

全国高校化学グランプリ 2005

二次選考課題

<< レポート例と解説 >>

主催

日本化学会化学教育協議会

「夢・化学-21」委員会

二次選考会場：東京農工大学小金井キャンパス

二次選考期日：2005.08.20(土)13:00 ~ 16:00

はじめに

全国高校化学グランプリ 2005 第二次選考は、次に示すように、十分な実験計画を立てた上で、有機定性分析により未知検体を同定する課題であった。

問 題

下記の[1]~[4]にあてはまる、物質名や構造式がわかつていない(A)~(F)の6種の有機化合物がある。これらの未知試料に関して下の課題を行い、所定の冊子に書き込んでレポートにまとめなさい。

- [1] (A)~(F)はそれぞれ単一物質であり、混合物ではない。
- [2] 分子式が $C_4H_nO_1$ で表される鎖状有機化合物であり、エーテルではない。
また、炭素骨格にビニル基 ($-CH=CH_2$) を有するものもあるが、それ以外の炭素-炭素不飽和結合は持たない。
- [3] 光学異性体は、1種類の化合物として取り扱う。
- [4] (A)~(F)のいずれにも、1-ブタノールないしブタナール(ブチルアルデヒド)は含まれていない。

【課題】

与えられた6種の未知試料(A)~(F)（各人に渡される未知試料のラベルはすべて異なっている）について、できるだけ最小回数となるように有機定性試験を実施し、それらの化合物の構造式を決定しなさい。

【レポートについて】

課題の結果に基づき、所定の冊子に記入してレポートを作成しなさい。ただし、次の事項を必ず満たすこと。

- (1) 問題の条件[1]~[4]にあてはまる構造式
- (2) 「実験の経過・結果」の記録
- (3) 未知試料(A)~(F)の構造式と、その構造を決定した化学的根拠

当日の高校生諸君の活動状況を鑑みると、具体的な内容以前にかなり問題点を指摘できる。これらは、どのように課題が変遷しようとも共通する事柄であり、今後の参考になるであろうから、あえて冒頭に苦言を呈しておく。

1. 問題冊子（注意書き・出題文）をよく読んでいない、注意を聞いていない
 - ①レポート作成要領違反（今回は、消しゴム使用を禁じている）。
 - ②レポート(2)の不実記載。「実験の経過・結果」の記録、なので、自己判断でデータを取捨選択してはならない。行った実験全部を記載すべき。
2. ルールを遵守する意識が薄い
 - ①実験室でのマナー違反（ゴーグル不着用、薬品を流しに捨てる、など）。

- ②構造式を示すときに、IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry : 国際純正および応用化学連合) のルールを無視している。
3. 部分点をもらえることに慣れているせいか、設定された課題に対し明確な表現で答えず、部分点を取ろうとする不明瞭な表現が多い。(本年度のグラントプリ二次選考では、all or nothing で採点した。)

これらはいずれも International Standard の観点からは、全く評価できない。特に 2.-①は化学者(の卵?)としての心がけに欠けているので、大幅減点になつて当然である。2-②については高校の先生方にもお願いしたい。IUPAC の構造表記法は是非教えるべきであるし、また、教科書に載せるべきと考える。

(1) 問題の条件[1]~[3] にあてはまる構造式

【解説】

分子式が $C_4H_nO_1$ で「エーテルではない」と記述されているから、アルコール／アルデヒド／ケトンのいずれかになる。また炭素-炭素不飽和結合としてはビニル基($-CH=CH_2$)のみを考えればよく、内部アルケン類 ($-CH=CH-$, $-CH=C<$, $>C=C<$) などは除外されるので、下記に限定される。

★アルコール

飽和一級アルコール	: $(CH_3)_2CHCH_2OH$ [$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ は除外]
飽和二級アルコール	: $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$
飽和三級アルコール	: $(CH_3)_3COH$
不飽和一級アルコール	: $CH_2=CHCH_2CH_2OH$
不飽和二級アルコール	: $CH_2=CHCH(OH)CH_3$
不飽和三級アルコール	: 該当構造無し

★アルデヒド

飽和アルデヒド	: $(CH_3)_2CH\cdot CHO$ [$CH_3CH_2CH_2\cdot CHO$ は除外]
不飽和アルデヒド	: $CH_2=CHCH_2\cdot CHO$

★ケトン

飽和ケトン	: $CH_3CH_2\cdot CO\cdot CH_3$
不飽和ケトン	: $CH_2=CH\cdot CO\cdot CH_3$

【レポート例】

次の 9 種(順不同でよい)が示されていなければならない。また、IUPAC の規則にしたがった正しい構造式であれば、下記の短縮表記以外の構造式でもかまわない。ここでは化合物名や分子式も示してあるが、レポートにおいては求

めていない。下線を付した②～⑥, ⑧の六種の化合物が、課題の未知試料である。

① 2-メチルプロパノール	C ₄ H ₁₀ O ₁	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH
② <u>2-ブタノール</u>	C ₄ H ₁₀ O ₁	CH ₃ CH ₂ CH(OH)CH ₃
③ <u>2-メチル-2-プロパノール</u>	C ₄ H ₁₀ O ₁	(CH ₃) ₃ COH
④ <u>3-ブテン-1-オール</u>	C ₄ H ₈ O ₁	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ OH
⑤ <u>3-ブテン-2-オール</u>	C ₄ H ₈ O ₁	CH ₂ =CHCH(OH)CH ₃
⑥ <u>2-メチルプロパナール</u>	C ₄ H ₈ O ₁	(CH ₃) ₂ CH-CHO
⑦ 3-ブテナール	C ₄ H ₆ O ₁	CH ₂ =CHCH ₂ -CHO
⑧ <u>2-ブタノン</u>	C ₄ H ₈ O ₁	CH ₃ CH ₂ -CO-CH ₃
⑨ 3-ブテン-2-オン	C ₄ H ₆ O ₁	CH ₂ =CH-CO-CH ₃

(2) 実験経過・結果の記録

【解説】

未知試料六種、試験試薬六種であるから、やみくもに実験するならば $6 \times 6 = 36$ 回のテストが必要になる。ところがサンプルビンは 30 個しか用意されていないのだから、結果が予測できる「無駄なテスト」を計画的に省いておく必要があり、そのためには各試験試薬の作用の特徴を把握しておかねばならない。さらに詳細は後述されているので参照のこと。

- a) Tollens 試薬 : アルデヒドの検出
- b) ヒドラジン試薬 : アルデヒド・ケトン性カルボニル基の検出
- c) Br₂ 試薬 : C-C 不飽和結合の検出(ここではビニル基の検出)
- d) 酸化試薬 : 酸化できる部位 [アルデヒド, 一級・二級アルコール, C-C 不飽和結合] の検出
- e) ルーカス試薬 : 二級アルコール(○)、三級アルコール(◎)、アリル型アルコール [$>\text{C}(\text{OH})\text{-CH=CH}_2$] (◎)の検出
- f) ヨードホルム試薬 : $-\text{CO}\text{-CH}_3$ または $-\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$ の検出

これにより、たとえば Tollens 試験を先に行っておけば、Tollens 試験陽性の試料に対してヒドラジン試験を行う必要がないことが分かる。同様に考えて、

- 1) Tollens 試験 → ヒドラジン試験(Tollens 陽性は、自動的にヒドラジン陽性)
- 2) Br₂ 試験 → 酸化試験(Br₂ 陽性は、自動的に酸化試験陽性)

のような組み合わせで実施すべきことに気づくであろうが、これらを総合して次に示す順序で実験を進めると効率的であることが分かる。なお、アルデヒドに対するヨードホルム試験は問題冊子中で述べられているように不明確な結果を与えるので、必ず Tollens 試験を先に行ってアルデヒドを特定しておく必要がある。

例 1) ルーカス → Tollens → ヒドラジン → Br₂ → ヨードホルム → 酸化

表 1 例 1)にしたがった実験(太字の②~⑥,⑧は今回用いた未知試料)

◎ : 強く陽性, ○ : 陽性, × : 陰性, ▲ : 判別不可

未知試料 試験順序	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
1. ルーカス	×	○	◎	×	◎	×	×	×	×
2. Tollens	×*1	[×]	[×]	×*1	[×]	○*1	○*1	×*1	×*1
3. ヒドラジン	×*2	[×]	[×]	×*2	[×]	[○]	[○]	○*2	○*2
4. Br ₂	×*3	[×]	×*4	○*3	○*4	×*5	○*5	×*6	○*6
5. ヨードホルム	[×]	[○]	[×]	[×]	[○]	[▲]	[▲]	[○]	[○]
6. 酸化	[○]	[○]	[×]	[○]	[○]	[○]	[○]	[×]	[○]
実験回数	4	1	2	4	2	3	3	4	4

[]は実施しなくても結果が予測できる実験であり、特に[▲]は実施しても不明確な結果しか得られない実験である(問題冊子のヨードホルム試薬の項、参照)。表 1 を眺めてみると、ルーカス~Br₂ の四種を実施した段階で、◎・○・×のパターンが全て異なっており、妥当な推理を基に必須な実験のみを行えば、①~⑨全部に対しての最小必要実験数は $4+1+2+4+2+3+3+4+4=27$ 回となる。ただし 6 個の*1)印の実験結果については、いずれか最初の 5 個を行った時点で最後の実験結果が予測できるので、1 回分省略できる。*2) ~*6) に関しても同様である。したがって、 $27-6=21$ 回の実験数でも、妥当な推理を繰り返せば正しい結果を導き出せる。

次に若干の入れ替えを試みてみる。*)印についての注意は上述のとおり。

例 2) ルーカス → Tollens → Br₂ → ヒドラジン → ヨードホルム → 酸化

表 2 例 2)にしたがった実験(太字の②~⑥,⑧は今回用いた未知試料)

◎ : 強く陽性, ○ : 陽性, × : 陰性, ▲ : 判別不可

未知試料 試験順序	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
1. ルーカス	×	○	◎	×	◎	×	×	×	×
2. Tollens	×*1	[×]	[×]	×*1	[×]	○*1	○*1	×*1	×*1
3. Br ₂	×*2	[×]	×*3	○*2	○*3	×*4	○*4	×*2	○*2
4. ヒドラジン	×*5	[×]	[×]	×*6	[×]	[○]	[○]	○*5	○*6
5. ヨードホルム	[×]	[○]	[×]	[×]	[○]	[▲]	[▲]	[○]	[○]
6. 酸化	[○]	[○]	[×]	[○]	[○]	[○]	[○]	[×]	[○]
実験回数	4	1	2	4	2	3	3	4	4

例 3) ルーカス → Br₂ → Tollens → ヒドラジン → ヨードホルム → 酸化

表 3 例 3)にしたがった実験(太字の②~⑥,⑧は今回用いた未知試料)

◎ : 強く陽性, ○ : 陽性, × : 陰性, ▲ : 判別不可

未知試料 試験順序	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
1. ルーカス	×	○	◎	×	◎	×	×	×	×
2. Br ₂	× ^{*1}	[×]	× ^{*2}	○ ^{*1}	○ ^{*2}	× ^{*1}	○ ^{*1}	× ^{*1}	○ ^{*1}
3. Tollens	× ^{*3}	[×]	[×]	× ^{*4}	[×]	○ ^{*3}	○ ^{*4}	× ^{*3}	× ^{*4}
4. ヒドラジン	× ^{*5}	[×]	[×]	× ^{*6}	[×]	[○]	[○]	○ ^{*5}	○ ^{*6}
5. ヨードホルム	[×]	[○]	[×]	[×]	[○]	[▲]	[▲]	[○]	[○]
6. 酸化	[○]	[○]	[×]	[○]	[○]	[○]	[○]	[×]	[○]
実験回数	4	1	2	4	2	3	3	4	4

例 2)または 3)の実験方法でも本質的に例 1) と同じであり、実験回数も変わらない。また例 2,3)のいずれにおいても、「4.ヒドラジン」と「5.ヨードホルム」は逆順にしても同様の結果を与える。

Tollens を 1 番目に行う例 4)の実験方法では、表 4 のようになる。

例 4) Tollens → ルーカス → Br₂ → ヨードホルム → ヒドラジン → 酸化

表 4 例 4)にしたがった実験(太字の②~⑥,⑧は今回用いた未知試料)

◎ : 強く陽性, ○ : 陽性, × : 陰性, ▲ : 判別不可

未知試料 試験順序	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
1. Tollens	×	×	×	×	×	○	○	×	×
2. ルーカス	× ^{*1}	○ ^{*1}	◎ ^{*1}	× ^{*1}	◎ ^{*1}	[×]	[×]	× ^{*1}	× ^{*1}
3. Br ₂	× ^{*2}	[×]	× ^{*3}	○ ^{*2}	○ ^{*3}	× ^{*4}	○ ^{*4}	× ^{*2}	○ ^{*2}
4. ヨードホルム	× ^{*5}	[○]	[×]	× ^{*6}	[○]	[▲]	[▲]	○ ^{*5}	○ ^{*6}
5. ヒドラジン	[×]	[×]	[×]	[×]	[×]	[○]	[○]	[○]	[○]
6. 酸化	[○]	[○]	[×]	[○]	[○]	[○]	[○]	[×]	[○]
実験回数	4	2	3	4	3	2	2	4	4

全実験回数は 28 回、*)印を考慮すると $28 - 6 = 22$ 回となり、例 1)~例 3)よりも 1 回多い。なお例 4)においても、「4.ヨードホルム」と「5.ヒドラジン」は逆順にしても同様の結果を与える。

【レポート例】

例 1)に準じた実験順序で行った場合を示す。もちろん、例 2)や例 3)に準じていても良い。ただし、「座席番号=奇数」の諸君は表 5、「座席番号=偶数」の諸君は表 6 のとおり、未知試料が入れ替わっているので注意されたい。いずれも 15 回が最小実験数になる。

表 5 実験記録例（座席番号=奇数）[*1]は、どちらか片方を省略できる】

◎：強く陽性、○：陽性、×：陰性、▲：判別不可、－：実施せず

未知試料 試験順序	A [③]	B [④]	C [②]	D [⑥]	E [⑧]	F [⑤]
1. ルーカス	◎	×	○	×	×	◎
2. Tollens	－	×	－	○	×	－
3. ヒドラジン	－	×	－	－	○	－
4. Br ₂	× ^{*1}	○	－	×	×	○ ^{*1}
5. ヨードホルム	－	－	－	－	－	－
6. 酸化	－	－	－	－	－	－

表 6 実験記録例（座席番号=偶数）[*1]は、どちらか片方を省略できる】

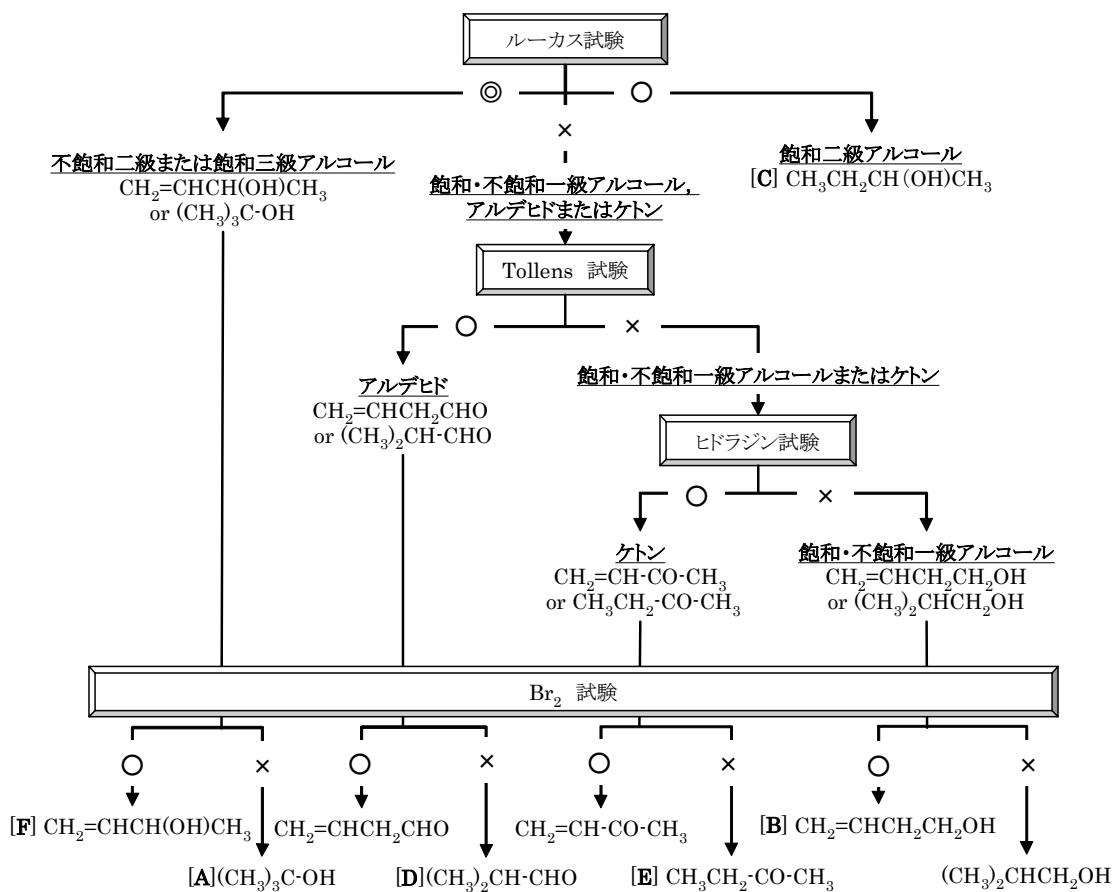
◎：強く陽性、○：陽性、×：陰性、▲：判別不可、－：実施せず

未知試料 試験順序	A [⑤]	B [⑧]	C [⑥]	D [②]	E [④]	F [③]
1. ルーカス	◎	×	×	○	×	◎
2. Tollens	－	×	○	－	×	－
3. ヒドラジン	－	○	－	－	×	－
4. Br ₂	○ ^{*1}	×	×	－	○	× ^{*1}
5. ヨードホルム	－	－	－	－	－	－
6. 酸化	－	－	－	－	－	－

表 5, 6 での*1)の扱いは既に記述したとおり。

(3) (A)～(F)の構造式と、その構造を決定した化学的根拠

【解説】 (2)で解説した例 1) [表 1] の手順によるフローチャートを示す。構造式の前に付した(A)～(F)は、奇数番号実験者の場合の未知試料ラベルと同じ。偶数番号実験者は、(A)←→(F), (B)←→(E), (C)←→(D)のように入れ替わっている。



まずルーカス試験により、

◎：不飽和二級または飽和三級アルコール

○：飽和二級アルコール → 2-ブタノール

×：不飽和または飽和一級アルコール／アルデヒド／ケトン

の三群に分ける。このうち、ルーカス試験=○となるのは 2-ブタノールしかありえないので、この時点で特定できる。

ルーカス試験=◎の群は、不飽和／飽和の区別のために Br₂ 試験に向かい、

Br₂ 陽性=不飽和二級アルコール : CH₂=CH-CH(OH)-CH₃

Br₂ 陰性=飽和三級アルコール : (CH₃)₃COH

と決定できる。

ルーカス試験=×の群に対しては、Tollens 試験、ヒドラジン試験の順に実験してアルデヒド、ケトン、それ以外(=不飽和または飽和一級アルコール)を区別し、最後に Br₂ 試験でそれぞれ不飽和／飽和の区別を行えばよい。

いずれの場合も、以降のヨードホルム試験、KMnO₄による酸化試験は必須でない。

【レポート例】

(2)で記述した例 1) [表 1] の手順で行ったときを以下に例示した。受付番号の奇数・偶数により未知試料の順番が変更されている。奇数の諸君は下記に記述されているとおりであり、偶数の諸君は、(A)↔(F), (B)↔(E), (C)↔(D)のように入れ替えて読んでいただきたい。

(A) $(CH_3)_3COH$

ルーカス試験=○より、不飽和二級ないし飽和三級アルコールであると判別されるので、Tollens, ヒドラジン試験は不要であるからスキップし、続く Br_2 試験=×より飽和三級アルコールの $(CH_3)_3COH$ であると特定できる。

(B) $CH_2=CHCH_2CH_2OH$

ルーカス試験=×より、不飽和または飽和一級アルコール／アルデヒド／ケトンの何れかであることが分かる。続く Tollens 試験=×, ヒドラジン試験=×よりアルデヒドないしケトンではなく、不飽和または飽和一級アルコールのどちらかであり、さらに Br_2 試験=○より不飽和一級アルコールの $CH_2=CHCH_2CH_2OH$ と特定される。

(C) $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$

ルーカス試験=○より、飽和二級アルコールと判定され、炭素数=4では $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ のみが該当するので、この試験だけで特定できる。

(D) $(CH_3)_2CH-CHO$

ルーカス試験=×より、不飽和または飽和一級アルコール／アルデヒド／ケトンの何れかであることが分かる。続く Tollens 試験=○よりアルデヒドであることが分かるのでヒドラジン試験はスキップし、 Br_2 試験=×より飽和アルデヒドの $(CH_3)_2CH-CHO$ と特定される。

(E) $CH_3CH_2-CO-CH_3$

ルーカス試験=×より、不飽和または飽和一級アルコール／アルデヒド／ケトンの何れかであることが分かる。続く Tollens 試験=×, ヒドラジン試験=○よりケトンであるから、次の Br_2 試験=×より飽和ケトンである $CH_3CH_2-CO-CH_3$ と特定される。

(F) $CH_2=CHCH(OH)CH_3$

ルーカス試験=○より、不飽和二級ないし飽和三級アルコールであると判別

されるので、Tollens, ヒドラジン試験は不要であるからスキップし、続く Br_2 試験 = ○より不飽和二級アルコールの $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ であると特定できる。

なお、(A)の化合物が特定できているならば、「 Br_2 試験 = ○」の結果を必要とせずに(F)の構造が特定できる。最小実験数 = 15 回はこれを考慮している。「 Br_2 試験 = ○」まで実験を行ったときは 16 回になる。

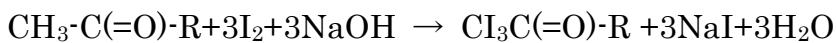
解説

【ヨードホルム試薬】

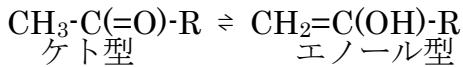
ヨードホルム試薬は、 $\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-R}$, $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-R}$ (ただし $\text{R}=\text{H}$ または炭化水素) の構造を持つ有機化合物と反応して、特有の匂いがする淡黄色のヨードホルム CHI_3 を生成する。試験試薬は濃 NaOH 水溶液(a 液)と I_2+KI 水溶液(b 液)であり、両者を混合したまま長く保存できないので試験時に混合する。a 液中にサンプルを加えておき、さらに b 液を加えて変化を観察する。このとき、 $\text{NaOH}+\text{[I}_2+\text{KI]}$ で酸化力の強い次亜ヨウ素酸イオン (IO^-) を生成するため、 $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-R}$ は酸化されて $\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-R}$ へと変化し、結局、両者ともに次式のように反応する。



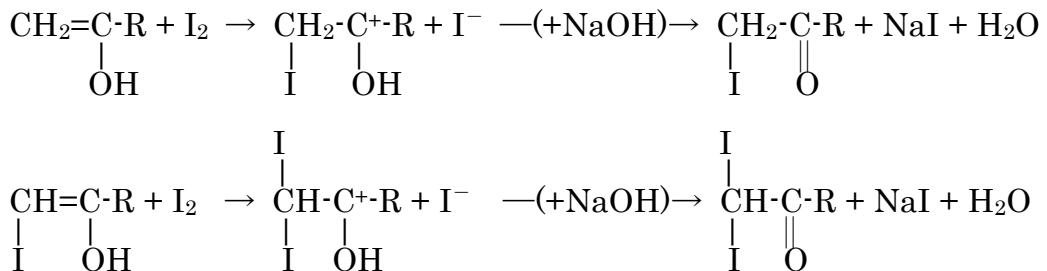
この反応は実は二段階の反応が組み合わさったものである。第一段階ではカルボニル基に隣接するメチル炭素上の水素(α -水素)が塩基性条件下でヨウ素に置換され、次式のような反応が起きる。

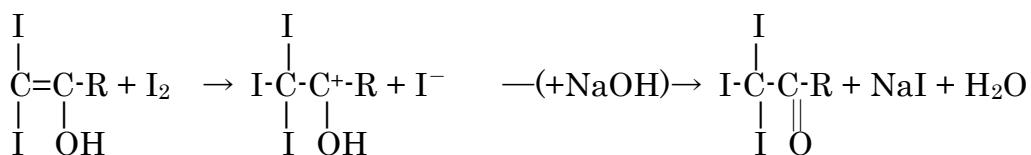


このとき、途中段階でケトン／エノールの互変異性化が重要な役割を果たして

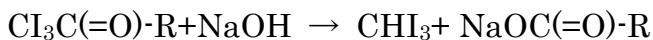


おり、エノールの二重結合をヨウ素が攻撃することで、 α -水素のヨウ素置換が一つずつ進行する。





反応はここで止まらず、第二段階では生じたトリヨードケトン $\text{Cl}_3\text{C}(=\text{O})\text{-R}$ のカルボニル基を OH^- が攻撃して新たな結合を形成し、その後トリヨードメチル基が脱離する。 Cl_3^- は溶液から H^+ を受け取り、残りはカルボン酸アニオン RCOO^- となり、反応が終了する。

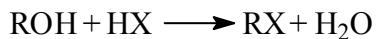


ヨードホルムは消毒剤であり、昔は広範囲に使用されていた。ヨードホルムの独特のにおいが古い世代の患者が慣れ親しんだ病院の「診察室のにおい」の元となっている。なお、ヨウ化カリウム溶液にヨウ素を加えると、 $\text{I}_2 + \text{KI} \rightleftharpoons \text{KI}_3$ のように I_3^- (I_5^- や I_7^- も知られている) を形成して固体のヨウ素が溶けていき、赤褐色の溶液ができる。殺菌力が強いので外傷薬「ヨードチンキ」の主成分として使用されている。一部のうがい薬も同様の成分を含む。

問題冊子中で注意したように、アルデヒドに対してヨードホルム試験を行うと陽性であるかのように見え（しばしば CHI_3 に似た黄色沈殿を生じる）、不明確な結果を与える。したがって、アルデヒドに対してヨードホルム反応を行うことは「意味が無い」のだから、たとえば、Tollens 試験を行ってアルデヒドを除外してからヨードホルム試験を行うことになる。すなわち、この注意書きから、1番目の試験はヨードホルム試験でないことが分かる。

【ルーカス試薬】

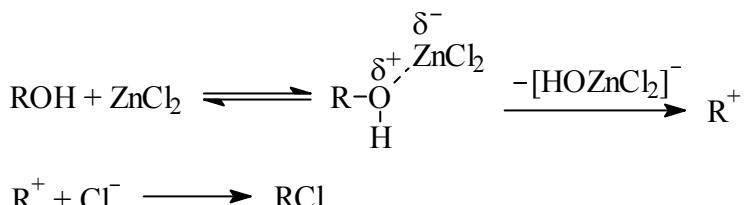
アルコールはハロゲン化水素酸と反応してハロゲン化アルキルを与えることがある。



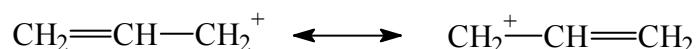
第三級アルコールは濃塩酸と混合しただけで塩化アルキルを与えるが、第二級と第一級アルコールの場合には、しばしば触媒として ZnCl_2 が必要となる。 ZnCl_2 はルイス酸として働き、同時に塩化物イオンの濃度および活性を高める。第二級と第三級アルコールにおいては以下に示すように、カルボカチオン(R^+) が中間体として生成すると考えられている ($\text{S}_{\text{N}}1$ 機構 : 1st order Nucleophilic Substitution Reaction, 反応速度が物質濃度の一次に比例する求核的置換反応)。

次の反応において、反応速度が遅い段階（律速段階）は一段階目であり、全体の反応速度は一段階目で決まる。第三級アルコールから生成する第三級カル

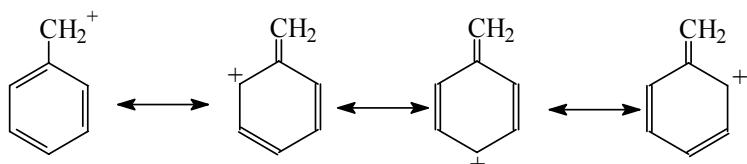
ボカチオンは、第二級アルコールから生成する第二級カルボカチオンより安定であるために（正電荷を持つ炭素に結合したアルキル基が多いほど安定）、全体としてみると第三級アルコールの方が速く反応し、この反応速度差を利用して両者を区別することができる。すなわち、第三級アルコールは室温で速やかに反応し、第二級アルコールは数分以内に反応する。



以下に示すようなアリル型やベンジル型のカルボカチオンは、共鳴により安定化している。そのため、これらのカルボカチオンは生成しやすく、このようなタイプのカルボカチオンを与えるアルコールは、この試験に対して強く陽性（第三級アルコールと同程度）となる。



アリルカチオンの共鳴安定化

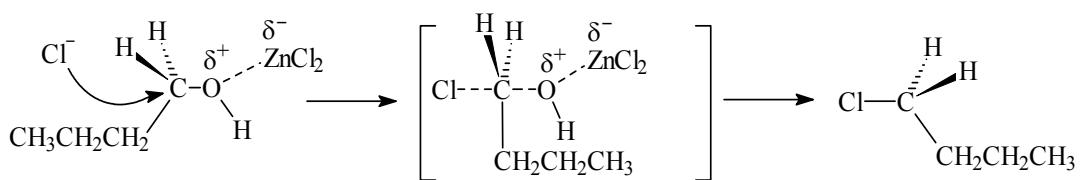


ベンジルカチオンの共鳴安定化

以上からカルボカチオンの安定性をまとめると、およそ次のようになる。



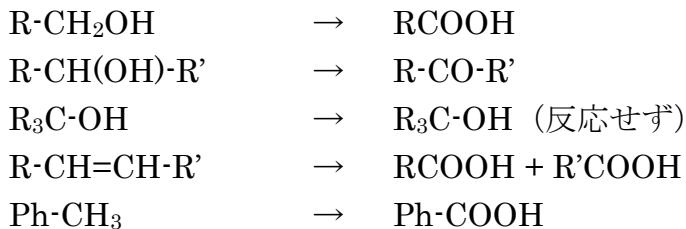
第一級アルコールは、相当する一級カルボカチオンが不安定で生成しにくいため、下に示すようなカルボカチオンを経由しない別な機構 ($\text{S}_{\text{N}}2$ 機構 : 2nd order Nucleophilic Substitution Reaction, 反応速度が物質濃度と塩化物イオン濃度の両



者に比例する(二次)求核的置換反応)が主となり、加熱しない限り反応しない。したがって、室温ではこの試験に対して陰性となる。

【酸化試薬(KMnO₄ 硫酸酸性水溶液)】

七価のマンガンは強い酸化力を持つので、一級・二級アルコール、-CHO基、炭化水素の炭素-炭素多重結合、ベンゼン環と直結した炭素 (=ベンジル位炭素) 上に水素を有するアルキルベンゼン類と反応して自身は二価のマンガン (ここでは MnSO₄) へと還元され、特徴的な紫色が消える。三級アルコール、ケトンとは反応しない。[Ph-はフェニル基(C₆H₅-)]



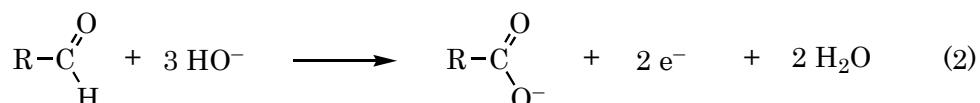
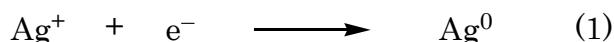
なお、酸化クロム(VI)、CrO₃、の硫酸酸性水溶液、あるいは二クロム酸塩、M²⁺₂Cr₂O₇²⁻、の硫酸酸性水溶液も同様の酸化力を発揮し、前者は Jones 試薬とよばれる。

KMnO₄は中性溶液であるとやや酸化力が減じられ、上述のような有機化合物とは加熱すると反応し、MnO₂の黒色沈殿を生じる。

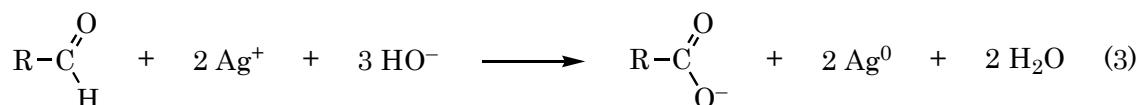
なお、白色光下では、MnO₄⁻が光励起されて炭化水素とラジカル反応を起こし、やはり消色する。たとえば2-ブタノンとの光反応の例では、数分間~十数分間 MnO₄⁻の色調を保った後、突然消色する。一定期間をおいて急に進行する様子は、連鎖的ラジカル反応の特徴でもある。(↑Br₂試薬の項、参照) 問題冊子中でも指摘しておいたが、このことから、酸化試験の実施には特段の注意が必要なのだということに気づいて欲しい。すなわち、KMnO₄試薬にサンプルを加えたならば、**直ちに振り混ぜて観察する必要がある。** サンプルを加えてから放置し、しばらく経ってから振り混ぜて観察するのでは正確な結果を与えない。 振り混ぜなくとも放置している間に拡散が起こり、両者が混じりあう部分ができるので、そこでは光励起ラジカル反応が進行している。この後で振り混ぜると、既に生成しているラジカルによって一気に消色が進む。

【Tollens 試薬(銀鏡反応試薬)】

Ag^+ イオンは $-\text{CHO}$ 基によって容易に還元され、金属銀を析出する。しばしばガラス壁に鏡面薄膜を形成するので銀鏡反応とよばれる。このとき、 $-\text{CHO}$ 基は酸化され $-\text{COOH}$ 基となる。すなわち、この反応は酸化還元反応であり、次式のように化学種間で電子の授受が起きる。ただし、Tollens 試薬を用いるときの反応条件は塩基性であるので、アルデヒドの反応は式(2)のようになる。



アルデヒド 1 分子から 2 電子が放出されるのに対し、銀イオンは 1 電子受け取って金属銀になる。したがって Ag^+ イオンとアルデヒドの反応は式(3)のようになる。



金属銀が析出する機構は以上で説明されるが、これだけでは銀鏡反応がアルデヒドの検出法ということを納得することはできないかも知れない。なぜなら、酸化される（還元性を持つ）化合物はアルデヒドに限らないからである。これには、それぞれの化学種の持つ酸化力あるいは還元力（すなわち、電子の受け取りやすさと、放出しやすさ）の違いが関係している。 Ag^+ イオンの酸化力は、アルデヒド基の還元力と、ちょうどつりあう関係にある。しかし、アルコールやケトンなどを酸化できるほどではないために、これらの化合物では銀鏡反応は起きない。

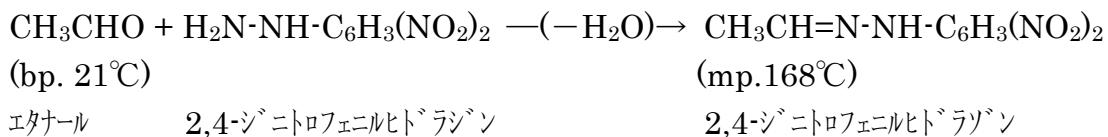
また、 Ag^+ イオンがどのような状態にあるかも、その酸化力に影響を与える。Tollens 試薬では、 Ag^+ イオンの酸化力をアルデヒドに対してちょうど良く働きかけられる程度に調節するために、ジアンミン銀(I) $[\text{Ag}^1(\text{NH}_3)_2]$ の錯体イオンを形成させている。

なお Ag^+ イオンの還元による金属銀の析出は、銀メッキや銀塩写真などに応用されている。

【ヒドラジン試薬】

アルデヒド、ケトンは、アンモニア誘導体であるヒドロキシルアミン NH_2OH 、フェニルヒドラジン $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ 、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン

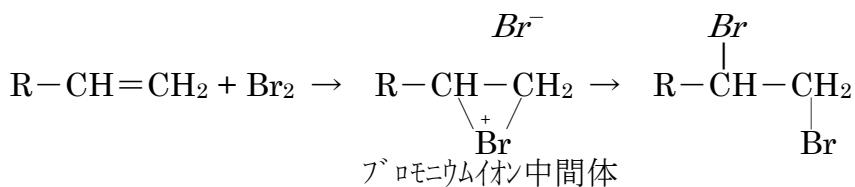
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{NHNH}_2$ などと反応して、結晶性の生成物を与える。スペクトルによる官能基の検出^{*)}が普及する前は、この沈殿形成反応がカルボニル基の存在を証明する有力な手段として用いられた。アルデヒド、ケトンはすべて容易に鮮黄色から暗赤色の 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンを生成する。単独のカルボニル基からは黄色の誘導体が生成し、二重結合や芳香環と共にアルデヒドやケトンからはオレンジ赤ないし赤色の誘導体が生成する。エステルやカルボン酸とは反応しない。



^{*)}電磁波を物質に照射したときに起きる、回折・屈折・反射・散乱・吸収・吸収放射などの変化を測定し、その物質に関する情報を得る分析をスペクトル同定法という。

【 Br_2 試薬】

X_2 類は常温でアルケン類に付加反応する。特に臭素とヨウ素は单体であると独特的の色があり、付加生成物であるハロゲン化炭化水素には際立った色調が無いことから、消色する／しないによってアルケン類を検出できる。通常、より速く反応する臭素を四塩化炭素溶液として用いる。この反応はイオン的であり、 $\text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{Br}^+ + \text{Br}^-$ で生成する Br^+ が二重結合を攻撃してプロモニウムイオン中間体を形成し、続いて Br^- が付加する。



アルケン以外の有機化合物であっても、白色光下に数分間放置すると下記のようなラジカル的連鎖反応が起き、生成物の臭素化物が無色であるから、やはり消色する。

- ① $\text{Br}_2 - (\text{光}) \rightarrow 2\text{Br}^*$ (ラジカル)
 - ② $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C-H} + \text{Br}^* \rightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}^* + \text{HBr}$
 - ③ $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}^* + \text{Br}_2 \rightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C-Br(無色)} + \text{Br}^*$ (再び式②の反応に与る)
- この反応は連鎖的なので、いったん始まると非常に速く進行し、ずっと臭素の褐色が保たれていたのに突然消色するので興味深い。

問題冊子中でも同様の光励起ラジカル反応が起きることを指摘しておいたが、このことから、Br₂試験の実施には特段の注意が必要なのだということに気づいて欲しい。すなわち、(KMnO₄試薬での注意と同じく) Br₂試薬にサンプルを加えたならば、**直ちに振り混ぜて観察する必要がある。**サンプルを加えてから放置し、しばらく経ってから振り混ぜて観察するのでは正確な結果を与えない。Br₂試薬は CCl₄ 溶液なのでサンプルと混ざりやすく、振り混ぜなくとも十分に拡散が起こり、光励起ラジカル反応が進行している。この後で振り混ぜると、既に生成しているラジカルによって一気に消色が進む。