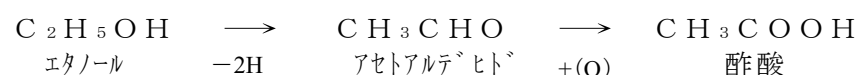
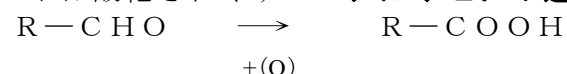


## アルコールの酸化

第一級アルコールの酸化



アルデヒドは酸化されやす → **アルデヒドの還元性**



アルデヒドの方が、アルコールよりも強い還元剤である。  
アルデヒドの方が、アルコールよりも酸化されやすい。

ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドは、フェーリング反応や銀鏡反応を示すが、メタノールやエタノールは示さない（酸化還元反応を起こさない）。

## フェーリング液 Fehling's solution

アルデヒドや還元性糖類の検出，定量に用いられる試薬。

ドイツの化学者フェーリング Hermann von Fehling (1812 - 85) が 1848 年に創製したもので、銅(II)イオンの酒石酸錯塩を主体とする強アルカリ性の青色溶液をいう。

長時間放置すると分解して還元性物質を生じるので、あらかじめ次の A, B 2 液を別々に調製しておき、使用直前になって両液を等量混合して用いる。

**A 液** 硫酸銅  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  69.315g を水に溶かして 1l にしたもの。

**B 液** ロッセル塩(酒石酸カリウムナトリウム)  $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$  346g と水酸化ナトリウム  $NaOH$  100g を水に溶かして 1l にし、これをアスベストでろ過したもの。

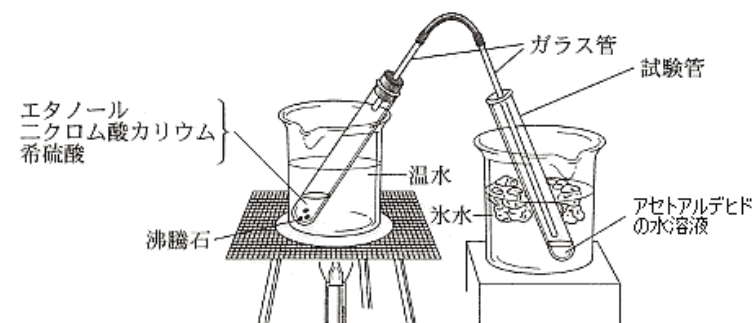
フェーリング液に還元性物質を加えて穏やかに温めると、銅(II)が還元されて銅(I)となる。銅(I)の錯塩の安定度は低いのでただちに溶液中の水酸化物イオン  $OH^-$  と結合して水酸化銅(I)  $CuOH$  を生じて黄色に濁る。

さらにこれを煮沸すると脱水されて酸化銅(I)  $Cu_2O$  の橙赤色沈殿を生じる。

生じた酸化銅(I)の重量分析や比色分析などにより還元性物質の定量を行うことができる。

## エタノールの酸化によるアルデヒドの生成

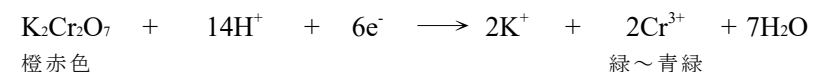
図の酸化還元反応（エタノール  $C_2H_5OH$  に、二クロム酸カリウム  $K_2Cr_2O_7$  の硫酸酸性溶液を加えたときの、酸化還元反応）について、次の (a) ~ (d) の間に答えなさい。



(a)  $C_2H_5OH$  の還元剤としての作用を表す半反応式を書け。



(b)  $K_2Cr_2O_7$  の酸化剤としての作用を表す半反応式を書け。



(c) エタノールに、二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液を加えて加熱し、アセトアルデヒドを得た。このときの反応を化学反応式で示しなさい。

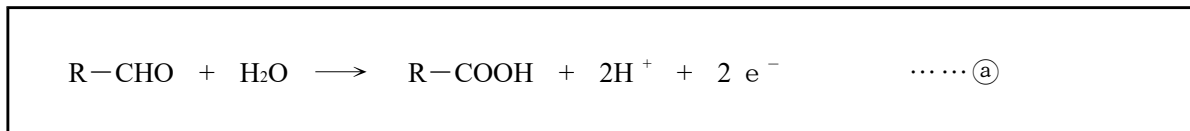


(d)  $K_2Cr_2O_7$  1 mol と過不足なく電子のやり取りを行う  $C_2H_5OH$  のモル数を書け。

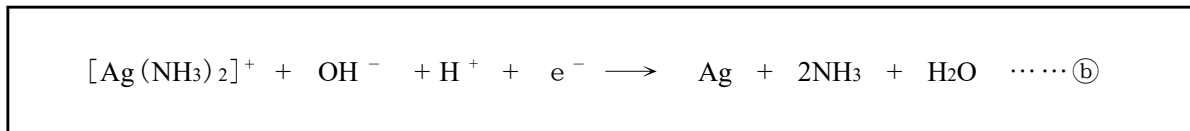




アルデヒド（還元剤）の半反応式

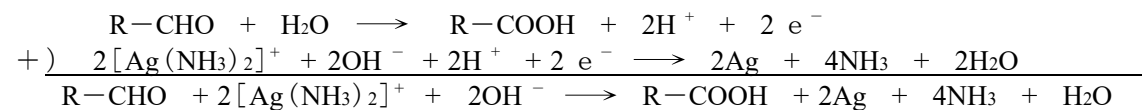


[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>（酸化剤）の半反応式

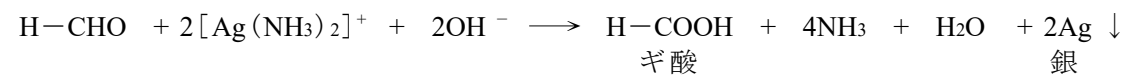


①式と②式で酸化還元反応式を組み立てると

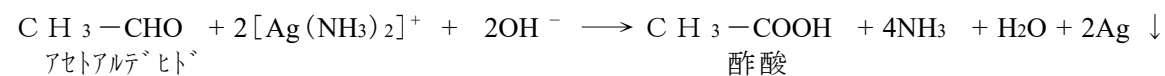
$$\textcircled{a} + 2 \times \textcircled{b}$$



HCHO（ホルムアルデヒド）の銀鏡反応

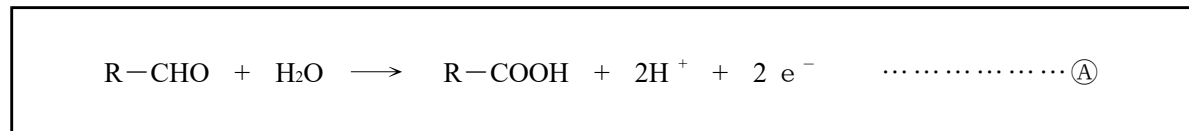


CH<sub>3</sub>CHO（アセトアルデヒド）の銀鏡反応

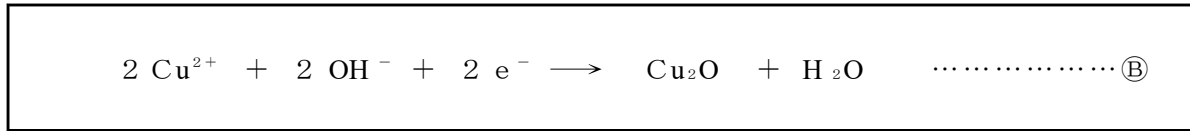


メタノールやエタノールは、アルデヒドに比べ還元作用は弱く、[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>とは酸化還元反応を起こさない。

アルデヒド（還元剤）の半反応式

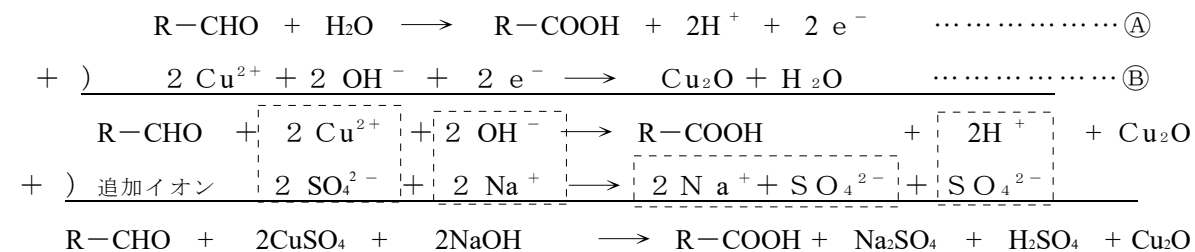


フェーリング液（酸化剤）の半反応式

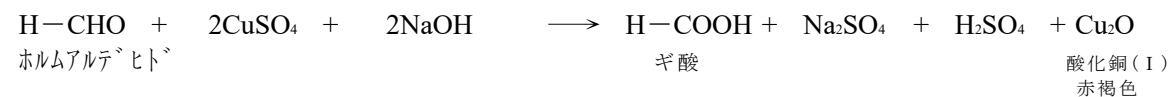


①式と②式で酸化還元反応式を組み立てると

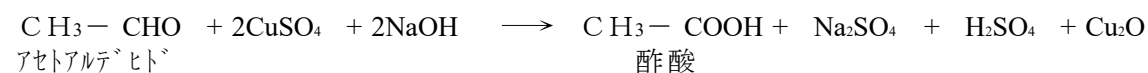
$$\textcircled{A} + \textcircled{B}$$



HCHO（ホルムアルデヒド）のフェーリング反応



CH<sub>3</sub>-CHO（アセトアルデヒド）のフェーリング反応



多めのアルデヒドにフェーリング液を加え、強熱すると Cu<sub>2</sub>O ではなく銅鏡ができる場合がある。

