高校化学 L01 第 147 講 アルコール

この講でできるようになること

- アルコールをヒドロキシ基の数と構造から分類し、1 価・2 価・3 価アルコールの違いを説明できる。
- 第一級・第二級・第三級アルコールを、ヒドロキシ基が結合する炭素の構造から判別できる。
- アルコールとナトリウムの反応で水素が発生する理由を、O-H 結合の変化から説明できる。
- 第一級・第二級・第三級アルコールの代表的な酸化生成物の違いを説明できる。

アルコールとは

アルコールは、飽和炭素にヒドロキシ基$-OH$が結合した有機化合物である。ここでいうヒドロキシ基は、水酸化物イオンOH^-そのものではなく、共有結合した原子団である。

アルコールの分類には、異なる 2 つの見方がある。1 つ目は分子内に存在するヒドロキシ基の数による分類であり、2 つ目はヒドロキシ基が結合している炭素の構造による分類である。

©ミライコーチング

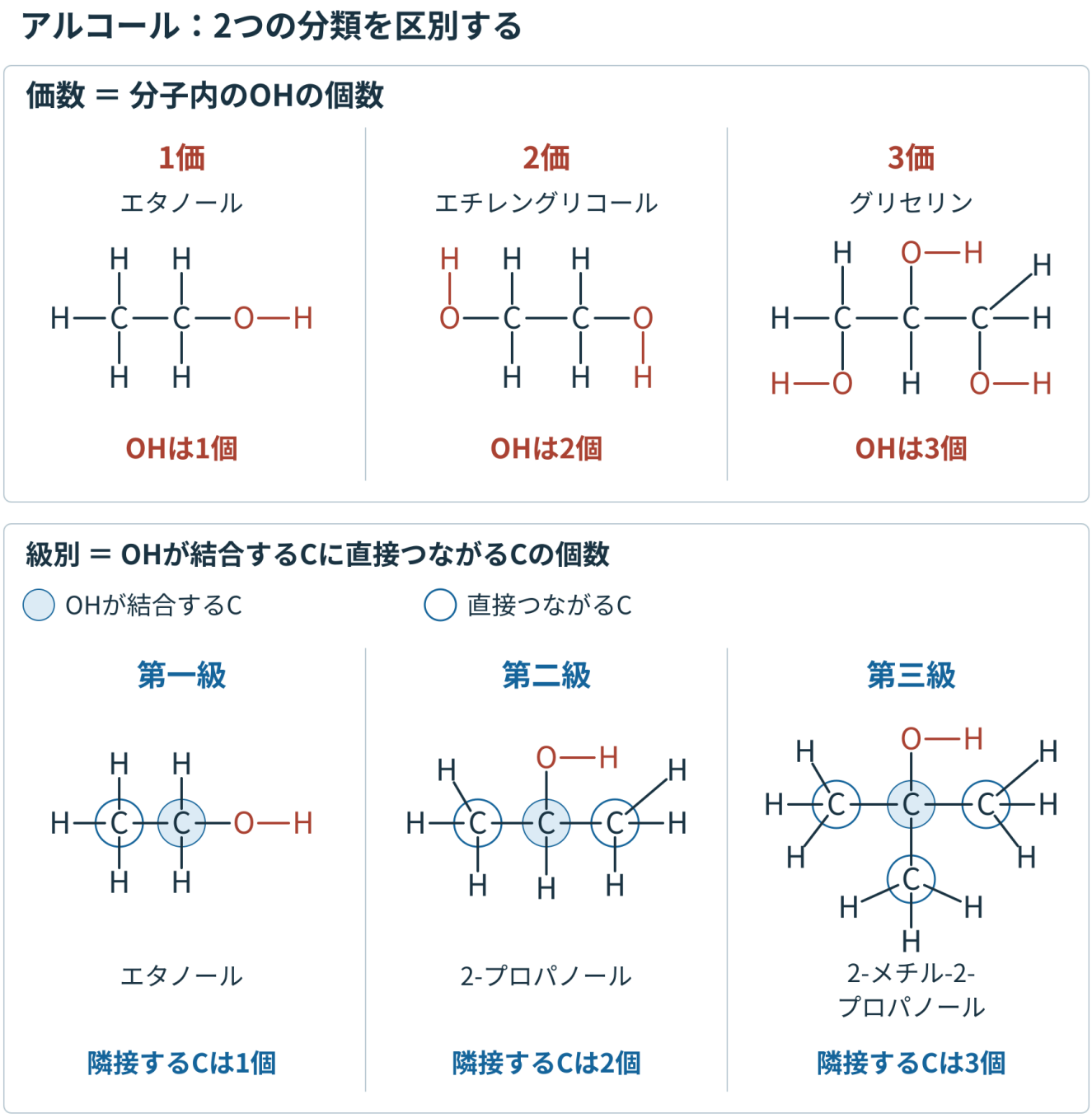


図 1　OH の個数と、OH が結合する炭素の隣接炭素数を区別する。

図のように、ヒドロキシ基の数は価数を決める。一方、第一級・第二級・第三級という分類は、ヒドロキシ基が結合する炭素に直接つながる炭素の数で決まる。これらは別の分類であり、OH の数と級数を混同してはいけない。

ヒドロキシ基の数による分類

分子内にあるヒドロキシ基の数を価数という。ヒドロキシ基が 1 個なら 1 価アルコール、2 個なら 2 価アルコール、3 個なら 3 価アルコールである。

代表例として、エタノールCH_3CH_2OHは OH が 1 個なので 1 価アルコールである。エチレングリコール$HOCH_2CH_2OH$は OH が 2 個なので 2 価アルコール、グリセリン$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$は OH が 3 個なので 3 価アルコールとなる。

ヒドロキシ基が結合する炭素による分類

第一級・第二級・第三級アルコールは、OH が結合している炭素に直接つながる炭素の数で分類する。

第一級アルコールでは、その炭素につながる炭素が 1 個である。エタノールCH_3CH_2OHでは、OH が結合する炭素は末端にあり、炭素 1 個と結合している。

第二級アルコールでは、その炭素につながる炭素が 2 個である。2-プロパノール$CH_3CH(OH)CH_3$では、OH が結合する炭素が 2 個の炭素と結合している。

第三級アルコールでは、その炭素につながる炭素が 3 個である。2-メチル-2-プロパノール$(CH_3)_3COH$では、OH が結合する炭素が 3 個の炭素と結合している。

メタノールCH_3OHは、一般的な第一級アルコールの表現RCH_2OHにそのまま当てはめにくいため、級別の判定例ではエタノール、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノールを主に扱う。

アルコールの性質

アルコールのヒドロキシ基は、分子間で水素結合をつくることができる。そのため、同程度の分子量をもつ炭化水素と比べて沸点が高くなる。

また、アルコールの水への溶解性は、ヒドロキシ基による水との親和性と、炭化水素部分による疎水性の両方の影響を受ける。したがって、すべてのアルコールが水に無限に溶解するわけではなく、分子構造によって溶解性は変化する。

ナトリウムとの反応

アルコールはナトリウムと反応すると、水素を発生してナトリウムアルコキシドを生じる。この反応では、アルコールの O-H 結合にある水素がナトリウムへ置き換わる。

代表例として、エタノールでは次の反応が起こる。

$2CH_3CH_2OH + 2Na \rightarrow 2CH_3CH_2ONa + H_2$

反応で失われるのは O-H 結合の水素であり、炭素に結合した C-H 結合の水素ではない。

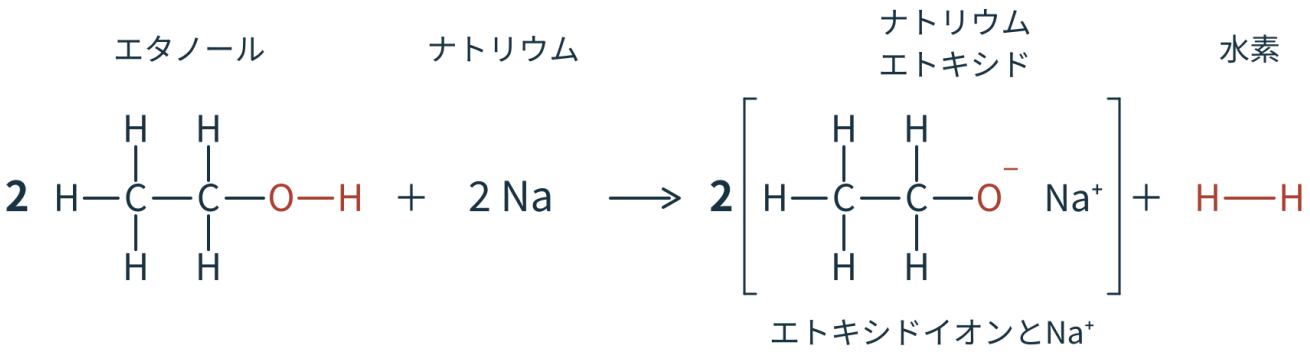
十分なナトリウムがあり、すべてのヒドロキシ基が反応する理想条件では、反応した 1 価アルコール2mol に対して水素 1mol が発生する。一般に、反応した OH 基 2mol あたり水素分子 1mol が生成すると考える。

なお、これはアルコールと金属ナトリウムの反応であり、ナトリウムイオンを含む水酸化ナトリウム水溶液で同じように水素が発生する反応ではない。

©ミライコーチング

Naとの反応：O–HのHからH_2が生じる

赤色のHが反応に関わり、C–HのHは保たれる。



反応したO–HのH 2個 → H–H 1分子

反応したOH 2 mol → H_2 1 mol

計算の共通条件：十分なNaがあり、
すべてのOHが反応する理想条件とする。

図 2　O-H の水素と、水素分子の生成量を対応させる。

アルコールの酸化

アルコールは、ヒドロキシ基が結合している炭素の構造によって酸化のされやすさや生成物が異なる。

第一級アルコールでは、代表例としてエタノールが酸化され、アセトアルデヒドを経て酢酸になる。アセトアルデヒドまでの酸化にとどめるか、さらに酢酸まで酸化するかは、酸化剤や反応条件によって異なる。

$CH_3CH_2OH + [O] \rightarrow CH_3CHO + H_2O$

$CH_3CHO + [O] \rightarrow CH_3COOH$

ここで$[O]$は、酸化剤から供給される酸素を形式的に表した記号である。

第二級アルコールでは、代表例として 2-プロパノールが酸化され、アセトンになる。

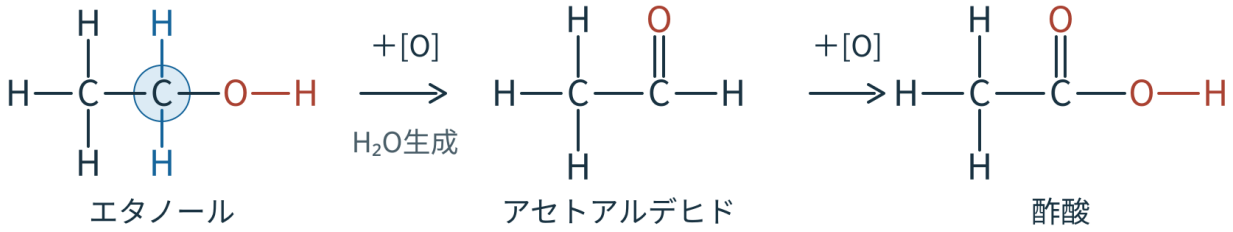
$CH_3CH(OH)CH_3 + [O] \rightarrow CH_3COCH_3 + H_2O$

第三級アルコールは、通常の穏やかな酸化条件では第一級や第二級アルコールのように酸化されにくい。ただし、「絶対に酸化されない」と考えてはいけない。

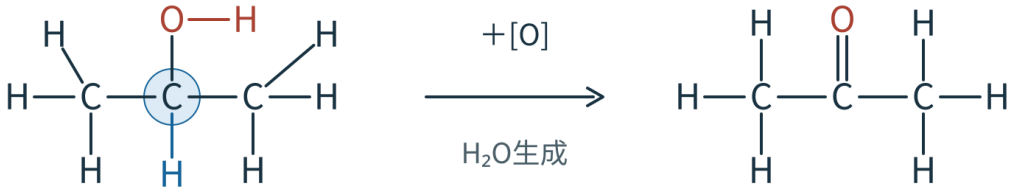
©ミライコーチング

OHが結合するCのHと、酸化生成物を比べる

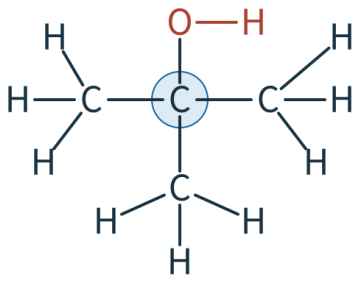
第一級：OHが結合するCにHが2個



第二級：OHが結合するCにHが1個



第三級：OHが結合するCにHが0個



通常の穏やかな酸化では
同様の酸化が進みにくい。

[O]：酸化剤由来の酸素を表す形式記号。
第一級の酸化が進む段階は、反応条件により異なる。

図 3　OH が結合する炭素の構造から、酸化生成物を比べる。

酸化生成物を見るときは、アルコールの名称だけで判断するのではなく、OH が結合する炭素の構造に注目する。第一級ではアルデヒドやカルボン酸、第二級ではケトンが生成するという違いが、構造と反応性の関係を示している。

例題

例題 1

次のアルコールについて、問いに答えよ。

(1) エタノールCH_3CH_2OH、エチレングリコール$HOCH_2CH_2OH$、グリセリン$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$について、それぞれ何価アルコールであるか答えよ。また、その理由を説明せよ。

(2) エタノールCH_3CH_2OH、2-プロパノール$CH_3CH(OH)CH_3$、2-メチル-2-プロパノール$(CH_3)_3COH$について、それぞれ第一級・第二級・第三級アルコールのどれであるか答えよ。

解答・解説

(1)

アルコールの価数は、分子内に存在するヒドロキシ基$-OH$の数で決まる。

- エタノールCH_3CH_2OH：1 価アルコール
- エチレングリコール$HOCH_2CH_2OH$：2 価アルコール
- グリセリン$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$：3 価アルコール

したがって、価数は OH の個数を数えて判断する。

(2)

第一級・第二級・第三級アルコールは、OH が結合している炭素に直接つながる炭素の数で決まる。

アルコール	OH 結合炭素に直接つながる炭素数	分類
CH_3CH_2OH	1 個	第一級アルコール
$CH_3CH(OH)CH_3$	2 個	第二級アルコール
$(CH_3)_3COH$	3 個	第三級アルコール

分子全体の炭素数を数えるのではなく、OH が結合している炭素の周囲だけを見る。例えば 2-メチル-2-プロパノールは炭素が 4 個あるが、分類に必要なのは OH 結合炭素が 3 個の炭素と結合しているという点である。

©ミライコーチング

例題 2

十分な量のナトリウムがあり、含まれるすべてのヒドロキシ基が反応して完全に反応する理想条件を考える。他の反応は起こらないものとする。

(1) 0.200mol のエタノールCH_3CH_2OHから発生する水素H_2の物質量を求めよ。

(2) 0.100mol のエチレングリコール$HOCH_2CH_2OH$、0.100mol のグリセリン$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$から発生する水素H_2の物質量をそれぞれ求めよ。また、多価アルコールで水素量が変化する理由を説明せよ。

解答・解説

ナトリウムとの反応では、アルコールの O-H 結合の水素が置き換わり、水素分子が発生する。

エタノールでは次の反応式で表される。

$2CH_3CH_2OH + 2Na \rightarrow 2CH_3CH_2ONa + H_2$

この反応式より、エタノール 2mol から水素 1mol が発生する。

(1)

エタノールと水素の物質量比は、

$CH_3CH_2OH : H_2 = 2 : 1$である。

したがって、

$0.200 \times \frac{1}{2} = 0.100$より、水素は0.100mol発生する。

(2)

エチレングリコールは OH を 2 個、グリセリンは OH を 3 個もつ。

OH 基 2mol あたり水素 1mol が発生するため、エチレングリコール 1mol は水素 1mol 分に対応する OH を 2mol 分もつ。

エチレングリコールでは、

$0.100 \times 1 = 0.100$より、水素は0.100mol発生する。

グリセリンでは、

$0.100 \times \frac{3}{2} = 0.150$より、水素は0.150mol発生する。

多価アルコールでは、1 分子中の OH の数が多いため、反応できる O-H 結合の水素が増える。そのため、同じ物質量でも発生する水素量が多くなる。

例題 3

アルコールの酸化について、問いに答えよ。ここで[O]は酸化剤から供給される酸素を形式的に表す記号である。

(1) エタノールCH_3CH_2OHを第一段階まで酸化した物質、さらに酸化した物質について、名称と示性式を答えよ。また、それぞれの酸化反応を[O]を用いて表せ。

(2) 2-プロパノール$CH_3CH(OH)CH_3$の通常の酸化生成物とその式を答えよ。また、2-メチル-2-プロパノール$(CH_3)_3COH$が通常の穏やかな条件で同様に酸化されにくい理由を説明せよ。

解答・解説

(1)

エタノールは第一級アルコールであり、酸化によって段階的に生成物が変化する。

第一段階ではエタノールからアセトアルデヒドが生成する。

$CH_3CH_2OH + [O] \rightarrow CH_3CHO + H_2O$

生成物はアセトアルデヒドCH_3CHOである。

さらに酸化すると、アセトアルデヒドから酢酸が生成する。

$CH_3CHO + [O] \rightarrow CH_3COOH$

生成物は酢酸CH_3COOHである。

これらの反応式では、反応前後で炭素・水素・酸素の数が保存されている。

(2)

2-プロパノールは第二級アルコールであり、酸化するとアセトンが生成する。

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

したがって、生成物はアセトンCH_3COCH_3である。

2-メチル-2-プロパノールは第三級アルコールである。OH が結合する炭素には、OH 以外につながる水素が存在しないため、第一級や第二級アルコールのような通常の穏やかな酸化が進みにくい。

ただし、第三級アルコールがどのような条件でも絶対に酸化されないという意味ではない。反応条件によっては別の酸化反応が起こる場合がある。

©ミライコーチング

演習問題

ナトリウムとの反応を扱う問題では、十分な量のナトリウムがあり、含まれるすべてのヒドロキシ基が反応して完全に反応する理想条件を考える。他の反応は起こらないものとする。この条件は演習 2・演習 3 に適用する。

演習 1

次のアルコールについて、問いに答えよ。

(1) 次の示性式で表されるアルコールについて、それぞれ何価アルコールであるか答えよ。

$CH_3CH_2CH_2OH$

$HOCH_2CH_2OH$

$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$

(2) 次の示性式で表されるアルコールについて、それぞれ第一級・第二級・第三級アルコールのどれであるか答えよ。また、OH が結合する炭素に直接つながる炭素数に注目して説明せよ。

$CH_3CH_2CH_2OH$

$CH_3CH(OH)CH_3$

$(CH_3)_3COH$

演習 2

エタノールCH_3CH_2OHとナトリウムの反応について、問いに答えよ。

(1) 反応式を示し、反応で変化する結合が O-H 結合または C-H 結合のどちらであるか答えよ。

(2) エタノール0.300molから発生する水素H_2の物質量を求めよ。

演習 3

多価アルコールとナトリウムの反応について、問いに答えよ。

(1) エチレングリコール$HOCH_2CH_2OH$が0.200molあるとき、発生する水素H_2の物質量を求めよ。

(2) グリセリン$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$が0.200molあるとき、発生する水素H_2の物質量を求めよ。また、同じ物質量のエタノールCH_3CH_2OHと比べて水素量がどうなるか説明せよ。

演習 4

アルコールの酸化について、問いに答えよ。

(1) エタノールCH_3CH_2OHが最初に酸化されてできる物質、さらに酸化されてできる物質について、それぞれ名称と構造式を答えよ。

(2) 2-プロパノール$CH_3CH(OH)CH_3$の通常の代表的な酸化生成物を答え、[O]を用いた反応式を示せ。

©ミライコーチング

演習 5

アルコールの分類と酸化について、問いに答えよ。

(1) 第一級アルコールと第二級アルコールの区別は、OH の数で決まるか、OH が結合する炭素に直接つながる炭素数で決まるか答えよ。エタノールCH_3CH_2OHと 2-プロパノール$CH_3CH(OH)CH_3$を用いて説明せよ。

(2) tert-ブタノール$(CH_3)_3COH$が、通常の穏やかな酸化条件で第一級・第二級アルコールのようなカルボニル化合物を生じにくい理由を、OH が結合する炭素の構造に注目して説明せよ。ただし、どのような条件でも酸化されないとは限らない。

演習 6

アルコールの水への溶解性について、問いに答えよ。

(1) 「すべてのアルコールは水に任意の割合で溶ける」という考えが正しいか答えよ。ヒドロキシ基による水との親和性と、炭化水素部分による疎水性の両方に触れ、OH の数が同じで炭化水素部分が大きくなる場合の一般的な傾向を説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

(1)

アルコールの価数は、分子内のヒドロキシ基$-OH$の数で決まる。

示性式	OH の数	価数
$CH_3CH_2CH_2OH$	1 個	1 価アルコール
$HOCH_2CH_2OH$	2 個	2 価アルコール
$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$	3 個	3 価アルコール

したがって、価数は OH の個数を数えることで判断できる。

(2)

級別は、OH が結合している炭素に直接つながる炭素の数で決まる。

示性式	OH 結合炭素につながる炭素数	級
$CH_3CH_2CH_2OH$	1 個	第一級アルコール
$CH_3CH(OH)CH_3$	2 個	第二級アルコール
$(CH_3)_3COH$	3 個	第三級アルコール

級別では分子全体の炭素数ではなく、OH 結合炭素の周囲の炭素数を見る。価数は OH の数、級は OH 結合炭素の構造による分類であり、別の基準である。

解答 2

(1)

エタノールとナトリウムの反応式は、

$2CH_3CH_2OH + 2Na \rightarrow 2CH_3CH_2ONa + H_2$である。

反応では O-H 結合の水素がナトリウムに置き換わる。C-H 結合の水素が失われる反応ではない。

(2)

反応式より、エタノール 2mol から水素 1mol が発生する。

エタノールと水素の物質量比は$2:1$なので、発生する水素は$0.300\text{mol} \times \frac{1}{2} = 0.150\text{mol}$である。

解答 3

(1)

エチレングリコール$HOCH_2CH_2OH$は OH を 2 個もつ。

ナトリウムとの反応では、反応した OH 基 2mol から水素 1mol が発生する。

エチレングリコール 1mol には OH 基が 2mol 分ある。OH 基 2mol から水素 1mol が生じるため、水素は$0.200\text{mol} \times 2 \times \frac{1}{2} = 0.200\text{mol}$発生する。

(2)

グリセリン$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$は OH を 3 個もち、1mol には OH 基が 3mol 分ある。OH 基 2mol から水素 1mol が生じるため、水素は$0.200\text{mol} \times 3 \times \frac{1}{2} = 0.300\text{mol}$発生する。

エタノールは OH を 1 個もつため、同じ0.200molから生じる水素は$0.200\text{mol} \times \frac{1}{2} = 0.100\text{mol}$である。

したがって、グリセリンはエタノールの

$0.300 : 0.100 = 3 : 1$

で 3 倍の水素を発生する。

解答 4

(1)

エタノールCH_3CH_2OHは第一級アルコールであり、段階的に酸化される。

最初の酸化生成物はアセトアルデヒドであり、縮合した構造式は$CH_3-C(=O)-H$である。

$CH_3CH_2OH + [O] \rightarrow CH_3CHO + H_2O$

さらに酸化すると酢酸になり、縮合した構造式は$CH_3-C(=O)-O-H$である。

$CH_3CHO + [O] \rightarrow CH_3COOH$

反応前後で、炭素数・水素数・酸素数は保存されている。

(2)

2-プロパノール$CH_3CH(OH)CH_3$は第二級アルコールであり、通常の代表的な酸化ではアセトンCH_3COCH_3を生じる。

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

ここで[O]は酸化剤から供給される酸素を形式的に表す記号である。

解答 5

(1)

第一級・第二級の区別は、OH の数ではなく、OH が結合する炭素に直接つながる炭素数で決まる。

エタノールCH_3CH_2OHでは、OH 結合炭素につながる炭素は 1 個なので第一級アルコールである。

2-プロパノール$CH_3CH(OH)CH_3$では、OH 結合炭素につながる炭素は 2 個なので第二級アルコールである。

OH の数による分類は価数であり、級別とは異なる。

(2)

tert-ブタノール$(CH_3)_3COH$では、OH が結合する炭素に水素が存在しない。

第一級・第二級アルコールでは、OH 結合炭素にある水素が酸化に関係するが、tert-ブタノールではその水素がないため、通常の穏やかな酸化条件では同様のカルボニル化合物を生じにくい。

ただし、これはどのような条件でも酸化されないという意味ではなく、反応条件によっては別の酸化反応が起こる場合がある。

解答 6

(1)

「すべてのアルコールは水に任意の割合で溶ける」という考えは正しくない。

アルコールのヒドロキシ基は水分子と水素結合をつくるため、水に溶けやすくする働きをもつ。一方、炭化水素部分は水となじみにくい性質をもつ。

分子中の炭化水素部分が小さい場合は OH 基の影響が大きく、水に溶けやすい。OH の数が同じで炭化水素部分が大きくなると、疎水性の影響が大きくなり、水への溶解性は一般に低下する。

したがって、アルコールの水溶性は OH 基だけで決まるのではなく、OH 基と炭化水素部分の両方の影響で決まる。

©ミライコーチング