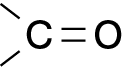
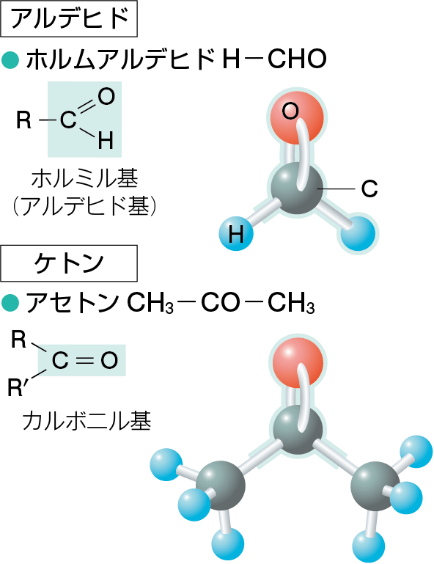
**２　アルデヒドとケトン**

炭素原子と酸素原子からなる二重結合のある原子団****を**カルボニル基**（carbonyl group）という。カルボニル基に少なくとも1個の水素原子が結合した化合物を**アルデヒド**（aldehyde）といい，**－CHO**を**ホルミル基**（formyl group）(**アルデヒド基**❶（aldehyde group）)という。また，カルボニル基に2個の炭化水素基が結合した化合物を**ケトン**❷（ketone）という。アルデヒドやケトンなど，カルボニル基をもつ化合物をまとめて**カルボニル化合物**（carbonyl compound）という。

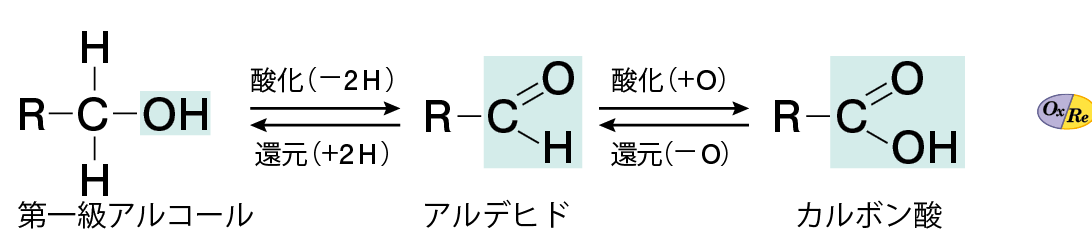


**↑図7　カルボニル化合物の構造**

**Ａ　アルデヒド**

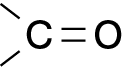
**▶アルデヒドの生成**　第一級アルコールを酸化するとアルデヒドが得られる（▶p.289）。アルデヒドをさらに酸化するとカルボン酸（▶p.297）になり，逆に，アルデヒドを還元すると第一級アルコールになる。

**第一級アルコール・アルデヒド・カルボン酸の関係**



**▶アルデヒドの性質**　分子量の小さいものは，強い刺激臭をもち，水溶性である。**ホルミル基は，酸化されやすく還元性がある**❸**。**

❶　**－CHO**の正式名称（IUPAC名）はホルミル基である。

❷　ケトン中の****を**ケトン基**とよぶこともある。

❸　還元剤としての性質をもつことを**還元性がある**という。

**ホルミル基 －CHO の還元性を利用した検出法**

**●フェーリング液の還元**

フェーリング液❶にアルデヒドを加えて加熱すると，酸化銅（Ⅰ）**Cu2O** の赤色沈殿が生じる。

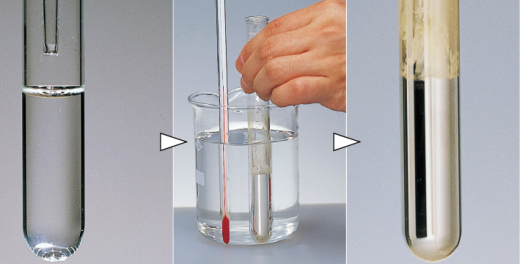
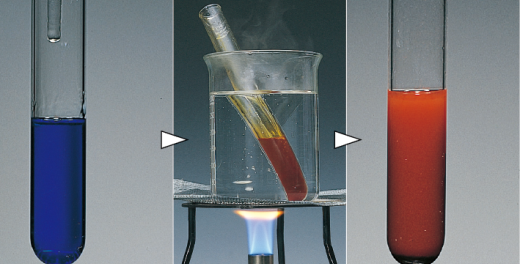
**R－CHO**＋**2Cu2＋**＋**5OH－** → **RCOO－**＋**Cu2O**↓＋**3H2O**

赤色

**●銀鏡反応**

アンモニア性硝酸銀水溶液にアルデヒドを加えて静かに加熱すると，器壁に銀が析出して鏡のようになる。

**R－CHO**＋**2［Ag（NH3）2］＋**＋**3OH−** → **R－COO−**＋**2Ag**＋**4NH3**＋**2H2O**



アセト

アルデヒド

フェーリング液

**Cu2O**

アセト

アルデヒド

アンモニア性

硝酸銀水溶液

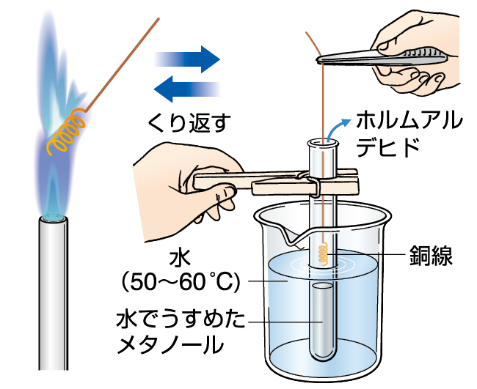
湯

**Ag**

**▶ホルムアルデヒド**（formaldehyde） **HCHO**

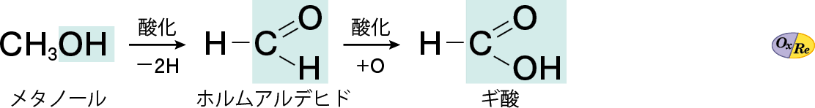
**性質**　最も簡単なアルデヒドで，刺激臭のある有毒な気体（沸点－19℃）である。メタノールを白金や銅の触媒を用いて空気中で酸化すると得られる。

ホルムアルデヒドがさらに酸化されると，ギ酸（▶p.299）になる。



**CH3OH** ＋ **ＣｕＯ** → **HCHO** ＋ **H2O** ＋ **Cu**

**↑図8　ホルムアルデヒドの合成**

 　　　　〈9〉

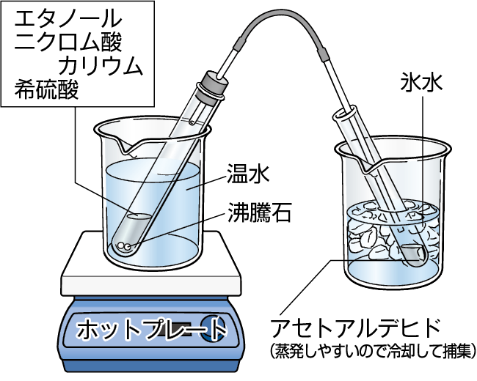
消毒薬・防腐剤などに用いられる **ホルマリン**（formalin） には，ホルムアルデヒドが約 37 ％含まれている。

❶　硫酸銅（Ⅱ）を水に溶かした溶液と，酒石酸ナトリウムカリウムと水酸化ナトリウムを水に溶かした溶液とを，使用直前に同体積混合したもの。

**▶アセトアルデヒド**（acetaldehyde）**CH3CHO**

**製法**　二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液を用いてエタノールを酸化すると得られる。

工業的には，塩化パラジウム**PdCl2**と塩化銅（Ⅱ）**CuCl2**を触媒に用いたエチレンの酸化により製造される。



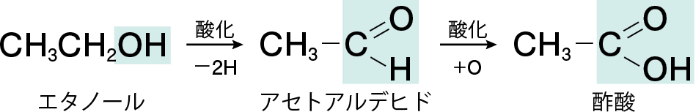
**3Ｃ2Ｈ5ＯＨ** ＋ **4Ｈ2ＳＯ4** ＋ **Ｋ2Ｃｒ2Ｏ7** → **3ＣＨ3ＣＨＯ** ＋ **Ｋ2ＳＯ4** ＋ **Ｃｒ2（ＳＯ4）3** ＋ **7Ｈ2Ｏ**

**↑図9　アセトアルデヒドの製法**

**PdCl2，CuCl2**

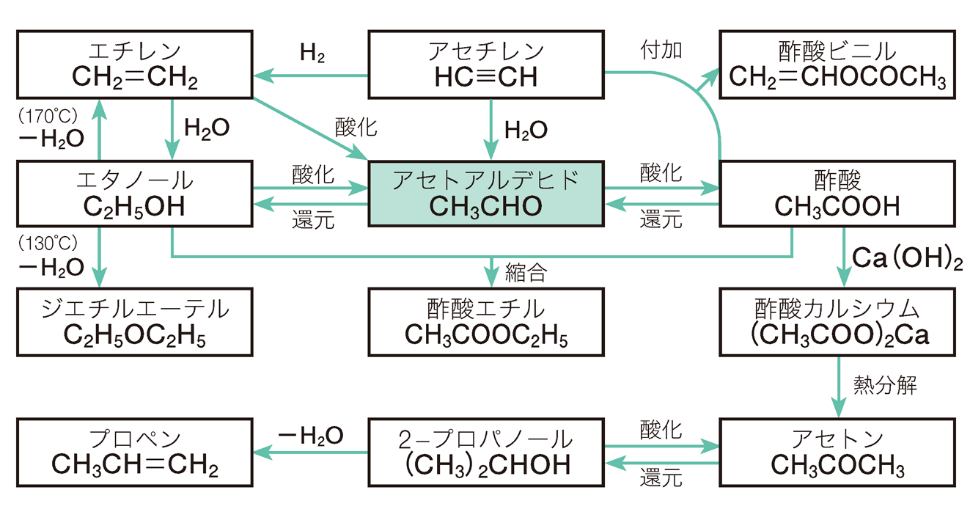
**2CH2＝CH2** ＋ **O2** → **2CH3－CHO**〈10〉

アセトアルデヒドがさらに酸化されると，（▶p.299）になる。

 　　　　〈11〉

**性質**　刺激臭のある液体（沸点20 ℃）である。酢酸の原料や防腐剤として用いられる。

**問3**　1-プロパノール**CH3CH2CH2OH** の酸化で生じるアルデヒドとカルボン酸の示性式を書け。

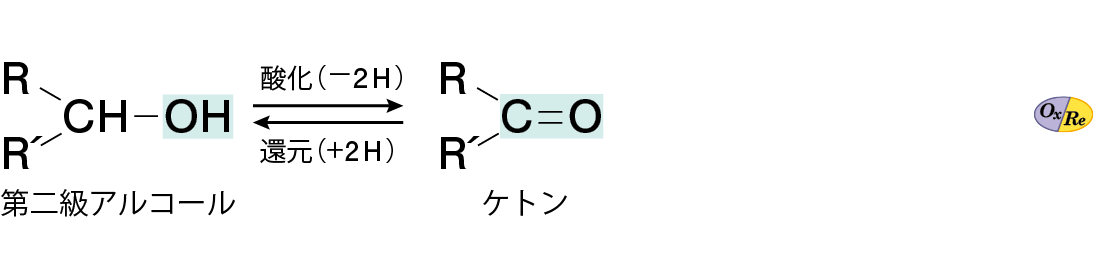
****

**↑図10　アセトアルデヒドとその関連化合物の反応**

**Ｂ　ケトン**

第二級アルコールを酸化すると，ケトンが得られる（▶p.289）。逆に，ケトンを還元すると，第二級アルコールになる。**ケトンは酸化されにくく，アルデヒドのような還元性は示さない。**

**第二級アルコールとケトンの関係**



**▶アセトン**（acetone）**CH3COCH3**　**製法**　酢酸カルシウムを熱分解すると得られる。

**（CH3COO）2Ca** → **CH3COCH3** ＋ **CaCO3** 〈12〉

酢酸カルシウム　　　　　アセトン

工業的には，クメンの酸素による酸化（▶p.316），プロペン（プロピレン）や2-プロパノールの酸化などで製造される。

**PdCl2，ＣｕＣｌ2**

**2ＣＨ3ＣＨ＝ＣＨ2** ＋ **Ｏ2** → **2ＣＨ3ＣＯＣＨ3**〈13〉

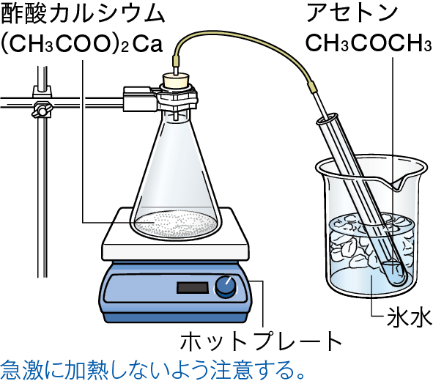
プロペン　　　　　　　　　　　　　アセトン

酸化

**ＣＨ3ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ3** → **ＣＨ3ＣＯＣＨ3**〈14〉

**－2Ｈ**

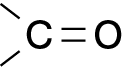
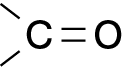
2-プロパノール　　　アセトン



**↑図11　アセトンの製法**

**性質**最も簡単なケトンで，水と自由に混じりあう無色の液体（沸点56℃）である。有機化合物をよく溶かすので，溶媒として用いられる。

**δ＋　δ－**

また，カルボニル基****をもち，**Ｃ**と**Ｏ**の電気陰性度の差が大きいため，水と同じような極性分子となり水によく溶ける。炭素原子数の少ないアルデヒドやケトンは，****の極性のため，水によく溶ける。

**問4**　1-ブタノールの穏やかな酸化により得られる生成物をA，2-ブタノールの酸化により得られる生成物をBとして，次の問いに答えよ。

⑴AとBの示性式を示せ。

⑵AとBのうち，フェーリング液に加えて加熱しても，赤色沈殿が生じないのはどちらか。

**▶ヨードホルム反応**　アセトンのようなアセチル基**－CO－CH3**のあるケトンやアルデヒドに，塩基性の条件下でヨウ素を反応させると，特異臭をもつヨードホルム**CHⅠ3**の黄色沈殿を生じる。この反応を**ヨードホルム反応**❶（iodoform reaction）という。

酸化するとアセチル基**－COCH3**に変わる**－CH（OH）CH3**の構造をもつエタノール❷，2-プロパノールなどのアルコールや乳酸も，この反応を示す❸。



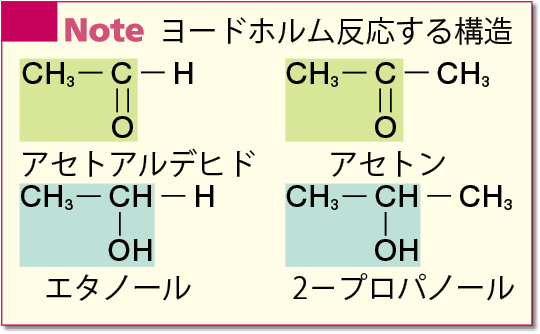
**ヨードホルム**CHⅠ3

**2－プロパノール**

**＋Ⅰ2**

**（塩基性**）

**↑図12　ヨードホルム反応**



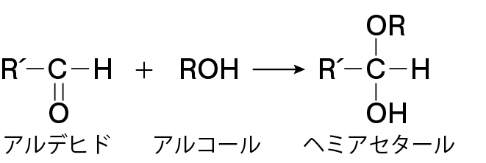
**参考　アルデヒドやケトンの反応**

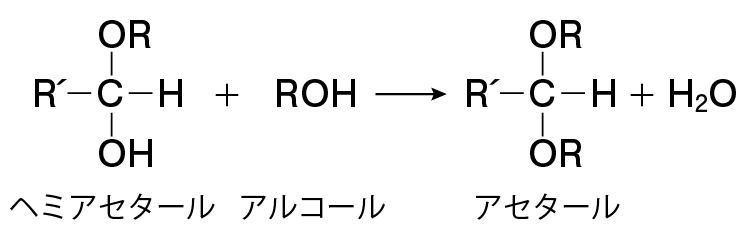
**●アルコールの反応**

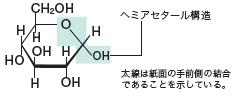
アルデヒドやケトンをアルコール **ROH** と反応させると，炭素−酸素二重結合に対するアルコールの付加が起こり，一つの炭素に **－OH** 基と **－OR** 基が結合した化合物が生成する。この化合物は**ヘミアセタール**（hemiacetal） とよばれ，溶液中に存在するだけで，単離することは困難である。

酸触媒が存在すると，さらにもう1分子のアルコールが反応し，ヘミアセタールの **－OH** 基が **－OR** 基に置換した **アセタール**（acetal） が生じる。このような，ヘミアセタールを経てアセタールが生成する反応をアセタール化という。

グルコースは，6員環状のヘミアセタール構造をとっている。







❶　**CH3－COCH3** ＋ **3Ⅰ2** ＋ **4NaOH** → **CHⅠ3** ＋ **CH3－COONa** ＋ **3NaⅠ** ＋ **3H2O**

❷　**CH3CH2OH** ＋ **4Ⅰ2** ＋ **6NaOH → CHⅠ3** ＋ **HCOONa** ＋ **5NaⅠ** ＋ **5H2O**

エタノール

❸　アセチル基をもっていても，酢酸 **CH3COOH** や酢酸のエステル **CH3COOR** などはヨードホルム反応を示さない。