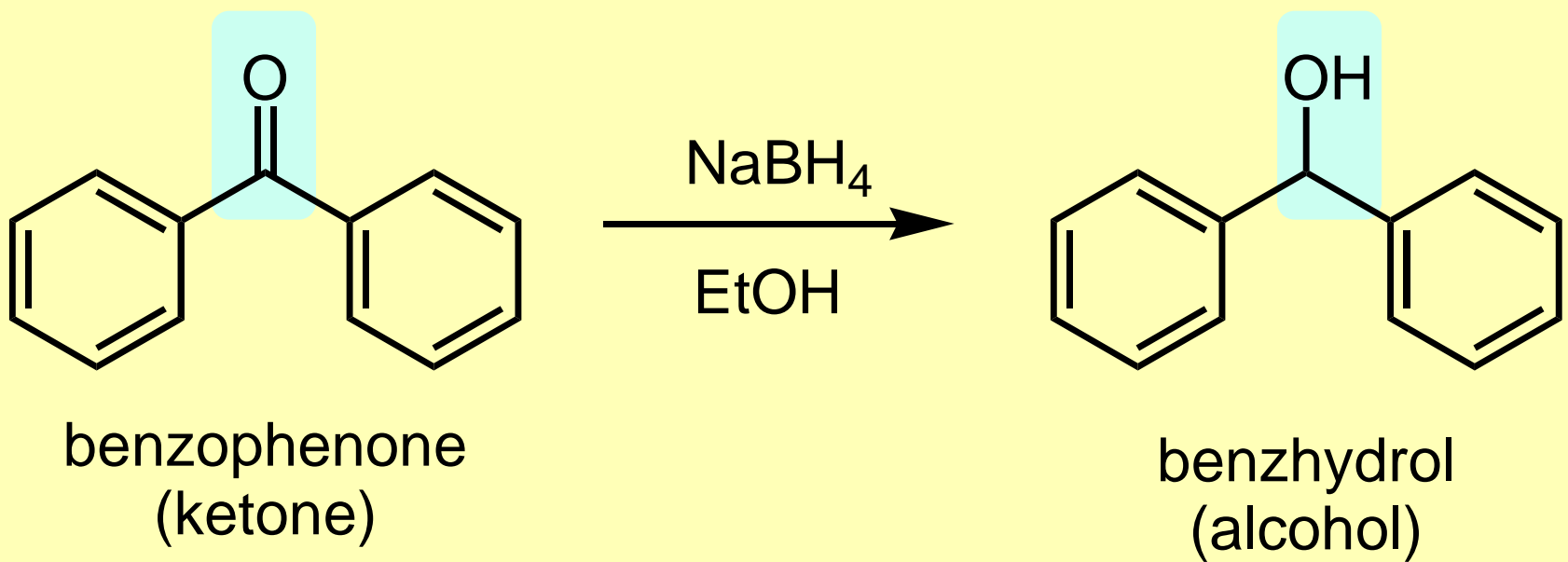


実験1. Benzhydrol (diphenylmethanol) の合成

反応式



還元とは？

還元とは、対象とする物質が電子を受け取る化学反応のこと。または、原子の形式酸化数が小さくなる化学反応のこと。具体的には、物質から酸素が奪われる反応、あるいは、物質が水素と化合する反応などが相当する。

目的化学物質を還元する為に使用する試薬、原料を還元剤と呼ぶ。

還元～その種類～

1. 有機化学における還元
2. 金属精錬における還元
3. 生体における還元

有機化学における還元

- 水素化 (hydrogenation)
- ヒドリド還元
- 金属還元
 - * クレメンゼン還元 (Clemmensen reduction)
 - * バーチ還元 (Birch reduction)
- メールワイン・ポンドルフ・バーレー還元
(Meerwein-Ponndorf-Verley reduction)
- ウォルフ・キッシュナー還元 (Wolff-Kishner reduction)
など

有機化学における還元～ヒドリド還元～

～ヒドリド還元とは～

化合物の還元を求核剤としての水素供与体により行う還元反応のこと。

水素がイオン化する場合、一般的にはプロトン、すなわちプラスの電荷をもった化学種として振る舞うことが多いが、
水素原子よりも電気陰性度の小さな原子(アルミニウム、ホウ素など)と結合した水素は、マイナスの電荷を持った水素イオン、すなわちヒドリドとして働くことができる。

還元剤の種類(1)

- 水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4)

ケトンやアルデヒドをアルコールに還元するもっとも簡便な試薬。アルデヒドやケトンは還元するが、通常エステル、アミド、カルボン酸は還元しない。反応はエタノール、メタノール、水中で行うが、メタノールや水中では徐々に分解するので、反応が遅い場合には過剰に用いる。

- 水素化アルミニウムリチウム (LiAlH_4)

NaBH_4 よりずっと強力な還元剤で、アルデヒドやケトンはもちろん、エステル、カルボン酸、カルボン酸塩までアルコールに還元する。アミドやニトリルはアミンに還元される。しかし、それだけに湿気にも敏感であるため反応には無水のエーテル系溶媒を用いなければならない。

還元剤の種類(2)

- ボラン(BH_3)

モノボランは不安定で、二量体であるジボランの形で存在する。ただし、モノボランは単独では不安定だが、ルイス塩基と錯体を作らせることによって安定になる。テトラヒドロフラン(THF) やジメチルスルフィドとの錯体は還元力が強いのでカルボン酸などの還元、ヒドロホウ素化反応に用いる。

- シアノトリヒドロホウ酸ナトリウム(NaBH_3CN)

水素化ホウ素ナトリウムよりも還元力は低いが、酸性の水中での安定性が良い。アルカリ性水溶液では不安定なイミンをアミンに還元するのに利用される。

還元剤の種類(3)

- 水素化ホウ素リチウム (LiBH_4)

NaBH_4 と LiBr を混合すると生成する。 NaBH_4 に比べて還元力が強くエステルをアルコールに還元できる。

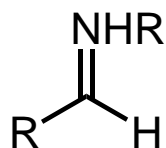
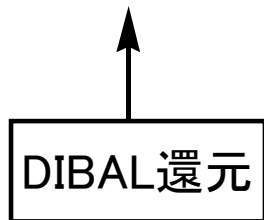
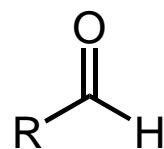
- 水素化ジイソブチルアルミニウム (DIBAL; $(\text{iso-Bu})_2\text{AlH}$)

ルイス酸性を有する還元剤で、還元力は LiAlH_4 に近いが、アルデヒドやケトン、エステルをアルコールに還元できるほか、アセタールを分解してエーテルにしたり、エポキシドを級数の多い側で開環させてアルコールにする。ニトリルはイミンに還元され、加水分解するとアルデヒドになる。また低温で反応を行うとエステルをアルデヒドに部分還元することもできる。

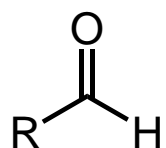
カルボニル基の還元における官能基選択性



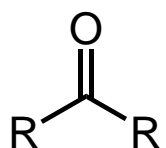
還元できる
 ゆっくり還元できる
 通常、還元できない



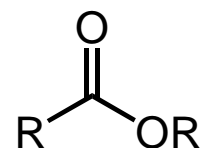
イミン



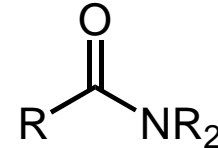
アルデヒド



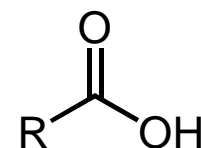
ケトン



エステル



アミド



カルボン酸

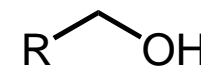
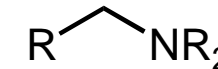
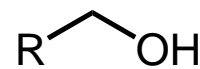
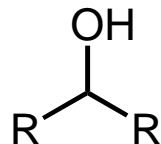
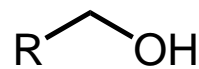
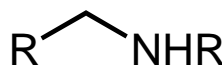
NaBH₃CN

NaBH₄

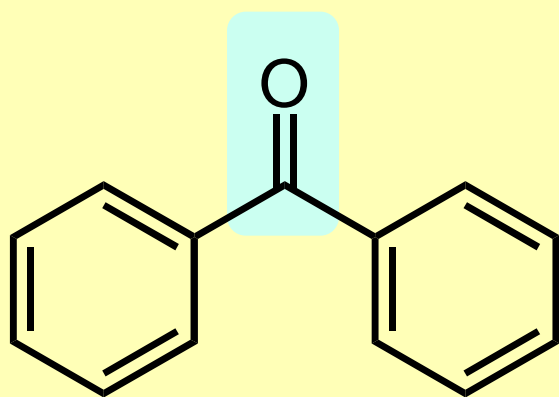
LiBH₄

LiAlH₄

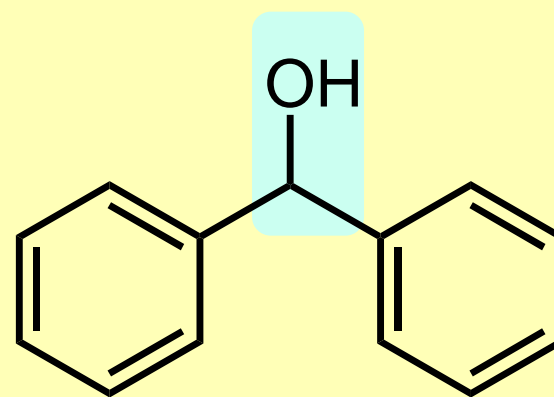
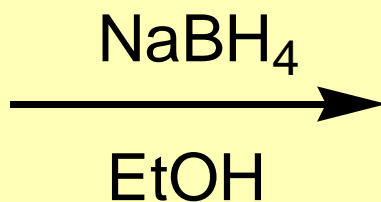
BH₃



ターゲット



benzophenone
(ketone)



benzhydrol
(alcohol)

今実験で学ぶこと

ケトン、アルデヒドの還元はアルコールの合成法として重要である。ケトン、アルデヒドの還元剤として多くの試薬が用いられるが、近年はいわゆるヒドリド(H⁻)反応剤が繁用される。ヒドリド反応剤の代表は水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)と水素化アルミニウムリチウム(LiAlH_4)である。今回はその中で、比較的安定で扱いやすい水素化ホウ素ナトリウムを用いて還元反応を行う。

習得する操作として

攪拌(磁気攪拌子の利用)、有機溶媒中での反応、濃縮、結晶のろ取、再結晶、融点測定 があげられる。

また、TLCでの反応の進行度のチェックやその原理の理解、実験における各操作の必要性なども考察されたい。