高校化学 L01 第 149 講 アルデヒド

学習目標

- アルデヒド基が $-C(=O)-H$（$-CHO$）のまとまりであり、$O-H$ 基ではないことを説明できる。
- アルデヒドの酸化でカルボン酸側へ、還元でアルコール側へ変化することを、構造の変化とともに説明できる。
- 銀鏡反応とフェーリング反応の観察結果を、何が還元され何が酸化されたかという視点で読み取れる。

アルデヒド基の見分け方

アルデヒドは、分子中にアルデヒド基 $-C(=O)-H$ をもつ化合物である。大切なのは、カルボニル炭素に水素 H が直接結びついていることであり、$C=O$ を含むだけではアルデヒドとはいえない。

この $-CHO$ は、$O-H$ 基ではないので、アルコールのヒドロキシ基とは別物として区別する必要がある。一般式は $R-C(=O)-H$ と表し、ここで R は炭化水素基または H である。

代表例として、メタナールは $H-C(=O)-H$、エタナールは $CH_3-C(=O)-H$、プロパナールは $CH_3CH_2-C(=O)-H$ である。とくにメタナールは $R=H$ の場合にあたり、一般式にきちんと含まれる。

一方、アセトン $CH_3-C(=O)-CH_3$ はカルボニル炭素の両側がどちらも炭素につながっており、カルボニル炭素に直接結合した H をもたないのでケトンである。したがって、$C=O$ を見つけたらすぐにアルデヒドと決めるのではなく、その炭素に H がついているかどうかまで確認することが重要である。

©ミライコーチング

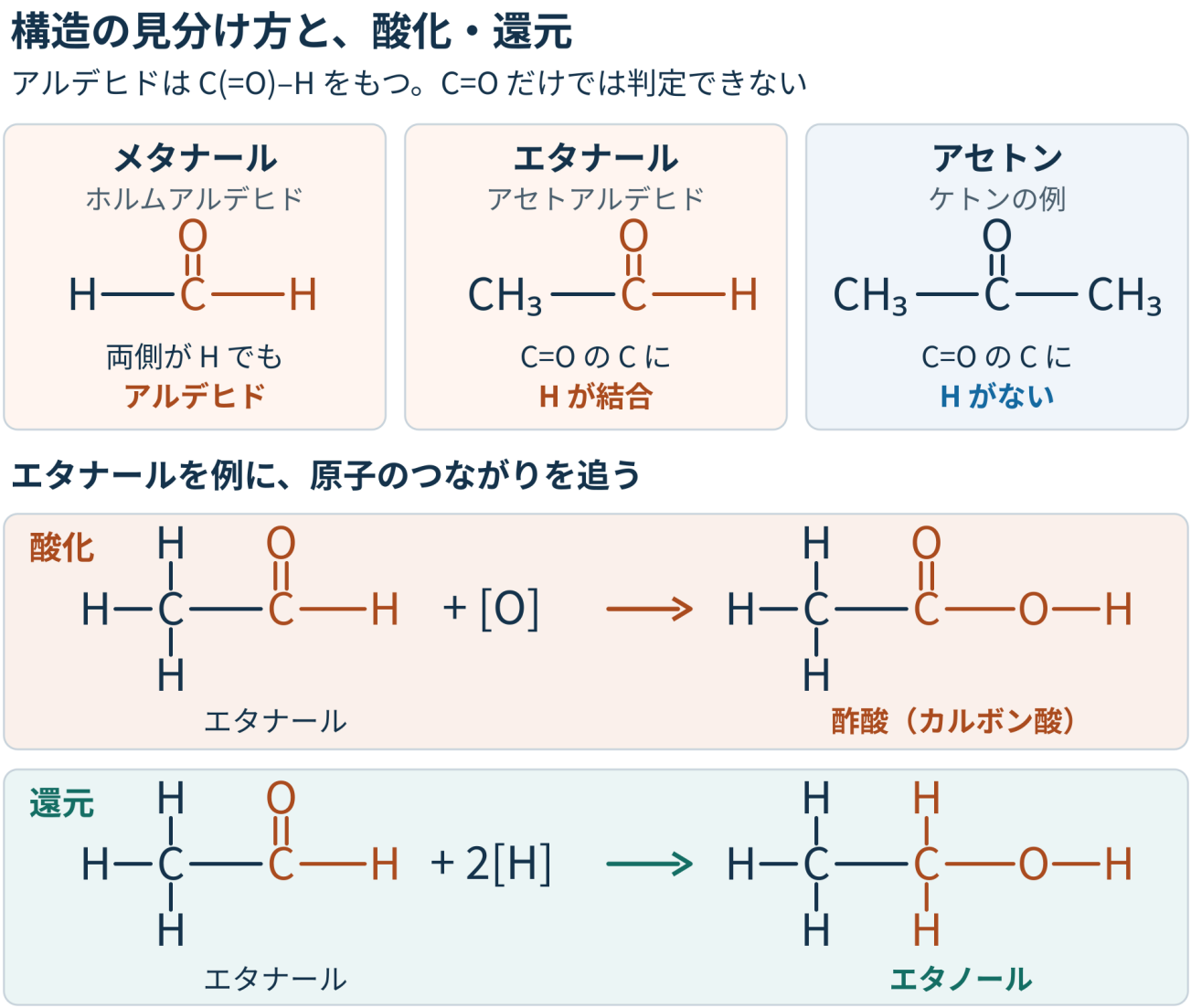


図 1　カルボニル炭素につながる H と、酸化・還元で変わる結合に注目する。

アルデヒドの酸化

アルデヒドは酸化されると、対応するカルボン酸になる。たとえばエタナールでは、$CH_3CHO + [O] \rightarrow CH_3COOH$ と表され、$[O]$ は酸化を形式的に表した記号である。

構造式を比べると、カルボニル炭素につながる H が OH に替わった形になるため、$-CHO$ が $-COOH$ に変わると整理すると理解しやすい。ただし、銀鏡反応やフェーリング反応のような塩基性水溶液中では、生成物はカルボン酸そのものではなく、カルボキシラートイオン CH_3COO^- として存在する。

したがって、反応の場が塩基性なら生成物は CH_3COO^-、あとで酸性にすれば CH_3COOH と考える。名称だけを暗記するより、同じ骨格のままアルデヒドがより酸化された形へ変わっていると見ると整理しやすい。

©ミライコーチング

アルデヒドの還元

R が炭化水素基のアルデヒドは、適切な条件で還元すると第一級アルコールになる。たとえばエタナールは $CH_3CHO + 2[H] \rightarrow CH_3CH_2OH$ と表され、$C=O$ が $C-OH$ に変わると同時に炭素側に H が補われる。

ここでの $[H]$ も形式的な還元当量を表す記号であり、遊離した水素原子をそのまま操作するという意味ではない。実際には試薬や条件によって進むが、この講では構造がどのように変わるかを押さえる。

メタナール $HCHO$ の還元では CH_3OH になるので、最も簡単なアルデヒドもアルコールへ変わることがわかる。酸化と還元の両方で、炭素数は変わらず、C・H・O の数のつり合いが保たれていることを確認すると、反応式を機械的でなく構造変化として理解しやすい。

アルデヒドの検出と観察の読み取り

アルデヒドは、酸化されやすい性質を利用して検出することがある。この講では実験操作を扱わず、観察資料を読み取る立場で整理する。実験は適切な管理下で行うものである。

アンモニア性銀溶液を用いる銀鏡反応では、適切な条件で金属銀 Ag が析出し、容器の内側に銀鏡として観察される。これは $Ag(I)$ が $Ag(0)$ に還元されたことを示し、そのときアルデヒドは自ら酸化されるので還元剤としてはたらいている。

フェーリング液は、アルカリ性の $Cu(II)$ 錯体を含む溶液である。脂肪族アルデヒドの代表であるエタナールは、加熱条件で Cu_2O の赤色〜赤褐色沈殿を生じ、$Cu(II)$ が $Cu(I)$ へ還元されたと読める。

ここで生成するのは銅金属 Cu ではなく、酸化銅(I) Cu_2O である点が重要である。また、ベンズアルデヒドなどは通常フェーリング反応を示さないため、アルデヒドなら必ず陽性と一般化してはいけない。

逆に、アセトンのような単純なケトンは通常、銀鏡反応やフェーリング反応で陰性である。もっとも、還元性をもつ別の物質でも陽性を示すことがあるので、陽性だけで官能基を一意に断定せず、候補をしぼる材料として使うのが適切である。

観察を整理すると、銀鏡反応では「アルデヒドが酸化され、$Ag(I)$ が $Ag(0)$ に還元される」、フェーリング反応では「アルデヒドが酸化され、$Cu(II)$ が $Cu(I)$ に還元される」とまとめられる。見えた色や析出物を、そのまま酸化数の変化と結びつけて読むことが、観察資料の理解で最も大切である。

©ミライコーチング

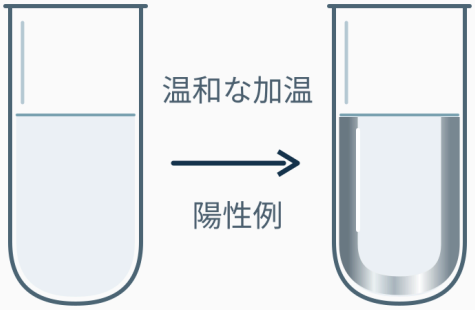
銀鏡反応とフェーリング反応

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）

銀鏡反応（Tollens）

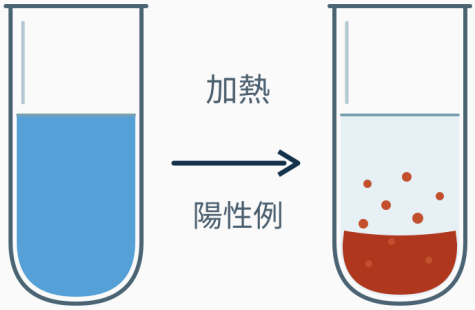
アンモニア性銀溶液



Ag(I) → Ag(0) ：還元

フェーリング反応

Cu(II) を含む塩基性の溶液



Cu(II) → Cu(I) ：還元

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　銀の析出と酸化銅(I)の沈殿を、化学種・酸化数の変化へ結び付ける。

例題

例題 1

次の化合物について、アルデヒドに分類されるものを選び、理由を説明せよ。

$H-C(=O)-H$

$CH_3-C(=O)-H$

$CH_3-C(=O)-CH_3$

(1) アルデヒドをすべて選び、構造上の理由を説明せよ。

(2) (1)で選んだ 2 物質の分子式を求めよ。また、アルデヒド基を $-OH$ と混同してはいけない理由を説明せよ。

解答・解説

(1) アルデヒドは、カルボニル炭素に水素が直接結合した $-C(=O)-H$ のまとまりをもつ化合物である。

$H-C(=O)-H$ と $CH_3-C(=O)-H$ はカルボニル炭素に直接 H が結合しているためアルデヒドである。一方、$CH_3-C(=O)-CH_3$ はカルボニル炭素の両側が炭素につながっており、カルボニル炭素に H がないためケトンである。

(2)

$H-C(=O)-H$ は炭素 1 個、水素 2 個、酸素 1 個からなるため、分子式は CH_2O である。

$CH_3-C(=O)-H$ は炭素 2 個、水素 4 個、酸素 1 個からなるため、分子式は C_2H_4O である。

アルデヒド基の $-C(=O)-H$ はカルボニル炭素に結合したまとまりであり、酸素に水素が結合した $-OH$ とは異なる。$-OH$ はヒドロキシ基であり、アルコールなどに含まれる官能基である。

例題 2

エタナール CH_3CHO について考える。適切な条件で次の反応が起こる。

(1) 酸化した後、反応液を酸性にしたときの生成物を、名称・縮合構造式・形式反応式で答えよ。また、塩基性反応液中で存在する化学種との違いを説明せよ。

(2) 還元したときの生成物を、名称・縮合構造式・形式反応式で答えよ。反応前後で原子数が保存されていることを確認せよ。

解答・解説

(1) エタナールは酸化されるとカルボン酸になる。生成物は酢酸であり、縮合構造式は CH_3COOH である。

形式反応式は

$CH_3CHO + [O] \rightarrow CH_3COOH$で表される。

銀鏡反応やフェーリング反応のような塩基性水溶液中では、カルボン酸ではなくカルボキシラートイオン CH_3COO^- として存在する。酸性にすることで CH_3COOH になる。

$[O]$ は酸化を形式的に表す記号であり、遊離した酸素原子をそのまま加える操作を意味しない。

(2) エタナールは還元されるとエタノールになる。生成物はエタノール、縮合構造式は CH_3CH_2OH である。

形式反応式は

$CH_3CHO + 2[H] \rightarrow CH_3CH_2OH$で表される。

反応前のエタナールは炭素 2 個、水素 4 個、酸素 1 個であり、反応後のエタノールも炭素 2 個、水素 6 個、酸素 1 個である。加わった $2[H]$ によって水素 2 個が増え、原子数が保存されている。

また、炭素と酸素の結合は $C=O$ から $C-OH$ へ変化している。

例題 3

未知物質 A、B は、それぞれ純粋なエタナールまたはアセトンのどちらか一方である。

適切な試験条件で調べたところ、A は銀鏡を生じ、フェーリング液を加えて加熱すると赤色沈殿を生じた。一方、B は両方の試験で陰性であった。

(1) A、B を候補の中から同定し、その理由を説明せよ。

(2) A で観察された 2 種類の析出物を化学式で答え、それぞれの酸化数変化を示せ。また、A がどのような役割を果たしたか説明せよ。

解答・解説

(1) A はエタナール、B はアセトンである。

エタナールはアルデヒド基 $-C(=O)-H$ をもち、酸化されやすいため銀鏡反応とフェーリング反応で陽性を示す。

アセトンはカルボニル基をもつが、カルボニル炭素に直接結合した水素をもたないケトンである。そのため、これらの試験では通常陰性となる。

ただし、銀鏡反応やフェーリング反応の陽性だけで、未知物質中の官能基を完全に一意決定できるわけではない。ほかの還元性物質でも陽性を示す場合があるため、候補や追加情報と合わせて判断する。

(2) 銀鏡反応で析出する物質は銀 Ag である。

銀の酸化数は

$+1 \rightarrow 0$と変化し、銀は還元される。

フェーリング反応で生じる赤色沈殿は酸化銅(I) Cu_2O である。

銅の酸化数は

$+2 \rightarrow +1$と変化し、銅は還元される。

このとき A であるエタナール自身は酸化されているため、相手物質を還元する還元剤としてはたらく。

演習問題

演習 1

次の 2 つの化合物について考える。

$CH_3CH_2-C(=O)-H$

$CH_3-C(=O)-CH_3$

(1) アルデヒドに分類されるものを選び、その理由を説明せよ。

(2) 2 つの化合物の分子式を求め、構造異性体であるか説明せよ。

演習 2

プロパナール CH_3CH_2CHO について考える。

(1) 酸化した後、反応液を酸性にしたときの生成物を、名称・縮合構造式・形式反応式で答えよ。

(2) 還元したときの生成物を、名称・縮合構造式・形式反応式で答えよ。

演習 3

メタナール $H-C(=O)-H$ について考える。

(1) 炭化水素基 R をもたないメタナールがアルデヒドに含まれる理由を、構造に注目して説明せよ。

(2) メタナールを還元したときの生成物について、名称・構造式・形式反応式を答えよ。

演習 4

純粋なエタナール、アセトン、エタノールの 3 物質が候補である。適切な試験条件で未知物質 X を調べたところ、銀鏡を生じ、さらにフェーリング液を加えて加熱すると赤色沈殿を生じた。

(1) 候補の中から X を推定し、その理由を説明せよ。

(2) 2 つの試験で生じた析出物の化学式を答え、それぞれについて還元された元素の酸化数変化を示せ。

演習 5

次の 2 つの主張について、適切な表現に直せ。

「銀鏡を生じた未知物質は必ずアルデヒドである。」

「すべてのアルデヒドは Fehling 反応陽性である。」

(1) それぞれの問題点を、候補範囲や試験の適用範囲に注目して説明し、より適切な表現に直せ。

演習 6

エタナール CH_3CHO の銀鏡反応について考える。

(1) エタナールが酸化剤と還元剤のどちらとしてはたらくか答え、その理由を説明せよ。また、塩基性反応液中で主な有機生成物として存在する CH_3COO^- と、酸性にした後に得られる CH_3COOH の違いを構造式で示せ。

演習問題の解答・解説

解答 1

(1) アルデヒドは $CH_3CH_2-C(=O)-H$ である。

$CH_3CH_2-C(=O)-H$ はカルボニル炭素に直接水素が結合した $-C(=O)-H$ の構造をもつためアルデヒドである。

一方、$CH_3-C(=O)-CH_3$ はカルボニル炭素の両側が炭素につながっており、カルボニル炭素に水素がないためケトンである。

(2)

$CH_3CH_2-C(=O)-H$ は炭素 3 個、水素 6 個、酸素 1 個からなるため分子式は C_3H_6O である。

$CH_3-C(=O)-CH_3$ も炭素 3 個、水素 6 個、酸素 1 個からなるため分子式は C_3H_6O である。

両者は分子式が同じで結合のつながり方が異なるため、構造異性体である。

解答 2

(1) プロパナール CH_3CH_2CHO は酸化されるとプロパン酸になる。

生成物の縮合構造式は CH_3CH_2COOH であり、形式反応式は

$CH_3CH_2CHO+[O]\rightarrow CH_3CH_2COOH$で表される。

プロパナールは C_3H_6O、プロパン酸は $C_3H_6O_2$ であり、形式的な $[O]$ を左辺に含めると、C・H・O の原子数が両辺で一致する。アルデヒド基はカルボン酸の形へ変化している。

(2) プロパナールは還元されると 1-プロパノールになる。

生成物の縮合構造式は $CH_3CH_2CH_2OH$ であり、形式反応式は

$CH_3CH_2CHO+2[H]\rightarrow CH_3CH_2CH_2OH$で表される。

$2[H]$ によって水素が加わり、$C=O$ が $C-OH$ の形へ変化する。炭素数 3 個、酸素数 1 個は変化せず、原子数が保存されている。

解答 3

(1) メタナール $H-C(=O)-H$ は、炭化水素基 R をもたないが、カルボニル炭素に直接水素が結合した $-C(=O)-H$ の構造をもつ。

一般式 $R-C(=O)-H$ において、$R=H$ と考えることでアルデヒドに含まれる。

(2) メタナールを還元するとメタノールになる。

生成物の構造式は CH_3OH であり、形式反応式は

$H-C(=O)-H+2[H]\rightarrow CH_3OH$で表される。

$C=O$ の結合が変化し、水素が加わることでアルコールになる。

解答 4

(1) X はエタナールである。

候補の中で銀鏡反応と Fehling 反応の両方を示すのは、アルデヒド基 $-C(=O)-H$ をもつエタナールである。

アセトンはケトンであり、カルボニル炭素に水素をもたないため通常これらの反応を示さない。エタノールも候補内では該当しない。

(2) 銀鏡反応で析出する物質は銀 Ag である。

銀の酸化数は

$+1 \rightarrow 0$と変化し、銀は還元される。

Fehling 反応で生じる赤色沈殿は酸化銅(I) Cu_2O である。

銅の酸化数は

$+2 \rightarrow +1$と変化し、銅は還元される。

解答 5

「銀鏡を生じた未知物質は必ずアルデヒドである」という表現は適切ではない。

銀鏡反応は還元性をもつ物質が陽性を示すことがあるため、候補範囲や追加情報を確認して判断する必要がある。

より適切には「銀鏡反応はアルデヒドなどの還元性をもつ物質を判断する手掛かりになる」と表現できる。

「すべてのアルデヒドは Fehling 反応陽性」という表現も適切ではない。

エタナールのような脂肪族アルデヒドは適切な条件で陽性を示すが、ベンズアルデヒドなどは通常陰性であり、アルデヒドを一律に陽性と判断することはできない。

より適切には「Fehling 反応は、適切な条件でエタナールなどの脂肪族アルデヒドの検出に利用される」と表現できる。

解答 6

(1) エタナール CH_3CHO は還元剤としてはたらく。

銀鏡反応では、エタナール自身が酸化され、その相手である銀イオンが還元されて銀 Ag が析出するためである。

塩基性反応液中では、有機生成物はカルボキシラートイオン $CH_3-C(=O)-O^-$ として存在する。

酸性にすると、水素イオンを受け取ってカルボン酸 $CH_3-C(=O)-OH$ になる。

したがって、

塩基性条件：$CH_3-C(=O)-O^-$

酸性条件：$CH_3-C(=O)-OH$

として区別する。