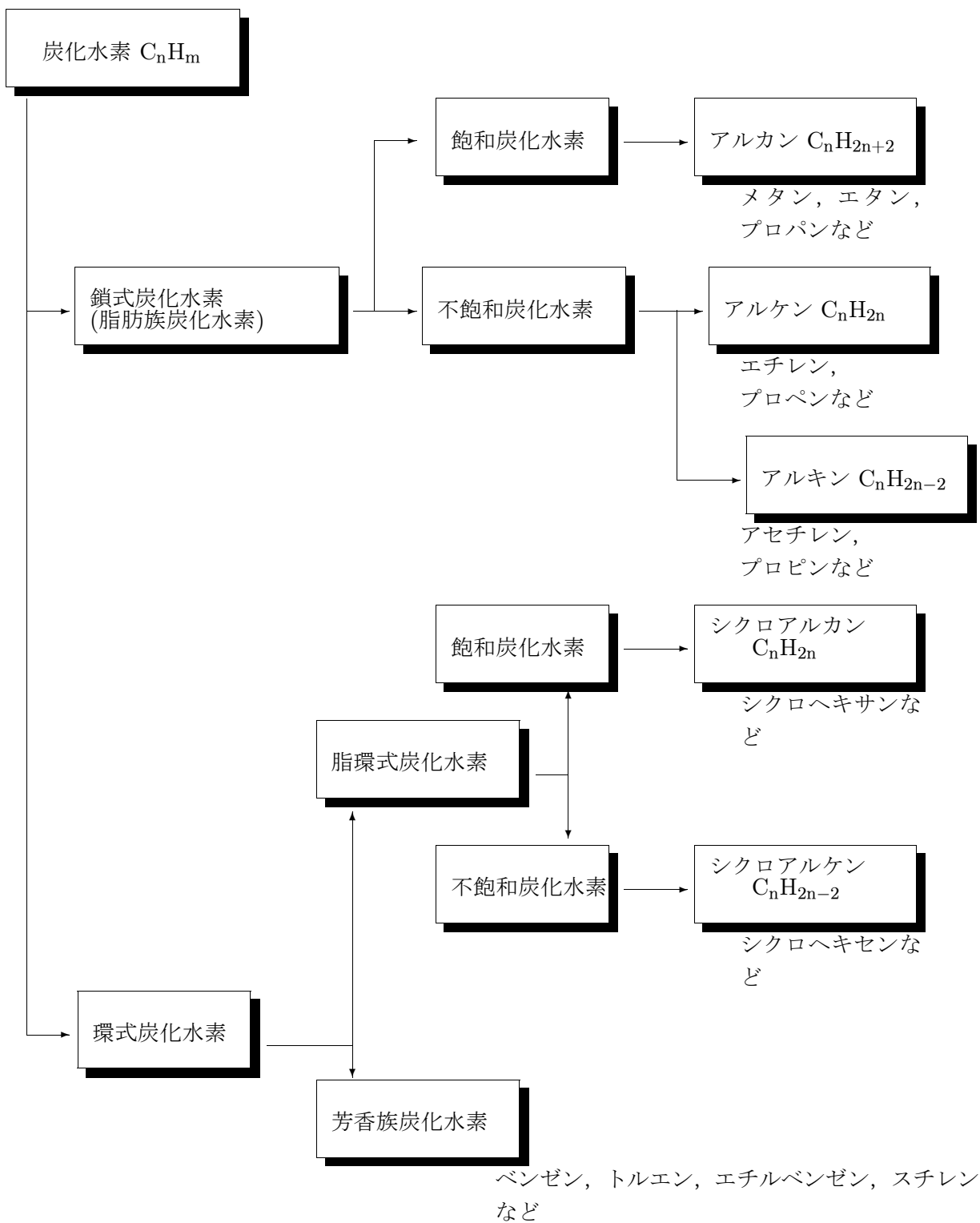
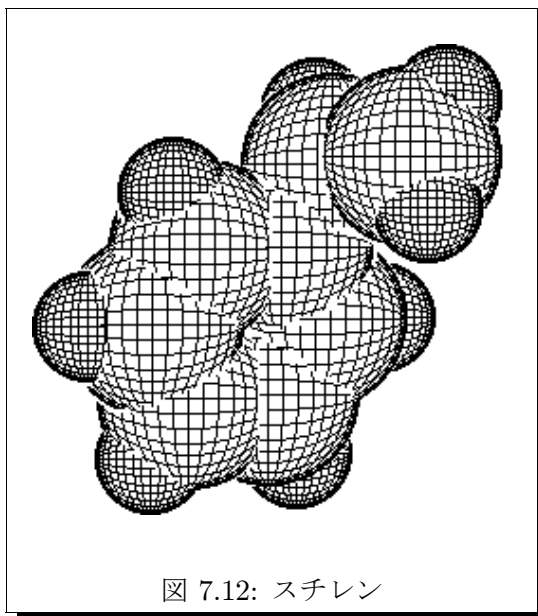
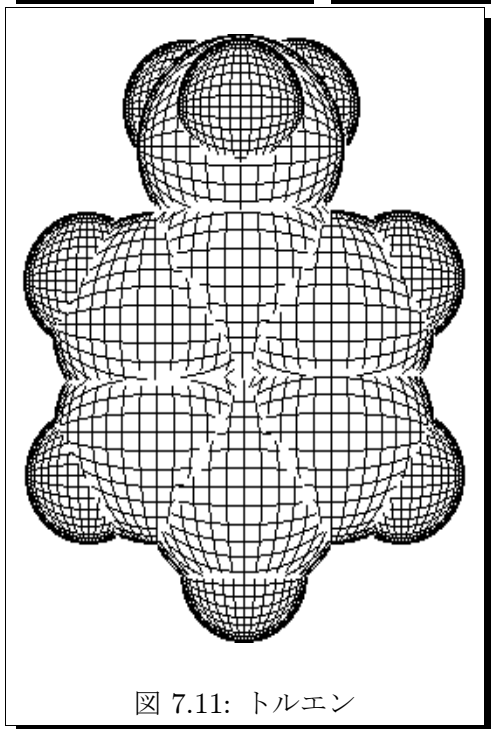
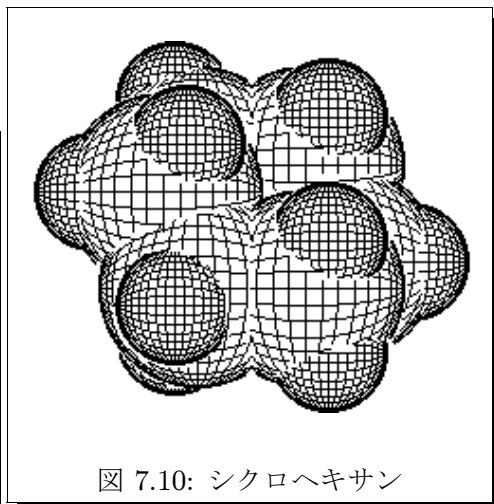
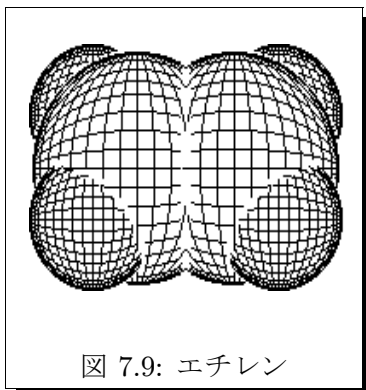
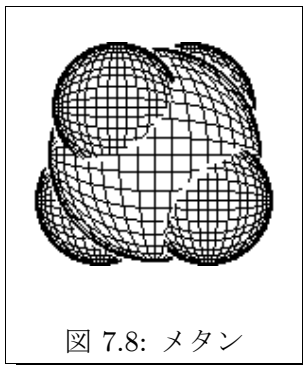


## 7.2 炭化水素 $C_nH_m$

### 7.2.1 炭化水素の分類





## 7.2.2 アルカン (パラフィン, メタン系炭化水素)

炭素原子間の結合がすべて単結合 (一重結合) である炭化水素をアルカンという。

- アルカンの構造式と分子模型

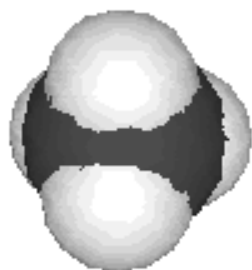
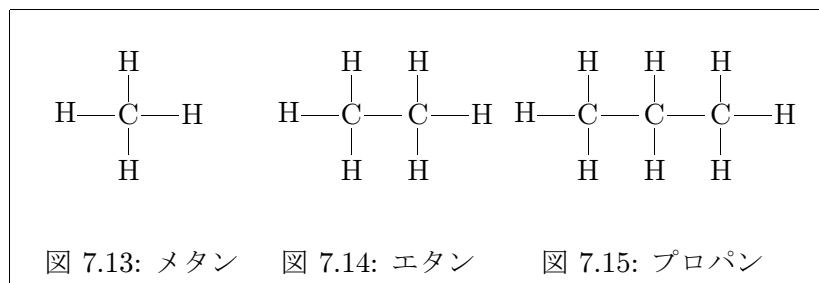


図 7.16: メタン

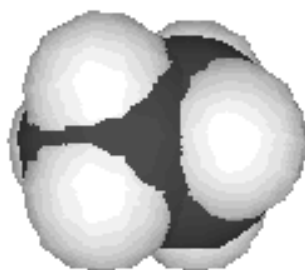


図 7.17: エタン

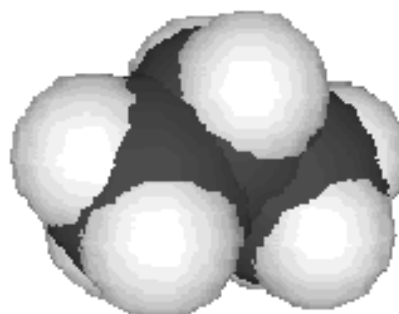


図 7.18: プロパン

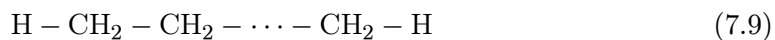
- アルカンの沸点

表 7.1: アルカンの沸点, 融点と状態

名称	分子式	沸点 (°C)	融点 (°C)	常温, 常圧での状態
メタン	CH <sub>4</sub>	-161	-183	gas
エタン	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-89	-184	gas
プロパン	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-42	-187	gas
ブタン	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.5	-138	gas
ペンタン	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	36	-130	liquid
ヘキサン	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	69	-95	liquid
⋮				
ヘキサデカン	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>		18	liquid
ヘプタデカン	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>		22	solid
オクタデカン	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>		28	solid

- アルカンの構造の特徴

鎖状のアルカンについては、その構造は次のように表現できる。



従って、炭素数  $n$  のアルカンは一般式



で表わされる。このように一般式で示される一群の化合物を同族体または同族列という。

ある炭素原子 1 個に対して単結合によって結合できる炭素原子数は最大 4 個である。そのため、同じ分子式であってもその構造が異なる分子が存在する。このような同じ分子式で示されるが、構造の異なる化合物を構造異性体と呼ぶ。例えば、分子式  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  の化合物における構造異性体は、ブタン、2-メチルプロパンがある。

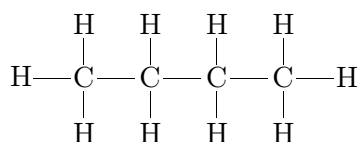


図 7.19: ブタン

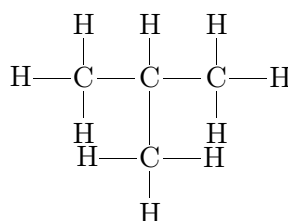


図 7.20: 2-メチルプロパン

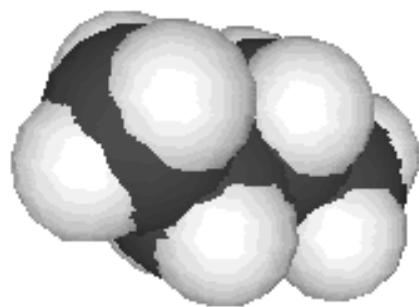


図 7.21: ブタン

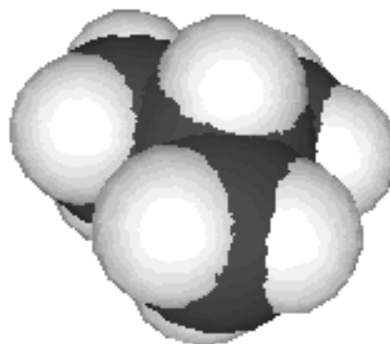


図 7.22: 2-メチルプロパン

アルカン  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  および  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  の構造異性体を示性式で示せ。

炭化水素  $C_7H_{16}$  の構造を考えたとき、次のように空間的な配置の違う 2 種類の炭化水素が存在する。

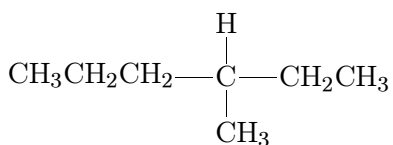


図 7.23:

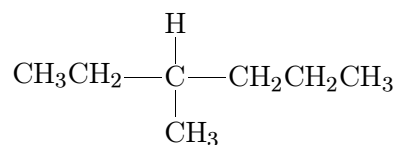


図 7.24:

この 2 つの化合物の空間的な配置を次に示す。左の化合物と右の化合物は鏡像の関係にあり、重ね合わせることができない。このような関係を光学異性体という。

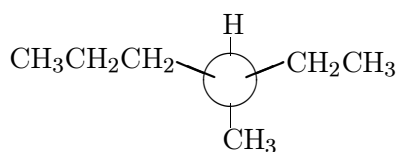


図 7.25:

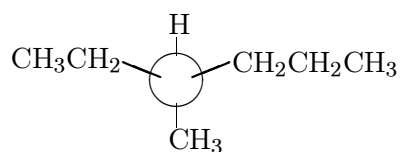


図 7.26:

- アルカンの名称

有機化合物をはじめ、すべての化合物の名称については命名法が定められている。日本語での命名法は日本化学会化合物命名小委員会が定めている。これを組織名という。

- － 直鎖の枝分かれのない飽和炭化水素

炭素数  $C_1 \sim C_4$  のものは慣用名をそのまま組織名として使用する。炭素数が  $C_5$  以上のものは、炭素原子の数に対応するギリシャ語の数詞に接尾語”アン ane”をつける。

表 7.2: 数詞の例

1	2	3	4	5	6
mono モノ	di ジ	tri トリ	tetra テトラ	penta ペンタ	hexa ヘキサ
7	8	9	10	11	12
hepta ヘプタ	octa オクタ	nona ノナ	deca デカ	undeca ウンデカ	dodeca ドデカ

表 7.3: 直鎖炭化水素

$CH_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_4H_{10}$	$C_5H_{12}$	$C_6H_{14}$
メタン methane	エタン ethane	プロパン propane	ブタン butane	ペンタン pentane	ヘキサン hexane

- － 側鎖 (枝分かれ) のある炭化水素

分子中の最も長い炭素原子の鎖をもつ炭化水素の水素原子がアルキル基に置き換えられた化合物 (誘導体) として命名する。

アルキル基の名称は、対応する直鎖アルカンの接尾語”アン ane”を”イル yl”に置き換えて造る。

表 7.4: アルキル基の名称

$CH_3-$	$C_2H_5-$	$C_3H_7-$	$C_4H_9-$	$C_5H_{11}-$	$C_6H_{13}-$
メチル methyl	エチル ethyl	プロピル propyl	ブチル butyl	ペンチル pentyl	ヘキシル hexyl

側鎖の位置は、直鎖部分の端から炭素原子につけた位置の番号で示す。このとき、位置番号は最も小さな値となるようにする。また、各アルキル基の名称には接頭語としてその数を表わす接頭語をつける。

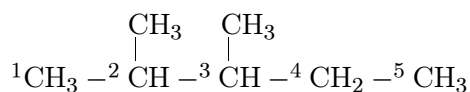
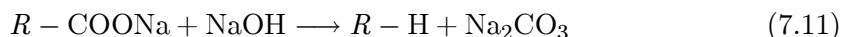


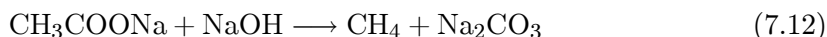
図 7.27: 2,3-ジメチルペンタン 2,3-Dimethylpentane

- アルカンの製法

アルカンの実験室における製法として、カルボン酸ナトリウムの無水物と水酸化ナトリウムの固体を混合し、加熱分解させる方法がある(脱炭酸)。この反応をアルキル基を  $R-$  で示して表わすと



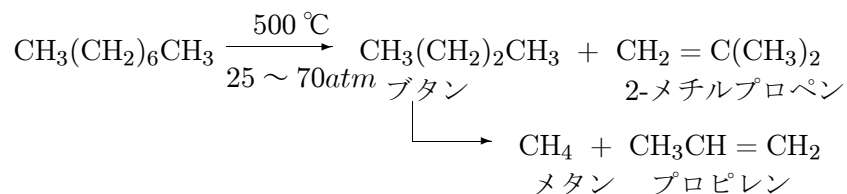
となる。例えば、無水酢酸ナトリウムの脱炭酸によってメタンが生じ、



また、酪酸ナトリウムの脱炭酸によってプロパンが生ずる。



一方、工業的には熱分解(クラッキング)を用いる。この方法は、アルカンを高温で熱分解する方法で、炭素数の少ない炭化水素が分解によって生ずる。

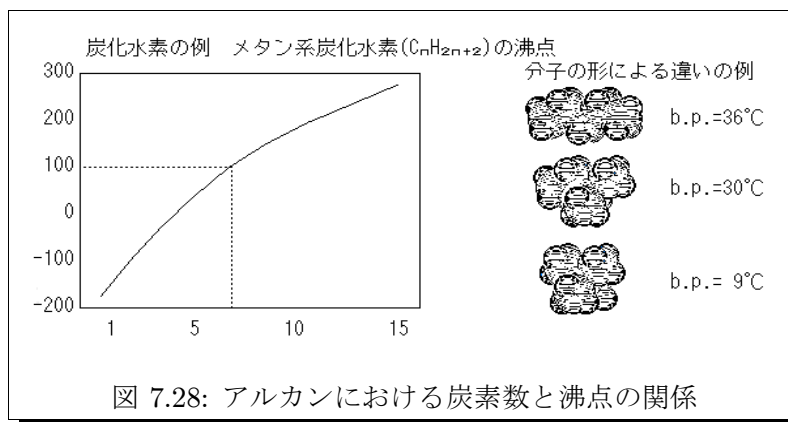


- アルカンの物理的性質

アルカンは炭素原子の鎖にそれよりも電気陰性度の小さな水素原子が結合している。電気陰性度の値は、炭素が 2.5，水素が 2.1 である。炭素-炭素間には電気陰性度の差がなく、炭素-水素間の電気陰性度の差も小さい。そのため、極性がほとんどなく、水(極性溶媒)と混合せず、上層に分離する。また、無極性分子であるため、分子間力はファンデルワールス力となり、その結果、沸点は同一分子量では、

直鎖アルカン > 枝分かれアルカン

となり、同一の構造では、分子量が大きいほどその値が高くなる。

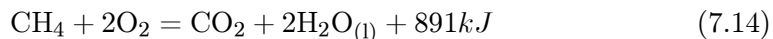


- アルカンの反応性

アルカンは非常に反応性に乏しく、温和な条件下での反応は困難である。しかし、強力な試薬を用いたり、高温、高圧の条件下では反応することがあるが、その制御は難しい。

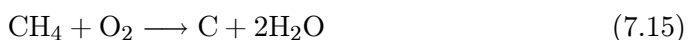
- － 燃焼 (酸化)

高温で、十分な酸素があるときは、



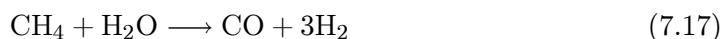
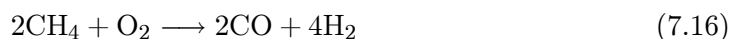
の発熱反応が生ずる。低級 (炭素数の少ない) のアルカンは空気中において淡青色の炎を生じる。また、メタンの爆発限界は空気中において 5.3 % から 14.0 % である。

一方、酸素が不足し、不完全燃焼するときには



となり、煤を生ずる。

なお、高温においてニッケル触媒を用いると、



の反応を生じさせることができる。このとき生じた CO と H<sub>2</sub> の混合気体を酸化亜鉛触媒で反応させるとメタノールを合成することができる。



- － ハロゲン化 (ラジカル置換反応, 連鎖反応)

アルカンと塩素や臭素の混合物に光や熱を加えるとアルカンの水素原子がハロゲンに置換される反応が生ずる。この反応はモノハロゲン化で停止させることは困難である。例えば、メタンと塩素の混合気体に光を当てると、次のような段階を経て反応が進む。

**第一段階**  $\text{Cl}-\text{Cl} \longrightarrow 2\text{Cl}\cdot$  (光による分解)

**第二段階**  $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{H}-\text{Cl} + \text{CH}_3\cdot$

**第三段階**  $\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}-\text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$

このような過程を次々と繰り返し、CH<sub>3</sub>Cl (クロロメタン Chloromethane, 塩化メチル), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ジクロロメタン Dichloromethane, 塩化メチレン<sup>2</sup>), CHCl<sub>3</sub> (クロロホルム Chloroform)<sup>3</sup>, CCl<sub>4</sub> (四塩化炭素 Tetrachloromethane)<sup>4</sup> というハロアルカン (ハロゲン化炭化水素) を生ずる。これらのうち、クロロメタンは常温常圧で無色の気体である。しかし、他の物質は無色の液体であり、水よりも密度の値が大きい。

なお、一般にある分子内の原子や原子団が別の原子や原子団と置き換わる反応を置換反応というが、置換反応は必ずしもラジカルによるものばかりではない。

<sup>2</sup>原子団  $-\text{CH}_2-$  をメチレン基という。

<sup>3</sup>麻酔作用があるため、取り扱いには注意が必要。

<sup>4</sup>現在、製造、販売が禁止されている。



### 7.2.3 シクロアルカン

炭素原子が環状に結合した構造を持つ飽和炭化水素をシクロアルカンという。シクロアルカンの一般式は、

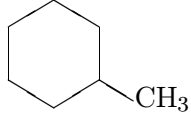
$$\boxed{\text{C}_n\text{H}_{2n}} \quad (n \geq 3) \quad (7.19)$$

で表わされる。

表 7.5:  $n \leq 8$  であるシクロアルカン

炭素数	名	称	沸点 (°C)
3	シクロプロパン	cyclopropane	-33
4	シクロブタン	cyclobutane	13
5	シクロペンタン	cyclopentane	49
6	シクロヘキサン	cyclohexane	81
7	シクロヘプタン	cycloheptane	118
8	シクロオクタン	cyclooctane	149

表 7.6: アルカンとシクロアルカンの比較

名称		沸点 (°C)	密度 (20 °C)
2-メチルヘキサン 2-methylhexane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	99	0.679
メチルシクロヘキサン methylcyclohexane		101	0.769

シクロアルカンの性質は対応するアルカンに似た性質を持つ。

なお、シクロヘキサンには構造上次の2つのタイプが存在する。この2つのタイプを比べる

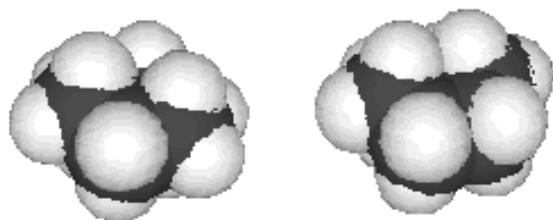


図 7.29: イス型 (左) と舟型 (右)

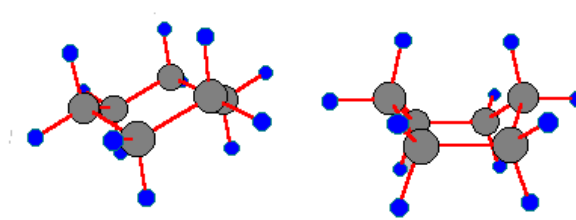


図 7.30: イス型 (左) と舟型 (右)

と舟型では水素原子が接触している。従って、この形の分子にイス型より変化させるには水素原子間の反発に逆らって変形しなければならない。そのため、舟型はイス型よりもエネルギーが  $1\text{mol}$  当たり、 $28.9\text{kJ}$  高くなる。

### 7.2.4 不飽和炭化水素の構造

鎖式炭化水素のうち、炭素炭素間の結合に二重結合もしくは三重結合を持つものを不飽和炭化水素という。このうち、二重結合を分子内に1個だけ持っている炭化水素は、アルカンに比べて水素原子の数が2個だけ少なくなり、一般式

$$\boxed{C_nH_{2n}} \quad (7.20)$$

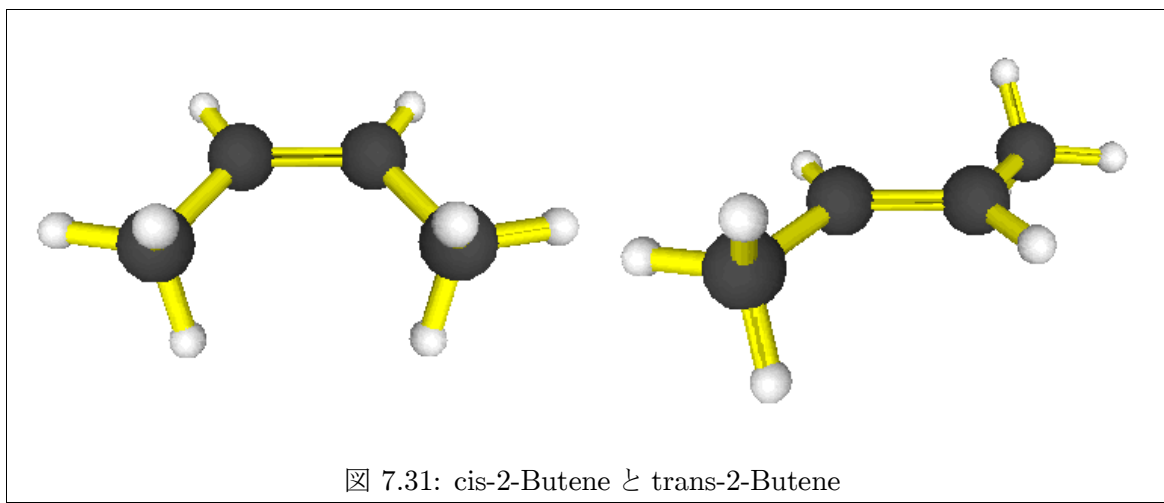
で表わされ、この鎖式炭化水素をアルケンという。

また、三重結合を分子内に1個だけ持っている炭化水素は、アルカンに比べて水素原子の数が4個少なくなり、一般式

$$\boxed{C_nH_{2n-2}} \quad (7.21)$$

で表わされ、この鎖式炭化水素をアルキンという。

- アルケン (エチレン系炭化水素, オレフィン炭化水素) の構造



二重結合している炭素原子2個とそれに結合している4個の原子は同一平面上に存在する。また、この二重結合を軸とした回転はできないので<sup>5</sup>、 $C_4H_8$ 分子には二重結合の位置の違いによる構造異性体、1-Butene, 2-Methylpropene, 2-Buteneが存在し、さらに2-Buteneには原子団の空間的位置関係による立体異性体の一つである幾何異性体(シストランス異性体), cis-2-Butene, trans-2-Buteneが存在する。幾何異性体は二重結合に対する原子団の位置関係から生ずるものである。

次の分子式で示される化合物の幾何異性体を構造式で示せ。

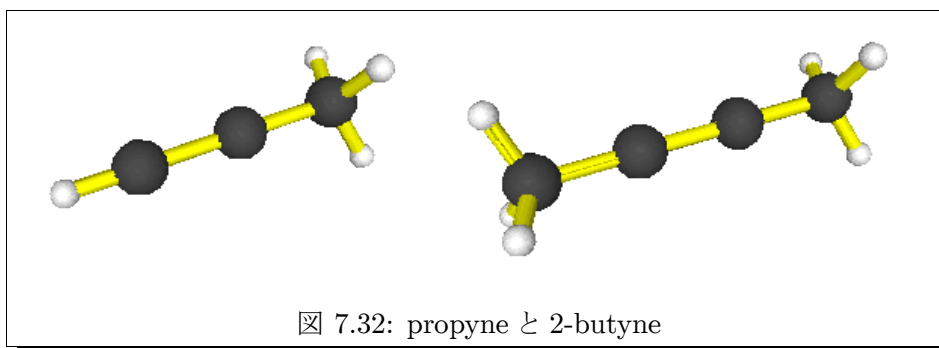
1.  $C_2H_2Cl_2$
2.  $C_5H_{10}$

<sup>5</sup> $\pi$  結合している  $p$  オービタルのため

表 7.7: アルケンの例

分子式	名称	融点 (°C)	沸点 (°C)
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	エチレン	-169.	-104.
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	プロペン (プロピレン)	-185.	-47.
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1-ブテン	-185.	-6.
	2-メチルプロペン (イソプチレン)	-140.	-7.
	シス-2-ブテン	-139.	4.
	トランス-2-ブテン	-106.	1

- アルキン (アセチレン系炭化水素) の構造



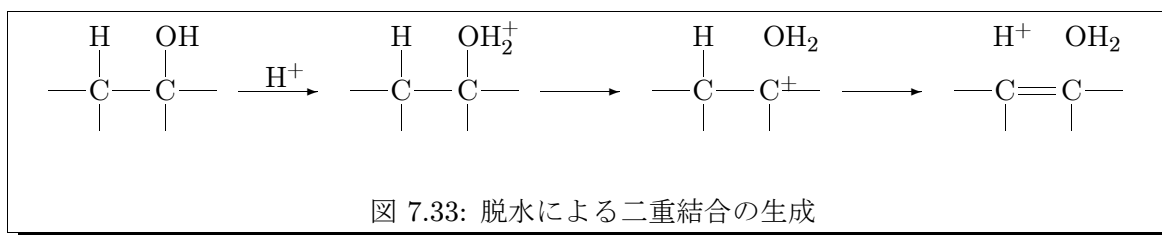
三重結合している炭素原子 2 個とそれに結合している 2 個の原子は直線上に位置している。

表 7.8: アルキンの例

分子式	名称	融点 (°C)	沸点 (°C)
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	アセチレン	-82	昇華温度-84
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	プロピン	-103	-23
	(メチルアセチレン)		
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1-ブチン	-126	8
	(エチルアセチレン)		
	2-ブチン (ジメチルアセチレン)		

### 7.2.5 不飽和炭化水素の性質

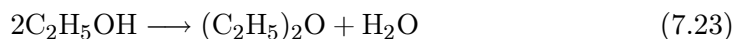
- アルケンとアルキンの物理的性質  
分子量と融点、沸点の関係は飽和炭化水素とよく似ている。
- 炭素-炭素不飽和結合の生成
  - アルコールの濃硫酸、五酸化リン、アルミナによる脱水



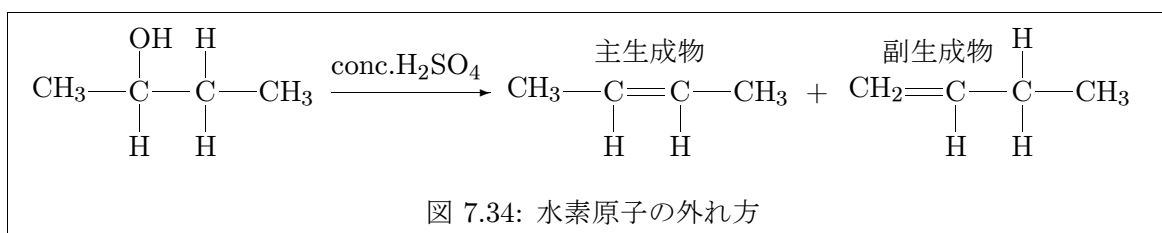
アルコールに濃硫酸を加えて熱すると脱水が生じ、炭素原子間に二重結合が生成する。例えば、アルコールとしてエタノールを用い、濃硫酸<sup>6</sup>で 160～180℃ の温度で脱水するとエチレンが生ずる。



なお、このとき温度が 130℃ では次の反応が生じ、ジエチルエーテルが生成する。



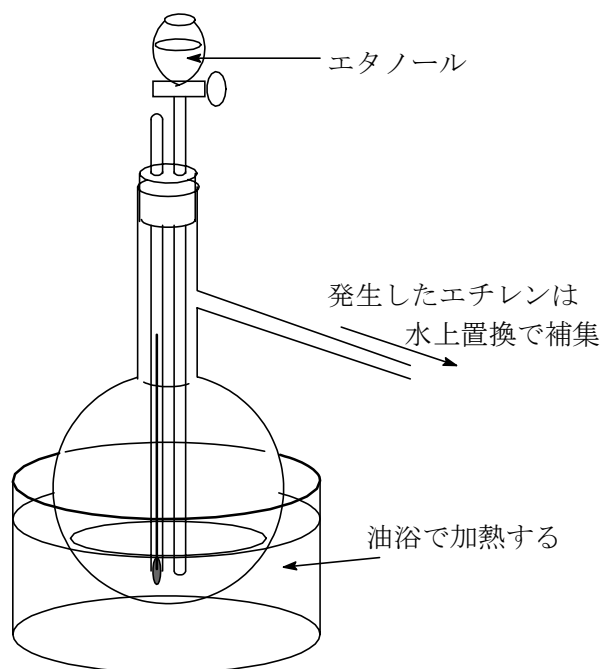
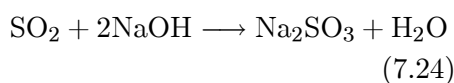
また、脱水はより水素の少ない方から生ずる。



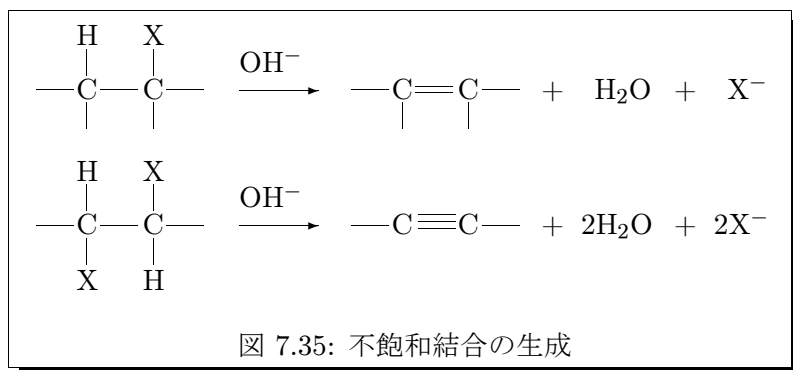
<sup>6</sup>濃硫酸は 290℃ で分解し、317℃ で沸騰する。

エチレンは実験室において次のようにして製造される。

フラスコの中に濃硫酸 60g を入れ、約 165 °C に加熱する。滴下漏斗（先端は濃硫酸中に浸す）から、エタノール 10g を少しずつ加える。発生するエチレンを水上置換で試験管に集める。このエチレンには、少量の SO<sub>2</sub> が含まれているので、希水酸化ナトリウム溶液と振り混ぜたのち、水中で他の試験管に移す。



- 水酸化カリウムの濃厚エタノール水溶液による不飽和結合の生成



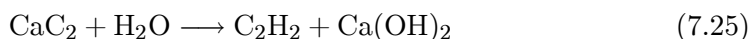
- 工業的製法 (クラッキング)

石油を 700 ~ 900 °C の温度でクラッキングするとエチレンを主成分とする混合ガスが選られ、1200 ~ 2000 °C の温度でクラッキングするとアセチレンを主成分とする混合ガスが選られる。

- アセチレンの簡単な製法

炭化カルシウム (カルシウムカーバイド)<sup>7</sup>に水を加えると、アセチレンガスを発生すが、不純物を含むため、独特の匂いがする。

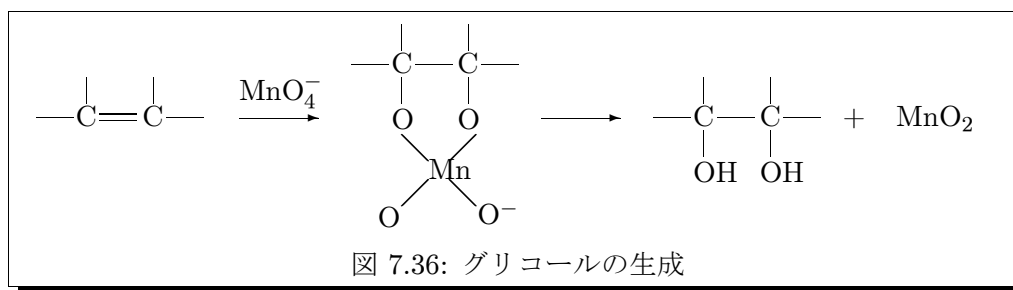
<sup>7</sup>CaC<sub>2</sub>, 石灰岩を強熱して造った生石灰とコークスを混合し、2000 °C に強熱すると得られる。



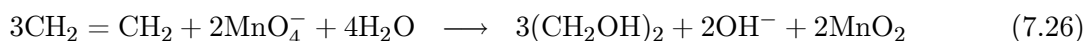
● アルケンとアルキンの酸化反応

過マンガン酸カリウム水溶液による不飽和炭化水素の酸化

アルケン	→	グリコールの生成 KMnO <sub>4</sub> 希薄中性溶液 (常温以下)
アルケン	→	二重結合の切断 KMnO <sub>4</sub> 濃厚溶液 (高温, 酸, アルカリ)
アルキン	→	三重結合の切断



以下に、具体的な反応例を示す。



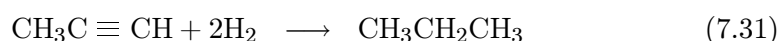
● 付加反応

2種類の化合物が直接結合し、新しい化合物を生成する反応を付加反応という。



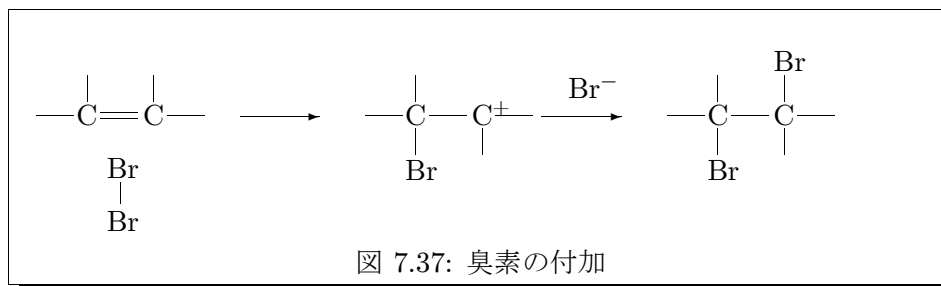
－ 水素付加

触媒として実験室では白金 Pt もしくはパラジウム、工業的にはニッケルを用いると、炭素-炭素間不飽和結合に対して水素を付加することができる。

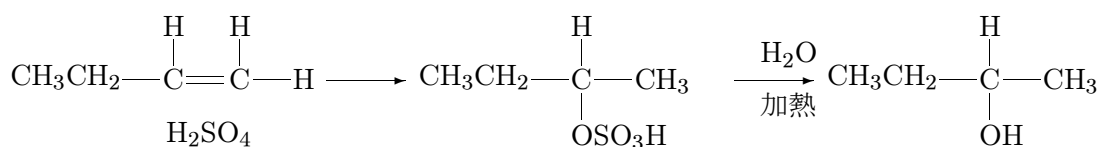
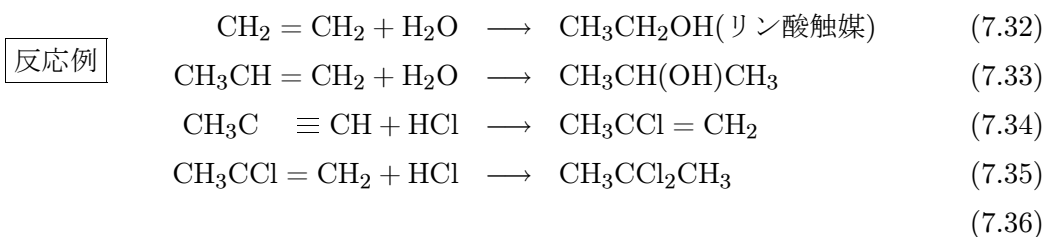
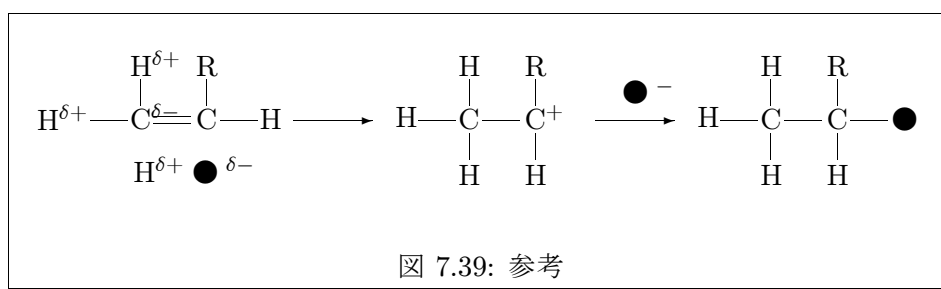
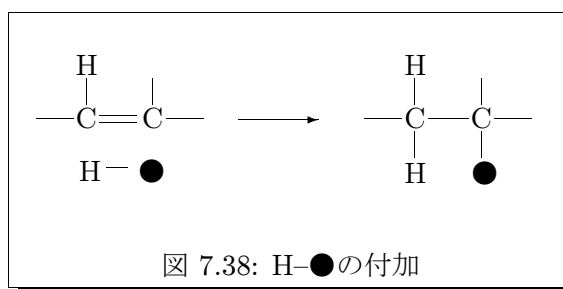


－ ハロゲン付加

アルケン、アルキンを臭素の四塩化炭素溶液や水溶液に通すと臭素が炭素-炭素間不飽和結合に対して付加するため、臭素の赤色が消える。この反応は二重結合や三重結合の検出に利用される。



- 酸, 水の付加 (H-Br, H-Cl, H-OSO<sub>3</sub>H, H-OH など)  
水素原子は水素原子の多い方の炭素原子に結合する。



- 硫酸と硫酸水銀によるアルキンへの1分子の水の付加

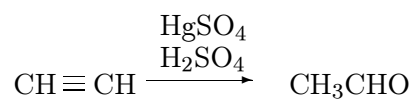


図 7.40: アセチレンへの水の付加

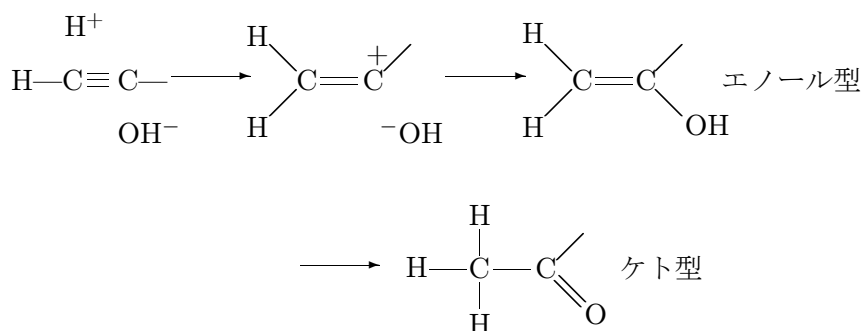


図 7.41: 参考：アルケンへの水の付加

- アセチレンより付加反応によって生成する重要な化合物

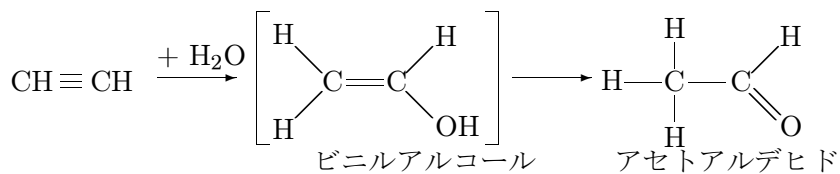


図 7.42: アセチレンへの水の付加

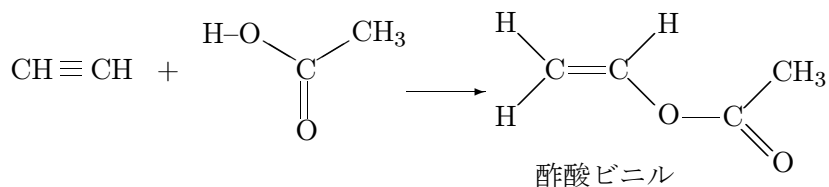
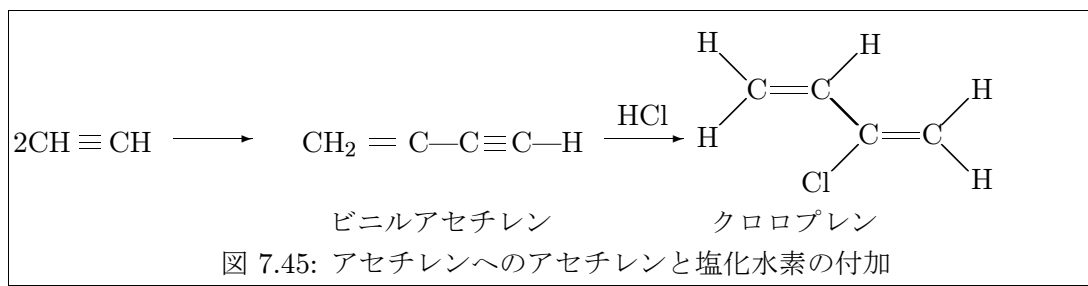
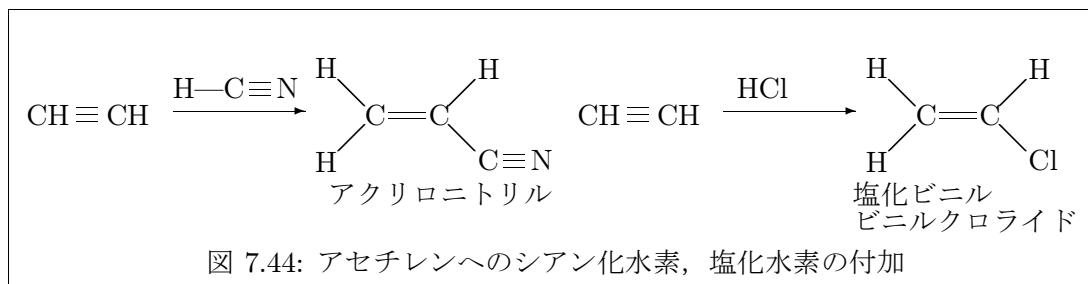


図 7.43: アセチレンへの酢酸の付加



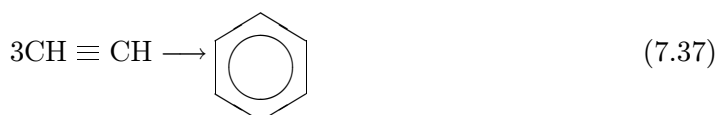


● 重合反応

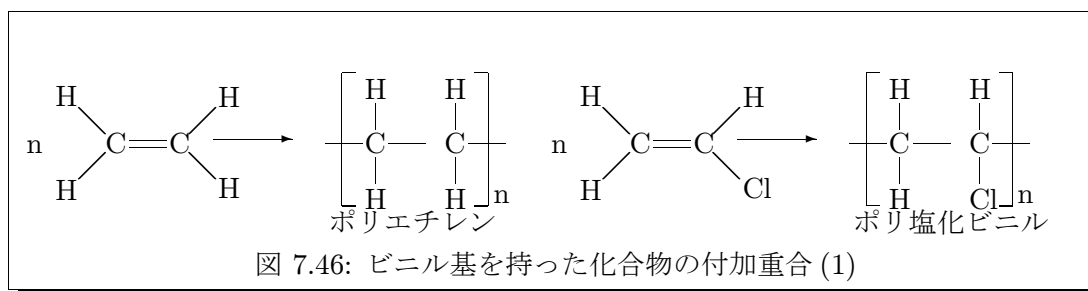
分子量の小さい分子が結合して、高分子化合物を生成する反応を重合反応という。このとき、重合する物質を単量体(モノマー)、その結果生じた高分子化合物を重合体(ポリマー)という。

このポリマーが生ずる反応が付加反応によって生ずる場合を付加重合、縮合反応<sup>8</sup>によって生ずる場合を縮重合という。

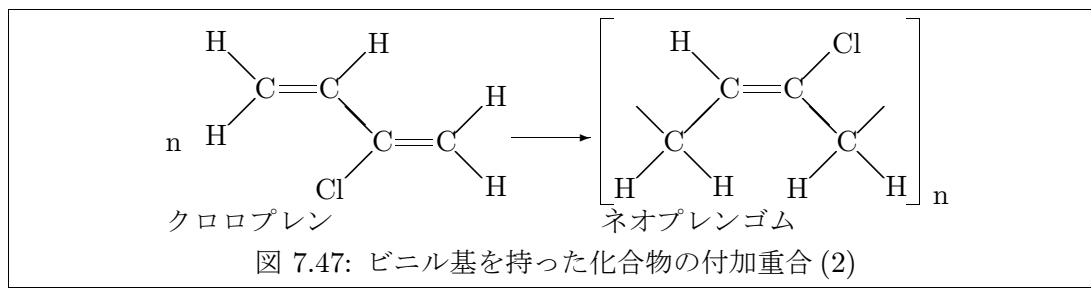
[例] 赤熱鉄管にアセチレンを通すと、ベンゼンが生ずる。



また、エチレンでもどのようにしてベンゼンを合成できる。更に、4分子のアセチレンを重合させることも可能である。

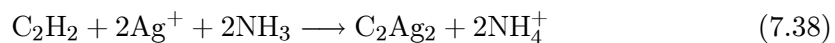


<sup>8</sup>A + B → C + H<sub>2</sub>O での H<sub>2</sub>O のような低分子量の物質が外れることによって2分子より1分子が生ずる反応をいう。



- アセチリドの生成

三重結合の炭素に直結している H 原子は金属イオンと置換するため、アセチレンガスをアンモニア性硝酸銀溶液やテトラアンミン銅(II)の水溶液に通すと、金属原子に置換された化合物が生ずる。特に銀原子に置換した銀アセチリド(白色沈殿)は摩擦や熱によって分解爆発するため、ダイナマイトの起爆剤などに利用された。



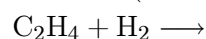
## 7.2.6 エチレン, アセチレン

### ● エチレン

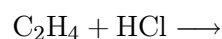
無色で甘い匂いの気体, エタノール, エーテルにはよく溶け, 水にはわずかに溶ける可燃性の気体。その爆発限界は, 空気との混合物で 3.1 ~ 32 % である。

#### － 付加反応

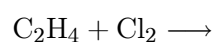
- \* 水素付加 (白金触媒)



- \* 塩化水素の付加



- \* 塩素の付加



- \* 水の付加

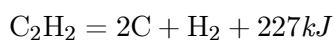


- － 付加重合により分子量 800 ~ 1800 の高分子であるポリエチレンが生成する。
- － 実験室での製法  
温度の条件

### ● アセチレン

無色無臭 (通常は不純物のため悪臭がある) の気体で, アセトンにはよく溶けるが, 水にはわずかしか溶けない。

- － 1.4 atm 以上に圧縮すると分解爆発する。

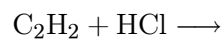


#### － 燃焼

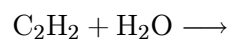
- \* 通常の空気中では煤を出して不完全燃焼する。
- \* 十分な酸素がある場合には, 3800 °C に達する炎を得る。
- \* 爆発限界は, 2.5% ~ 81%

#### － 反応系統図

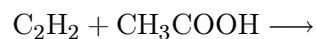
- \* 塩化水素の付加



- \* 水の付加



- \* 酢酸の付加



- － 実験室での製法

## 7.2.7 芳香族炭化水素

分子式  $C_6H_6$  で表わされるベンゼンは、 $sp^2$  混成オービタルとなっている炭素原子 6 個が正六角形に配置した構造を持ち、各炭素原子の  $p$  オービタルがすべて重なっている (電子分布の非局在化、これを共鳴構造という)。そのため、アルケンやシクロアルケンの炭素炭素二重結合とは異なった性質を示す。炭素炭素間結合の距離は、

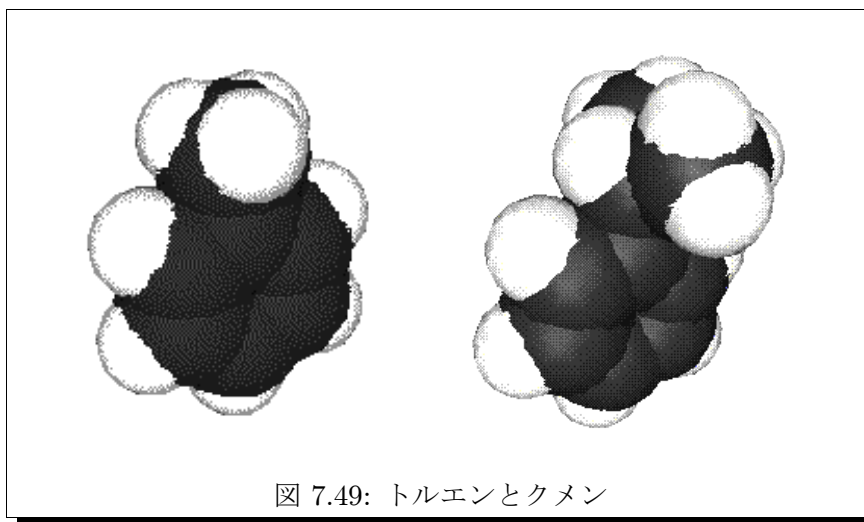
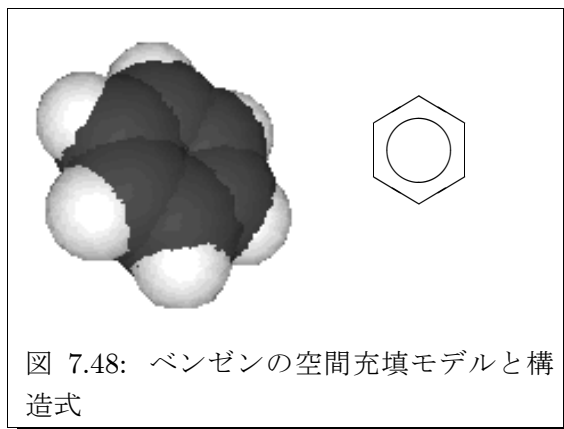
$$\begin{aligned} \text{一重結合では } & 1.54 \times 10^{-1} nm, \\ \text{二重結合では } & 1.33 \times 10^{-1} nm \end{aligned}$$

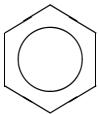
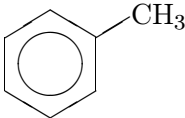
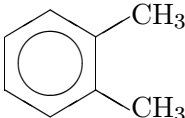
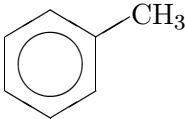
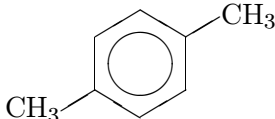
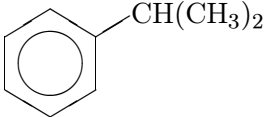
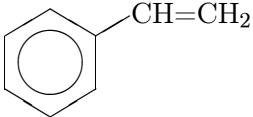
であるのに対して、  
ベンゼンの炭素炭素間結合の距離は

$$1.40 \times 10^{-1} nm$$

となっている。

反応性の面では、ベンゼンに対する付加反応は起こりにくく、ベンゼン環 (核) に結合している水素原子の置換反応が生じやすい。



構造	名称	融点 (°C)	沸点 (°C)	密度 (g/ml)
	benzene	5.5	80.1	0.879
	toluene	95.0	110.6	0.866
	o-xylene	-25.1	114.4	0.880
	m-xylene	-47.8	139.1	0.864
	p-xylene	13.2	138.3	0.861
	cumene	-96.0	152.4	0.862
	styrene	-30.7	145.2	0.909

- ベンゼンの化学的安定性

- 水素付加によるシクロヘキサンの生成

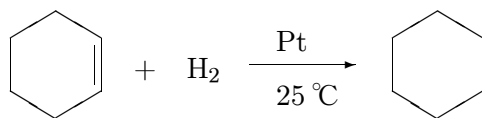


図 7.50: シクロヘキセンへの水素付加

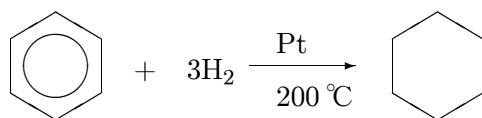


図 7.51: ベンゼンへの水素付加

- 紫外線照射による付加反応

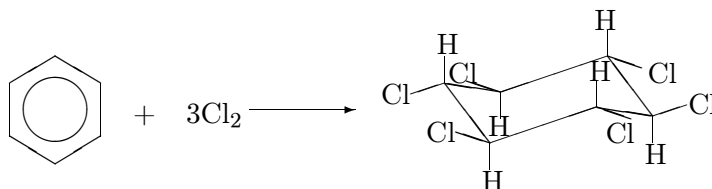


図 7.52: ベンゼンへの塩素付加

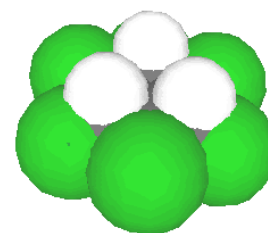
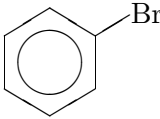
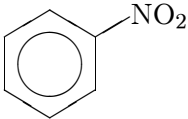
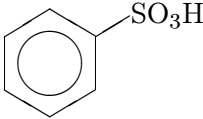


図 7.53:  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ , BHC

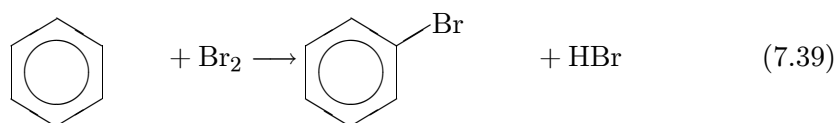
● 芳香族置換反応 (求電子置換反応)

表 7.9: 置換反応の試薬と生成物

反応名	試薬	求電子試薬	生成物
ハロゲン化	$\text{Br}_2, \text{Cl}_2(\text{Fe})$	$\text{Br}^+, \text{Cl}^+$	
ニトロ化	conc. $\text{HNO}_3$ + conc. $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{NO}_2^+$	
スルホン化	conc. $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SO}_3$	

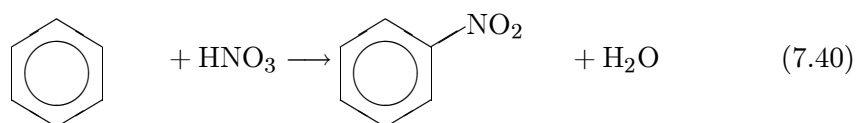
各置換反応の反応式は次のようになる。

- － ハロゲン化 (Fe を触媒として使用する)



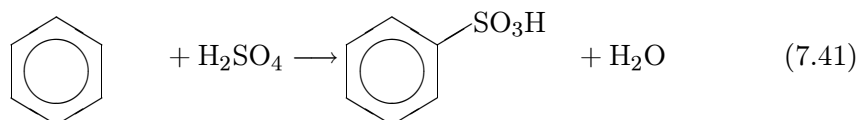
- － ニトロ化 (混酸を使用する)

ベンゼンと濃硫酸を混合し、その後、濃硝酸を加え、50～60℃に暖める。



－ スルホン化

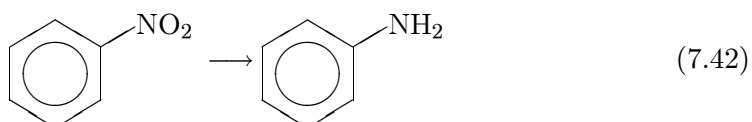
ベンゼンと濃硫酸を混合し，60～70℃に暖める。



● 置換反応生成物の性質と反応

－ ニトロベンゼンからのアニリンの合成

ニトロベンゼンは，比重 1.2 の水に溶けない淡黄色の液体で，芳香を有する有毒物質である。ニトロベンゼンを鉄 (Fe) やスズ (Sn) と塩酸を用いて加熱しながら還元するとアニリンを生ずる。



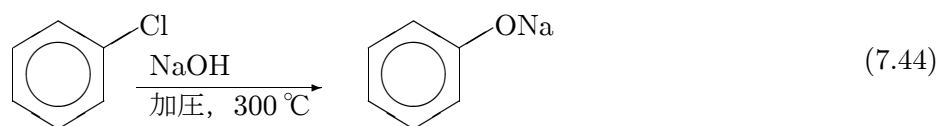
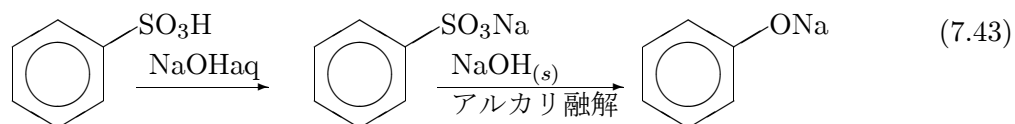
このとき，スズを用いるとスズは  $\text{Sn}^{4+}$  まで酸化される。

アニリンは微弱塩基性の液体でリトマス紙を青変しない。また，さらし粉の水溶液と反応し，紫色の呈色を示す。また，酸化剤によって酸化されるとアニリンブラックとなる。

－ クロロベンゼン，ベンゼンスルホン酸からのフェノールの合成

ベンゼンスルホン酸は，融点 50～51℃の白色の結晶で潮解性<sup>9</sup>が強く，その水溶液は強酸性<sup>10</sup>を示す。

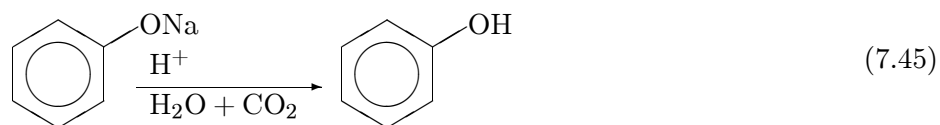
このベンゼンスルホン酸やクロロベンゼンからフェノールを合成することができる。



<sup>9</sup>空気中に放置すると，空気中の水分を吸収し，湿ってくる性質。

<sup>10</sup>酸解離定数の値は  $2 \times 10^{-1}$  である。



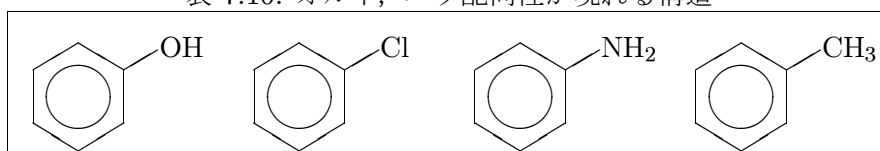


ここで生成したフェノールは、融点 43 °C の固体で、66 °C 以上では水と任意の割合で混合する。その水溶液に塩化鉄 ( III ) 水溶液を加えると  $\text{Fe}^{3+}$  イオンと錯体を造り赤～紫色の呈色を示し、臭素水では白色の 2,4,6-トリブロモフェノール (2,4,6-Tribromophenol) を生成する。

● 配向効果

- － オルト, パラ配向性

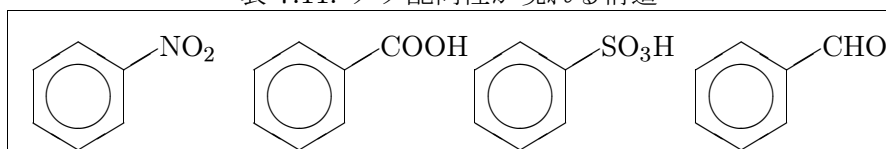
表 7.10: オルト, パラ配向性が現れる構造



上記表のような置換基がベンゼン核に対して存在するとき、この物質に対する置換反応は、この置換基に対するオルト位とパラ位に生ずる。これをオルト, パラ配向性という。

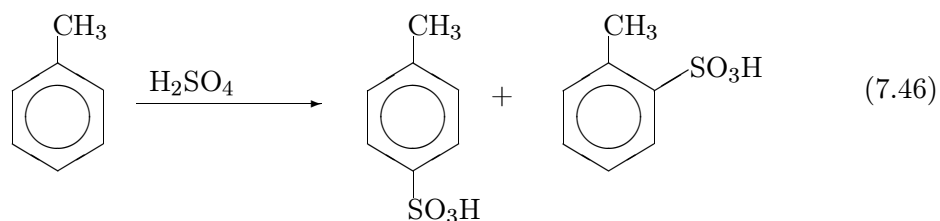
- － メタ配向性

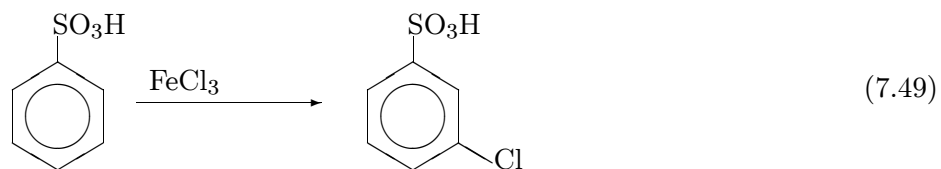
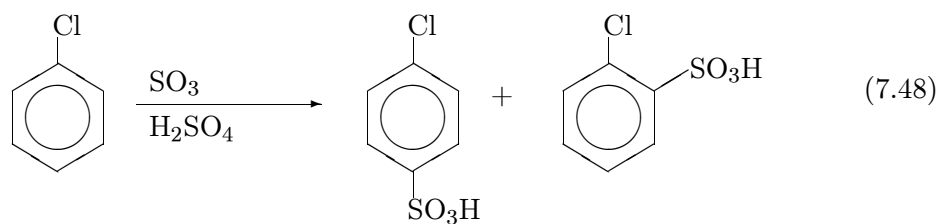
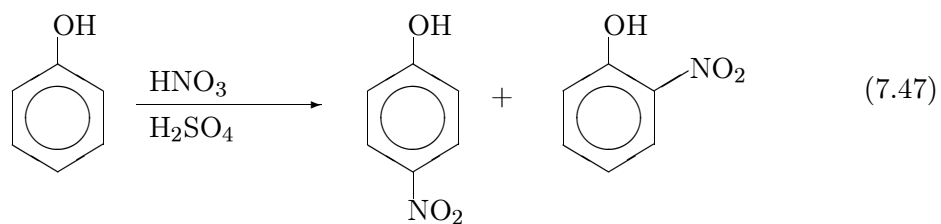
表 7.11: メタ配向性が現れる構造



上記表のような置換基がベンゼン核に対して存在するとき、この物質に対する置換反応は、この置換基に対するメタ位に生ずる。これをメタ配向性という。

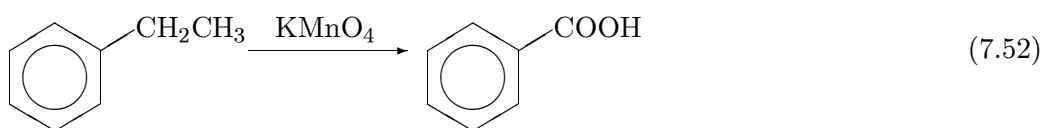
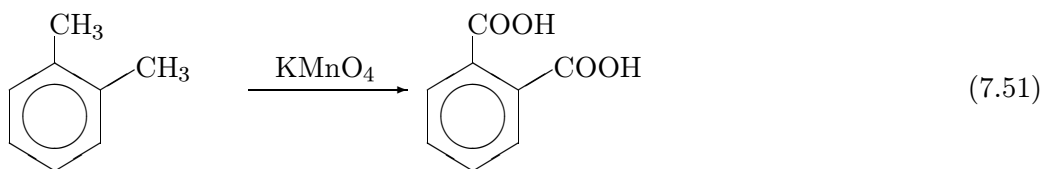
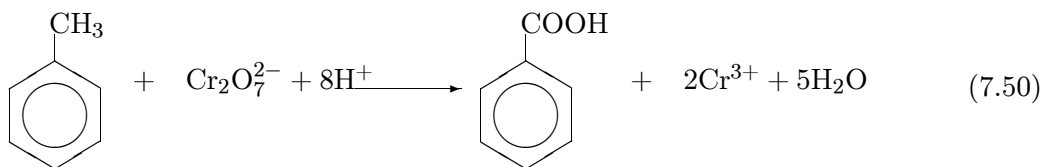
- － 配向性の違いを利用した化合物の合成





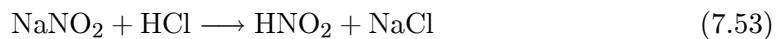
● 側鎖の酸化

側鎖のアルキル基は、酸化剤によって酸化され、カルボキシル基に変わる。

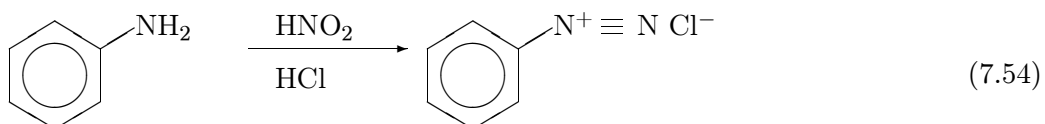


- ジアゾ化

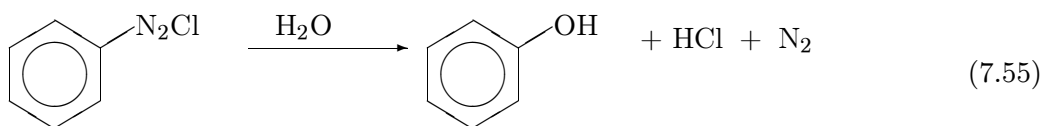
ニトロベンゼンを還元して得ることのできるアニリンに対して、0℃に保ちながら亜硝酸ナトリウム水溶液を加え、さらに塩酸を加えると、亜硝酸ナトリウムと塩酸のつぎの反応



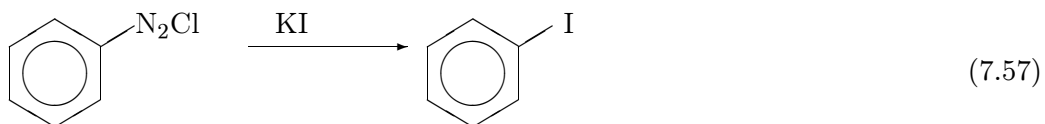
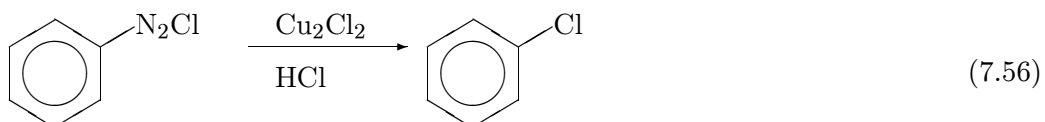
によって生じた亜硝酸とアニリンが反応し、塩化ベンゼンジアゾニウムが生成する。この変化をジアゾ化という。



塩化ベンゼンジアゾニウムは無色の結晶で、水に溶解易いが、その結晶は不安定なため打撃、加熱により分解(爆発)する。また、水溶液中でも不安定で、温度が0℃より高くなると次のように分解し、フェノールを生ずる。

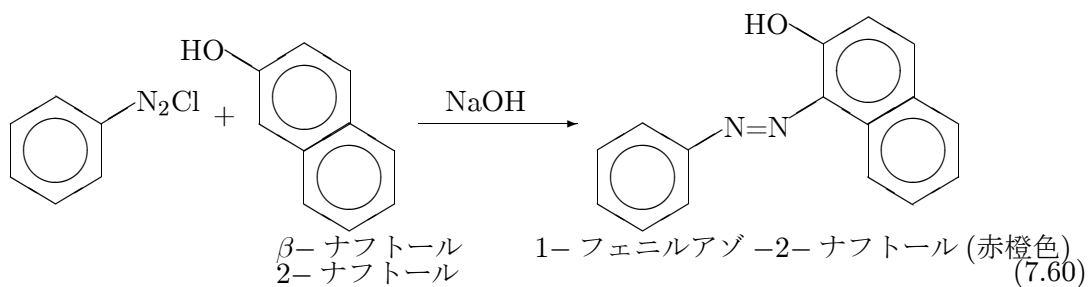
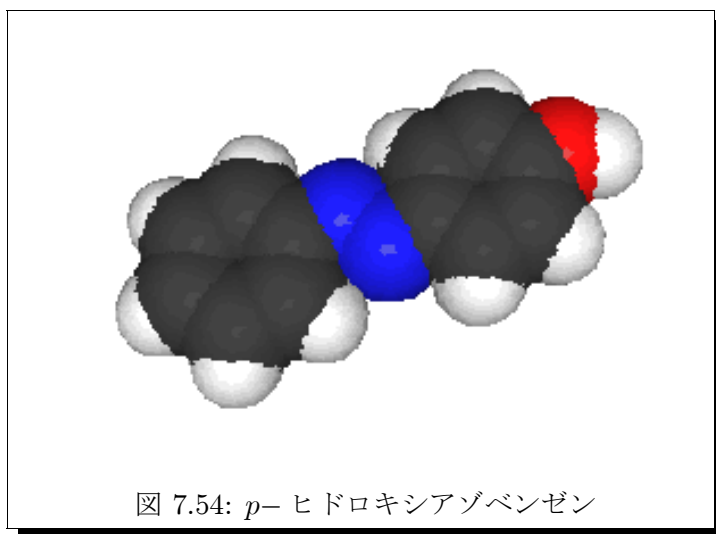
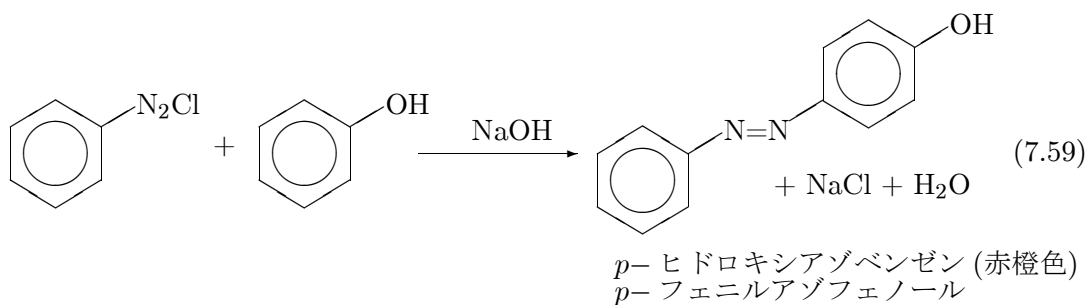
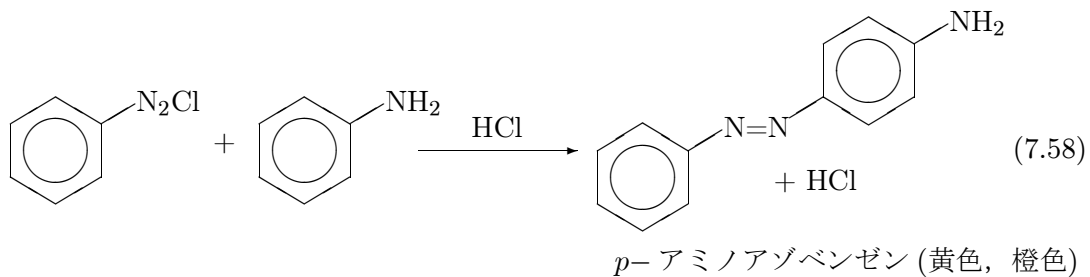


また、次の反応によって塩化ベンゼン、ヨウ化ベンゼンを生成する。



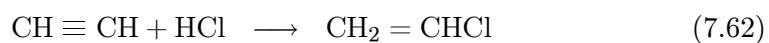
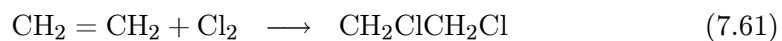
－ アゾ化合物

塩化ベンゼンジアゾニウム  $C_6H_5N_2Cl$  に対して、アミンを塩酸に溶かした溶液 (弱酸性) や、フェノールを水酸化ナトリウム水溶液に溶かした溶液 (弱塩基性) を加えると、ジアゾカップリングが生じ、アゾ化合物が生ずる。アゾ化合物は染料などに利用される。

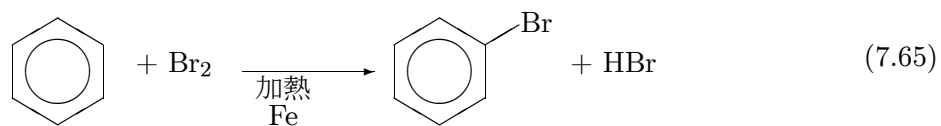
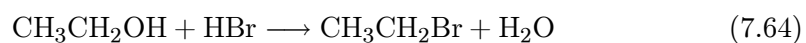


- 炭化水素のハロゲン化物

- 付加反応の例



- 置換反応の例



- ハロゲン化物の性質

水に溶けにくく，有機溶媒として優れた性質を持ち，不燃性であるが毒性がある。