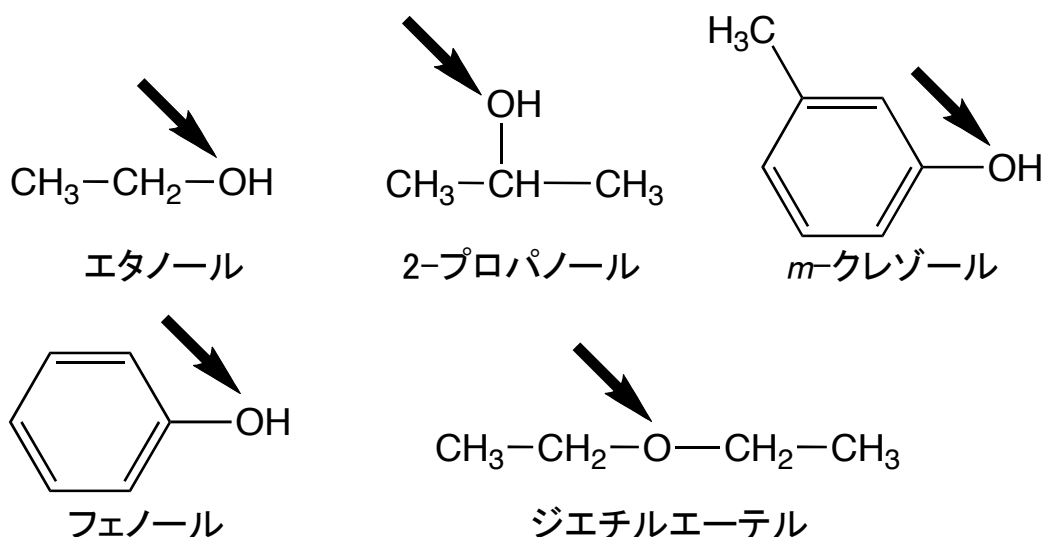


(23) 酸素を含む有機化合物その 1

1 酸素を含む有機化合物

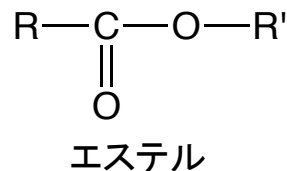
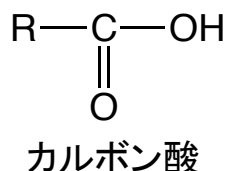
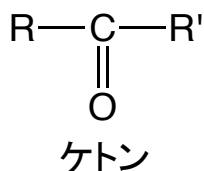
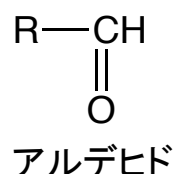
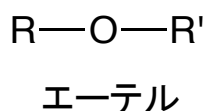
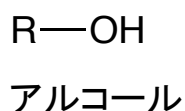
注射針を刺す際には、エタノールで肌を消毒する。手指の殺菌には、エタノールのかわりに 2-プロパノールが用いられることもある。フェノールやクレゾールの水溶液は消毒に用いられることがある。外科手術を施すにあたって最初に実用化された麻酔薬はジエチルエーテルであった*1。これらの化合物はいずれも酸素を含む有機化合物である。今回と次回は酸素を含む有機化合物への理解を深めて行こう。



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。今回と次回とでアルコール、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。アルデヒド、カルボン酸、エステルの場合には R が水素原子の場合もある。

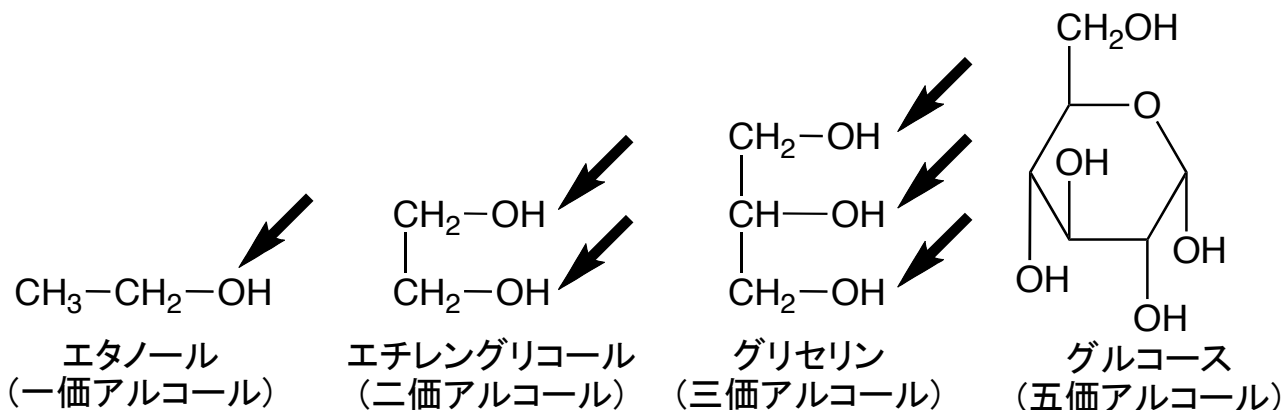
*1 ジエチルエーテルは現在も発展途上国で麻酔薬として用いられている。



3 アルコール

3.1 アルコールの価数

炭化水素に-OH 基*2が結合した化合物がアルコールである*3。-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*4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。二価以上のアルコールを多価アルコールと呼ぶ。たとえばグルコース(ブドウ糖)は多価アルコールの一種である。



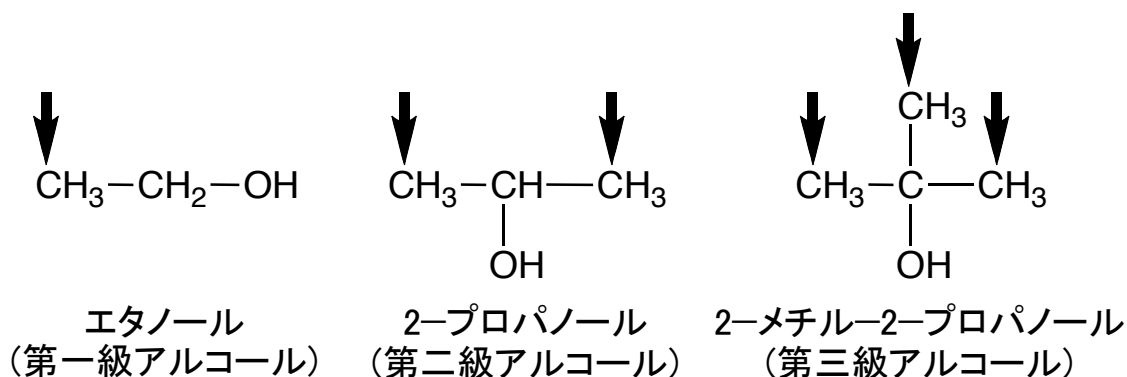
*2 水酸基, ヒドロキシ基, ヒドロキシル基などと呼ぶ。

*3 ベンゼン環が直接結合した場合はアルコールではなく, フェノール類に分類する。

*4 凝固点降下である。教科書 p146 参照。

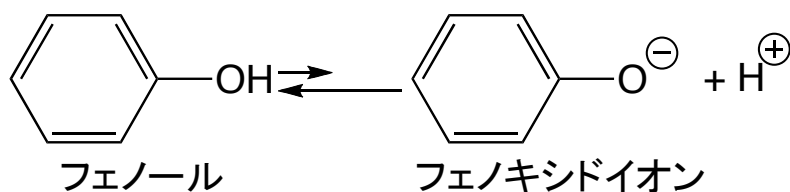
3.2 アルコールの級数

-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*⁵。



3.3 フェノール

ベンゼン環に-OH 基が直接結合している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。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。



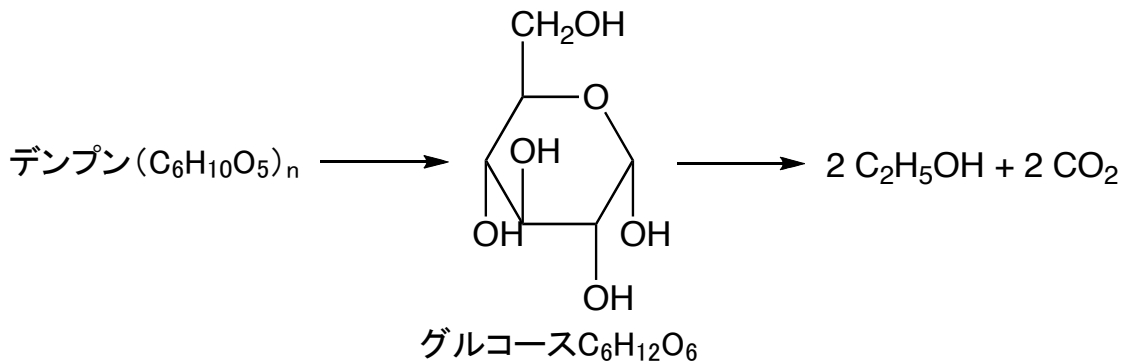
⁵ 第 0 級となりそうだが、1 種類のためにわざわざそういうカテゴリーをつくるようなことはしない。そしてメタノールのアルコールとしての性質は他の第一級アルコールの性質と共通するので第一級として扱われる。

3.4 アルコールの製法

3.4.1 アルコール発酵:アルコール飲料製造法

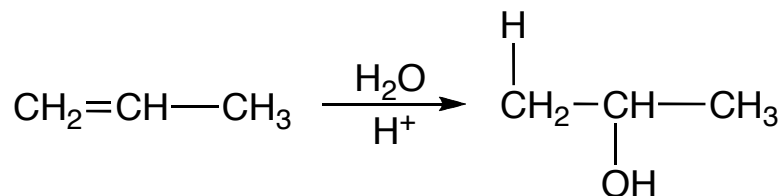
酒類に含まれるエタノールは、酵母の細胞内でグルコースをエタノールとCO₂に変える反応で生産されている。微生物を用いて有用物質を生産する方法を**発酵**と呼ぶ。人間にとって有用な物質が得られる場合を発酵、有害な物質が生じる場合を**腐敗**と呼ぶ。

ワインの場合にはもともと果実にグルコースが含まれている。ビールやウィスキーの場合には、麦に含まれるデンプンが、麦芽に含まれる酵素で加水分解されてグルコースとなる。日本酒の場合には米に含まれるデンプンが、コウジカビの細胞内で加水分解してグルコースとなる。



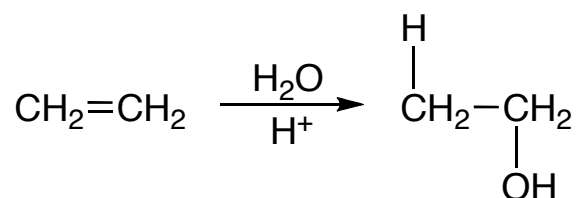
3.4.2 アルケンへの水の付加

アルケンに水を付加することにより、炭素数2以上のアルコール類が工業生産されている*6。触媒にはリン酸や硫酸などの酸が用いられる。たとえば産業用エタノールはエチレンに水を付加して製造されている。反応はトランス付加で進行する。



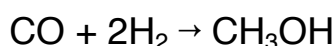
2-プロパノールはプロピレンに水を付加して製造されている。反応はマルコフニコフ則に従って進行し、1-プロパノールではなく2-プロパノールが主生成物となる。

*6 「アルケンとアルキン」を参照せよ。



3.4.3 メタノールの工業合成

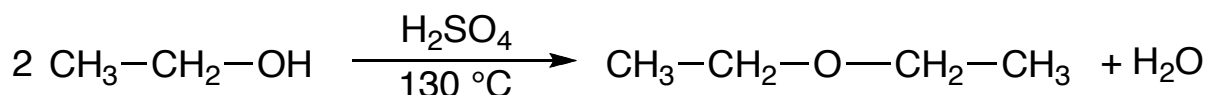
メタノールは天然ガスを酸化して一酸化炭素を合成し、これを水素と反応させて製造されている。



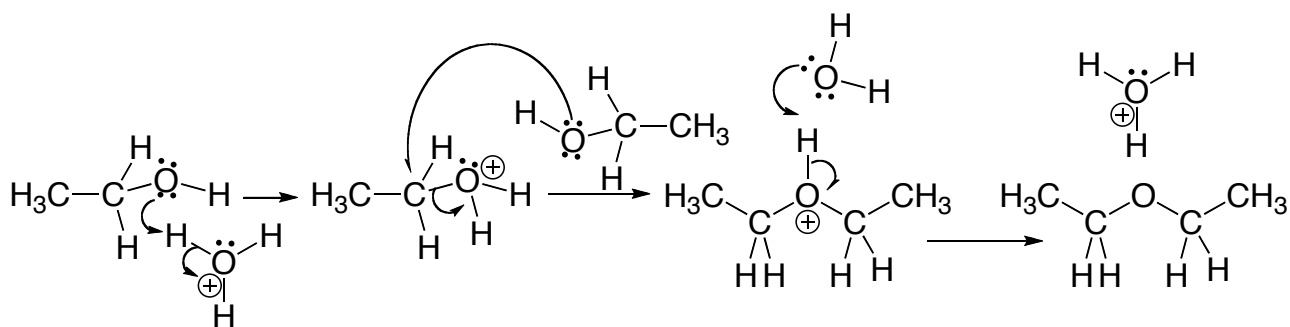
3.5 アルコールの反応

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*7。



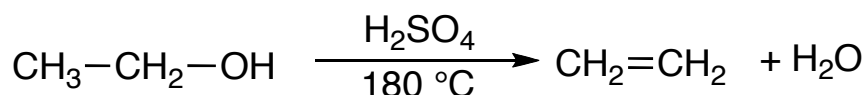
この反応のしくみを以下に示す。



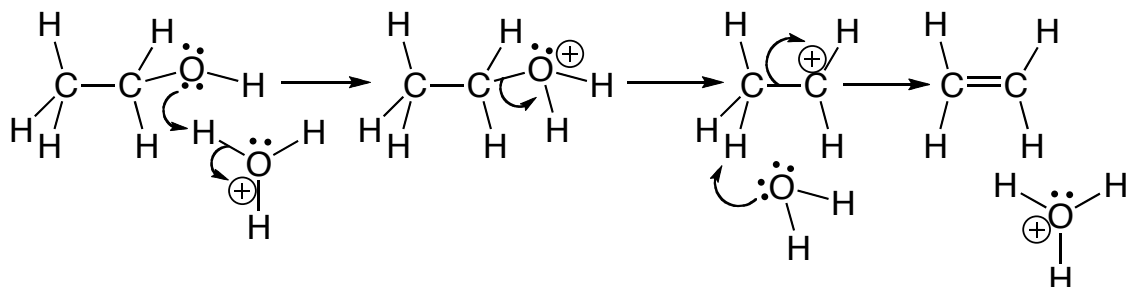
3.5.2 分子内脱水によるアルケンの生成

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。

*7 工業的にはエチレンからエタノールを合成する際に副生成物として生じるジエチルエーテルを回収している。

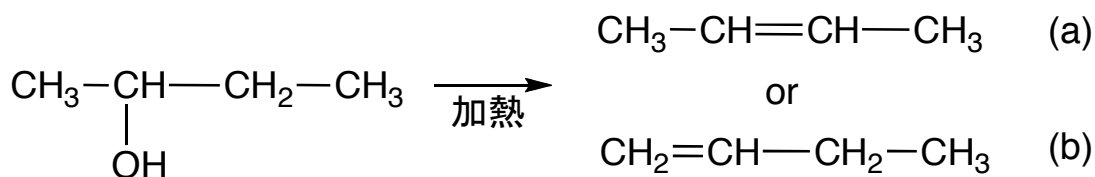


この反応は、3.5.1 における反応と温度が異なるだけのものである。しかし、反応のしくみが温度によって異なるために、主生成物が異なる*8。



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(a)と(b)のどちらだろうか?



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、-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*9になる。これを**ザイツェフ則**と呼ぶ*10。

8 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。

9 化学反応では1種類だけの生成物が生じるとは限らない。2種類の以上の生成物が生じる場合があり、多く生じるものを主生成物、主生成物でないものを副生成物と呼ぶ。

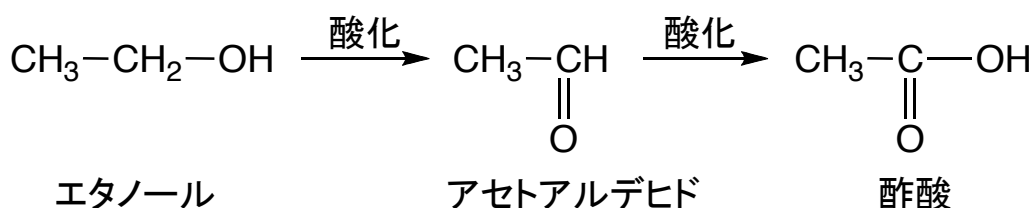
10 ザイツェフ則はH₂Oの脱離反応の他にも、HClやHBrの脱離反応においても成立する。ただし化合物の構造によっては例外もある。

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*11. 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).

(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*12. これを酸化すると酢酸が得られる*13.



食酢は穀物や果実を原料として発酵によって生産されている. 酢酸菌と呼ばれる細菌がアルコールを原料に上記の酸化反応を進める. このアルコールは, 共存させた酵母によってつくられる.

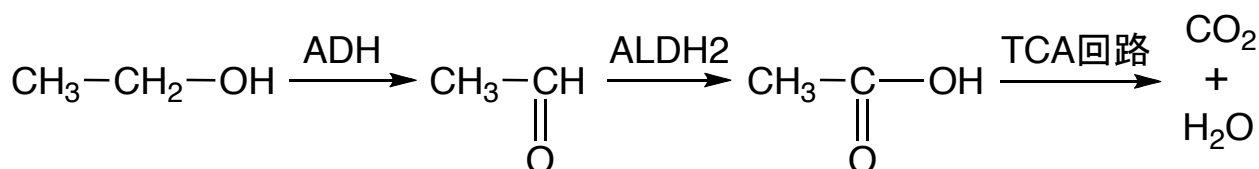
(b) エタノールの酸化反応:体内

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.

11 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.

12 アセトアルデヒドの工業合成にはこの反応ではなく, 触媒の存在下でエチレンを酸化する方法が用いられている.

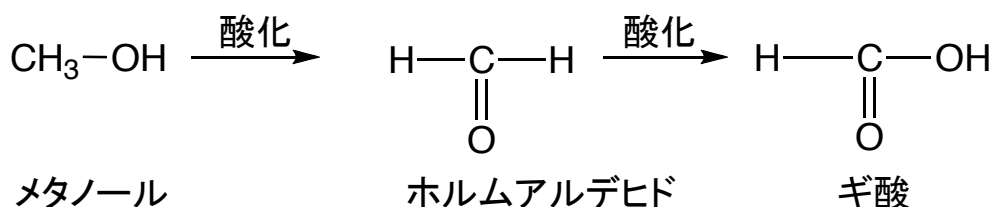
13 酢酸の工業合成にはこの反応ではなく, 触媒の存在下でメタノールと一酸化炭素とを反応させる方法が用いられている. 食酢の合成には細菌発酵が用いられる.



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る。日本人の多くは遺伝的に ALDH2 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*14。

(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。



メタノールは人体に有害な化合物である。誤って摂取すると失明し、さらに死亡することがある*15。ホルムアルデヒドは塗料、接着剤、防腐剤などに用いられている化合物である。しかし低濃度であってもホルムアルデヒドを吸入し続けると健康に悪影響を生じることがある*16。ギ酸は蟻酸と書かれることもある。これは 19 世紀まで蟻を蒸留して得ていたためである*17。メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸はいずれも劇物に指定されている。

3.5.5 第二級アルコールの酸化反応

第二級アルコールを酸化するとケトンが得られる。たとえば 2-プロパノールを酸化するとアセトンが得られる*18。

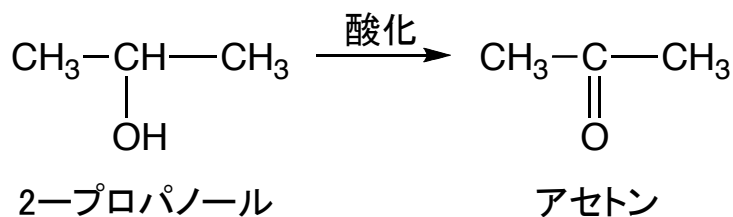
14 日本人の 4 割では、ALDH2 遺伝子に変異が生じているため、体内で合成される ALDH2 総量の 1/16 しか機能していない。

15 メタノールを混ぜて密造酒が製造される場合があり、数年に一回の割合で世界のどこかで死亡事故が起きている。

16 シックハウス症候群の原因物質の一つとされている。

17 工業的にはこの反応ではなく、酢酸の化学合成を行う際に副生成物として得られるギ酸を回収している。

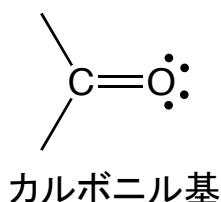
18 アセトンの工業生産にはこの方法ではなく、クメン法が用いられる。これ



アセトンは塗料や接着剤の溶剤として用いられている化合物である。水と任意の割合で混ぜ合い、安価で、取り扱いやすい有機溶媒である。

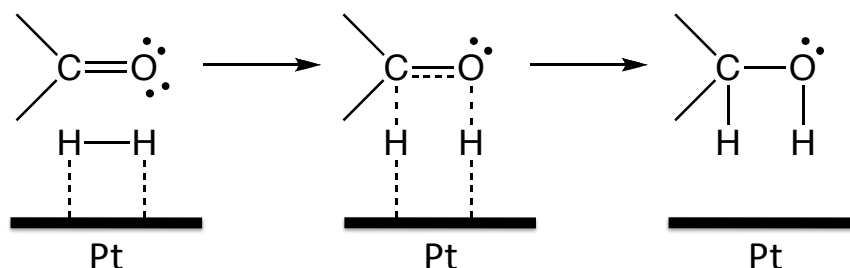
4 アルデヒドとケトン

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。アルデヒドとケトンをカルボニル化合物と呼ぶ*19。



4.1 接触還元による水素のシス付加

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。この付加はシス付加である*20。



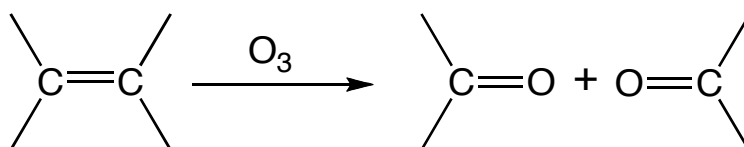
はプロピレンとベンゼンからフェノールとアセトンを得る方法である。

19 カルボン酸はカルボニル化合物に含めない。

20 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。

4.2 アルケンの酸化によるカルボニル化合物の生成

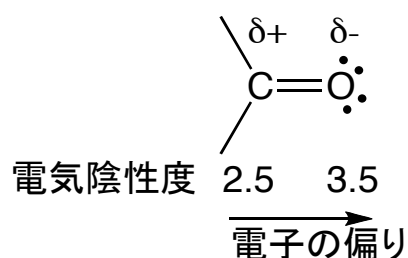
アルケンを酸化剤で処理すると、二重結合が開裂して2分子のカルボニル化合物が生じる。



4.3 カルボニル基のしくみ

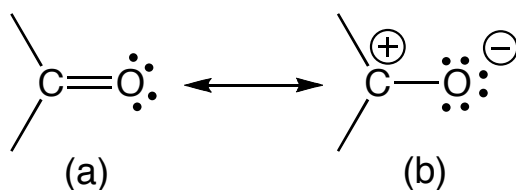
4.3.1 カルボニル基は分極している

カルボニル基では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。



4.3.2 カルボニル基を共鳴で理解する

C=O結合において結合に用いられている電子は、O側に偏ってはいるものの、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。



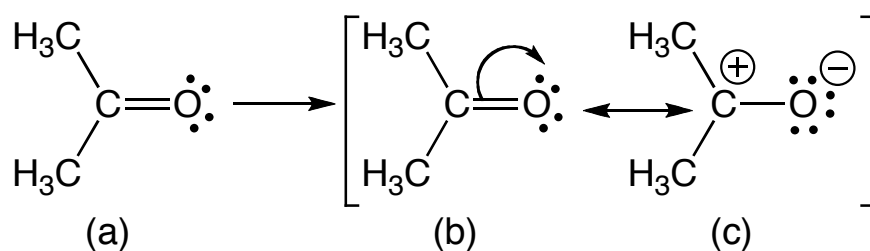
ここで両方向矢印 \longleftrightarrow は、実際のカルボニル基が状態(a)と状態(b)の中間状態をとっていることを示している。また、状態(a)と状態(b)は共鳴している、と表現する。共鳴は平衡状態ではない*21。

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

²¹ 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。

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。

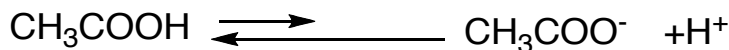
たとえばアセトンの構造を理解するときには(a)アセトンを構成する原子の配置を最初に考え、次に(b)カルボニル基内の電子を仮想的にO原子側に移動させ、(c)分極構造をあらわす。(b)と(c)は共鳴状態にある。



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。

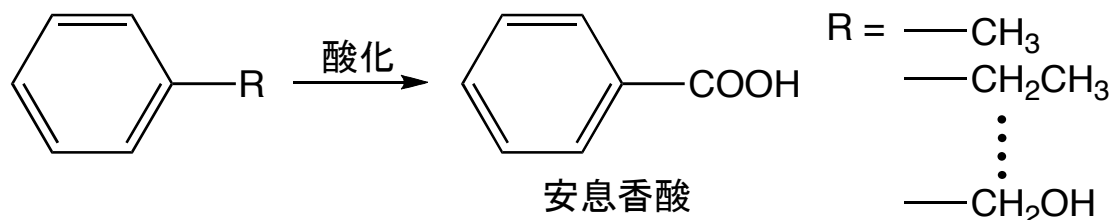
5 カルボン酸

-COOH^{*22}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、シュウ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。



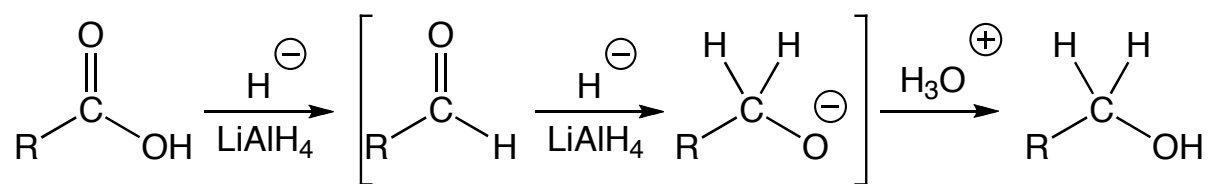
5.1 ベンゼン環をもつアルコールの酸化反応

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。カルボン酸を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^{*23}。

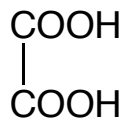


5.3 カルボン酸の価数

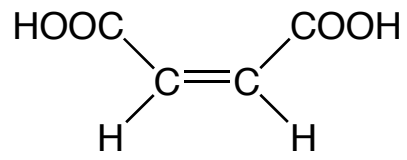
分子内に1個の-COOHをもつものを1価のカルボン酸、2個の-COOHをもつものを2価のカルボン酸と分類することがある。2価のカルボン酸としてはシュウ酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

²² カルボキシ基やカルボキシル基と呼ぶ。

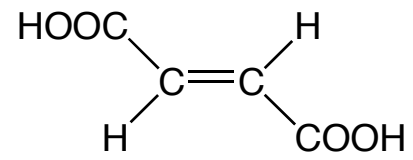
²³ カルボン酸よりもアルデヒドの方が高い活性をもつので、一瞬のうちにアルデヒドはアルコールに還元される。



シュウ酸



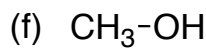
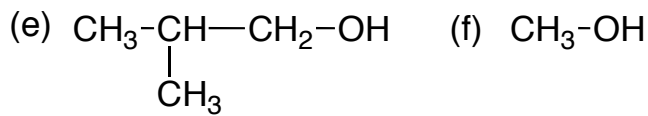
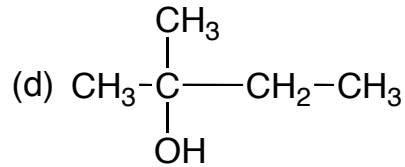
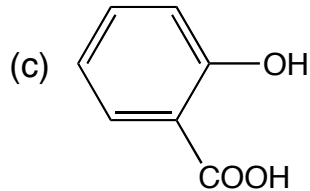
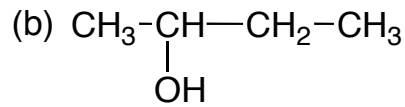
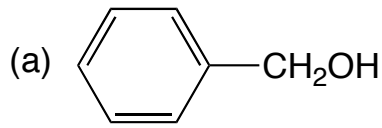
マレイン酸



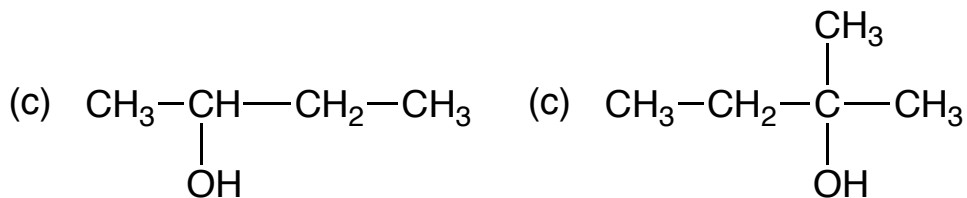
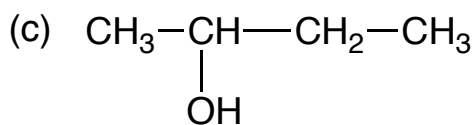
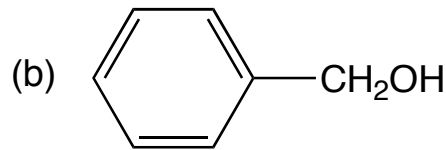
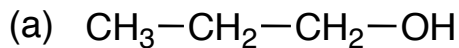
フマル酸

問題

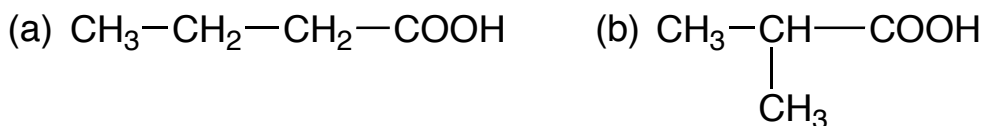
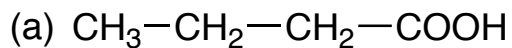
1. 以下に示す分子を第一級アルコール，第二級アルコール，第三級アルコール，フェノール類に分類せよ．



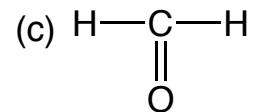
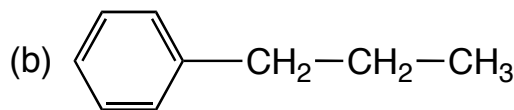
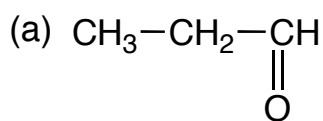
2. 以下のアルコールは酸化によってアルデヒドを生じるか，ケトンを生じるか，いずれも生じないか判断せよ．酸化反応が生じる場合は，生成物の構造式を記せ．



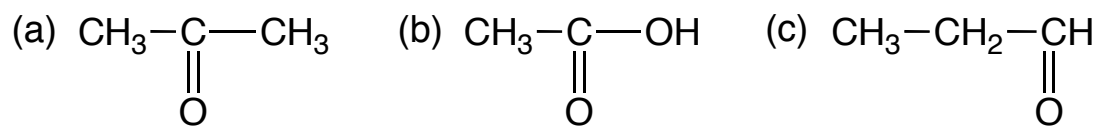
3. 次のカルボン酸を還元して得られるアルコールの構造式を記せ．



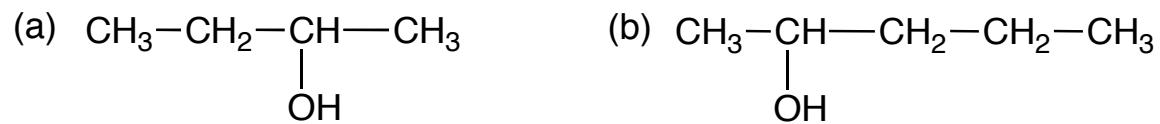
4. 次の化合物を酸化して得られるカルボン酸の構造式を示せ．



5. 次の化合物に水素付加して得られる物質の構造式を記せ.



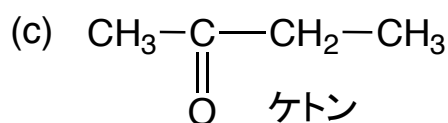
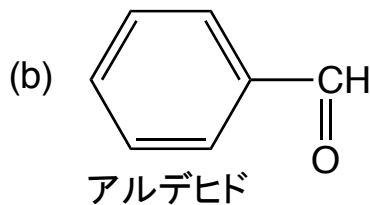
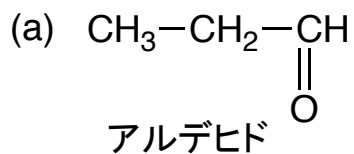
6. 次の物質の分子内脱水で生じる主生成物の構造式を記せ.



解答

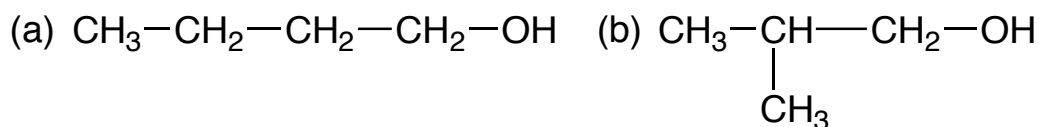
1. (a)第一級アルコール, (b)第二級アルコール, (c)フェノール類, (d)第三級アルコール, (e)第一級アルコール, (f)第一級アルコール

2.

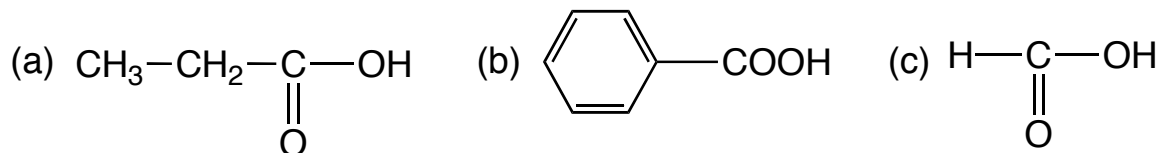


(d) いずれも生じない

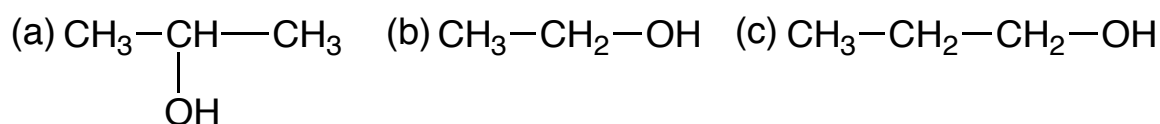
3.



4.



5.



6.



□