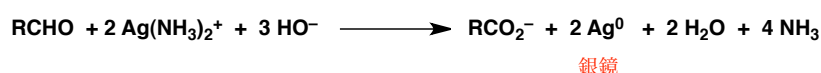


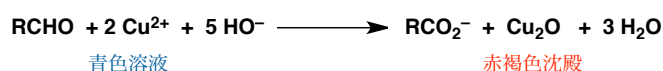
ノート 8.2 アルデヒドとケトンの酸化

アルデヒドはクロム酸や分子状酸素などさまざまな酸化剤で容易に酸化されてカルボン酸になる。ケトンは温和な条件では酸化されないため、この反応性の差を利用して両者を区別できる。二つの金属イオン Ag^+ と Cu^{2+} による酸化反応は、アルデヒドの特徴的な反応として知られている。

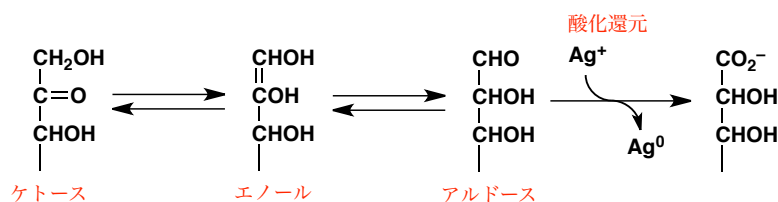
Tollens 試薬 は銀-アンモニア錯イオンのアルカリ水溶液であり、アルデヒドによって $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ が還元されて金属 Ag^0 になり、銀鏡をつくる（**銀鏡反応**ともいう）。この反応は今でも銀鏡をつくるのに使われる。



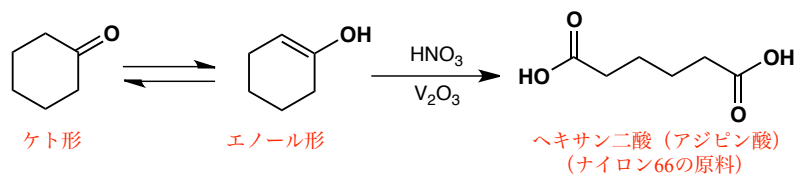
Fehling 溶液 は $\text{Cu}(\text{II})$ イオンのアルカリ水溶液であり、 Cu^{2+} が Cu^+ に還元されるとともに特徴的な青色が退色して Cu_2O の赤褐色沈澱が生じる。



ヘミアセタール構造をもつ環状の糖類は、開環形のアルデヒド構造と平衡になっているので還元作用をもつことから**還元糖**とよばれる（23.1.2 項およびウェブチャプター 23A の 23A.5.2 項参照）。たとえば、糖のカルボニル基がケトン形（ケトース）であったとしても、隣接炭素にヒドロキシ基があるので容易にアルデヒド形（アルドース）に異性化できる。すなわち、糖の環状ヘミアセタール構造のアノマー位 OH がグリコシド結合になっていない限り還元作用をもつ。



ケトンは激しい酸化条件ではじめて酸化され、 $\text{C}-\text{C}$ 結合の開裂を起こす。エノール形とよばれる異性体（17 章参照）を経て反応していると考えられる。ふつうは有用な反応にはならないが、シクロヘキサノンの酸化は工業的に重要な反応である。



ケトンに過酸を作用させるとエステルが生成する。この反応はアルキル基の転位を含んでおり Baeyer-Villiger 酸化とよばれる (21.2 節参照)。

