

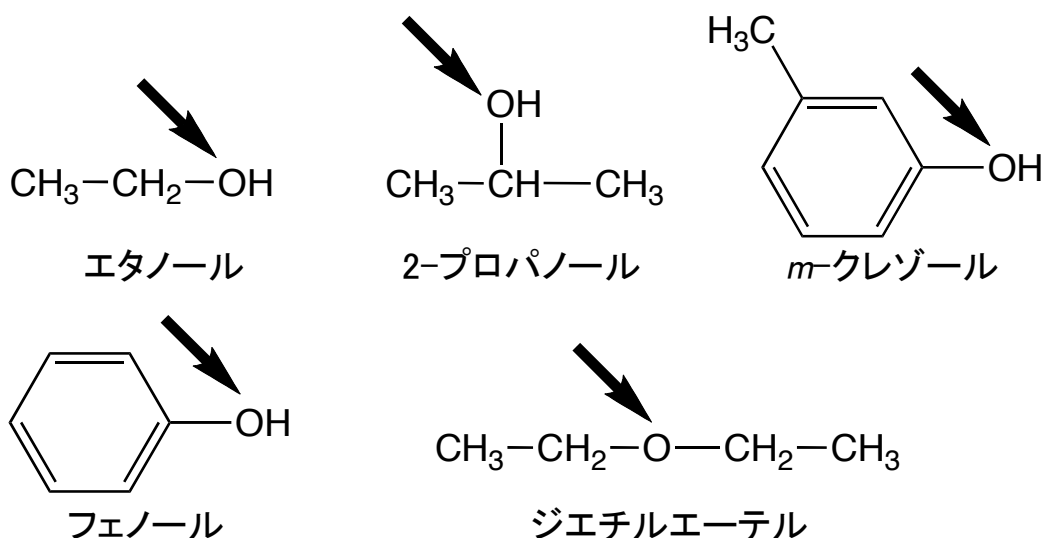
酸素を含む有機化合物

1 酸素を含む有機化合物

注射針を刺す際には、エタノールで肌を拭いて消毒する。手指の殺菌には、エタノールのかわりに 2-プロパノールが用いられることもある。医療器具の殺菌にはクレゾールの水溶液も用いられている。

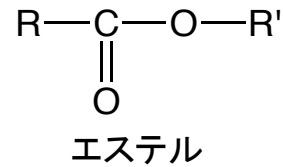
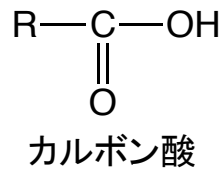
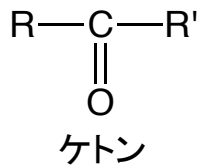
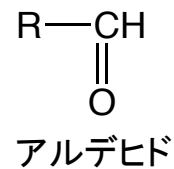
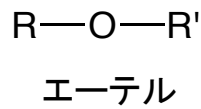
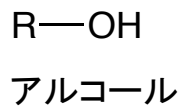
殺菌消毒にはこれまでに様々な有機化合物が用いられてきた。19 世紀には開腹手術時にフェノールを殺菌剤として噴霧することによって死亡率低下が達成された。また、この時代にはジエチルエーテルが麻酔薬として用いられるようになった。

これらの化合物はいずれも酸素を含む有機化合物である。今回と次回は酸素を含む有機化合物への理解を深めて行こう。



2 酸素を含む有機化合物の分類

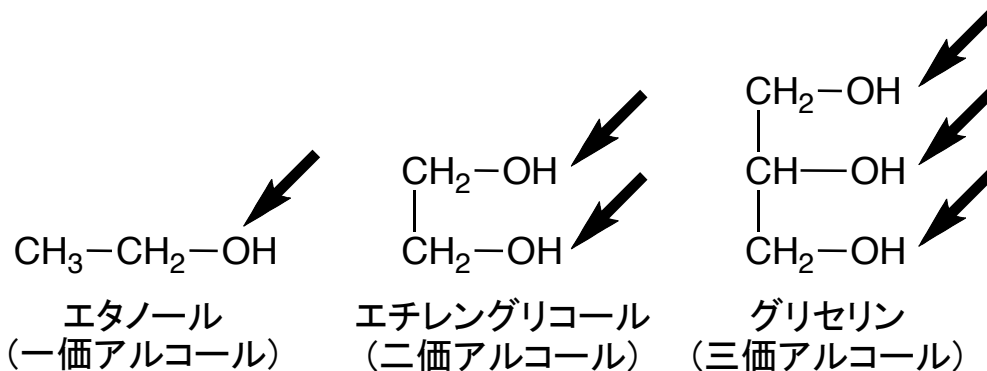
酸素を含む有機化合物は、構造に応じていくつかのグループに分類することができる。ここではアルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、エステル の 6 パターンについて性質を理解して行こう。それぞれの一般的な構造を次に示す。ここで R は任意の炭化水素をあらわしている。R と R' は同じ場合もある。



3 アルコール

3.1 アルコールの価数

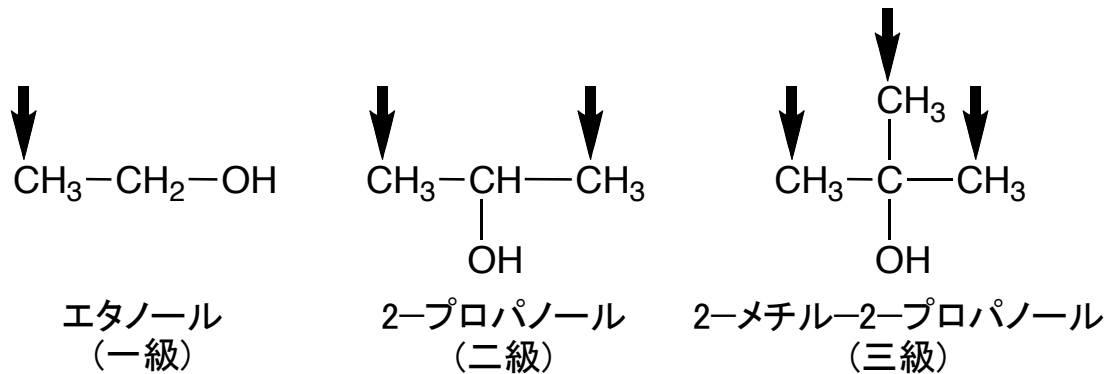
炭化水素に-OH 基(水酸基・ヒドロキシ基)が結合した化合物がアルコールである。-OH 基の数を、その**アルコールの価数**と呼ぶ。-OH を 1 個もつものを**一価アルコール**、2 個もつものを**二価アルコール**、3 個もつものを**三価アルコール**、と呼ぶ。たとえばエタノールは一価アルコールである。自動車エンジンのラジエーターに不凍液*1として加えられているエチレングリコールは二価アルコールである。浣腸剤や保湿剤として用いられているグリセリンは三価アルコールである。



*1 凝固点降下である。教科書 p146 参照。

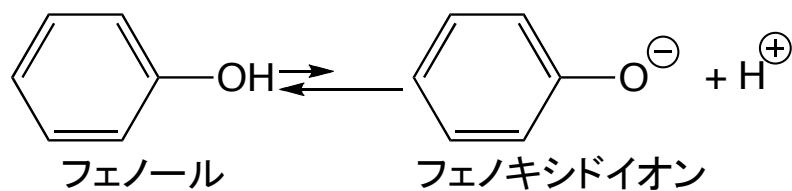
3.2 アルコールの級数

-OH 基が結合している C 原子の環境に応じて、さらにアルコールを分類して考える場合がある。この炭素に結合している置換基の数に応じて**アルコールの級数**が定められている。置換基が 1 個のものを**第一級アルコール**、2 個のものを**第二級アルコール**、3 個のものを**第三級アルコール**と呼ぶ。アルコールの化学的性質は級数によって異なる。なお、メタノール CH_3OH は第一級アルコールに分類する。



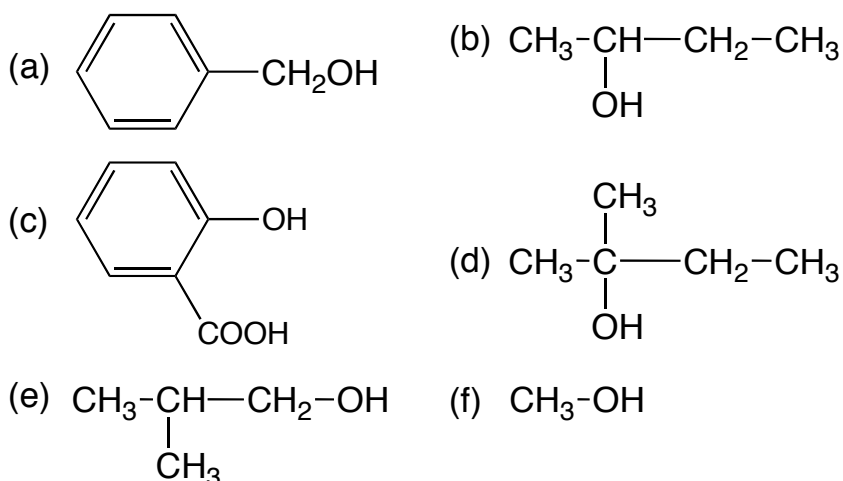
3.3 フェノール

ベンゼン環に-OH 基が直接結合した化合物がフェノールである。フェノールのベンゼン環に、他にも置換基が導入されている化合物の総称を**フェノール類**と呼ぶ。例えばクレゾール $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ はフェノール類に分類される。フェノール類はアルコールとは異なる性質を示すので、アルコールとは分けて考える。例えばアルコールの-OH は電離しないが、フェノールの-OH は部分的に電離するので、フェノールの水溶液は酸性を示す。フェノール類の詳細については、ベンゼン環を含む有機化合物を学ぶ際に扱う。



[例題]

以下に示す分子を第一級アルコール、第二級アルコール、第三級アルコール、フェノール類に分類せよ。



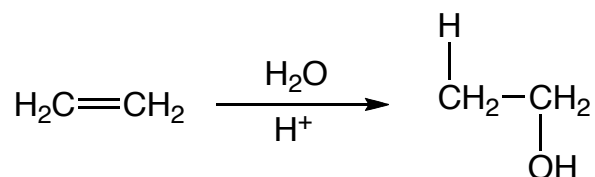
[解答]

(a)第一級アルコール, (b)第二級アルコール, (c)フェノール類, (d)第三級アルコール, (e)第一級アルコール, (f)第一級アルコール

3.4 アルコールの製法

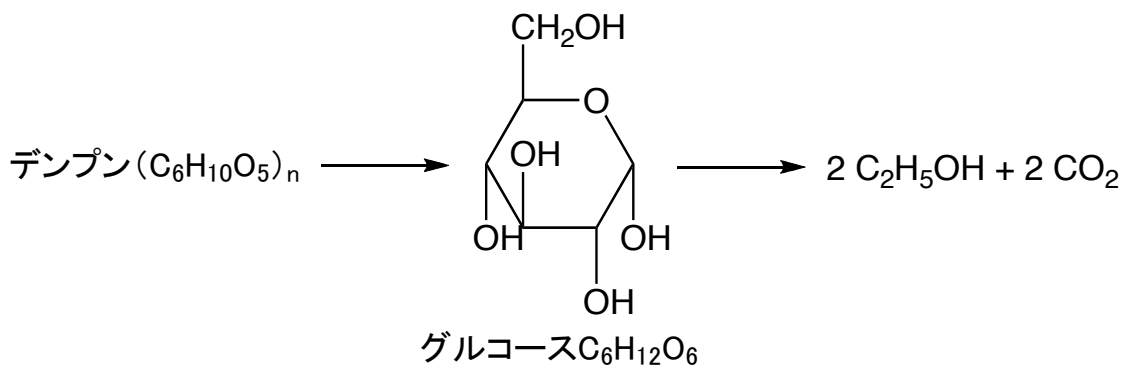
3.4.1 アルケンへの水の付加:工業用エタノール製造法

リン酸を触媒としてアルケンに水蒸気を付加することにより, エタノールが生産されている*2.



3.4.2 アルコール発酵:アルコール飲料製造法

ワイン, ビール, 日本酒などの酒類に含まれるエタノールは, バクテリアによってデンプンからつくられる. バクテリアは細胞内でデンプンをグルコースに加水分解し, このグルコースをエタノールと CO_2 に変えている.

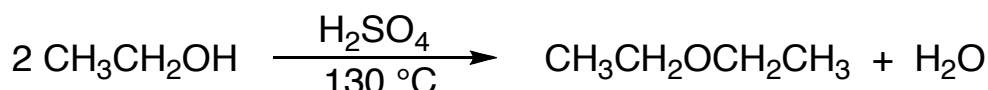


*2 「アルケンとアルキン」を参照せよ.

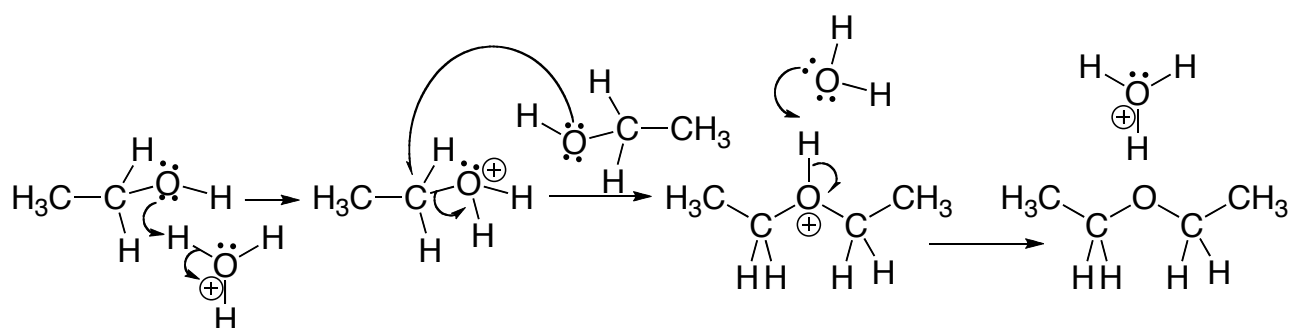
3.5 アルコールの反応

3.5.1 脱水縮合によるエーテルの生成

第一級アルコールを酸とともに加熱処理すると、アルコール 2 分子からエーテルと水が 1 分子ずつ生じる。たとえばエタノールを硫酸とともに 130 °C に加熱するとジエチルエーテルが生じる。

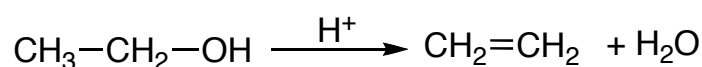


この反応のしくみを以下に示す。

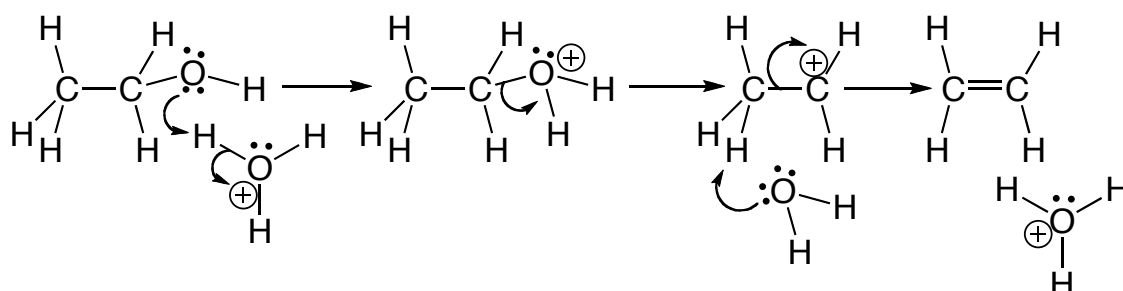


3.5.2 分子内脱水によるアルケンの生成

第一級アルコールを酸とともに加熱処理すると、水分子が脱離してアルケンが生じる。たとえばエタノールを硫酸とともに 180 °C に加熱するとエチレンが生じる。



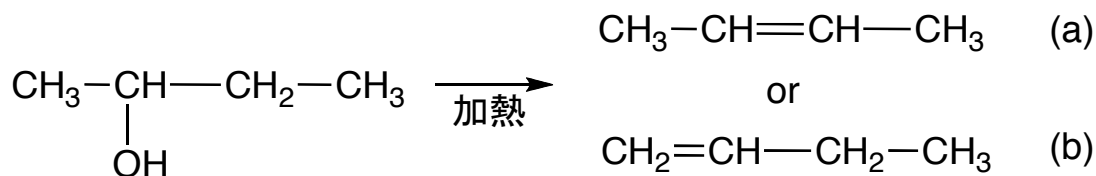
この反応は、3.5.1 における反応と温度が異なるだけのものである。しかし、反応のしくみが温度によって異なるために、生成物が異なる*³。



*³ 実際には温度を変化させてもエチレンだけとかジエチルエーテルだけといった作り分けは難しく、混合物が生じる。

3.5.3 ザイツェフ則: アルコールの脱水反応における法則

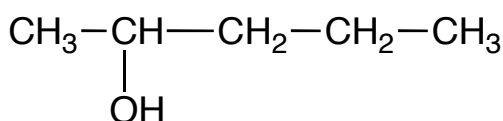
2-ブタノールの脱水によるアルケン生成反応を考えてみよう. 次の反応で生じるアルケンはどちらだろうか?



この反応を行うと, (a)が 8 割, (b)が 2 割生じる. 一般にアルコールの脱水反応においては, $-\text{OH}$ 基が結合している C 原子の両隣の C 原子のうち, 結合している H 原子の少ない方から H 原子が失われたものが主生成物になる. これを**ザイツェフ則**と呼ぶ*4.

[例題]

以下のアルコールから分子内脱水により生じる主生成物の構造を記せ.



[解答]



3.5.4 第一級アルコールの酸化反応

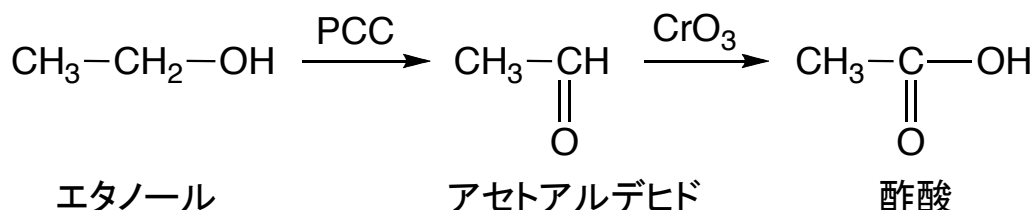
第一級アルコールを穏やかに酸化するとアルデヒドが得られる*5. このときエタノールは水素を失う(酸素は得ていない). アルデヒドを酸化するとカルボン酸が得られる. このときアルデヒドは酸素を得ている(水素は得ていない).

4 ザイツェフ則は H_2O の脱離反応の他にも, HCl や HBr の脱離反応においても成立する. ただし化合物の構造によっては例外もある.

5 高校化学の教科書にはアルコールを酸化するとアルデヒドになる, と書かれているが, 酸化条件を適切に制御しておかないと, アルデヒドがさらに酸化されてカルボン酸になる反応も同時進行してしまう. そうならないために, ジクロロメタン中でクロクロム酸ピリジニウム(PCC, $\text{C}_5\text{H}_6\text{NCrO}_3\text{Cl}$)を用いる酸化反応が用いられている. 有機化学で広く用いられている強力な酸化剤(たとえば KMnO_4)を使うと, アルデヒドで止まらずカルボン酸まで行き着く.

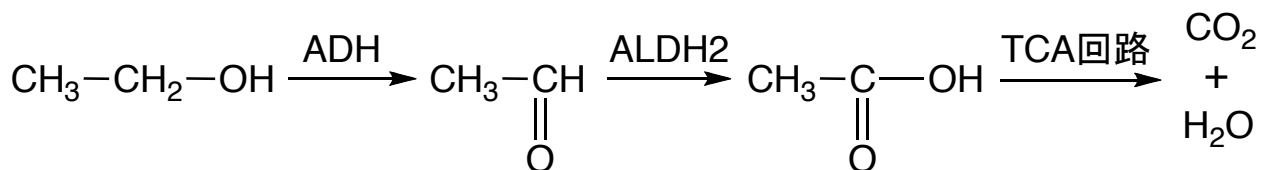
(a) エタノールの酸化反応:試験管内

エタノールを穏やかに酸化するとアセトアルデヒドが得られる。これを酸化すると酢酸が得られる*6。



(b) エタノールの酸化反応:体内

アルコール飲料を飲むと、体内においてエタノールの酸化反応が進行する。アルコール脱水素酵素(ADH)がエタノールをアセトアルデヒドに変え、このアセトアルデヒドをアルデヒド脱水素酵素(ALDH2)が酢酸に変える。酢酸はトリカルボン酸回路(TCA 回路)で二酸化炭素と水に分解され、体外に排出される。



アセトアルデヒドは人体に有害な物質であり、これが悪酔いの原因となっている。日本人の多くは遺伝的にアセトアルデヒド脱水素酵素の働きが弱いため、欧米人と比べてアルコール飲料に弱い場合が多い*7。

(c) メタノールの酸化反応

メタノールを穏やかに酸化するとホルムアルデヒドが得られる。ホルムアルデヒドを酸化するとギ酸が得られる。

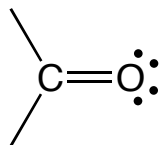


6 PCC および CrO₃はいずれも酸化剤である。暗記する必要はない。

7 日本人の4割では、ALDH2 遺伝子に変異が生じているため、体内で合成される ALDH2 総量の1/16しか機能していない。

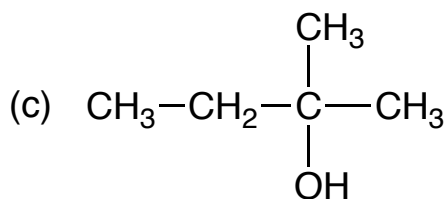
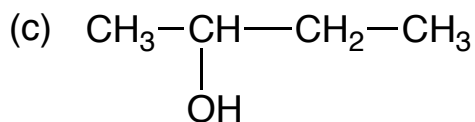
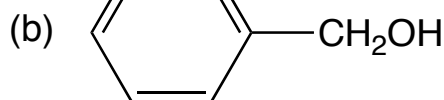
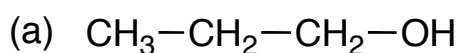
4 アルデヒドとケトン

第一級アルコールを穏やかに酸化するとアルデヒドが、第二級アルコールを酸化するとケトンが得られる。第三級アルコールからはアルデヒドもケトンも得られない。アルデヒドもケトンもカルボニル基をもつ。

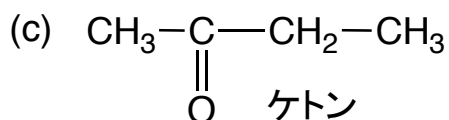
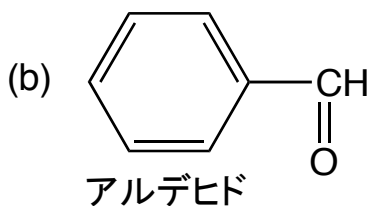
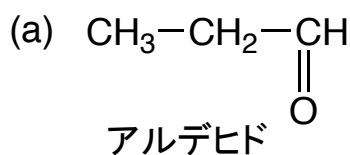


[例題]

以下のアルコールは酸化によってアルデヒドを生じるか、ケトンを生じるか、いずれも生じないか判断せよ。酸化反応が生じる場合は、生成物の構造式を記せ。



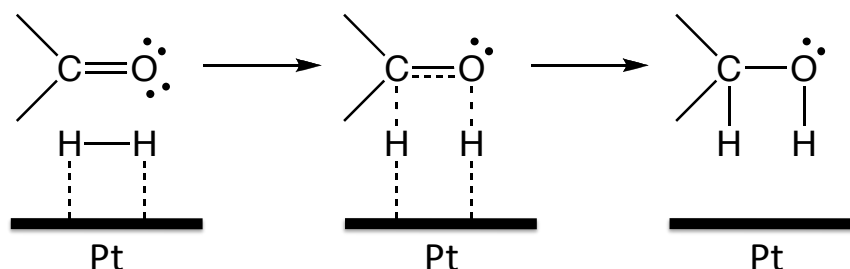
[解答]



(d) いずれも生じない

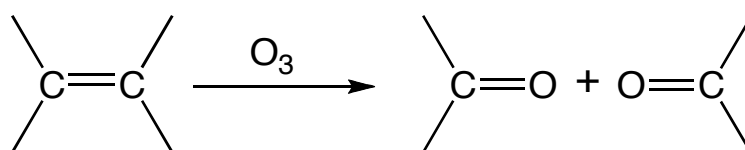
4.1 接触還元

カルボニル基をもつ化合物は、白金を触媒とする水素付加反応によってアルコールにすることができる。この方法を**接触還元**と呼ぶ。接触還元では二重結合に対して同一方向から同時に水素化が起こる。すなわちこの反応は**シス付加**である*⁹。



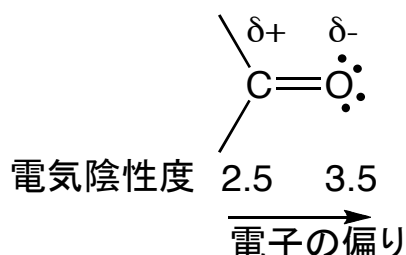
4.2 アルケンの酸化によるカルボニル化合物の生成

アルケンを酸化剤で処理すると、二重結合が開裂して2分子のカルボニル化合物が生じる。



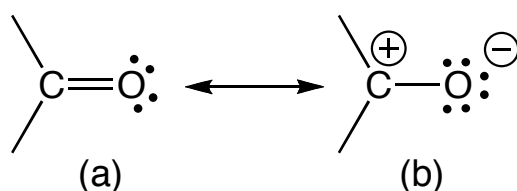
4.3 カルボニル基のしくみ

CとOとの電気陰性度に差があるため、C=O結合の電子はO側に偏っている。すなわちC=O結合は分極している。



電子は偏ってはいるが、Oに移りきってしまっているわけではない。そのためカルボニル基は次に示す2通りの状態の中間状態をとっていると解釈することができる。

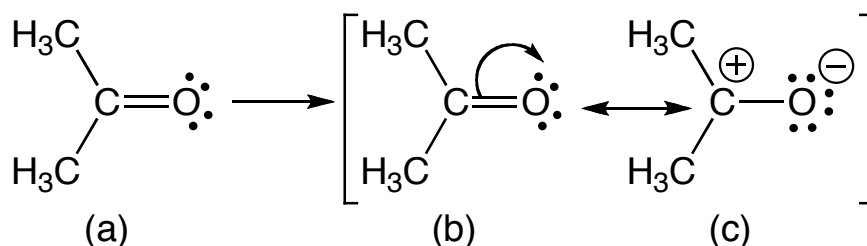
⁹ シス付加とトランス付加については「アルケンとアルキン」を復習せよ。



ここで両方向矢印 \longleftrightarrow は、実際のカルボニル基が状態(a)と状態(b)の中間状態をとっていることを示している。また、状態(a)と状態(b)は共鳴している、と表現する。共鳴は平衡状態ではない*10。

カルボニル基を含む化合物の構造を考えると、最初から分子内の共鳴構造までをイメージすることは容易ではないし、実用的でもない。そこで、分子構造を考えるときの第一歩として、分極していない構造を考え、続いて仮想的に電子を移動させて分極構造を記し、分子内における電子の偏りを理解する、というような考え方をすることがある。

たとえばアセトンの構造を理解するときには(a)アセトン構成する原子の配置を最初に考え、次に(b)カルボニル基内の電子を仮想的にO原子側に移動させ、(c)分極構造をあらわす。(b)と(c)は共鳴状態にある。



このような考え方は、分子と分子とが反応する際に、どこに新しい結合が生じるのかを予測するときに役立つ。

5 カルボン酸

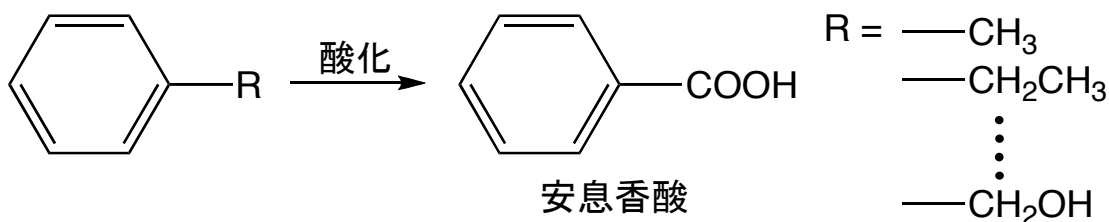
カルボキシ基-COOHをもつ化合物をカルボン酸と呼ぶ。たとえば、酢酸、ギ酸、安息香酸はいずれもカルボン酸に分類される。カルボン酸は弱い酸である。水に溶かすと部分的に電離する。たとえば酢酸を水に溶かすと、次のように電離平衡が成り立つ。



*10 共鳴に関してはベンゼン環を含む有機化合物を学ぶ際に理解を深める。

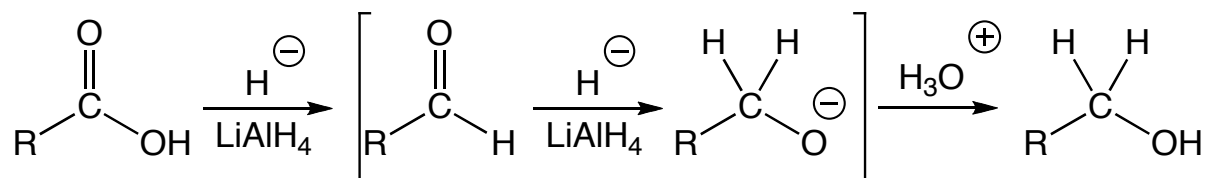
5.1 ベンゼン環をもつアルコールの酸化反応

フェノール類ではない化合物で、ベンゼン環をもつ化合物を酸化すると、置換基は-COOH となる。



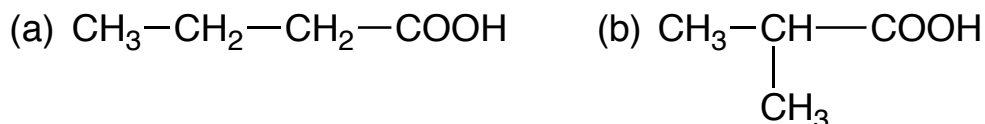
5.2 カルボン酸の還元反応

カルボン酸を還元剤で処理するとアルコールが得られる。たとえば酢酸を水素化アルミニウムリチウム LiAlH_4 で処理してから酸で処理すると、エタノールが得られる*11。

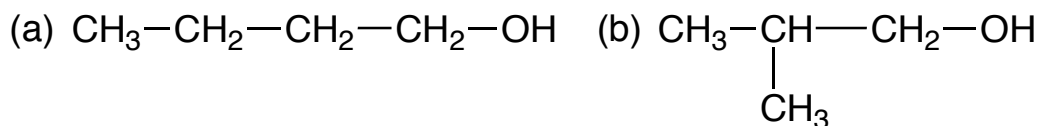


[例題]

次のカルボン酸を還元して得られるアルコールの構造式を記せ。



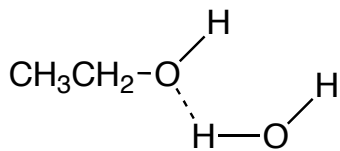
[解答]



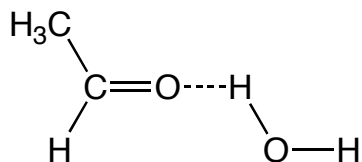
¹¹ アルコールまで還元せずにアルデヒドで止める実用的な方法は無い。カルボン酸よりもアルデヒドの方が高い活性をもつので、一瞬のうちにアルデヒドはアルコールに還元されるからだ。

6 水素を含む有機化合物と水素結合

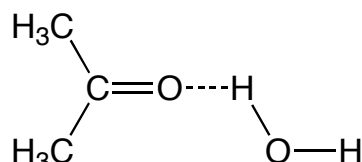
アルコール、アルデヒド、ケトン、カルボン酸のうち、炭素数が小さいものは水によく溶ける。これは水との間に水素結合をつくるためである。たとえばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、ギ酸、酢酸は水と任意の割合で混合することができる。



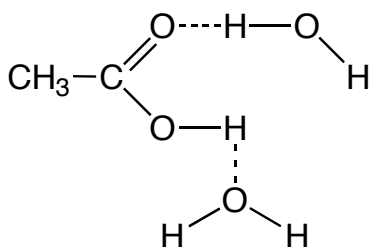
アルコールと水



アルデヒドと水

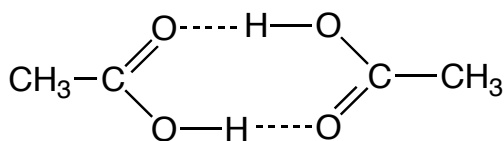


ケトンと水



カルボン酸と水

2分子のカルボン酸は互いに向き合って分子間で水素結合をつくる。このため、見かけの分子量が二倍になり、このことがカルボン酸の沸点を高めている。たとえば酢酸の沸点は 118°C であるが、酢酸エチルの沸点は 77°C である。これは、エチルエステル化によって2分子間での水素結合ができなくなったためである。

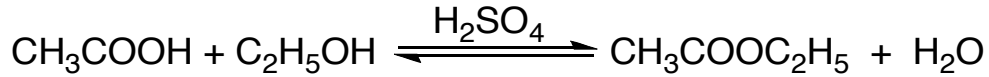


カルボン酸どうし

7 エステル

7.1 エステルの生成

カルボン酸とアルコールとを酸を触媒にして脱水縮合すると、エステルが得られる。たとえば酢酸とエタノールを硫酸とともに熱すると酢酸エチルが得られる。

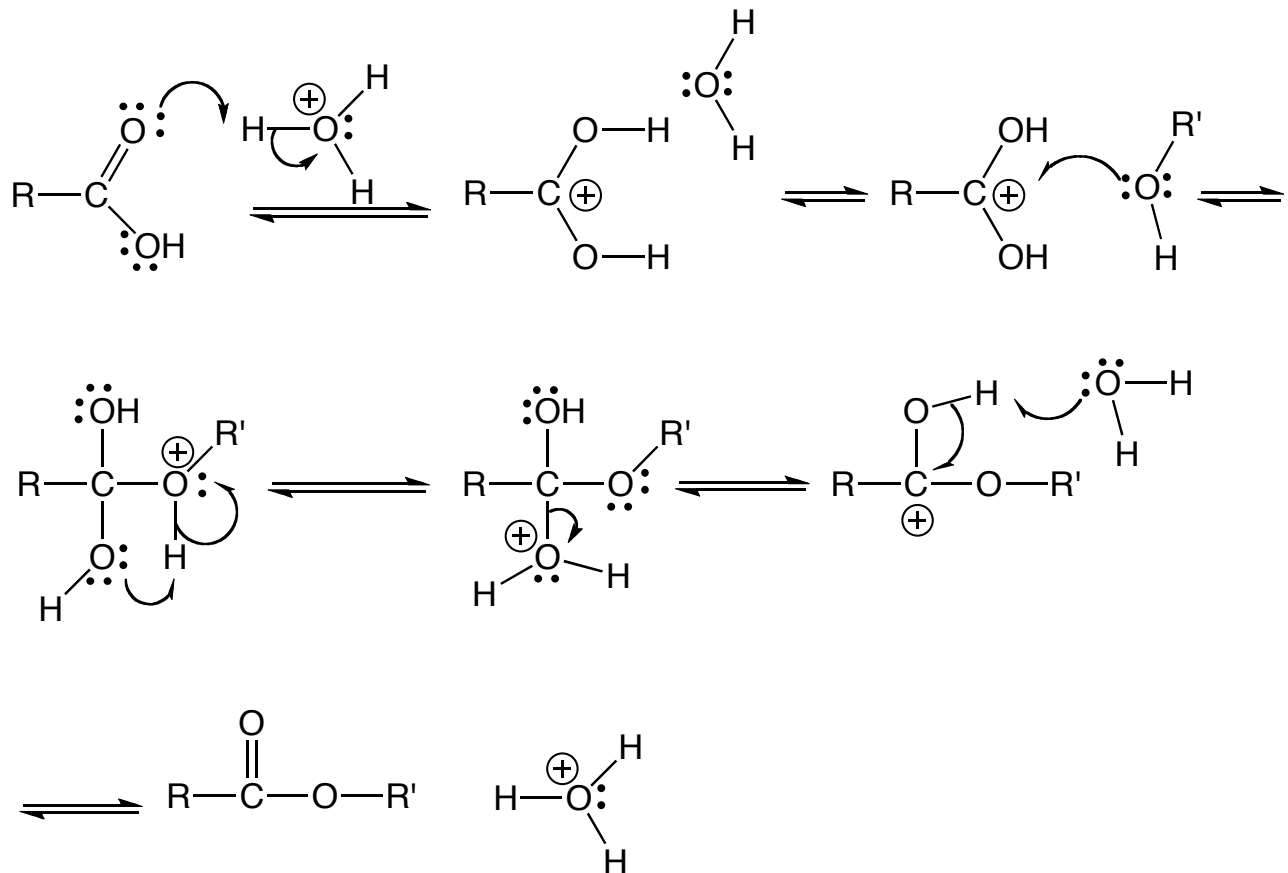


この反応は可逆反応である。酢酸エチルは接着剤やマニキュア除光液に含まれている、広く用いられている溶剤である。

〇〇酸と△△アルコールを脱水縮合して得られるエステルの名称は、〇〇酸△△となる。エタノールはエチルアルコールとも呼ばれるので、酢酸とエタノールとを脱水縮合して得られるエステルは酢酸エチルとなる。

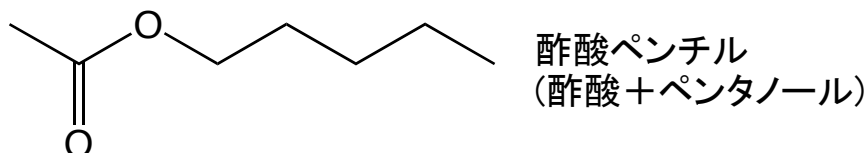
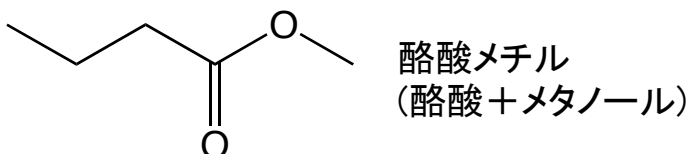
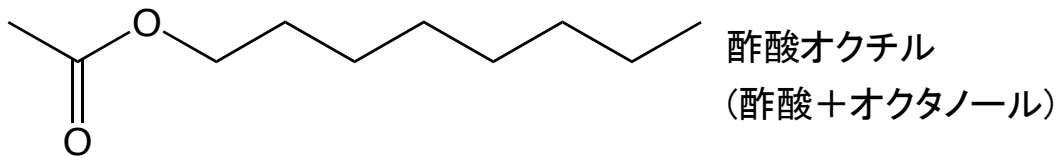
7.2 エステル生成のしくみ

カルボン酸とアルコールからエステルが生成する反応のしくみを以下に示す。全段階が平衡反応となっていることに注意せよ。



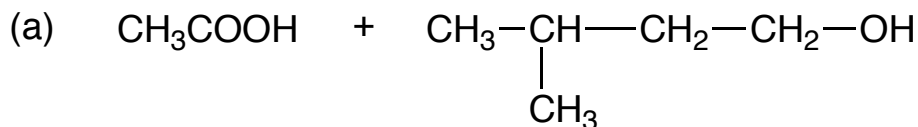
7.3 エステルの香り

エステルの多くはフルーティな香りをもっている。たとえばリンゴの香りは酪酸メチル，オレンジの香りは酢酸オクチル，バナナの香りは酢酸ペンチルによるものである。

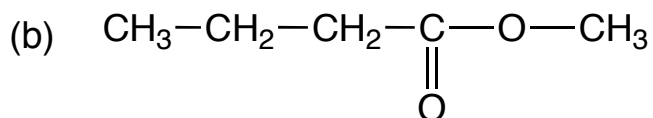
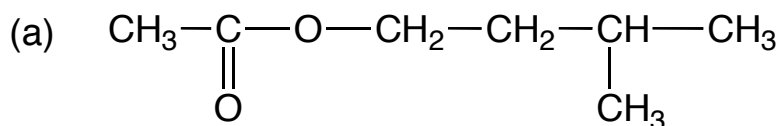


[例題]

以下の反応で生じるエステルの構造を記せ。

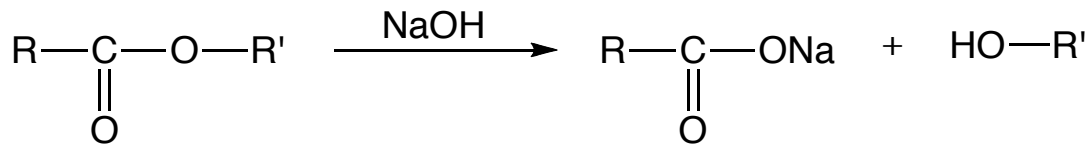


[解答]



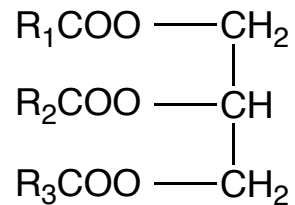
7.4 けん化:アルカリ加水分解

エステルを強塩基で酸の塩とアルコールに加水分解する反応をけん化と呼ぶ。

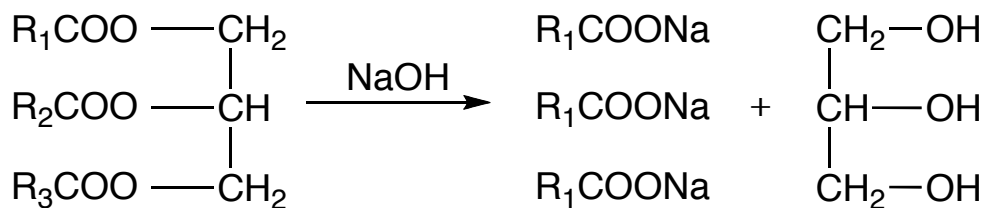


7.5 油脂

通常「あぶら」と呼ばれる物質のうち、室温で液体のものを**脂肪油**，固体のものを**脂肪**と呼ぶ。両者をあわせて**油脂**と呼ぶ。油脂は炭素数が 18 から 20 程度のカルボン酸と，グリセリンとのエステルである。油脂の一般式は次のようになる。R₁，R₂，R₃は同じ場合もあるし異なる場合もある。



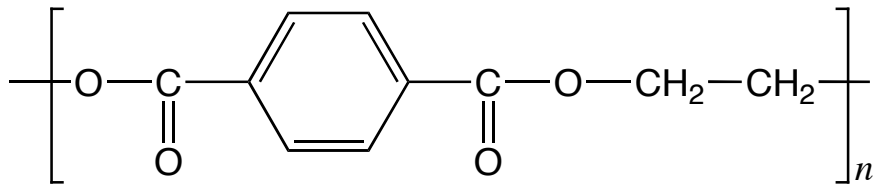
油脂をけん化すると，カルボン酸の塩と，グリセリンが得られる。ここで得られるカルボン酸の塩が**セッケン**として用いられている物質である。油脂の原料としては植物の種子や動物の体脂肪が用いられる。



物質が溶け合うか溶け合わないかは，物質どうしが似ているか似ていないかに依存する。セッケンの分子は炭素数の多い炭化水素の領域(非極性)で油脂汚れと溶け合い，-COO⁻Na⁺(極性)で水に溶ける。このしくみによって，セッケンは油脂汚れを洗浄する。

7.6 ポリエステル

カルボキシル基を 2 個もつ化合物と，ヒドロキシ基を 2 個もつ化合物とが脱水縮合した構造のポリマーを**ポリエステル**と呼ぶ。代表的なポリエステル化合物はポリエチレンテレフタレート(PET)である。



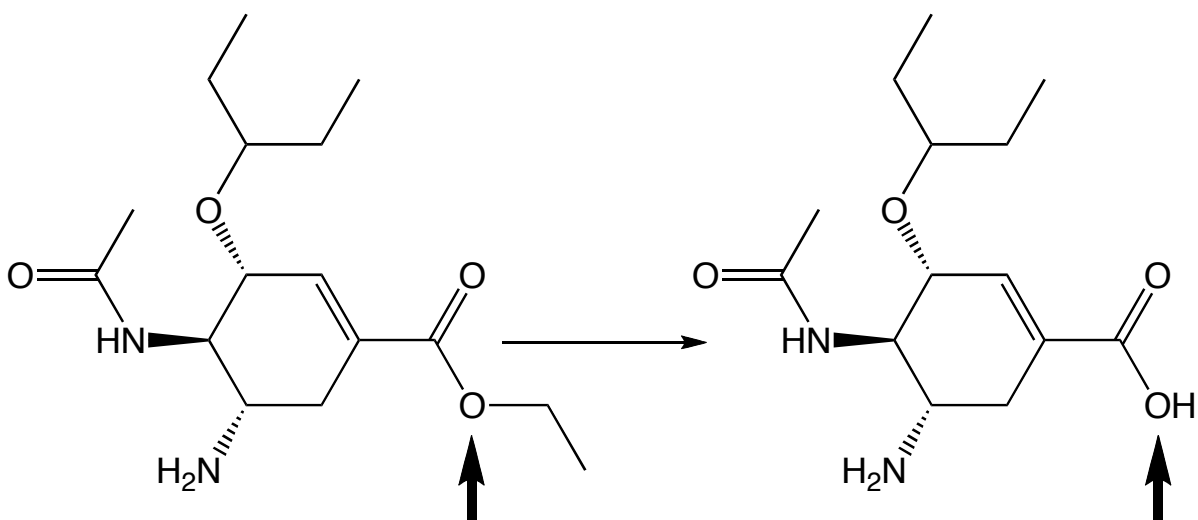
ポリエチレンテレフタレート(PET)

PET は飲料水用ボトルや、衣類用繊維として日常生活で広く用いられている。PET はまた、人工血管、送液チューブ、縫合糸など、医療分野においても用いられている。

7.7 プロドラッグ

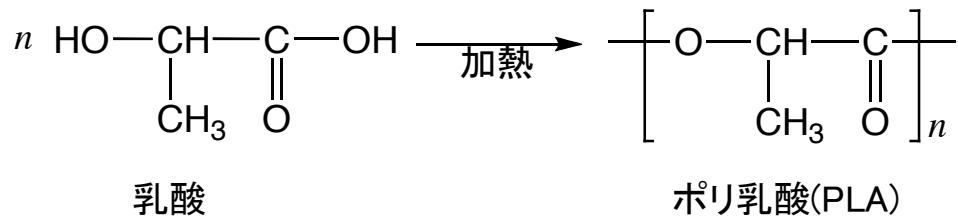
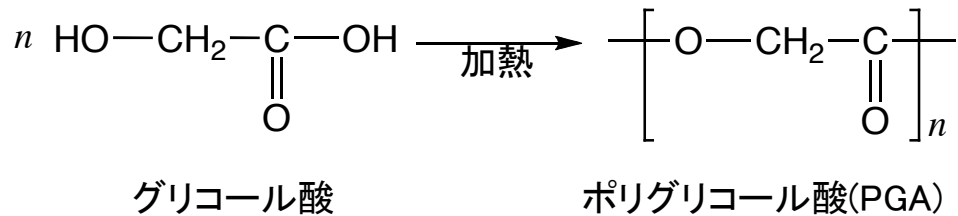
インフルエンザ患者に処方されるタミフルは、インフルエンザに対する薬剤としての活性をもたない。活性をもつのは、タミフルが細胞内で代謝されて生じる化合物である。活性を持たないか、持っても低いレベルに抑えられている薬品を**プロドラッグ**と呼ぶ。

経口投与される薬品が細胞内に到達するためには、細胞膜を通過できるような構造を持っていなければならない。細胞膜は非極性分子を通しやすいが極性分子は通しにくい。たとえばカルボン酸は極性分子なので細胞膜を通過することができない。そのため、カルボン酸をエステルにしておき、細胞膜を通過させ、細胞内の代謝系でエステルを加水分解させる戦略が採られる。タミフルにもこの戦略がとられている。プロドラッグにおいてエステル化は高頻度に用いられる手法である。



7.8 生分解性ポリマー

体内の代謝系がエステルを加水分解する性質を利用して、生分解性ポリマーを縫合糸に用いる外科手術が行われている。ここで用いられているポリマーは、ポリグリコール酸(PGA)やポリ乳酸(PLA)である。いずれもモノマーを加熱処理してポリマーを得ている。

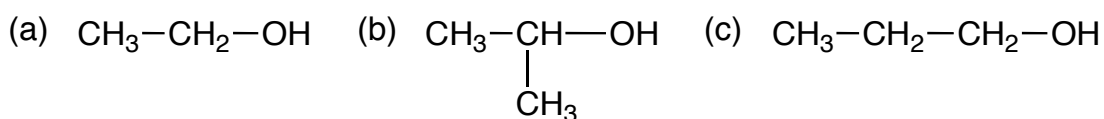


これらポリマーは体内のエステル分解酵素によって加水分解され、モノマーになり、クエン酸回路によって代謝され、90日以内に体外に排出される。

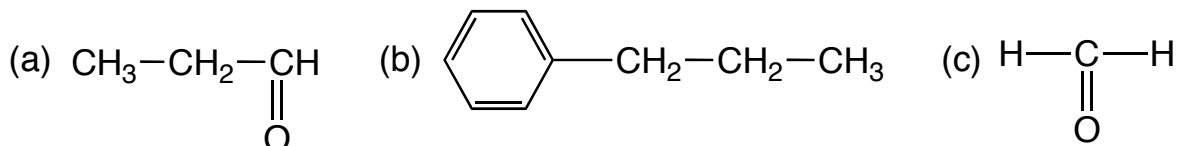
[問題]

(1) 以下の化合物の構造式を記せ. アセトアルデヒド, アセトン, 安息香酸, エタノール, エチレングリコール, ギ酸, グリセリン, *m*-クレゾール, 酢酸, 酢酸エチル, ジエチルエーテル, 乳酸, 1-プロパノール, 2-プロパノール, フェノール, ポリエチレンテレフタレート, ポリ乳酸, ホルムアルデヒド, メタノール

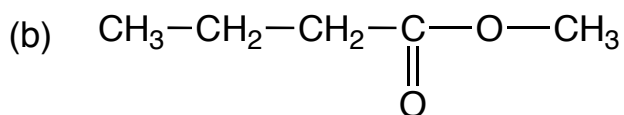
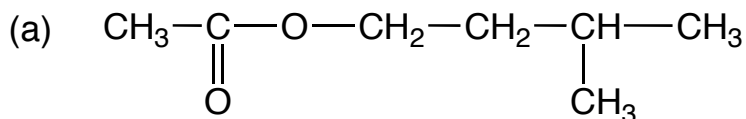
(2) 次のアルコールを酸化して得られるアルデヒドあるいはケトンの構造を記せ.



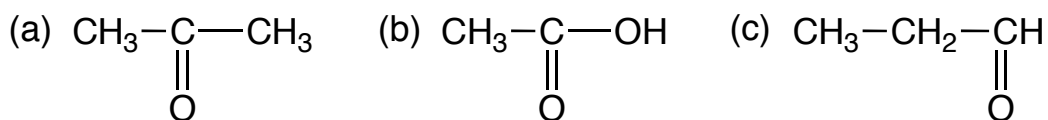
(3) 次の化合物を酸化して得られるカルボン酸の構造式を示せ.



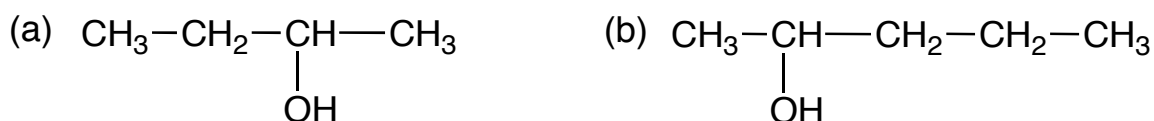
(4) 次の化合物を加水分解して得られる化合物の構造を記せ.



(5) 次の化合物を水素付加して得られる物質の構造式を記せ.



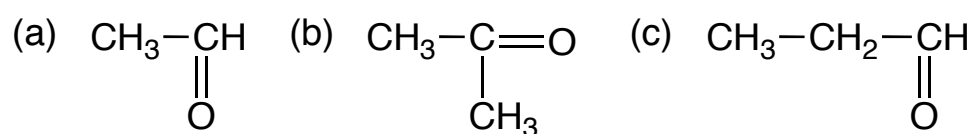
(6) 次の物質の分子内脱水で生じる主生成物の構造式を記せ.



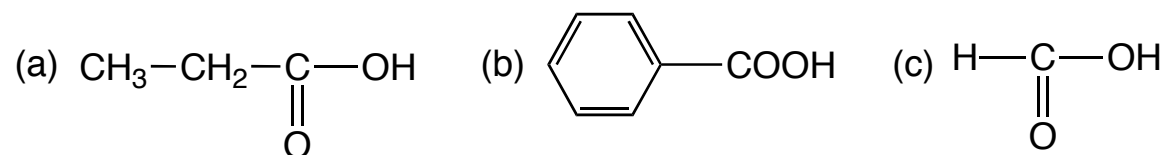
[解答]

(1) 省略

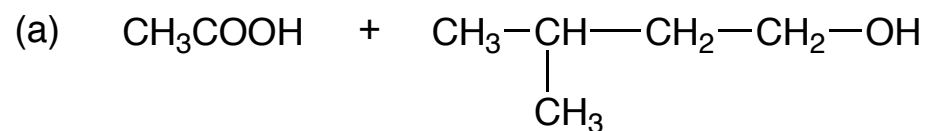
(2)



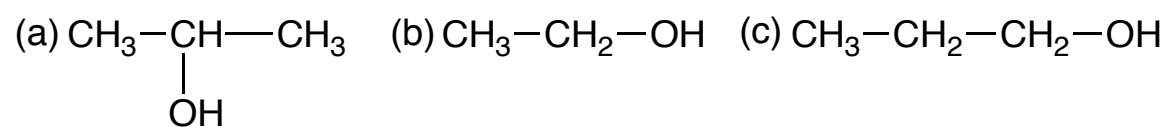
(3)



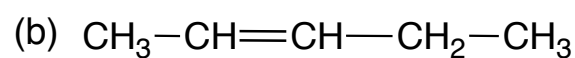
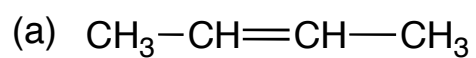
(4)



(5)



(6)



□