涼感のある風味を持ち、EU では食品添加物として認められている。薬としては、下剤や利尿剤として用いられる。穏和な還元作用をもつため、銀の還元によるめっきを行うときの還元剤として用いられ、古くは板ガラスから鏡を作製する際に使用された。

## フェーリング反応における酒石酸ナトリウムカリウムの役割

フェーリング反応は塩基性条件下で行うが、塩基性条件下では、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  の青白色沈殿が生じてしまい、反応に必要な  $\text{Cu}^{2+}$  を安定に供給できなくなる。ところが、酒石酸イオンが同時に存在すると、酒石酸イオンの  $\text{O}^-$  や  $\text{OH}$  基の  $\text{O}$  が配位座となって、 $\text{Cu}^{2+}$  から安定な銅のキレート錯イオンが生成する。キレート錯イオンは、非常に安定なので、 $\text{Cu}^{2+}$  と銅錯イオンの間の平衡は銅錯イオンに大きく片寄り、 $\text{Cu}^{2+}$  は  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  の沈殿が生じないほど十分低濃度に保たれるとともに、反応で  $\text{Cu}^{2+}$  が消費されると、ルシャトリエの原理により、銅錯イオンから新たに  $\text{Cu}^{2+}$  が供給される。その結果、反応が安定に進む。

## キレート錯体

配位座を複数もつ配位子が中心原子と配位結合し錯体をつくるとき、カニ (配位子) がハサミ (配位座) で中心金属をはさんだ構造をとるので、「カニのハサミ」を意味するギリシア語 **chelate** (キレート) から、キレート錯体と名付けられた。また、その配位子をキレーター (キレート剤) と呼ぶ。キレート錯体は非常に安定な錯体なので、キレーターは溶液から金属イオンを除く目的で使用されることが多い。

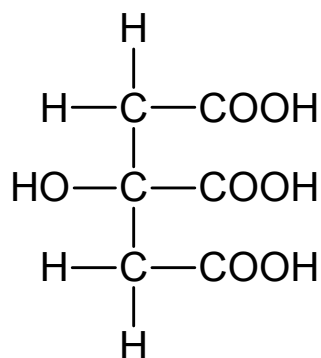
## 補足 6

## ベネディクト反応

フェーリング反応と同じ原理であるが、  
酒石酸イオンではなくクエン酸イオンによって銅錯イオンとするのが、  
ベネディクト試験である。

ベネディクト溶液の成分：CuSO<sub>4</sub>・クエン酸ナトリウム・Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

クエン酸



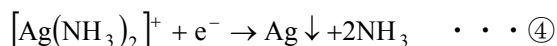
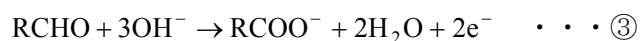
## 2. 銀鏡反応

反応式

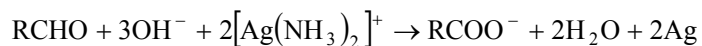


反応の原理

[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>を酸化剤，アルデヒドを還元剤とする酸化還元反応である。



③+④×2 より，



補足

アンモニア性硝酸銀 [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> を使う理由

反応は塩基性条件下で行うが，Ag<sup>+</sup>は塩基性下ではAg<sub>2</sub>Oの褐色沈殿となってしまう。

そこで，安定な錯イオンであるジアンミン銀イオン [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>を用い，

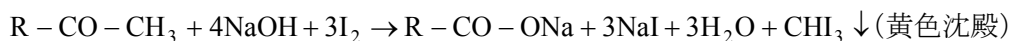
平衡の移動により，銀鏡反応に必要な銀イオンを安定に供給できるようにする。



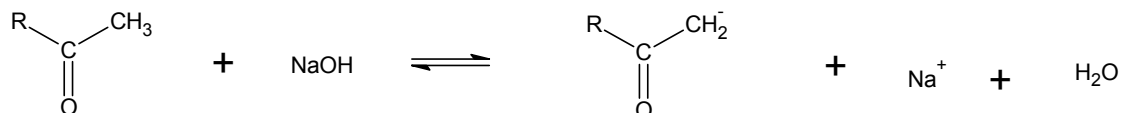
## ヨードホルム反応

1. メチルケトン  $R-COCH_3$  の場合

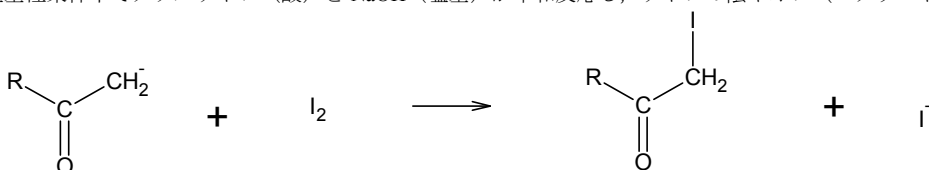
## 化学反応式



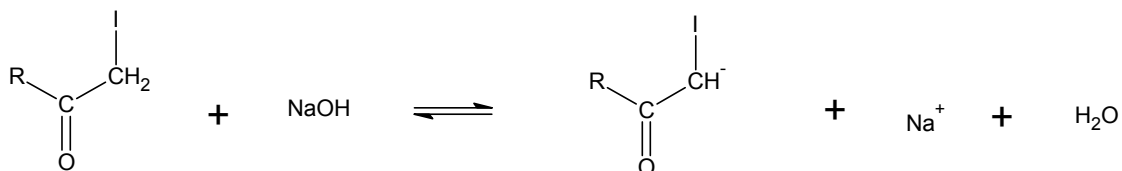
## 反応機構



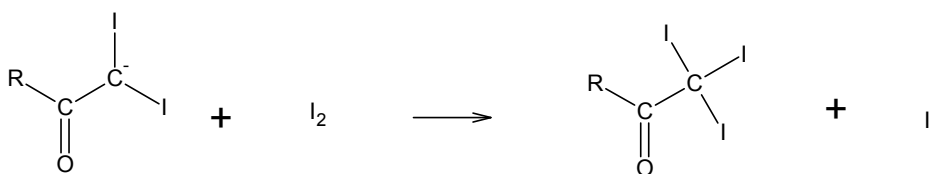
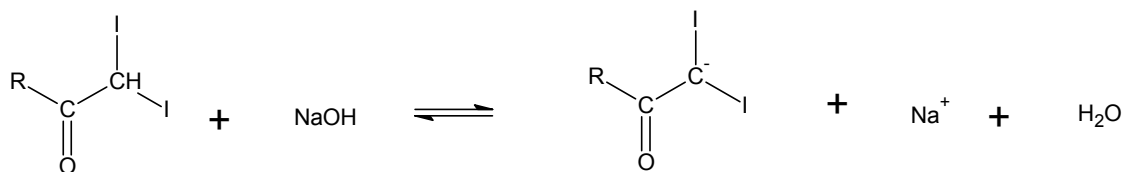
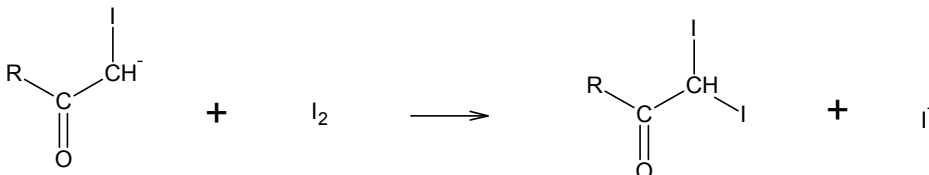
強塩基性条件下でメチルケトン（酸）と NaOH（塩基）が中和反応し、ケトンの陰イオン（エノラートイオン）が生成する。



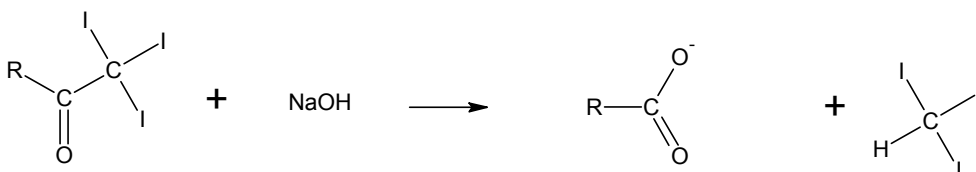
エノラートイオンはヨウ素と反応し、ヨードケトンを生ずる。



同じ反応が、トリヨードケトンが生成するまで、繰り返される。

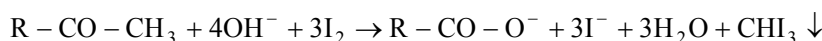
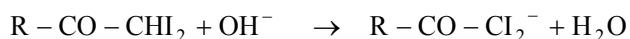
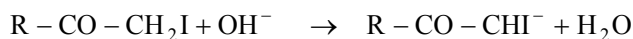
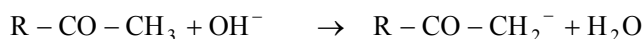


トリヨードケトン

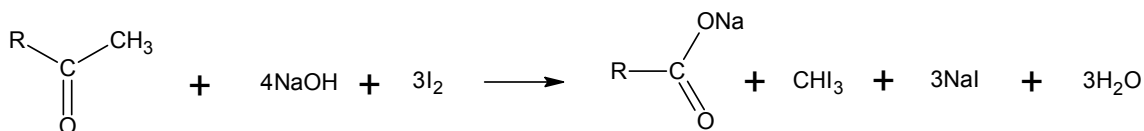
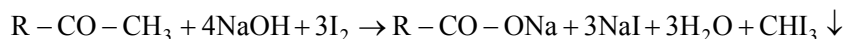


トリヨードケトンは塩基により、ヨードホルム（黄色沈殿）とカルボン酸イオンに分解される。

化学反応式でまとめると



両辺に  $4\text{Na}^+$  を加えて整理すると,



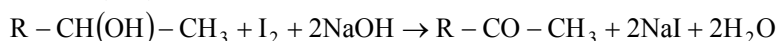
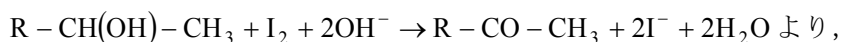
## 2. 2-アルコールの場合

化学反応式



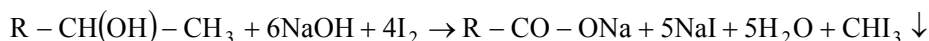
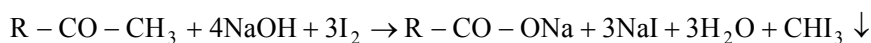
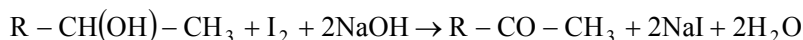
反応機構

$\text{I}_2$  が温和な酸化剤として 2-アルコールを酸化しメチルケトンが生成する。



以後の反応は、メチルケトンの場合と同じだから、

全体の反応は、



補足：塩基性条件下で反応を行う理由



$$K_a = \frac{[\text{R-CO-CH}_2^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{R-CO-CH}_3]} = 10^{-20} \text{ と極めて小さい。}$$

したがって、 $[\text{R-CO-CH}_2^-]$  を大きくするためには、

$[\text{H}^+]$  を小さく、すなわち溶液を塩基性にしなければならない。

## 197. ニトロベンゼンとアニリンの反応

(9)

理論的には,



$$\text{実験的には, ベンゼンからのアニリン合成率} = \frac{70}{100} \times \frac{80}{100} = \frac{56}{100}$$

$$\text{よって, ベンゼン 78g から合成されるアニリンは } 93 \times \frac{56}{100} \text{ g}$$

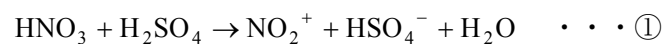
ゆえに, アニリン 9.3g 合成するために最低限必要なベンゼンを  $x$  g とすると,

$$\frac{x}{9.3} = \frac{78}{93 \times \frac{56}{100}} \text{ より, } x \approx 13.9 \text{ よって, } 14\text{g} \dots \text{(答)}$$



## 1. 濃硫酸と濃硝酸の反応

硫酸の方が強い酸なので, 硫酸が酸として硝酸が塩基として酸塩基反応し, ニトロニウムイオン  $\text{NO}_2^+$  が生成する。



## 2. ニトロニウムイオンとベンゼンの置換反応

ベンゼンの置換反応は, 陽イオンとの反応である。

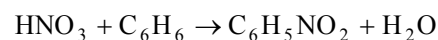


## 3. 生成反応のまとめ

①+②より,



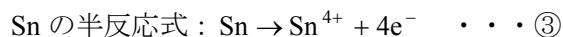
両辺を整理すると,



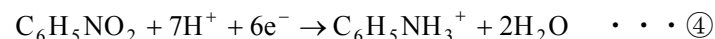
## ニトロベンゼンからのアニリン塩酸塩の生成反応

$\text{Sn}$  は, 酸性溶液中で,  $\text{Sn}^{4+}$  まで酸化され安定化する。

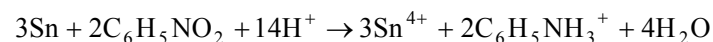
ちなみに, 同族の  $\text{Pb}$  は, 酸性溶液中で,  $\text{Pb}^{2+}$  まで酸化され安定化する。



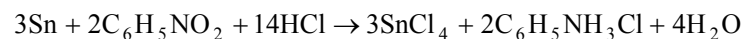
ニトロベンゼンはアニリニウムイオンに還元される。



③×3+④×2より,



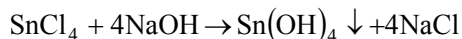
$\text{H}^+$  は  $\text{HCl}$  由来だから両辺に  $14\text{Cl}^-$  を加えて整理すると,



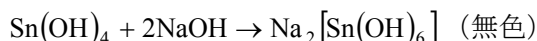
## 水酸化ナトリウム水溶液との中和反応

NaOH はまず、アニリン塩酸塩溶液中に含まれている強酸 HCl と反応する。

過剰となった NaOH は、続いて SnCl<sub>4</sub> と反応し、Sn(OH)<sub>4</sub> の白色沈殿が生成する。

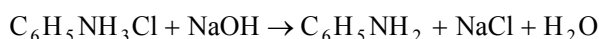


両性水酸化物である Sn(OH)<sub>4</sub> は NaOH と反応し、錯イオンとなって溶ける。



過剰となった NaOH は、アニリン塩酸塩と中和反応し、

アニリン (淡黄色、油状) が生成する。



## アニリンのジアゾ化反応

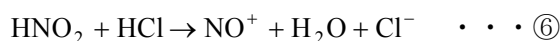
アニリンのジアゾ化には亜硝酸が必要である。

亜硝酸は不安定なのでジアゾ化反応の際に調製する。

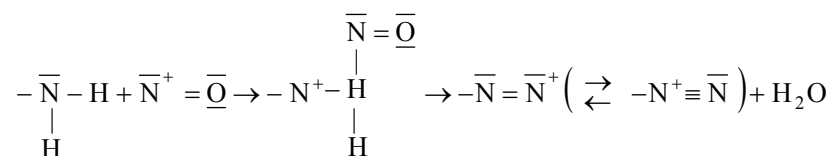
亜硝酸ナトリウムと濃塩酸との弱酸遊離反応で亜硝酸とする。



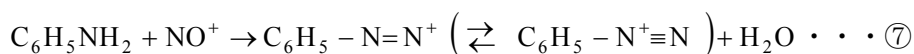
亜硝酸は濃塩酸に対し塩基であるので、濃塩酸と酸塩基反応し NO<sup>+</sup> が生成する。



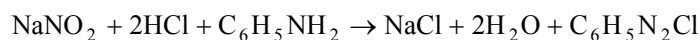
アニリン C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH<sub>2</sub> のアミノ基 -NH<sub>2</sub> の部分に注目すると



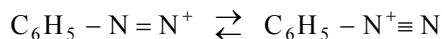
よって



⑤+⑥+⑦より、

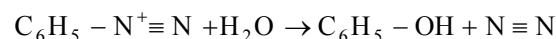


ただし、ジアゾニウムイオン C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> は次の平衡状態にある。



また、ジアゾニウムイオンは非常に不安定であるため、

室温で水と反応しフェノールと窒素になる。



よって、上記の反応は氷冷下で行わなければならない。

## 198. 芳香族化合物の分離

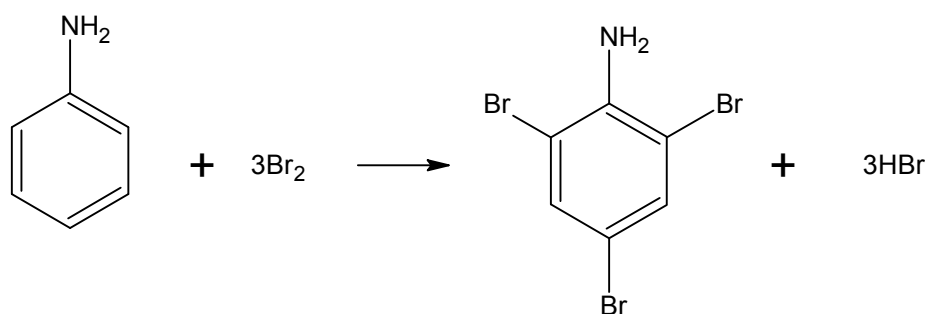
芳香族の分離は、芳香族の酸・中・塩基性に基づき、  
酸塩基反応で生成した塩の水層への抽出と弱酸遊離により生成した酸の有機溶媒層への抽出により行われる。

### 主な塩基性・酸性・中性芳香族

#### 塩基性の芳香族

##### アニリン

- ・弱塩基性
- ・常温で液体  
融点  $-6.2^{\circ}\text{C}$ ，沸点  $185^{\circ}\text{C}$
- ・無色
- ・光または空気ですぐに酸化され、黄褐色から暗赤褐色へと変化する。
- ・アニリンのさらし粉反応  
さらし粉（次亜塩素酸イオン）により酸化され、赤紫色に呈色する。
- ・アニリンブラック  
硫酸酸性下のニクロム酸カリウムで強く酸化されると、  
黒色の物質（アニリンブラック）になる。
- ・置換反応の配向性  
オルト・パラ配向性で、無置換ベンゼンより反応性が高い。  
常温で臭素と反応すると、  
臭素の3置換体 2,4,6-トリブロモアニリン（白色沈殿）が生成する。  
この反応は、アニリンの検出に利用される。

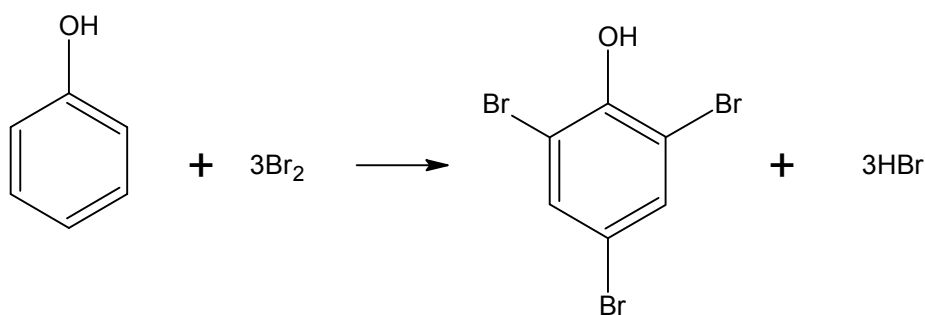


2,4,6-トリブロモアニリン  
(白色沈殿)

## 酸性の芳香族

### フェノール，安息香酸，ベンゼンスルホン酸の比較

- ・ 水によく溶けるのはベンゼンスルホン酸だけ  
ベンゼンスルホン酸は強酸で，潮解性が強く保存しにくいので塩として保存する。  
主な用途：アルキルベンゼンスルホン酸系の洗剤
- ・ 炭酸水素ナトリウム水溶液と弱酸遊離反応しないのはフェノールだけ  
安息香酸は安息香酸ナトリウムとなって水層に抽出されるが，  
フェノールは変化せず，エーテル層に留まる。
- ・ いずれも炭酸ナトリウム水溶液（強塩基性）と酸塩基反応する。  
フェノールもナトリウムフェノキシドとなって水層に抽出される。  
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{NaHCO}_3$$
- ・ 塩化鉄（III）により呈色するのはフェノールだけ  
 $\text{Fe}^{3+}$  とフェノールの酸素原子が配位結合し，紫色の錯イオンが生成する。
- ・ いずれも常温で固体である。  
ただし，安息香酸の融点が  $121^\circ\text{C}$  であるのに対し，  
フェノールとベンゼンスルホン酸の融点はそれぞれ  $42^\circ\text{C}$ ， $44^\circ\text{C}$  しかない。
- ・ 置換反応の配向性  
フェノールはオルト・パラ配向性で，無置換ベンゼンより反応性が高い。  
常温で臭素と反応すると，  
臭素の 3 置換体 2,4,6-トリブロモフェノール（白色沈殿）を生成。  
この反応は，フェノールの検出に利用される。



2,4,6-トリブロモフェノール  
(白色沈殿)

安息香酸とベンゼンスルホン酸はメタ配向性で，無置換ベンゼンより反応性が低い。

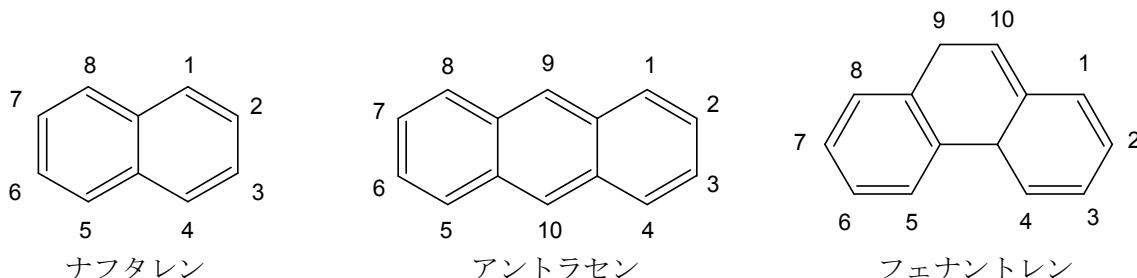
### 補足

オルト・パラ配向性の芳香族は，ハロゲン置換体を除き無置換ベンゼンより反応性が高い。メタ配向性の芳香族は，無置換ベンゼンより反応性が低い。

参照：化学小ネタ「オルト・パラ配向性とメタ配向性」

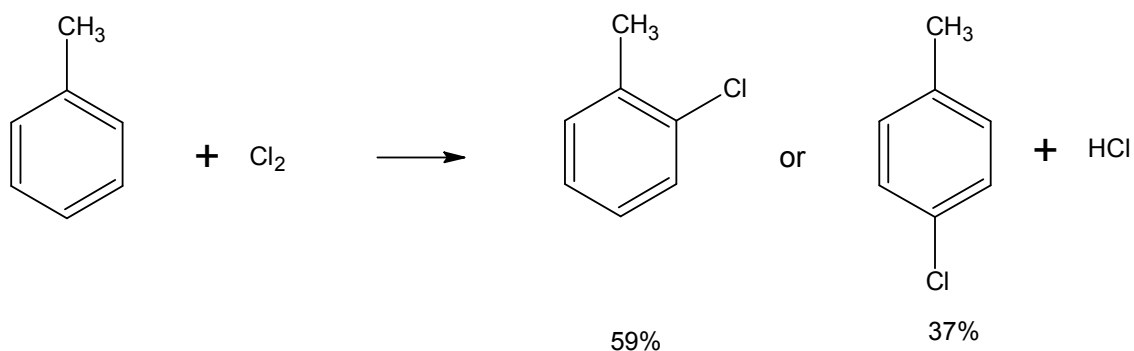
## 中性の芳香族

ベンゼン，トルエン，キシレン，エチルベンゼン，クメン，ナフタレン，アントラセン，フェナントレン



- ・ベンゼン・トルエン・キシレン・エチルベンゼン・クメンはいずれも常温で液体である。
- ・ナフタレン，アントラセン，フェナントレンは常温で固体である。
- ・置換反応の配向性

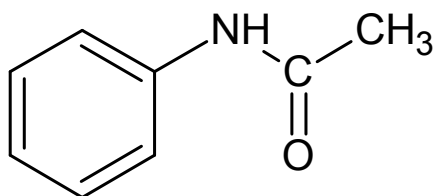
トルエンなど炭化水素基の 1 置換体は，オルト・パラ配向性で，無置換ベンゼンより高い反応性を示し，常温に近い温度（30℃）で置換反応すると，2 置換体が生成する。



- ・アミドやエステルは，一般に，中性物質である。芳香族化合物であっても然り。

アセトアニリド（常温固体）は中性物質である。

塩基性物質とする間違いが多いので注意

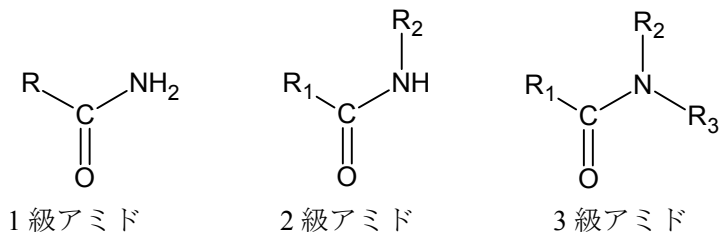


## 補足

## アミドについて

アミド結合のNは、カルボニル基のOの強い電子吸引力により電子不足の状態にある。

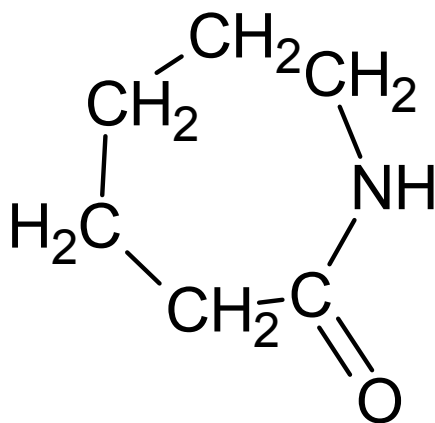
そのため、アミドは塩基性を示すことができない。 $K_a$ は $10^{-14} \sim 10^{-15}$



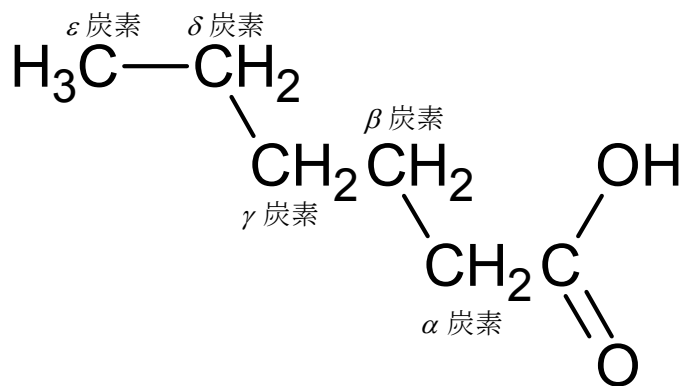
環状構造のアミドをラクタムという。

例： $\epsilon$ -カプロラクタム

カプロン酸アミドが環状構造をとった化合物で6-ナイロンの原料である。



カプロン酸







## 2. 陰イオンの付加

