高校化学 L01 第 150 講 ケトン

この講でできるようになること

- ケトンの構造上の特徴を説明できる。
- アセトンなどの代表的なケトンを、アルデヒドとの構造の違いから区別できる。
- ケトンの酸化還元による結合変化を説明できる。
- 銀鏡反応、Fehling 反応、ヨードホルム反応の観察結果から、ケトンと他のカルボニル化合物の違いを判断できる。

ケトンの構造

有機化合物の中には、炭素と酸素が二重結合したカルボニル基 $C=O$ をもつものがある。ケトンは、このカルボニル炭素に炭素基が 2 つ結合した化合物である。

ケトンの一般式は $R-C(=O)-R'$ で表される。ここで R と R' は炭化水素基であり、カルボニル炭素に直接水素原子 H は結合していない。

代表的なケトンとしてアセトンがある。アセトンはプロパノンとも呼ばれ、構造式は $CH_3-C(=O)-CH_3$ で表される。また、2-ブタノンは $CH_3-C(=O)-CH_2-CH_3$ で表される。

©ミライコーチング

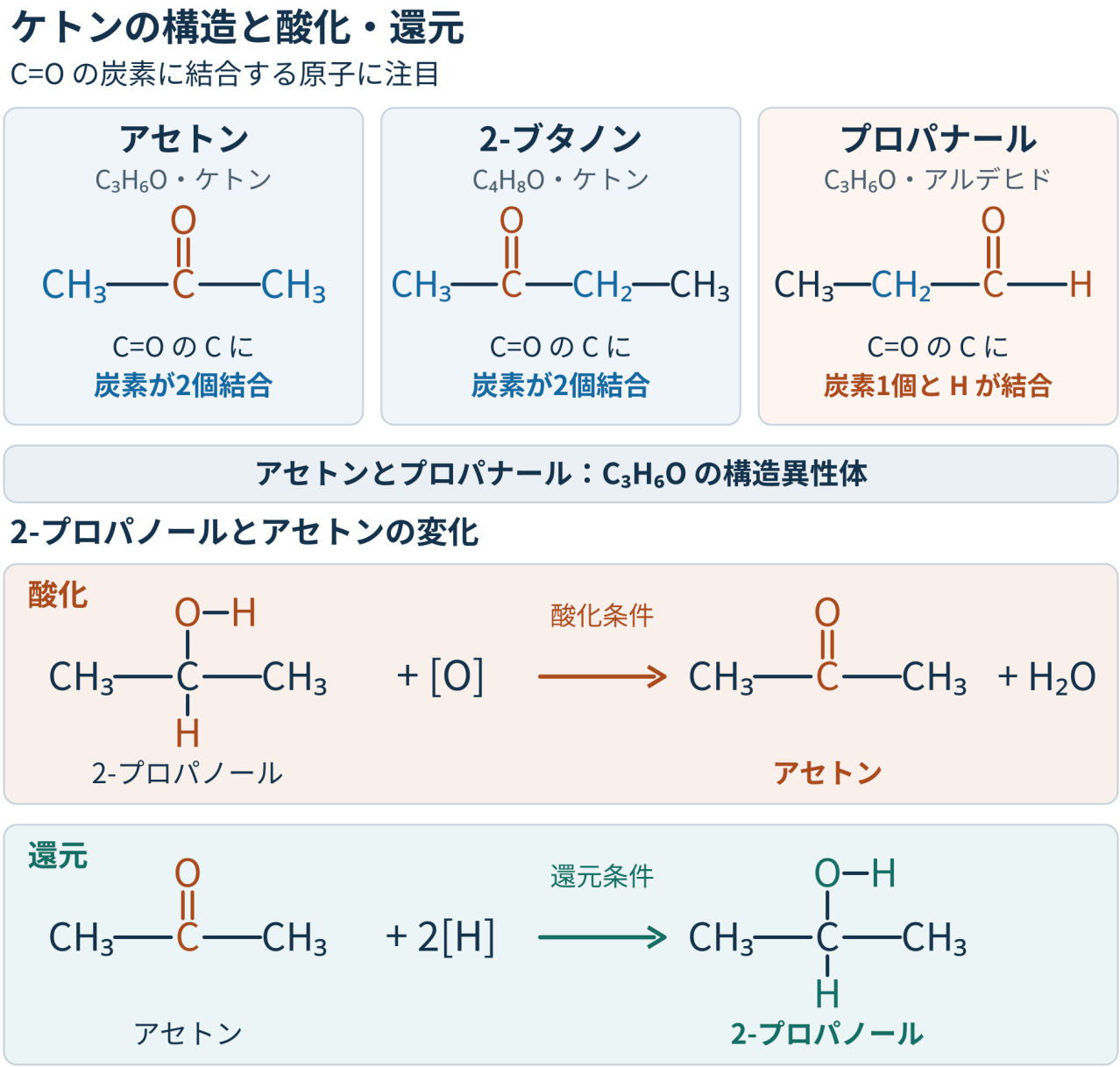


図 1　カルボニル炭素に結合する原子と、酸化・還元による結合変化を比べる。

アルデヒドとの構造の違い

ケトンとアルデヒドはいずれもカルボニル基 $C=O$ をもつ点で共通している。しかし、カルボニル炭素に何が結合しているかによって区別される。

ケトンではカルボニル炭素に炭素基が 2 つ結合している。一方、アルデヒドではカルボニル炭素に水素原子が直接結合している。

例えば、プロパナールは $CH_3CH_2-C(=O)-H$ であり、カルボニル炭素に水素原子が結合しているためアルデヒドである。

分子式だけでは構造の違いを判断できない場合がある。例えば、アセトンとプロパナールはいずれも分子式 C_3H_6O で表されるが、結合のつながりが異なるため構造異性体である。

©ミライコーチング

「$C=O$ をもつ化合物はすべてケトンである」という考え方は誤りである。また、ケトン分子には水素原子が存在しないわけではない。カルボニル炭素に直接結合した水素原子がないことが、ケトンの特徴である。

アセトンの性質と利用

アセトンは無色で揮発性の液体であり、水とよく混ざる。また、有機物を溶かす性質をもつため、有機溶媒として利用されている。

アセトンは引火性があるため、実験では適切な管理下で扱う。本講では実験操作を行うのではなく、観察資料を通して性質や反応の違いを理解する。

ケトンの酸化還元

ケトンはアルコールの酸化によって生成することがある。例えば、2-プロパノールを酸化するとアセトンが生じる。

$CH_3CH(OH)CH_3 + [O] \rightarrow CH_3COCH_3 + H_2O$

この変化では、炭素に結合していた $C-OH$ の部分がカルボニル基 $C=O$ へ変化している。炭素・水素・酸素の数は反応の前後で保存されている。

逆に、適切な還元条件ではアセトンから 2-プロパノールが生成する。

$CH_3COCH_3 + 2[H] \rightarrow CH_3CH(OH)CH_3$

ここで使う $[O]$ や $[H]$ は、酸化や還元を形式的に表す記号であり、単独の酸素原子や水素原子をそのまま加える操作を意味するものではない。

単純なケトンは、アルデヒドよりも酸化されにくい。これはカルボニル炭素に直接結合した水素原子をもたないためである。ただし、「どのような条件でも酸化されない」と考えてはいけない。

銀鏡反応・Fehling 反応による比較

アルデヒドとケトンは、還元性の違いによって一部の検出反応で区別できる。

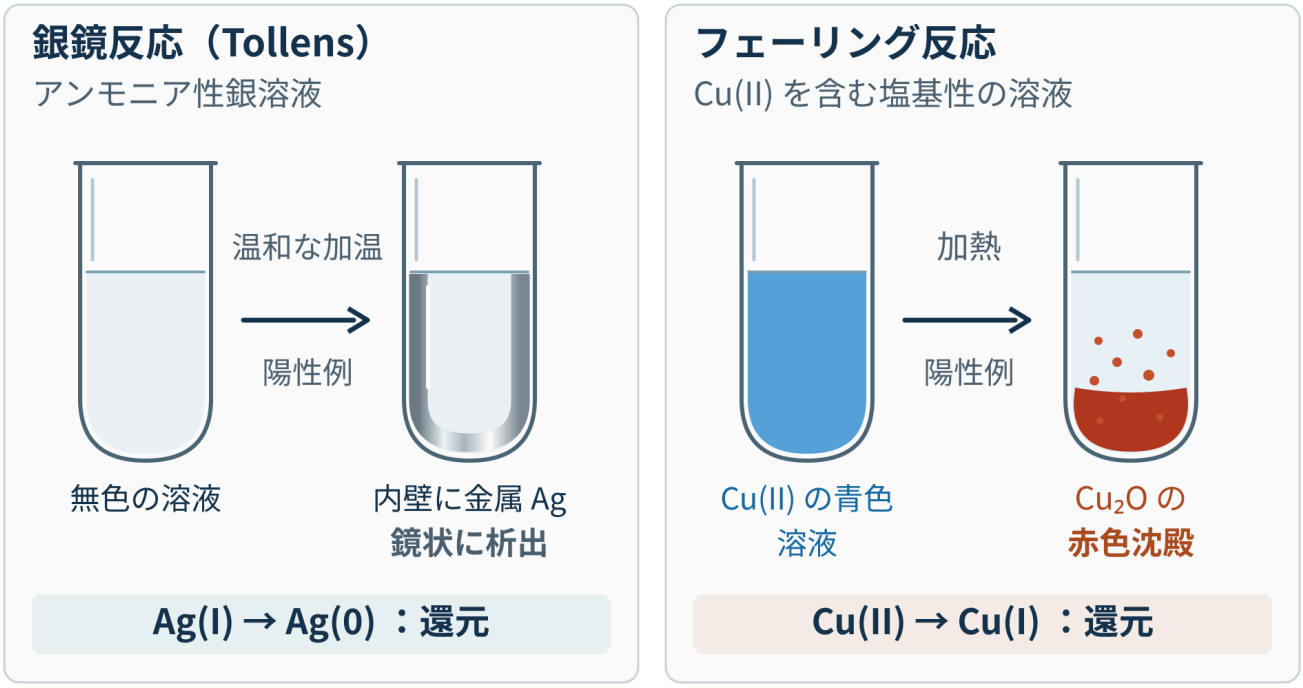
適切な試験条件では、エタナールは銀鏡反応で銀 Ag を生じ、Fehling 反応では加熱によって赤色の酸化銅(I) Cu_2O 沈殿を生じる。一方、アセトンは通常これらの反応では陰性となる。

この違いは、アルデヒドが還元剤として働きやすく、単純なケトンは同じ条件では還元性を示しにくいためである。

銀鏡反応とフェーリング反応

エタナール（アセトアルデヒド）の代表反応：条件を満たした陽性例

観察を示す模式図です（実験写真ではありません）



両方とも、アルデヒド自身は酸化される
相手を還元するため、アルデヒドは還元剤としてはたらく

注意：陽性だけで、アルデヒドを唯一の候補と断定できない

フェーリング反応は、すべてのアルデヒドで陽性になるわけではない

図 2　エタナールで見られる陽性観察を、アセトンの通常の陰性と比較する。

物質	構造	銀鏡反応	Fehling 反応の観察
エタナール	$CH_3-C(=O)-H$	銀 Ag が生じる	赤色 Cu_2O 沈殿が生じる
アセトン	$CH_3-C(=O)-CH_3$	通常陰性	通常陰性

ただし、検出反応の結果だけで物質を一意に決めることはできない。陰性であっても、候補物質や試験条件を考慮して判断する必要がある。また、Fehling 反応は、すべてのアルデヒドで陽性になるわけではない。

ヨードホルム反応とメチルケトン

ヨードホルム反応は、特定の構造をもつ化合物を識別する反応である。

適切なアルカリ性ヨウ素試験では、$CH_3-C(=O)-$ のまとまりをもつメチルケトンは黄色のヨードホルム CHI_3 沈殿を生じる。

アセトン $CH_3-C(=O)-CH_3$ と 2-ブタノン $CH_3-C(=O)-CH_2-CH_3$ はこの構造をもつため陽性となる。一方、3-ペンタノン $CH_3CH_2-C(=O)-CH_2CH_3$ はこのまとまりをもたないため通常陰性となる。

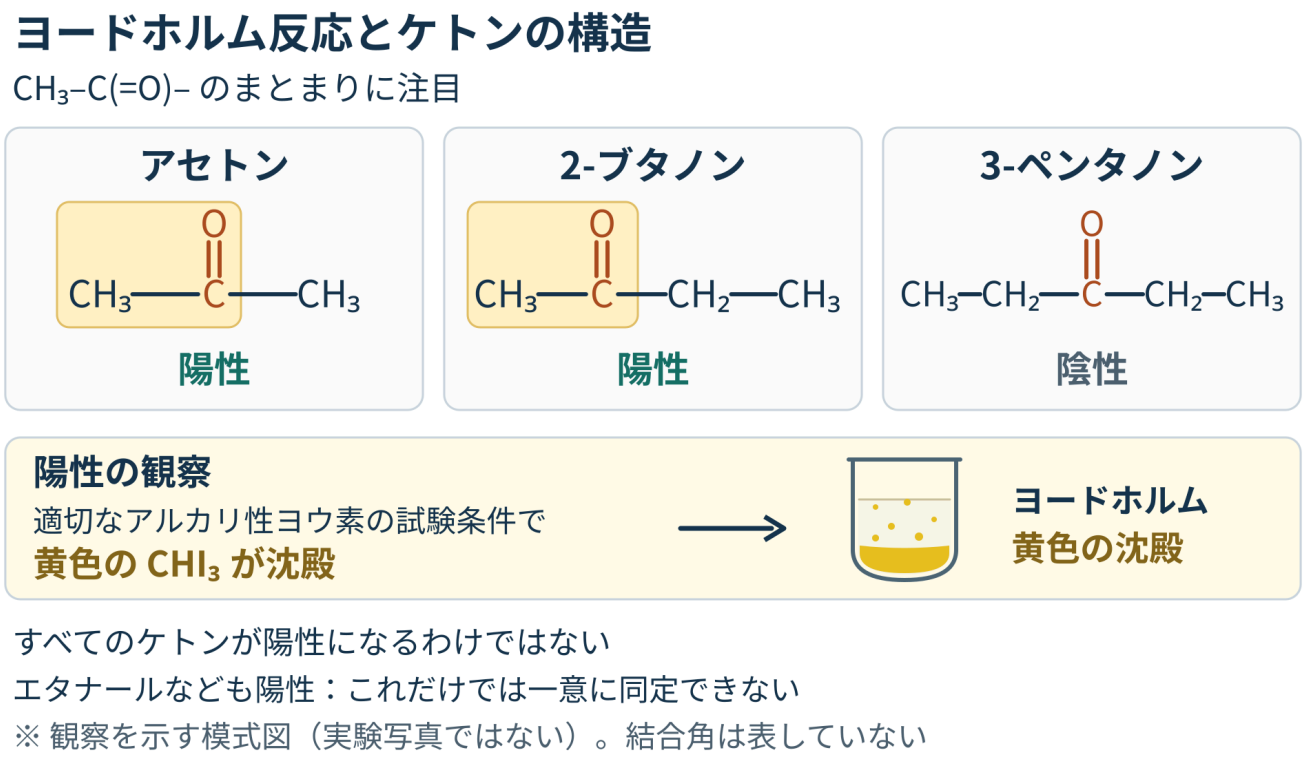


図 3　黄色沈殿の有無を、CH3-C(=O)-のまとまりと結び付ける。

物質	構造	ヨードホルム反応
アセトン	$CH_3-C(=O)-CH_3$	黄色 CHI_3 沈殿
2-ブタノン	$CH_3-C(=O)-CH_2-CH_3$	黄色 CHI_3 沈殿
3-ペンタノン	$CH_3CH_2-C(=O)-CH_2CH_3$	通常陰性

ヨードホルム反応が陽性だからといって、すべてのケトンが陽性になるわけではない。また、エタナールや $CH_3-CH(OH)-$ をもつアルコール（エタノールを含む）も陽性となるため、この反応だけでアセトンやケトンを一意に決定することはできない。

ケトンとアルデヒドの比較

ケトンとアルデヒドは、カルボニル基を共有するが、カルボニル炭素に結合する原子によって性質が変化する。

物質	構造の特徴	代表例	検出反応の特徴
ケトン	カルボニル炭素に炭素基が 2 つ結合する	アセトン $CH_3-C(=O)-CH_3$	銀鏡反応・Fehling 反応は通常陰性
アルデヒド	カルボニル炭素に水素原子が直接結合する	エタナール $CH_3-C(=O)-H$	エタナールなどは、適切な条件で銀鏡反応・Fehling 反応が陽性

例題

例題 1

アセトン $CH_3-C(=O)-CH_3$、2-ブタノン $CH_3-C(=O)-CH_2-CH_3$、プロパナール $CH_3CH_2-C(=O)-H$ について考える。

(1) 3 つの物質のうち、ケトンに分類されるものをすべて選べ。また、カルボニル炭素に結合している原子に注目して理由を説明せよ。

(2) 3 つの物質の分子式を原子数から求めよ。また、構造異性体の組を答えよ。

解答・解説

(1) ケトンは、カルボニル炭素に炭素基が 2 つ結合した $R-C(=O)-R'$ の構造をもつ。

アセトン $CH_3-C(=O)-CH_3$ は、カルボニル炭素の両側に炭素基が結合しているためケトンである。

2-ブタノン $CH_3-C(=O)-CH_2-CH_3$ も、カルボニル炭素に 2 つの炭素基が結合しているためケトンである。

プロパナール $CH_3CH_2-C(=O)-H$ は、カルボニル炭素に水素原子が直接結合しているためアルデヒドであり、ケトンではない。

物質	構造	分類	カルボニル炭素に結合する原子
アセトン	$CH_3-C(=O)-CH_3$	ケトン	炭素基 2 つ
2-ブタノン	$CH_3-C(=O)-CH_2-CH_3$	ケトン	炭素基 2 つ
プロパナール	$CH_3CH_2-C(=O)-H$	アルデヒド	炭素基 1 つと水素原子

(2) 分子式は、それぞれの構造式から原子数を数えて求める。

アセトンは炭素 3 個、水素 6 個、酸素 1 個をもつため、分子式は C_3H_6O である。

2-ブタノンは炭素 4 個、水素 8 個、酸素 1 個をもつため、分子式は C_4H_8O である。

プロパナールは炭素 3 個、水素 6 個、酸素 1 個をもつため、分子式は C_3H_6O である。

アセトンとプロパナールは同じ分子式 C_3H_6O をもつが、原子のつながり方が異なるため構造異性体である。

物質	分子式	構造異性体との関係
アセトン	C_3H_6O	プロパナールと構造異性体
2-ブタノン	C_4H_8O	この 3 物質中には同じ分子式の物質はない
プロパナール	C_3H_6O	アセトンと構造異性体

©ミライコーチング

例題 2

2-プロパノール $CH_3CH(OH)CH_3$ とアセトン CH_3COCH_3 の酸化還元について考える。

(1) 2-プロパノールからアセトンが生成する酸化の形式反応式を示し、どのような結合変化が起きているか説明せよ。

(2) アセトンから 2-プロパノールが生成する還元の形式反応式を示せ。また、生成したアルコールの級と、反応前後での原子数保存を確認せよ。

解答・解説

(1) 2-プロパノールの酸化は、次の形式反応式で表される。

$CH_3CH(OH)CH_3 + [O] \rightarrow CH_3COCH_3 + H_2O$

2-プロパノールでは、中央の炭素に結合した $C-OH$ の部分が変化し、アセトンではカルボニル基 $C=O$ になっている。

この変化では、炭素・水素・酸素の数は反応の前後で保存されている。

(2) アセトンの還元は、次の形式反応式で表される。

$CH_3COCH_3 + 2[H] \rightarrow CH_3CH(OH)CH_3$

生成物である 2-プロパノールは、ヒドロキシ基が結合した炭素に 2 つの炭素基が結合しているため第二級アルコールである。

反応物全体と生成物で比べると、炭素は 3 個、水素は 8 個、酸素は 1 個で保存されている。

$[O]$ と $[H]$ は酸化や還元を形式的に表す記号であり、単独の酸素原子や水素原子をそのまま加える操作を示すものではない。反応式では物質全体の原子数が一致していることを確認する。

演習問題

演習 1

次の 3 つの構造をもつ物質について考える。

$CH_3-C(=O)-CH_2-CH_3$

$CH_3CH_2CH_2-C(=O)-H$

$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$

(1) 3 つの物質のうち、ケトンに分類されるものをすべて選べ。また、構造に基づいて理由を説明せよ。

(2) 3 つの物質の分子式を求め、構造異性体となる組を答えよ。

©ミライコーチング

演習 2

2-ブタノン $CH_3COCH_2CH_3$ について考える。

(1) 2-ブタノンを適切な条件で還元したときに生成する物質について、名称、構造式、アルコールの級を答えよ。また、形式反応式を示せ。

(2) (1)で生成したアルコールを酸化して 2-ブタノンに戻す形式反応式を示し、反応前後で炭素・水素・酸素の原子数が保存されていることを確認せよ。

演習 3

未知の純物質 X の候補として、アセトン CH_3COCH_3、プロパナール $CH_3CH_2-C(=O)-H$、2-プロパノール $CH_3CH(OH)CH_3$ がある。

適切な条件で銀鏡試験を行うと陰性となり、ヨードホルム試験では黄色沈殿を生じた。

(1) この結果だけから、候補として残る物質をすべて答えよ。

(2) 別途、X がケトンであるという構造情報が得られた場合、X を特定せよ。また、試験結果だけでは一意に決まらなかった理由を説明せよ。

演習 4

アセトン CH_3COCH_3、2-ブタノン $CH_3COCH_2CH_3$、3-ペンタノン $CH_3CH_2COCH_2CH_3$ について考える。

(1) 通常のヨードホルム試験で陽性となるものをすべて選べ。また、陽性となる物質に共通する構造と、生じる黄色沈殿の化学式を答えよ。

演習 5

(1) 次の 2 つの断定について、候補範囲と反応条件に着目して適切な表現に直せ。

「銀鏡反応が陰性なら必ずケトンである。」

「ケトンはどのような条件でも酸化されない。」

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

(1)

答えは、2-ブタノン $CH_3-C(=O)-CH_2-CH_3$ である。

ケトンは、カルボニル炭素に 2 つの炭素基が結合した $R-C(=O)-R'$ の構造をもつ。2-ブタノンでは、カルボニル炭素の両側に炭素基が結合しているためケトンである。

$CH_3CH_2CH_2-C(=O)-H$ は、カルボニル炭素に水素原子が直接結合しているためアルデヒドである。

$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$ はカルボニル基 $C=O$ をもたず、アルコールである。

(2)

答えは、2-ブタノンとブタナールが構造異性体の組である。

2-ブタノンは炭素 4 個、水素 8 個、酸素 1 個をもつため、分子式は C_4H_8O である。

ブタナール $CH_3CH_2CH_2-C(=O)-H$ は炭素 4 個、水素 8 個、酸素 1 個をもつため、分子式は C_4H_8O である。

2-ブタノールは炭素 4 個、水素 10 個、酸素 1 個をもつため、分子式は $C_4H_{10}O$ である。

同じ分子式 C_4H_8O をもち、原子のつながり方が異なる 2-ブタノンと対応するアルデヒドは構造異性体となる。

解答 2

(1)

答えは、2-ブタノール $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$ であり、第二級アルコールである。

形式反応式は次のように表される。

$CH_3COCH_2CH_3+2[H]\rightarrow CH_3CH(OH)CH_2CH_3$

還元ではカルボニル基 $C=O$ が変化し、ヒドロキシ基 $-OH$ をもつアルコールになる。

生成した 2-ブタノールでは、ヒドロキシ基が結合した炭素に 2 つの炭素基が結合している。そのため第一級アルコールではなく第二級アルコールである。

(2)

答えは、次の形式反応式で表される。

$CH_3CH(OH)CH_2CH_3+[O]\rightarrow CH_3COCH_2CH_3+H_2O$

酸化では、アルコールの $C-OH$ の部分がカルボニル基 $C=O$ に変化する。

反応物全体と生成物全体で比べると、炭素は 4 個、水素は 10 個、酸素は 2 個で保存されている。反応物側の $[O]$ と生成物側の水 H_2O も含めることで、水素と酸素の数が一致する。

©ミライコーチング

解答 3

(1)

答えは、アセトン CH_3COCH_3 と 2-プロパノール $CH_3CH(OH)CH_3$ である。

プロパナールはアルデヒドであり、適切な条件では銀鏡反応が陽性になる。そのため銀鏡試験が陰性という条件から除外される。

一方、アセトンと 2-プロパノールは銀鏡試験が通常陰性であり、ヨードホルム試験では黄色沈殿を生じるため候補として残る。

(2)

答えは、アセトンである。

ケトンという構造情報が加わると、2-プロパノールはアルコールであるため除外される。アセトンはカルボニル炭素に 2 つの炭素基が結合したケトンであり、条件に一致する。

試験結果だけで一意に決まらなかった理由は、ヨードホルム反応はアセトンのようなメチルケトンだけでなく、$CH_3-CH(OH)-$ をもつアルコールなどでも陽性になるためである。

反応結果だけではなく、構造情報と組み合わせて判断する必要がある。

解答 4

(1)

答えは、アセトン CH_3COCH_3 と 2-ブタノン $CH_3COCH_2CH_3$ である。

この 3 つのケトンのうち、ヨードホルム反応が陽性になるものは、$CH_3-C(=O)-$ のまとまりをもつ。

アセトンと 2-ブタノンはこの構造をもつため、適切な条件では黄色のヨードホルム CHI_3 沈殿を生じる。

3-ペンタノン $CH_3CH_2COCH_2CH_3$ はカルボニル炭素に CH_3- が直接結合していないため、通常は陰性である。

解答 5

(1)

1 つ目の断定は、「銀鏡反応が陰性であっても、必ずケトンとは限らない」と直す。

銀鏡反応はアルデヒドを区別する手掛かりになるが、陰性の物質にはケトン以外も含まれる。そのため、候補範囲や他の性質を合わせて判断する必要がある。

2 つ目の断定は、「穏やかな酸化条件では、単純なケトンはアルデヒドよりも酸化されにくいが、どのような条件でも酸化されないわけではない」と直す。

ケトンはカルボニル炭素に直接結合した水素原子をもたないため、アルデヒドより酸化されにくい。しかし、反応条件によっては酸化が起こる場合があるため、「どんな条件でも酸化されない」と考えてはいけない。