

有機化合物の反応や構造と性質

有機化合物の反応は普通に覚えるような簡単な変化をしているのではなくその反応は非常に複雑である。複雑であるためにその反応の解析がしやすく、多くの有機化合物が合成されることになるのだが、高校の化学ではすべてを扱うわけにはいかない。

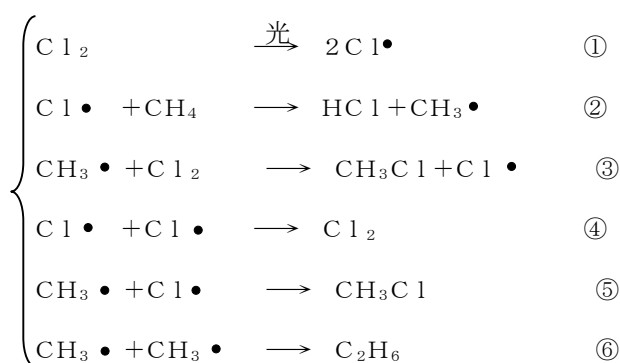
実際の反応機構や構造による反応性や性質の特徴を見ていくことにする。

○ 置換反応の反応機構



この反応は一見HとCが単純に入れ替わっただけの反応のように見えるが、実際には反応は複雑な多段階の反応である。具体的には以下で見るが、この反応の途中では不対電子を持ったものがでてくるので、この反応はラジカル連鎖反応と呼ばれる。

この反応は6段階の素反応からなる。



※ C₂H₅•のように不対電子を持つ基をラジカル（フリーラジカル：遊離基）という。

⇒非常に不安定で、反応性が大きい。

①はこの反応の中心となるラジカルを作る反応で連鎖開始反応と呼ばれる。

②・③はラジカルが新たなラジカルを作りながら反応が進んでいく段階で連鎖成長反応と呼ばれる。

④・⑤・⑥はラジカルどうしの反応でラジカルが減っていくので連鎖停止反応と呼ばれる。

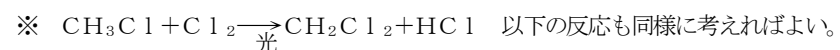
※ 多段階の反応においては反応時間が最も長い反応が全体の反応時間を決定する。この最も長くかかる反応を律速段階という。

※ C₂H₅•1個当たり約5000回②・③が繰り返され停止する。

※ 素反応①～⑥の活性化エネルギーE_a①～E_a⑥を比較するとE_a①≫E_a②～E_a⑥となる

これは、①の反応の活性化エネルギーだけが非常に大きいということだが、このことより①の反応さえ起こってしまえば高エネルギー状態のラジカルが生成し、そのエネルギーによって②～⑥の反応は自動的に起こってしまう、ということを示している。つまりこの一連の反応は連鎖反応であることが分かる。

※ 反応式上には現れないが、この反応の生成物としてエタンも存在する。



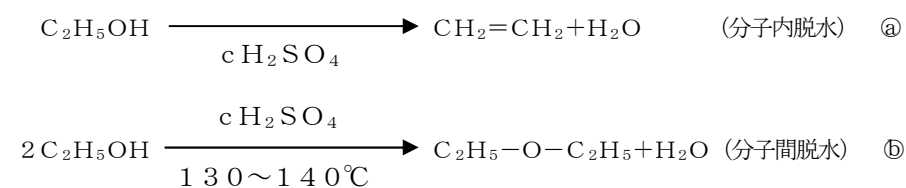
○ アルコールと濃硫酸の反応

濃硫酸には脱水性（熱濃硫酸）や吸湿性といったいろいろな性質があるが、この反応は濃硫酸の脱水性を利用した反応である。脱水という反応は分子中に存在するH原子とO原子をH₂Oという形に変化させ抜き取る反応である。

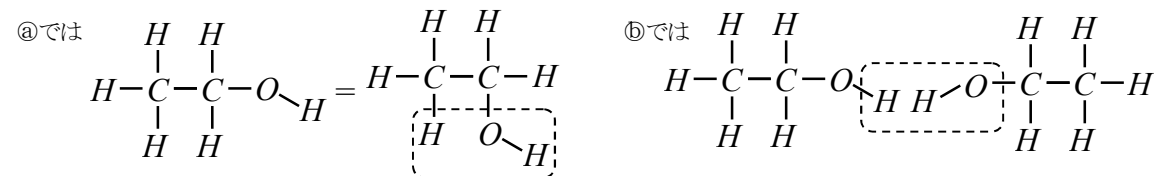
ただし、このアルコール+濃硫酸の反応は温度によって反応が違ってくことに注意すること。

130～140℃（低温）では分子間脱水、160～170℃（高温）では分子内脱水

の反応が起こる。ちなみに分子間脱水ではエーテルが、分子内脱水ではアルケンが生成する。



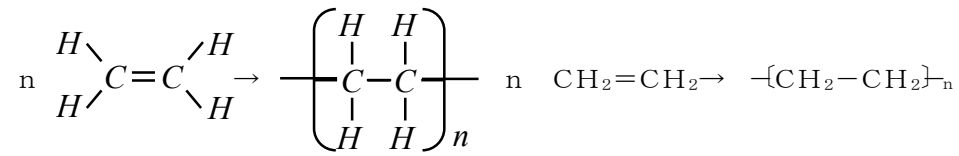
ではこの2つの反応の違いは何かを考えてみる。分子の立体的な構造を考えると



このように、位置関係を見ると㉑の反応よりも、㉒の反応のほうがHとOHの位置が近づく可能性が高いということが分かる。近づく可能性が高いということはこの場合反応しやすい、つまり脱水反応が起こりやすいことを示している。次に反応の起こりやすさと、温度との関係であるが、温度が高いということは高エネルギー状態を作っているということであり、単純には起こりにくい反応も起こすことができる。つまり、温度が低いと㉒が起こりエーテルを生成し、温度が高いと㉑が起こりアルケンを生成する。

○付加重合の反応機構

エチレンからポリエチレン

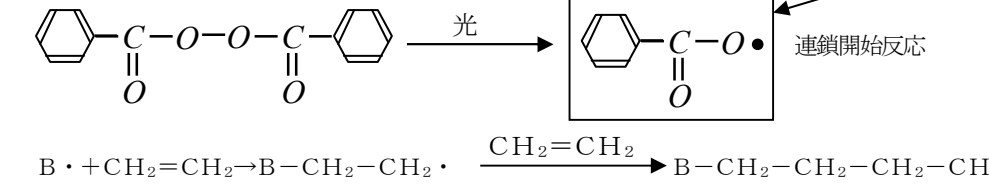


と一般的にはなっているが、実際には重合開始剤をもちいて以下のように反応させている。

重合開始剤… 過酸化ベンゾイル

触媒 AlCl₃、Na、NH₃ (液) BH₃ など

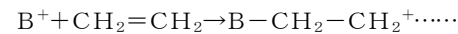
このときの反応機構…ラジカル重合反応



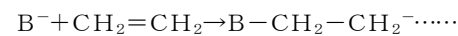
………… → 停止反応 (ラジカルどうし)

基本的にはこのように反応を起こすためには、その物質だけでは反応しないので、上で見たような重合開始剤を用いて反応させるわけであるが、入試等において、ここまで出題されるということは考えにくいので、上の例で見たように、反応の部分だけを押さえていけば、まず問題は起こらない。また重合開始剤として、以下のようなものを利用する反応もある。

・カチオン重合 (陽イオン重合)



・アニオン重合 (陰イオン重合)



このように、ラジカルではなく、イオンを重合開始剤に用いる場合もある。

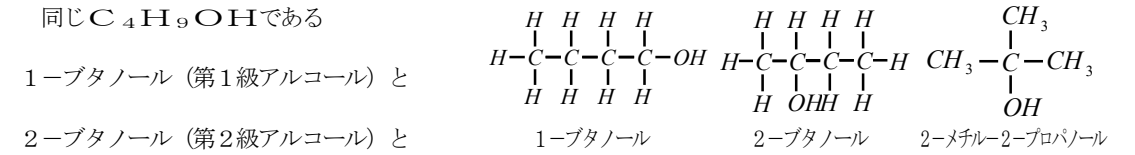
○構造による性質の違い

有機化合物では似たような構造の物質が多いが、少しの構造の違いで性質が大きく異なることもある。

・構造と沸点

○第一級・第二級・第三級アルコールの沸点の違い

同じ C₄H₉OH である

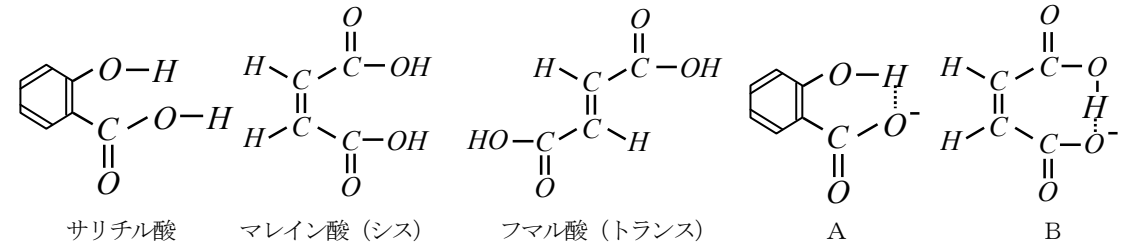


2-メチル-2-プロパノール (第3級アルコール) で比較するとヒドロキシ基の周りに他の原子があまり存在しないほうが他の分子と水素結合を形成しやすい。従って一般的に沸点は以下になる。

第1級アルコール > 第2級アルコール > 第3級アルコール

※ 一般的には分子が球形に近づくほど沸点は低くなる。

○構造と酸の強弱



サリチル酸、マレイン酸、フマル酸についてみることにする。まずサリチル酸についてであるが、サリチル酸はベンゼン環にヒドロキシ基—OHとカルボキシル基—COOHが。(オルト…ベンゼン環の隣り合ったCの位置) に結合した形になっている。まずカルボキシル基のHがH⁺として電離するが、ここで残された陰イオンが上のAのような構造をとり、イオンの中で水素結合することにより陰イオンが安定化するので電離しやすく、安息香酸 (ベンゼン環に—COOHのみが結合) よりも強い酸となる。

次に、C=Cに結合する基の場所が異なる異性体を幾何異性体といい、シス型とトランス型に分類される。マレイン酸とフマル酸は幾何異性体である。ここでシス型のマレイン酸は2個の—COOHが近くにあるのでH⁺を1つ放出したときにBのような構造をとり、水素結合によって安定化する。ところがトランス型のフマル酸は—COOHが隣接していないのでBのような安定な構造をとることができない。よってマレイン酸のほうが強酸となる。