

目次

1 脱水反応

- 1.1 硝酸と硫酸の点電子式
- 1.2 ニトロ化
- 1.3 スルホン化
- 1.4 アセチル化
- 1.5 エステル化

2 酸化還元反応

- 2.1 半反応式のつくり方
- 2.2 半反応式の合成

3 有機化学での酸化還元反応

- 3.1 ニトロベンゼン→アニリン
- 3.2 アニリン→塩化ベンゼンジアゾニウム

4 中和反応・弱酸(弱塩基)の遊離

- 4.1 中和反応
- 4.2 弱酸(弱塩基)の遊離
- 4.3 カルボキシル基の導入

5 付加反応(マルコフニコフの法則・配向性)

- 5.1 マルコフニコフの法則
- 5.2 配向性について

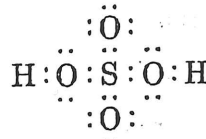
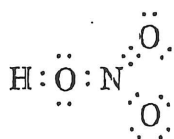
6 その他の反応

- 6.1 アルカリ融解
- 6.2 塩化ベンゼンジアゾニウム→p-ヒドロキシアゾベンゼン(カップリング反応)
- 6.3 Cl_2 付加と置換

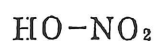
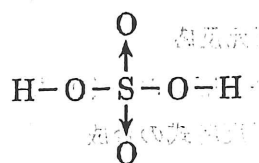
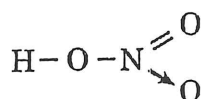
1 脱水反応

1.1 硝酸と硫酸の点電子式

点電子式

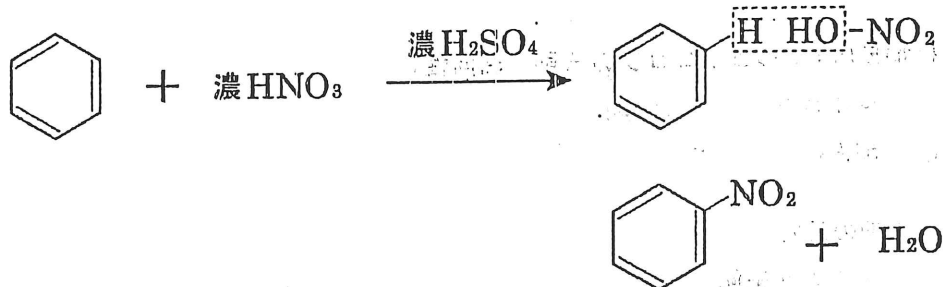


価標



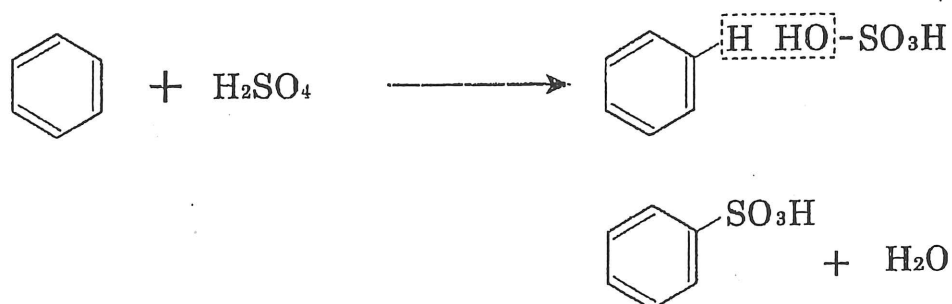
1.2 ニトロ化

ニトロ化とは一般にベンゼンの水素原子をニトロ基 ($-\text{NO}_2$) で置換することをいう。ふつうニトロ化をさせる試薬として濃硫酸-濃硝酸の混酸を用いる。ここで濃硝酸のほかに濃硫酸を使用するのは、脱水剤として働かせるためである。



1.3 スルホン化

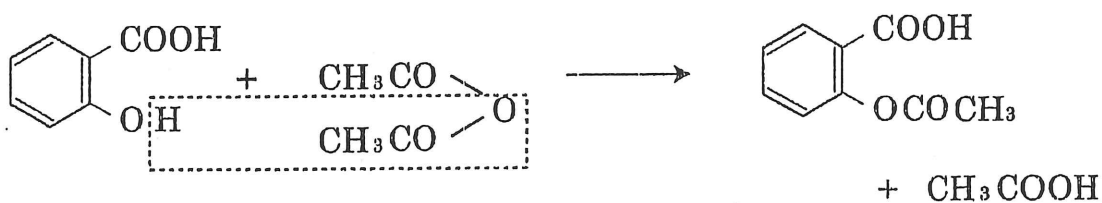
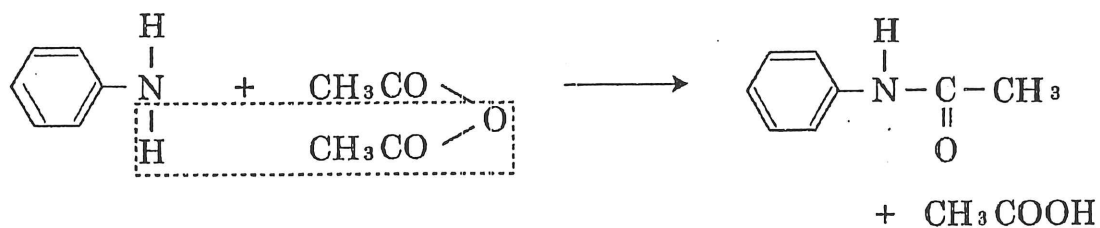
スルホン化とは一般にベンゼンの水素原子をスルホ基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) で置換してスルホン酸を生成することをいう。この反応でもニトロ化と同様に濃硫酸はスルホ基としてベンゼン環に置換する働きと共に脱水剤としての作用がある。



1.4 アセチル化

アセチル化とは一般に有機化合物中の水素原子をアセチル基 ($-\text{COCH}_3$) で置換することをいう。これに用いる試薬としては無水酢酸、氷酢酸などがある。

ここでは、例としてアニリンからアセトアニリドを合成する過程及びサリチル酸からアセチルサリチル酸を合成する過程を示す。



1.5 エステル化

エステルとは酸とアルコールを濃硫酸で脱水縮合したものである。



2 酸化還元反応

2.1 半反応式のつくり方

ここでは、半反応式の作り方について学ぶ。まず酸化剤および還元剤の半反応式の作り方としては、酸化剤・還元剤として働くときの酸化数の変化する生成物を覚えた後に、

- (1) 電子数保存：酸化数の変化に応じて電子を加える。(酸化剤であれば左辺に、還元剤であれば右辺に加える。)
- (2) 電荷数保存：水素イオン (H^+) によって反応式の両辺の電荷が等しくなるようにする。
- (3) 原子数保存：両辺の原子数を等しくするために水 (H_2O) などを加える。

という操作をする。

* 酸化剤の半反応式

過マンガン酸カリウム (KMnO_4)	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
ニクロム酸カリウム ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 3\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
希硝酸 (HNO_3)	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}$
濃硝酸 (HNO_3)	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
熱濃硫酸 (H_2SO_4)	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
オゾン (O_3)	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
ハロゲン単体	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{F}^-$ $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$ $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^-$ $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-$
二酸化マンガン (MnO_2)	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
次亜塩素酸 (ClO^-)	$\text{ClO}^- + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

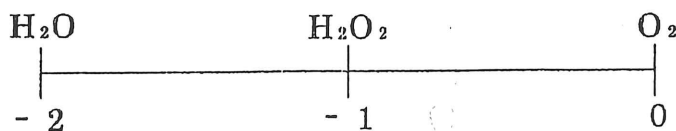
* 還元剤の半反応式

ナトリウム (Na)	$\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$
硫化水素 (H_2S)	$\text{H}_2\text{S} \longrightarrow 2\text{H}^+ + \text{S} + 2\text{e}^-$
シュウ酸 ($(\text{COOH})_2$)	$(\text{COOH})_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$
ハロゲン化物イオン	$2\text{F}^- \longrightarrow \text{F}_2 + 2\text{e}^-$ $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ $2\text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$ $2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$
チオ硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$

* 酸化剤にも還元剤にも使えるもの

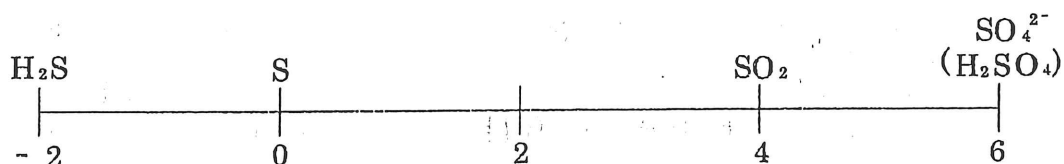
過酸化水素(H_2O_2)

酸化剤	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
還元剤	$\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$



二酸化硫黄(SO_2)

酸化剤	$\text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
還元剤	$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$



2.2 半反応式の合成

これらの酸化剤、還元剤から次のような操作によって半反応式から全反応式を完成させる。

- (1) 酸化剤、還元剤の両方の電子数を見て、各式を電子が消去されるように何倍かして加える。
- (2) 各イオンが、もともとどの物質からきているかを考え、両辺に同じ数のイオンを加え、式を完成する。

3 有機化学での酸化還元反応

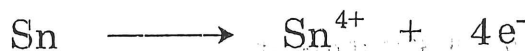
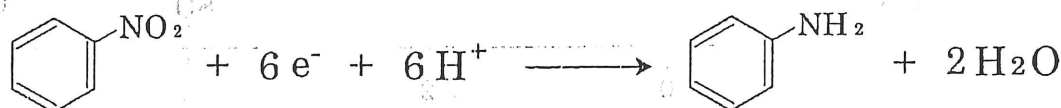
ここでは、前回の酸化還元反応についての半反応式から発展させて、ニトロベンゼンからアニリンおよびアニリンから塩化ベンゼンジアゾニウムを生成する反応式を学ぶ。

3.1 ニトロベンゼン→アニリン

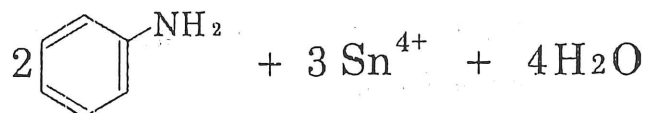
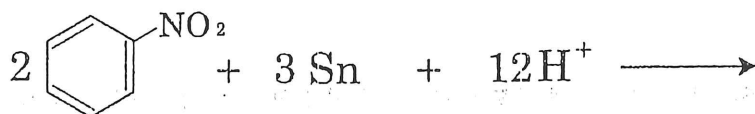
まず、ニトロベンゼンとアニリンの窒素 (N) 原子の酸化数を計算する。



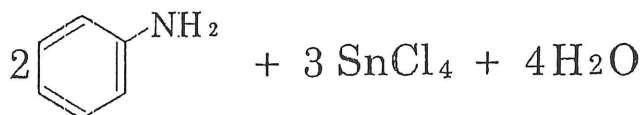
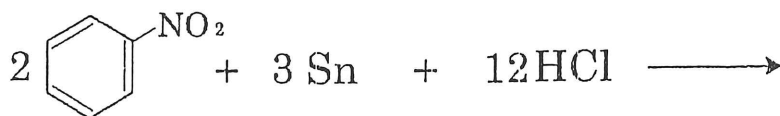
ニトロベンゼンからアニリンおよび還元剤としてのスズの半反応式を書く。



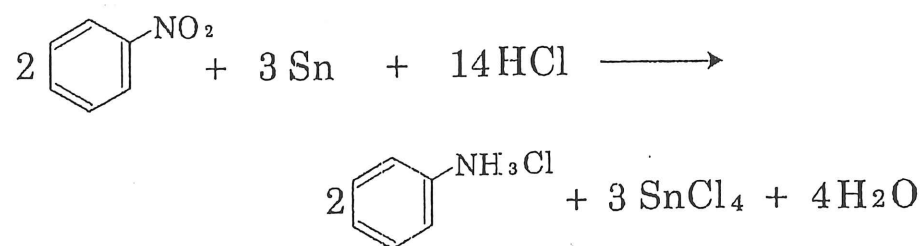
上の半反応式を2倍、下の反応式を3倍して電子を消去すると、



ここでこの反応は、スズと塩酸によってなされており、左辺の水素イオン (H^+) を塩酸から電離した水素イオンと考えて、両辺に塩化物イオン (Cl^-) を12個ずつ加える。

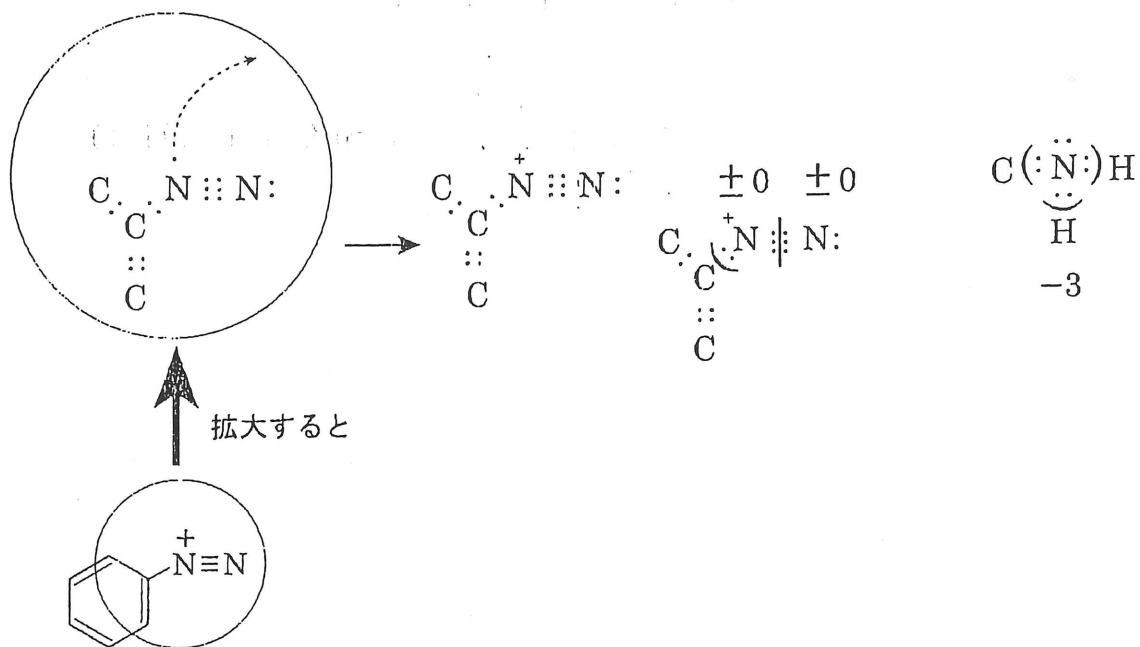


この反応式をよく見ると、左辺が酸性、右辺が塩基性を呈している。この現象を解消するために、両辺に 2mol の塩酸 (HCl) をそれぞれ加える。

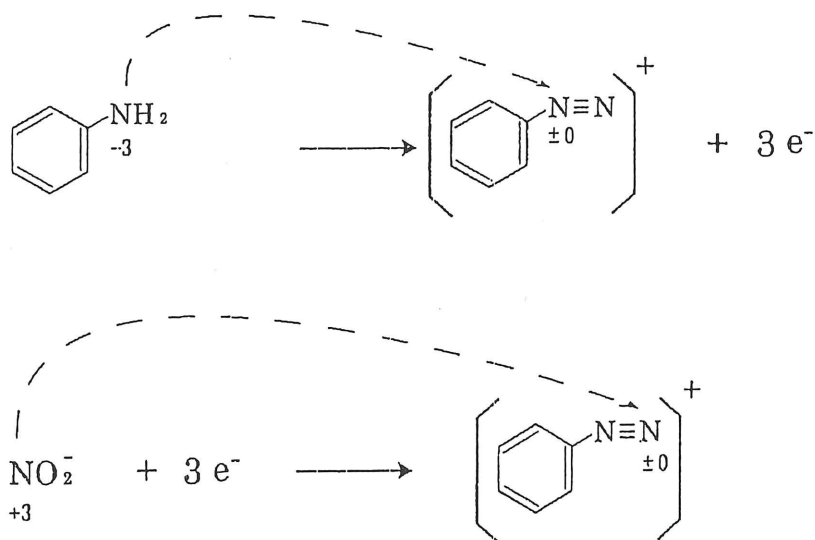


3.2 アニリン→塩化ベンゼンジアゾニウム

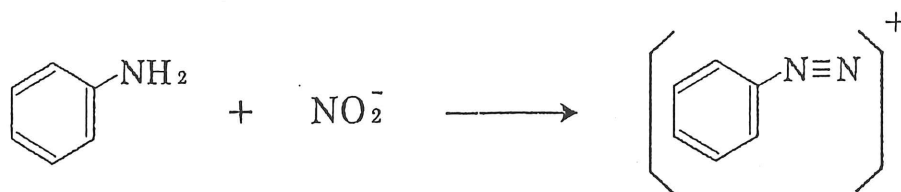
同様に、アニリンと塩化ベンゼンジアゾニウムの窒素 (N) 原子の酸化数を計算する。



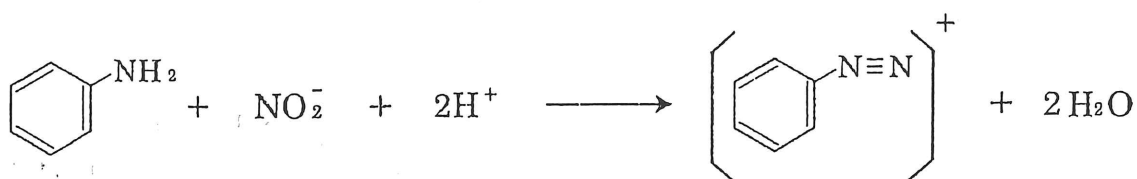
ここで塩化ベンゼンジアゾニウムの窒素原子は2つあるが、これはアニリンからと亜硝酸イオンからきている。よって半反応式はアニリンから塩化ベンゼンジアゾニウムと、亜硝酸イオンから塩化ベンゼンジアゾニウムの2つであることがわかる。



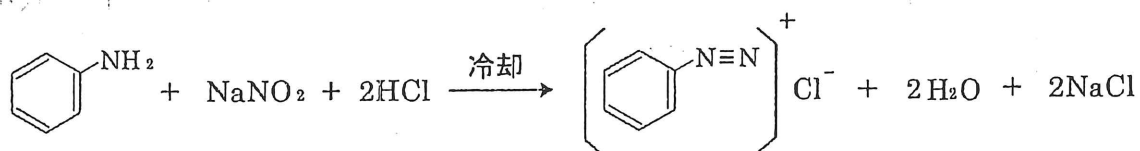
よってこの2つをまとめることと、以下のような反応式になる。



上の反応式では電価数保存が成立していなく、同時に原子数保存についても成立させると、以下の式になる。



この反応は、亜硝酸ナトリウムと塩酸によつての反応であるので両辺に Na^+ を1つ、 Cl^- を2個加えて反応式を完成させる。



補足

ここで冷却しながら反応を進めているのは塩化ベンゼンジアゾニウムが不安定であり、加熱すると、塩化ベンゼンジアゾニウムが分解してフェノールになってしまうからである。

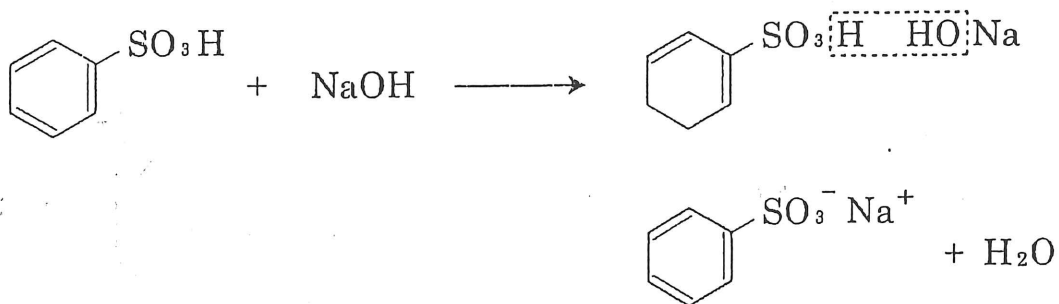


4 中和反応・弱酸(弱塩基)の遊離

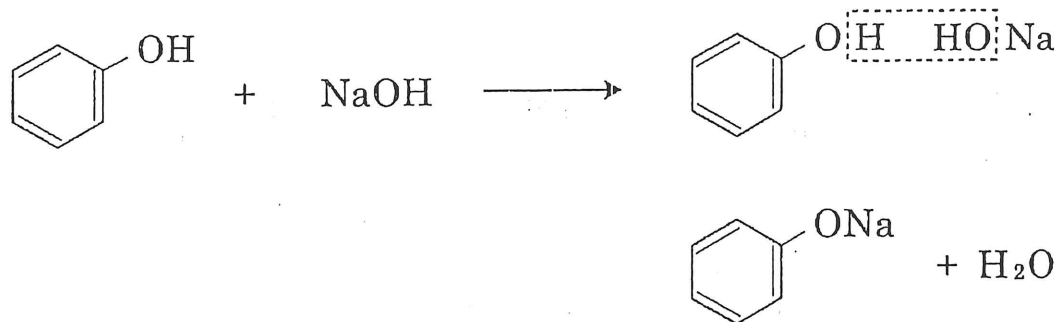
4.1 中和反応

酸と塩基での中和反応は実質的には H^+ と OH^- から H_2O を生じる反応と考えることができる。また中和反応では水のほかに塩が生成される。

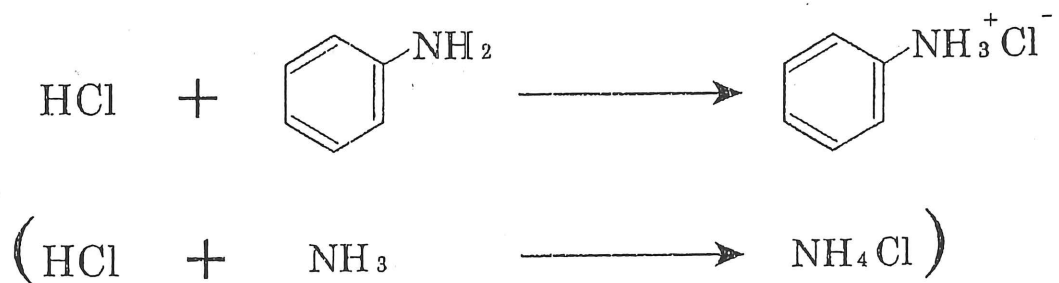
4.1.1 ベンゼンスルホン酸→ベンゼンスルホン酸ナトリウム



4.1.2 フェノール→ナトリウムフェノキシド



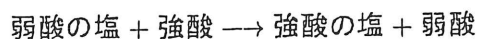
4.1.3 アニリン→塩酸アニリン(アニリン塩酸塩)



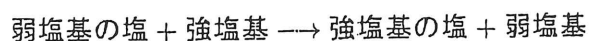
4.2 弱酸 (弱塩基) の遊離

この反応はの特徴は次の2点である。

- (1) 弱酸の塩に強酸を加えると、強酸の塩が生成し、弱酸が追い出される反応

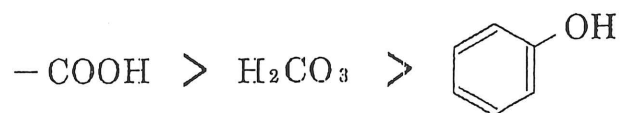


- (2) 弱塩基の塩に強塩基を加えると、強塩基の塩が生成し、弱塩基が追い出される反応



4.2.1 酸性の強さ

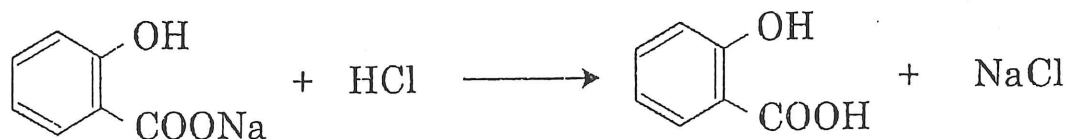
弱酸の遊離では、酸性の強さをある程度知っておかなければならない。有機化学では次のことさえ覚えておけばよい。



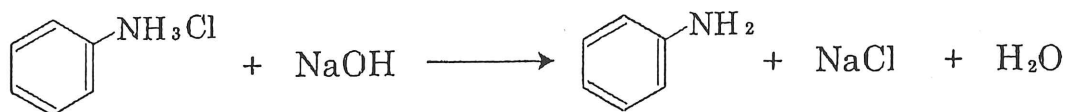
4.2.2 ナトリウムフェノキシド→フェノール



4.2.3 サリチル酸ナトリウム→サリチル酸

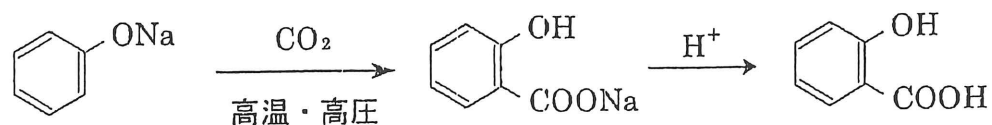


4.2.4 塩酸アニリン (アニリン塩酸塩) →アニリン



4.3 カルボキシ基の導入

ナトリウムフェノキシドから高温・高圧の条件下で二酸化炭素を作用させると、サリチル酸ナトリウムが生成する。このサリチル酸ナトリウムに水素イオンを作用させると、サリチル酸ができあがる。



ここで重要なポイントとなるのは、高温・高圧という条件が付いていることである。もしも常温で二酸化炭素を作用させると、サリチル酸ではなくフェノールが生成してしまうので注意する。(この反応は弱酸の遊離である。)

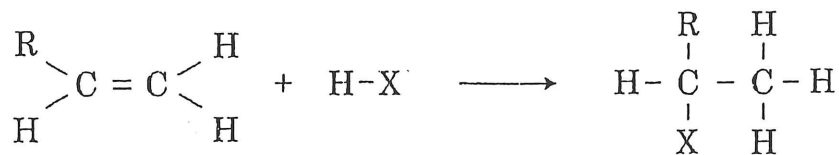


5 付加反応 (マルコフニコフの法則・配向性)

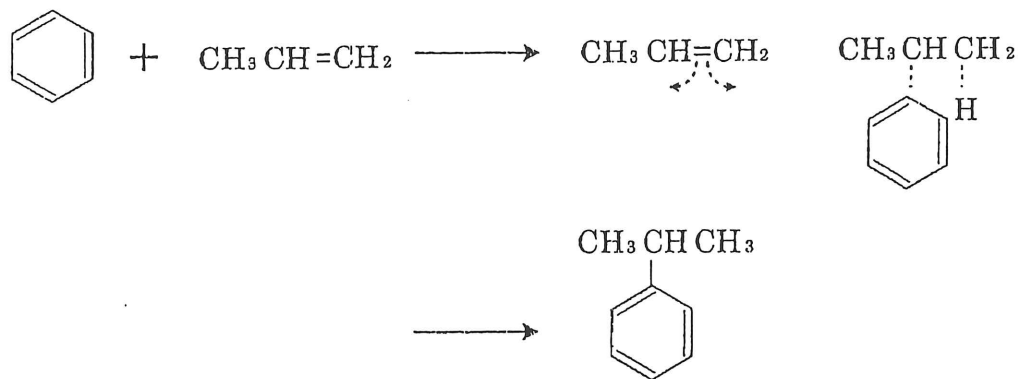
付加反応で重要なことは、どこに何が付加するかということである。付加する場所によって生成する物質が変わってしまうが、この付加にはルールがある。そのルールがマルコフニコフの法則とベンゼンに入った置換基による配向性である。

5.1 マルコフニコフの法則

マルコフニコフ (Markovnikov) の法則とは、二重結合に HX (X : ハロゲン、アルキル基など) が付加するとき、水素の数の多い炭素に水素 (H) が、少ない炭素に X が付加することである。



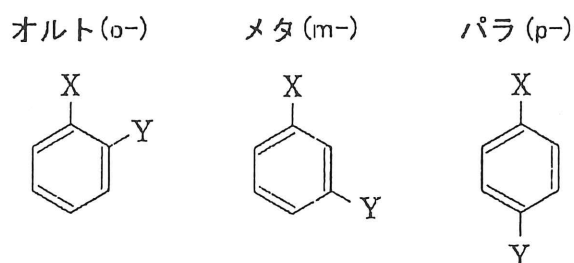
プロピレンにベンゼンを付加することによってのクメンの製法でこれを確認する。



5.2 配向性について

ベンゼンにはじめて置換基が入る場合、ベンゼンのどの水素原子が置換されても生成物の種類は変わらない。しかし、ベンゼン環にすでに第1の置換基が存在する場合、その置換基の種類によって、新たに導入される第2置換基の位置および反応性が決定されてしまう。このような現象を置換基の配向性という。

ベンゼンにはo-, m-, p-配向性が存在する。o-, m-, p-の位置はそれぞれ以下の通りである。

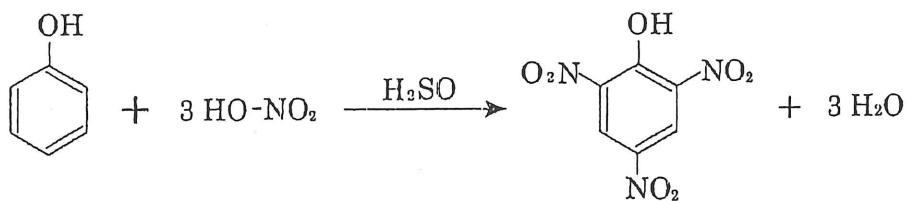


ここで、既存の置換基の配向性を以下に示す。

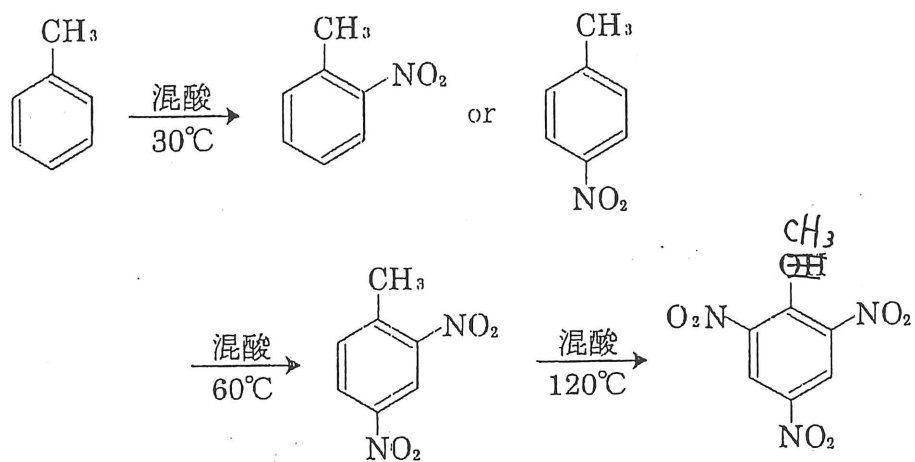
電子供与性の基 (o-, p-配向性の基)	電子吸引性の基 (m-配向性の基)
-OH(-OR)	NO ₂
-NH ₂	-SO ₃ H
-ハロゲン(-Cl, -Br, -I)	-COOH(-COOR)
-CH ₃ (アルキル基, -R)	CN

ピクリン酸およびTNT(トリニトロトルエン)の製法でこれを確認する。

5.2.1 ピクリン酸



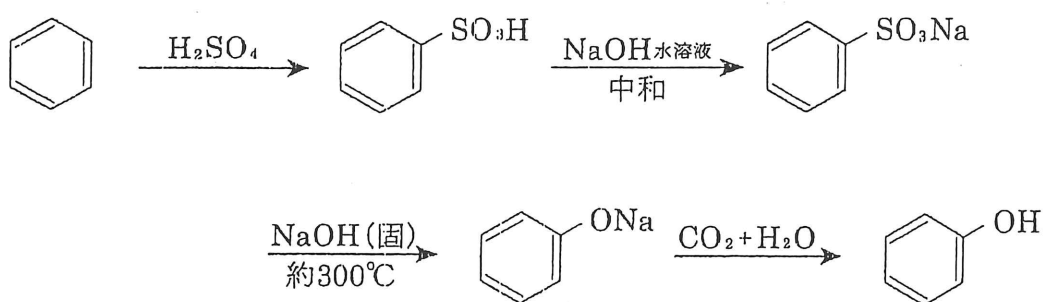
5.2.2 TNT



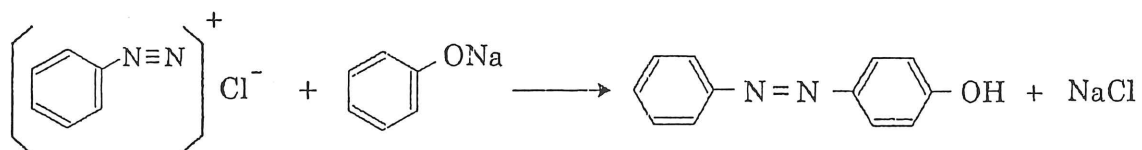
6 その他の反応

6.1 アルカリ融解

ベンゼンを濃硫酸でスルホン化して、ベンゼンスルホン酸を作り、水酸化ナトリウム水溶液で中和して、ベンゼンスルホン酸ナトリウムとする。この結晶を水酸化ナトリウムの固体とともに約 300°C に加熱し、融解状態で反応させると、ナトリウムフェノキシドが生成する。この反応がアルカリ融解である。



6.2 塩化ベンゼンジアゾニウム→p-ヒドロキシアゾベンゼン (カップリング反応)



冷却した塩化ベンゼンジアゾニウムの水溶液に、ナトリウムフェノキシドの水溶液を加えると、赤橙色の p-ヒドロキシアゾベンゼンが生成する。この化合物はアゾ基 ($-\text{N}=\text{N}-$) をもち、アゾ化合物と呼ばれ、染料などによく使用される。

このようにジアゾニウム塩がフェノール類や芳香族アミンと反応してアゾ化合物を生じる反応をカップリング反応という。

6.3 Cl₂ 付加と置換

ベンゼンと Cl₂ の反応は、触媒の違いによって付加反応と置換反応のどちらかが起こる。鉄 (Fe) 触媒の場合は、置換反応が起こりクロロベンゼンができる。一方、光触媒の場合は安定なベンゼン環の二重結合がエネルギーの大きな光によって置換反応を起こし BHC(ベンゼンヘキサクロリド) ができる。

