

13. 脂肪族化合物 (有機化合物の分類を含む)

202. 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

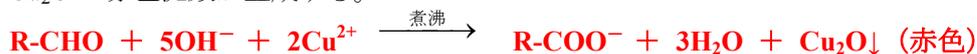
1. フェーリング反応

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、
 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、
 Cu_2O の赤色沈殿が生成する。

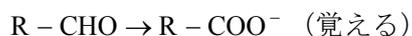
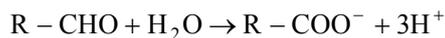
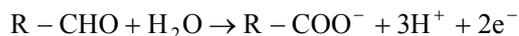


反応機構

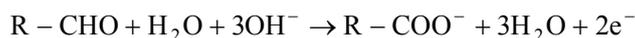
還元剤 (アルデヒド R-CHO) の半反応式



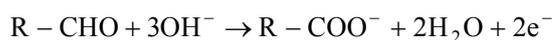
半反応式の作り方

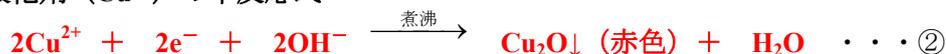
↓両辺の O の数を H_2O で等しくする。↓両辺の H の数を H^+ で等しくする。↓両辺の電荷を e^- で等しくする。

右辺に 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)

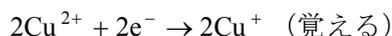
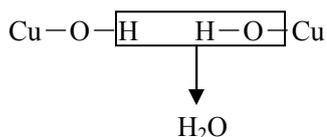
↓両辺に 3OH^- を加え、右辺の H^+ を消去する。

↓両辺を整理する。



酸化剤 (Cu^{2+}) の半反応式

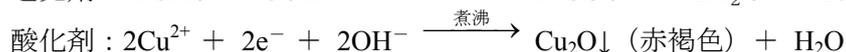
半反応式のつくり方

↓ 塩基性条件下の反応だから、両辺に 2OH^{-} を加え、整理する。↓ CuOH を煮沸すると、脱水し Cu_2O の赤色沈殿が生成する。

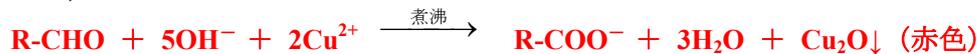
より、



酸化還元反応



より、



補足 1

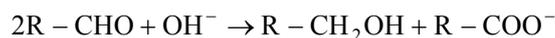
ホルムアルデヒドとの反応では、その強い還元力のため、銅が析出する (銅鏡)。

補足 2

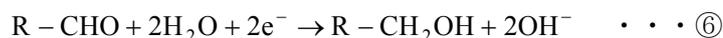
ベンズアルデヒドなど芳香族アルデヒドのフェーリング反応は陰性である。

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。

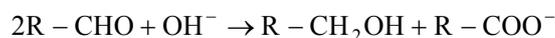
カニッツァロ反応 (カニッツァロ Cannizzaro は反応の発見者の名前)



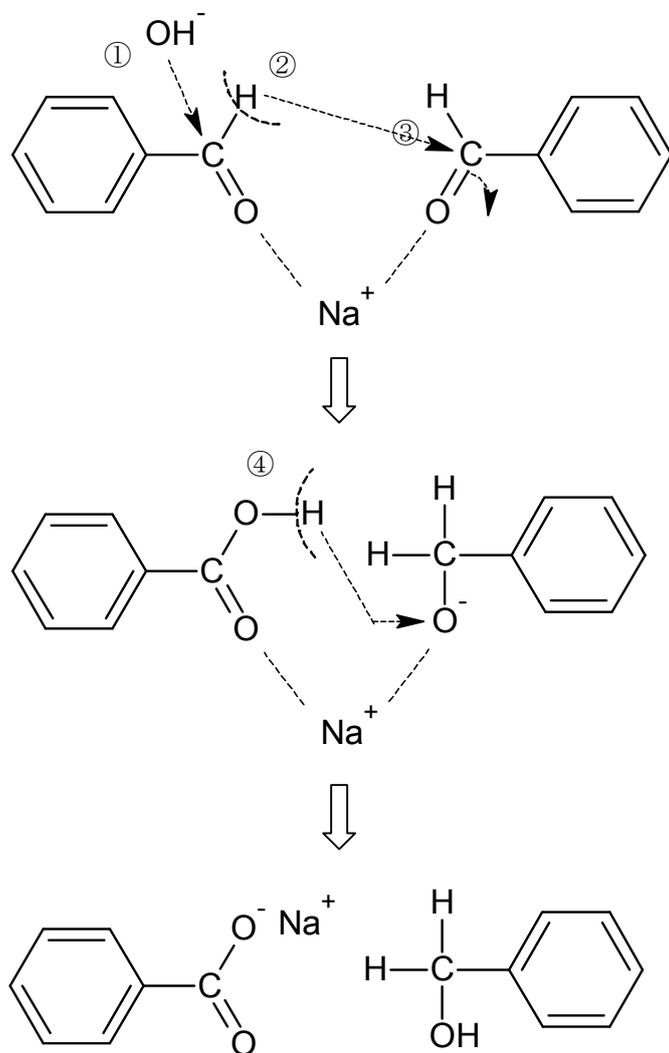
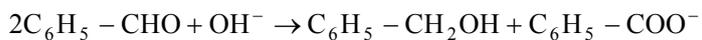
反応機構



⑤+⑥より、



ベンズアルデヒドのカニッツァロ反応



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

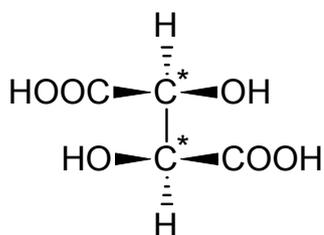
ギ酸のフェーリング反応速度は極めて小さい。

ギ酸は 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、 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。

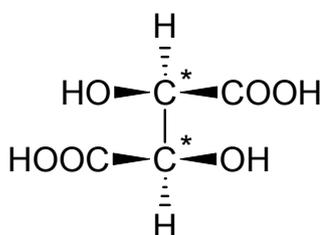
補足 4

酒石酸の分類：D-酒石酸・L-酒石酸・メソ酒石酸

D-酒石酸



L-酒石酸



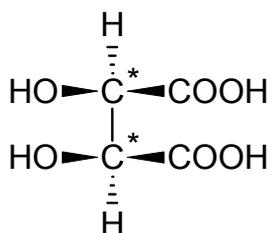
D-酒石酸と L-酒石酸は互いに鏡像異性体（エナンチオマー）である。

エナンチオマー：鏡像異性体の関係にある立体異性体



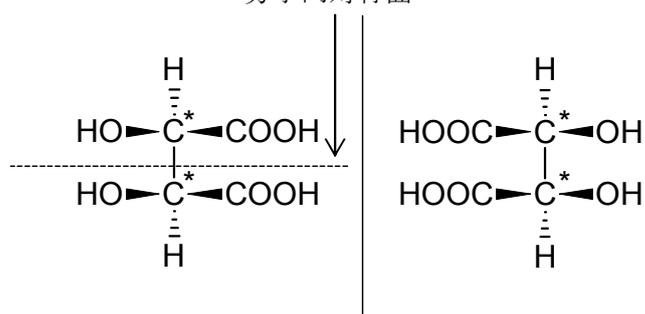
ジアステレオマー：鏡像異性体の関係にない立体異性体

メソ酒石酸



メソ体とは

分子内対称面



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。

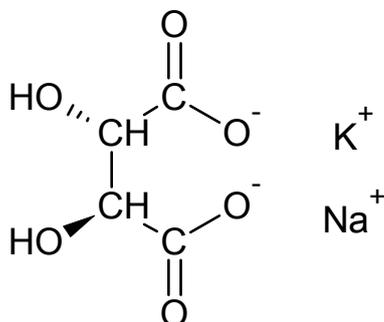
このような、不斉炭素原子をもつにもかかわらず鏡像異性体がない化合物をメソ体という。

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 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 O^- や OH 基の O が配位座となって、 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、 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、 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 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 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。

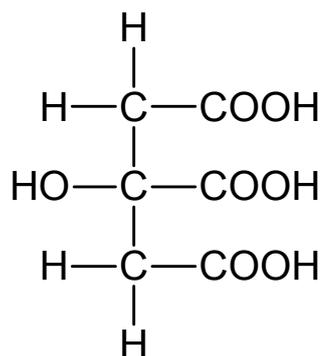
補足 6

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：CuSO₄・クエン酸ナトリウム・Na₂CO₃

クエン酸



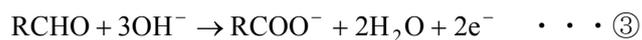
2. 銀鏡反応

反応式

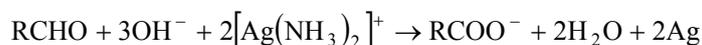


反応の原理

[Ag(NH₃)₂]⁺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(NH₃)₂]NO₃を使う理由

反応は塩基性条件下で行うが、Ag⁺は塩基性下ではAg₂Oの褐色沈殿となってしまう。

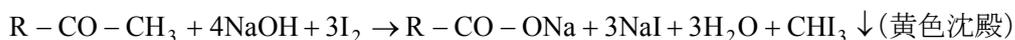
そこで、安定な錯イオンであるジアンミン銀イオン[Ag(NH₃)₂]⁺を用い、

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。

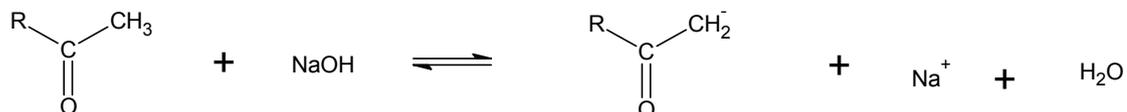
ヨードホルム反応

1. メチルケトン $R-COCH_3$ の場合

化学反応式



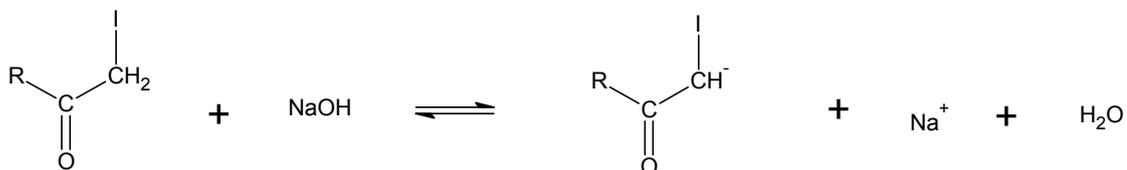
反応機構



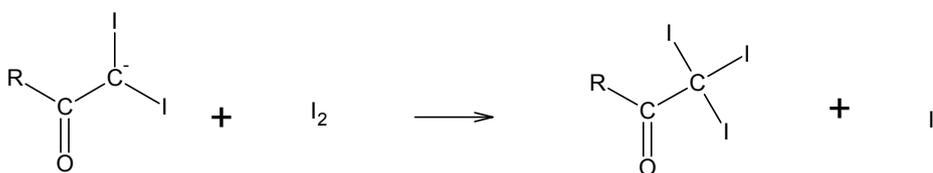
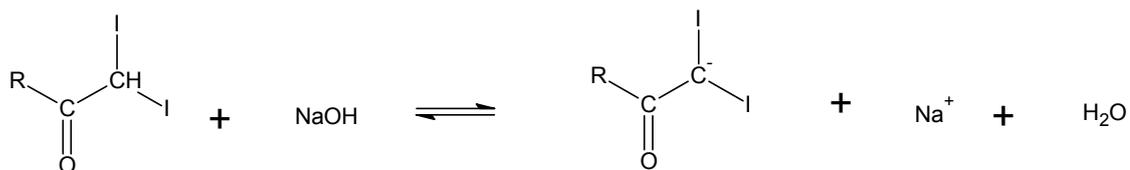
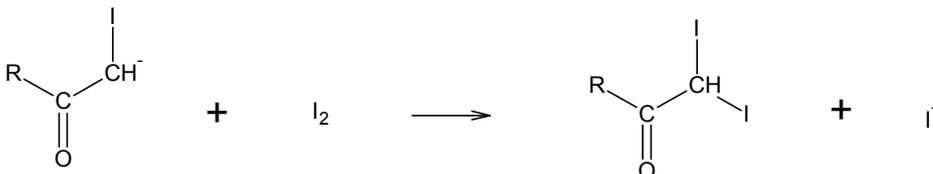
強塩基性条件下でメチルケトン（酸）と NaOH（塩基）が中和反応し、ケトンの陰イオン（エノラートイオン）が生成する。



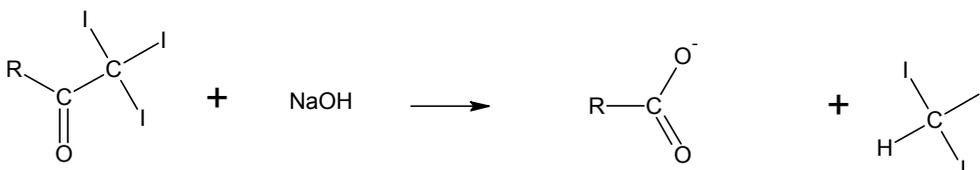
エノラートイオンはヨウ素と反応し、ヨードケトンを生ずる。



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。

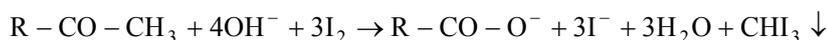
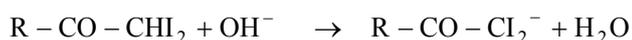
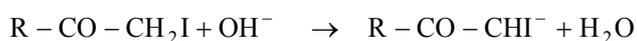
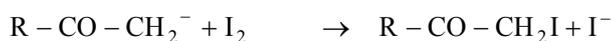
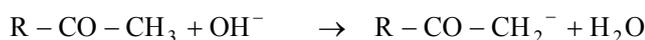


トリヨードケトン

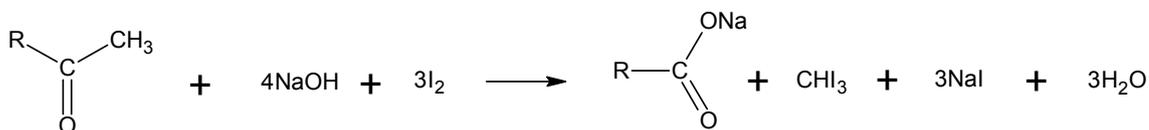
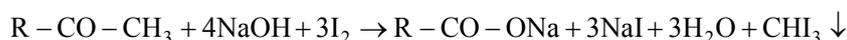


トリヨードケトンは塩基により、ヨードホルム（黄色沈殿）とカルボン酸イオンに分解される。

化学反応式でまとめると



両辺に 4Na^+ を加えて整理すると,



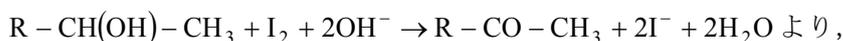
2. 2-アルコールの場合

化学反応式



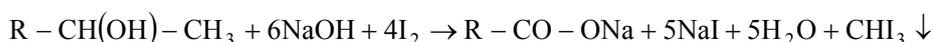
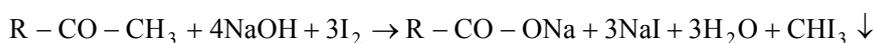
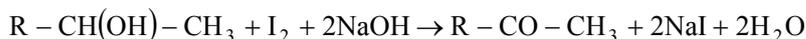
反応機構

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。

203. 油脂

油脂と主な高級脂肪酸

油脂の分類

常温の状態で脂肪と脂肪油に分類

常温で固体：脂肪

常温で液体：脂肪油

脂肪油の分類

乾性油

不飽和結合 (C=C 結合) の多い脂肪油

C=C 結合が空気中の酸素によって酸化されながら炭素鎖間の重合が進み樹脂化し、表面が乾いた感じになる。このような性質をもつ脂肪油を乾性油という。

不乾性油

不飽和結合 (C=C 結合) の少ない脂肪油

樹脂化が進まないので乾いた感じにならない。このような脂肪油を不乾性油という。

半乾性油

乾性油と不乾性油の中間の性質をもつ脂肪油

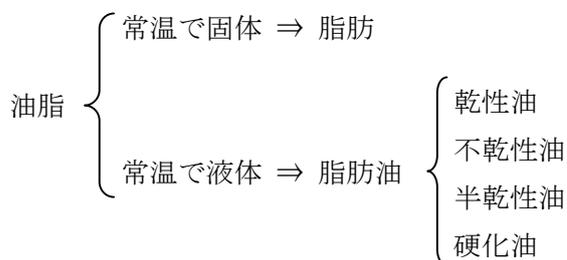
硬化油

脂肪油に水素付加し、不飽和結合 (C=C 結合) を少なくすることにより、人工的に作った脂肪。マーガリンなどは硬化油である。

生体の脂肪酸の C=C はシス型のみ (3-4 ページ参照) であるが、脂肪油に水素付加すると副生成物として、

トランス型の C=C をもつ脂肪酸 (トランス脂肪酸) が生成する。

トランス脂肪酸は動脈硬化, 心臓病, ガンなどの原因物質である。



化学式を暗記しておかなければならない脂肪酸

C17 高級脂肪酸

ステアリン酸	$C_{17}H_{35}COOH$	炭素間二重結合数 0	飽和脂肪酸 不飽和脂肪酸
オレイン酸	$C_{17}H_{33}COOH$	炭素間二重結合数 1	
リノール酸	$C_{17}H_{31}COOH$	炭素間二重結合数 2	
リノレン酸	$C_{17}H_{29}COOH$	炭素間二重結合数 3	

C15 高級脂肪酸

パルミチン酸	$C_{15}H_{31}COOH$	炭素間二重結合数 0	飽和脂肪酸
--------	--------------------	------------	-------

解説

炭素間二重結合のない脂肪酸を飽和脂肪酸、

炭素間二重結合のある脂肪酸を不飽和脂肪酸という。

上記の不飽和脂肪酸の炭化水素は炭素間二重結合に対しシスに付加しているので、分子全体が折れ曲がった構造をとる。

折れ曲がった分子の集合体は、そうでない分子の集合体よりかさばるのは明らかであり、これは、折れ曲がった分子の集合体のほうが、そうでない分子の集合体より、分子間の距離が大きいことを意味している。

また、分子間の距離が大きくなると分子間力は弱くなるので、融点が低くなる。

実際、

飽和脂肪酸のステアリン酸、パルミチン酸の融点がそれぞれ $70^{\circ}C$ 、 $60^{\circ}C$ であるのに対し、オレイン酸、リノール酸、 α -リノレン酸の融点はそれぞれ $13^{\circ}C$ 、 $-5^{\circ}C$ 、 $-10^{\circ}C$ である。

補足

動物は、炭素間二重結合が 2 つ以上の脂肪酸を体内で合成することができないので、リノール酸やリノレン酸は植物から摂取しなければならない。

体に必要だが自ら合成できない脂肪酸を必須脂肪酸という。

計算問題を効率良く解く上で覚えておくべき分子量

ステアリン酸 $C_{17}H_{35}COOH$: 284

これを覚えておけば、この分子量を軸に

オレイン酸 $C_{17}H_{33}COOH$: 282

リノール酸 $C_{17}H_{31}COOH$: 280

リノレン酸 $C_{17}H_{29}COOH$: 278

が楽に導ける。

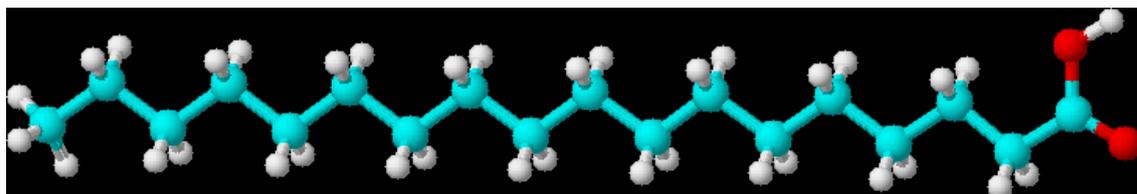
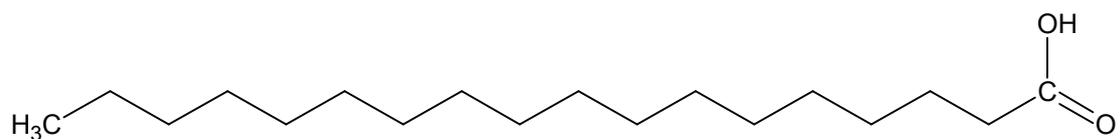
パルミチン酸 $C_{15}H_{31}COOH$: 256

グリセリン $C_3H_8O_6$: 92

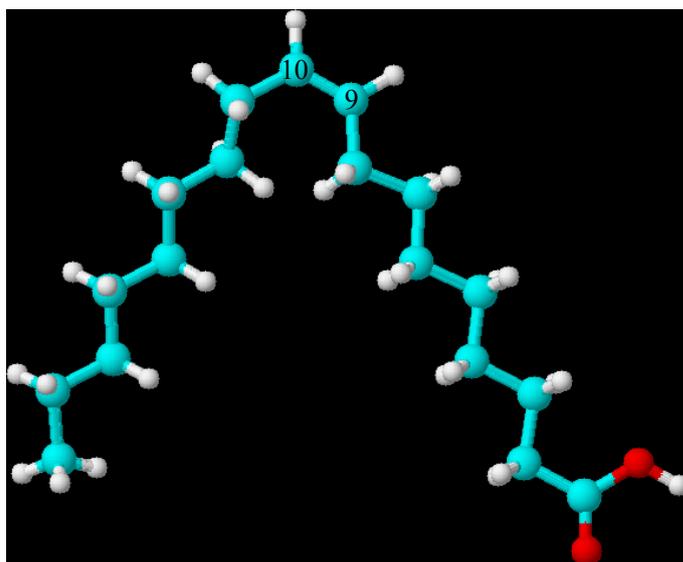
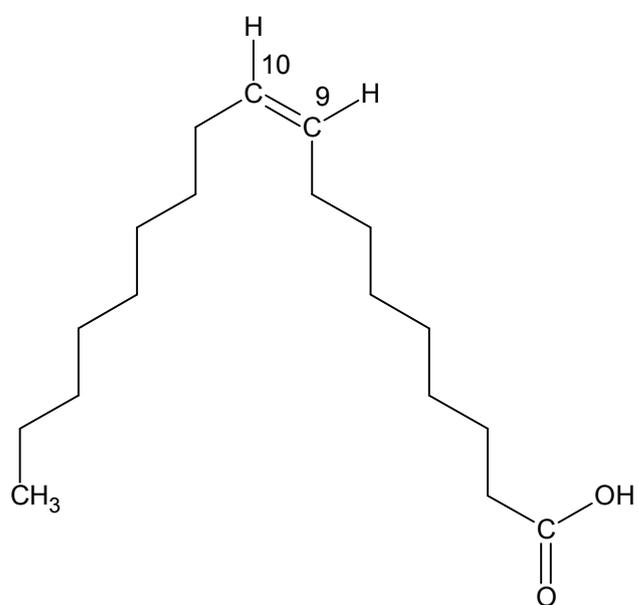
脂肪酸がステアリン酸のみの油脂 : 890

$$C_3H_8O_6 + 3(C_{17}H_{35}COOH) - 3H_2O = 92 + 3 \times 284 - 3 \times 18 = 890$$

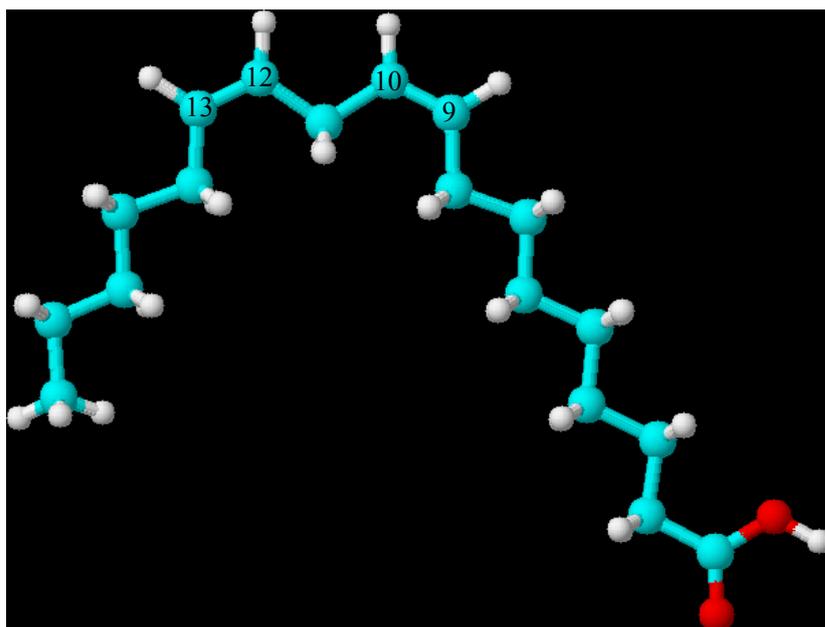
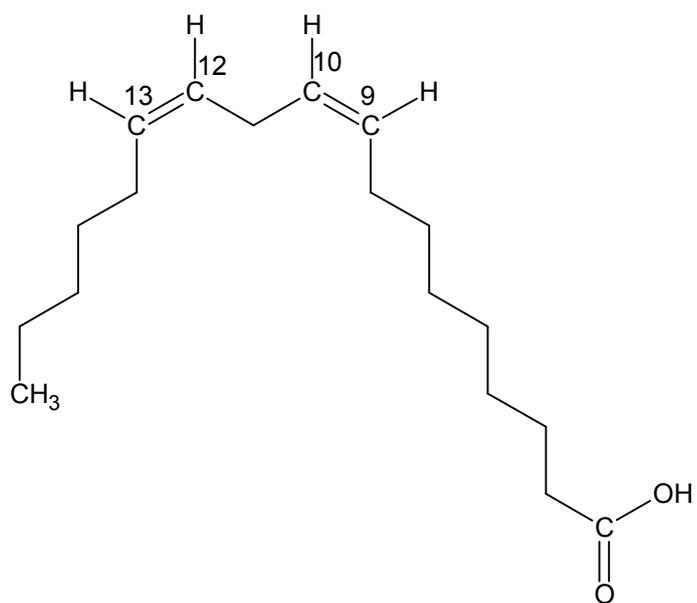
ステアリン酸

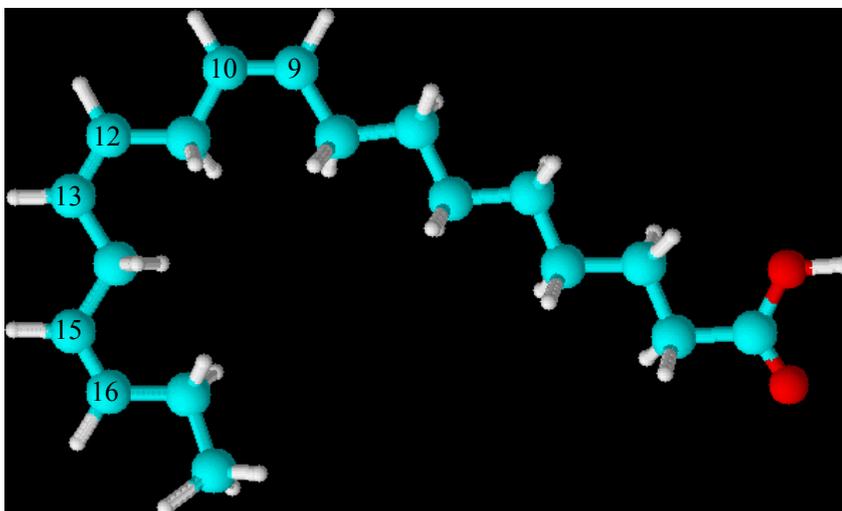
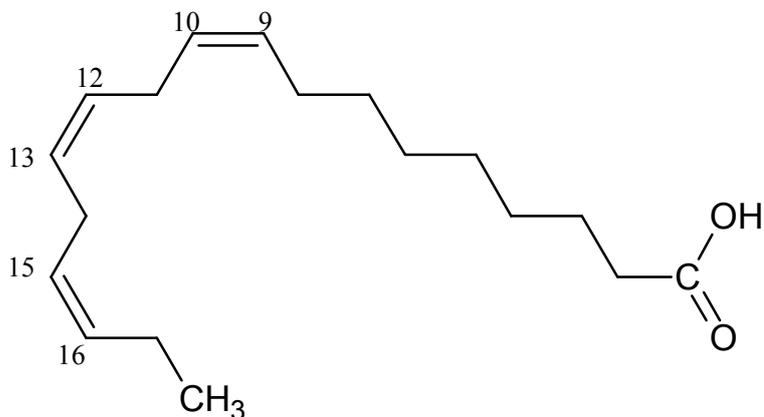


オレイン酸



リノール酸



α -リノレン酸

205. 有機化合物の状態と溶解性

主な芳香族化合物の常温での状態

常温で液体のもの

トルエン, (オルト・メタ・パラ) キシレン, スチレン, エチルベンゼン, クメン,
アニリン, クロロベンゼン, サリチル酸メチル, ニトロベンゼン

常温で固体のもの

フェノール, 安息香酸, ベンゼンスルホン酸, サリチル酸, アセチルサリチル酸,
アセトアニリド, ピクリン酸, トリニトロトルエン, ナフタレン, アントラセン,
フェナントレン

207. 油脂の構造

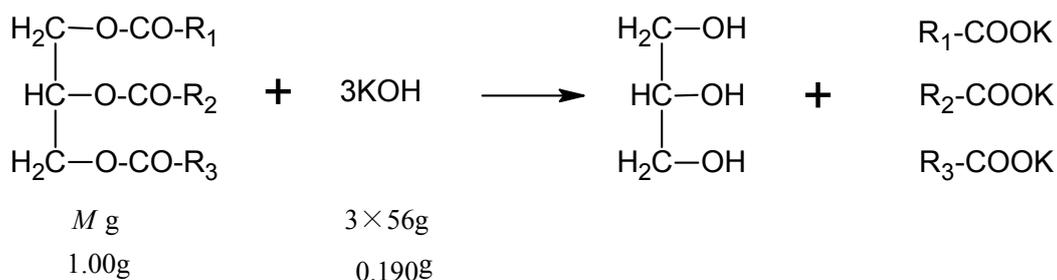
(2)

(i)

油脂 A の平均分子量を M とすると、

1mol の油脂 A (M g) をけん化するのに必要な KOH は 3mol (3×56 g) である。

1.00g の油脂 A をけん化するのに KOH が 190mg, すなわち 0.190g 必要だったから、



より、

$$M : 1.00 = 3 \times 56 : 0.190 \quad \therefore M = \frac{1.00 \times 3 \times 56}{0.190} \approx 884.2$$

よって、油脂 A の平均分子量は、884 …… (答)

補足

比の手際よい処理法

$$\begin{array}{ccc}
 Mg & \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \end{array} & 3 \times 56g \\
 1.00g & \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \end{array} & 0.190g
 \end{array}$$

たすきがけにより、 $0.190M = 1.00 \times 3 \times 56$

(ii)

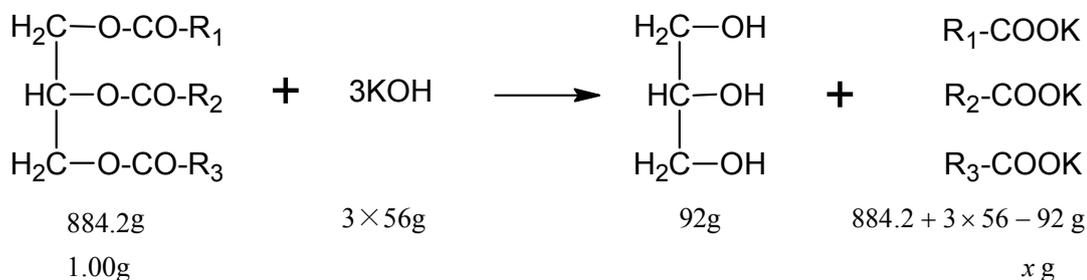
同様に、1mol の油脂 A (884.2g) をけん化すると、

セッケンが $884.2 + 3 \times 56 - 92$ g 生成する。

1.00g の油脂 A から生成するセッケンの質量を x g とすると、

$$884.2x = (884.2 + 3 \times 56 - 92) \times 1.00 \quad \text{より、} \quad x \approx 1.085$$

よって、1.09g …… (答)



(3)

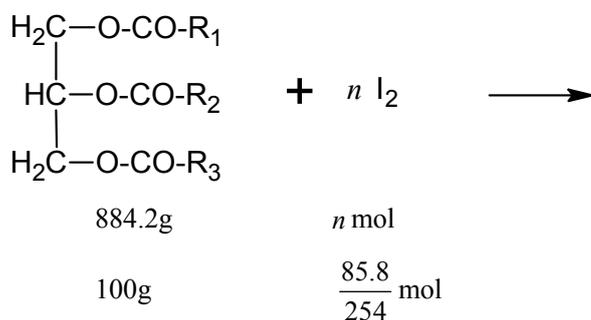
1mol の油脂 A (884.2g) 中に存在する C=C を n mol とすると、
それと付加反応する I_2 も n mol である。

100g の油脂 A と付加反応した I_2 は 85.8g, すなわち $\frac{85.8}{254}$ mol だったから、

$$884.2g \times \frac{85.8}{254} \text{ mol} = 100g \times n \text{ mol} \quad \therefore n \approx 2.9$$

よって、平均 3mol

ゆえに、油脂 1 分子あたり平均 3 個の C=C が存在する。 . . . (答)



(4)

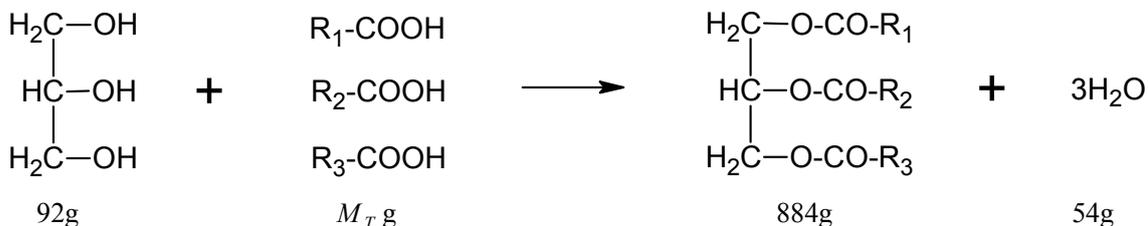
脂肪酸	分子量	C=C の数
パルミチン酸	256	0
ステアリン酸	284	0
オレイン酸	282	1
リノール酸	280	2

3つの脂肪酸の分子量の和を M_T とすると、

1mol のグリセリン (92g) と M_T g の脂肪酸が完全にエステル結合したと仮定すると、

1mol の油脂 A (884g) と 3mol の H_2O (54g) が生成する。

$$92 + M_T = 884 + 54 \text{ より, } M_T = 846$$



脂肪酸 $R_1\text{COOH}$, $R_2\text{COOH}$, $R_3\text{COOH}$ それぞれ 1 分子中に存在する $\text{C}=\text{C}$ 結合の数を $a \geq b \geq c$ とすると, (3)より, $a+b+c=3$ だから, $(a,b,c)=(2,1,0), (1,1,1)$

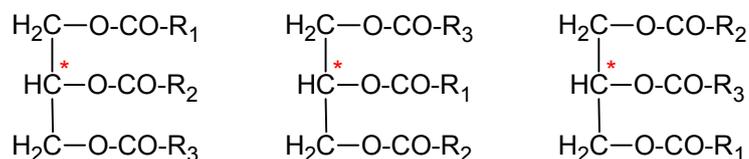
よって,

$(R_1\text{COOH}, R_2\text{COOH}, R_3\text{COOH}) =$ (リノール酸, オレイン酸, ステアリン酸),
 (リノール酸, オレイン酸, パルミチン酸),
 (オレイン酸, オレイン酸, オレイン酸)

これらのうち, 脂肪酸の分子量の和が 846 であるのは,

(リノール酸, オレイン酸, ステアリン酸), (オレイン酸, オレイン酸, オレイン酸)
 である。

$(R_1\text{COOH}, R_2\text{COOH}, R_3\text{COOH}) =$ (リノール酸, オレイン酸, ステアリン酸) の場合



赤色星印は不斉炭素原子

より, 光学異性体を考慮すると 6 種類が可能である。

$(R_1\text{COOH}, R_2\text{COOH}, R_3\text{COOH}) =$ (オレイン酸, オレイン酸, オレイン酸)

光学異性体が存在しないから, 1 種類のみ可能である。

よって, 全部で 7 種類可能である。・・・(答)

補足

