

有機物質化学

有機化合物の反応(4)

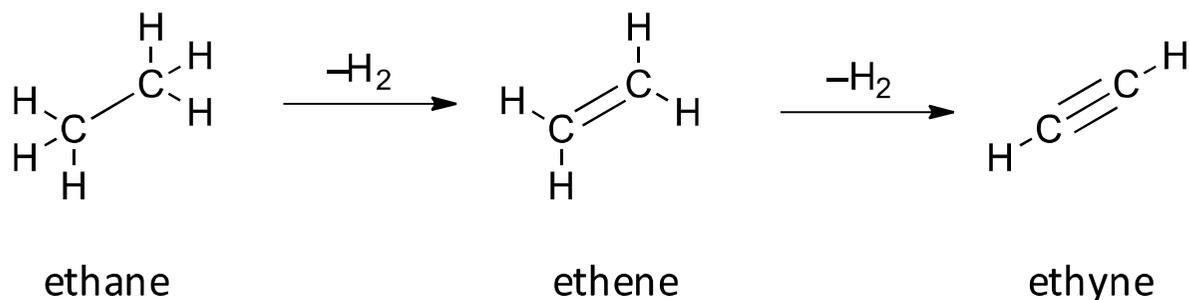
酸化・還元反応

○ 酸化／還元反応

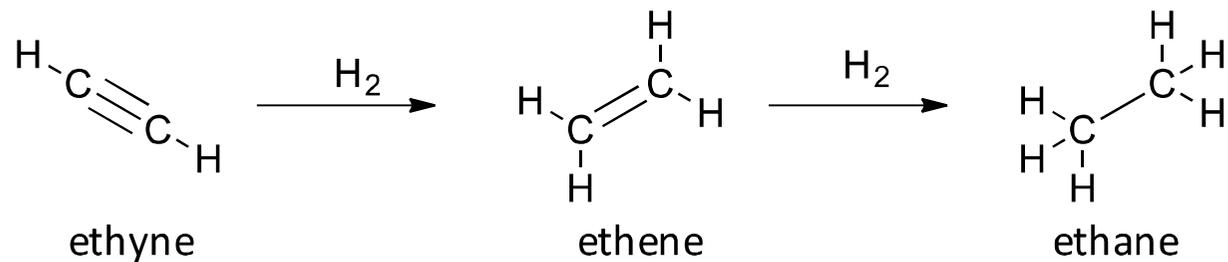
- ・酸化反応は、電子を奪う反応
(水素原子が減る反応が、代表的な酸化反応の1つに挙げられる)
- ・還元反応は、電子を与える反応
(水素原子が増える反応が、代表的な還元反応の1つに挙げられる)

酸化還元反応と水素の授受:水素原子(H•)は1電子等価体

脱水素化反応(酸化反応)



水素化反応(還元反応)



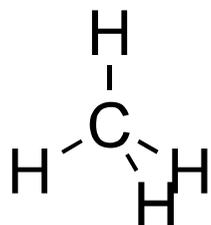
○ 酸化／還元反応と酸化数

酸化数: 原子の酸化状態を表す指標。反応の前後における酸化数を比較すれば、その反応でその原子が、酸化されたか、還元されたかが理解できる。

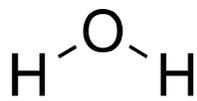
酸化数の求め方:

1. 単体の元素の酸化数は0
2. 化合物(イオン)中の酸素(O)の酸化数は-2
(過酸化水素 HOOH の酸素は-1)
3. 化合物(イオン)中の水素(H)の酸化数は+1
(ヒドリド: H^- と考えられるものは-1)
4. 化合物(イオン)中のハロゲンの酸化数は-1
5. 化合物(イオン)中のアルカリ金属の酸化数は+1
6. 化合物(イオン)中のアルカリ金属土類の酸化数は+1
7. 化合物中の全ての原子の酸化数の総和は0
8. n 価のイオン中の全ての原子の酸化数の総和は n

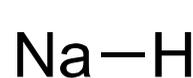
例



炭素原子C: -4
水素原子H: +1



酸素原子O: -2
水素原子H: +1



ナトリウムNa: +1
水素原子H: -1

1

○ アルコールの酸化



酸化剤:

- クロム酸 (CrO_3), PCC (pyridinium chlorochromate), PDC (pyridinium dichromate), etc
- 二酸化マンガン (MnO_2)

- triacetoxy-1,1-dihydro-1,2-benziodaoxole-3(1H)-one (Dess-Martin oxidation)
- dimethylsulfoxide, oxalylchloride with triethylamine (Swern oxidation)

○ アルケンの酸化

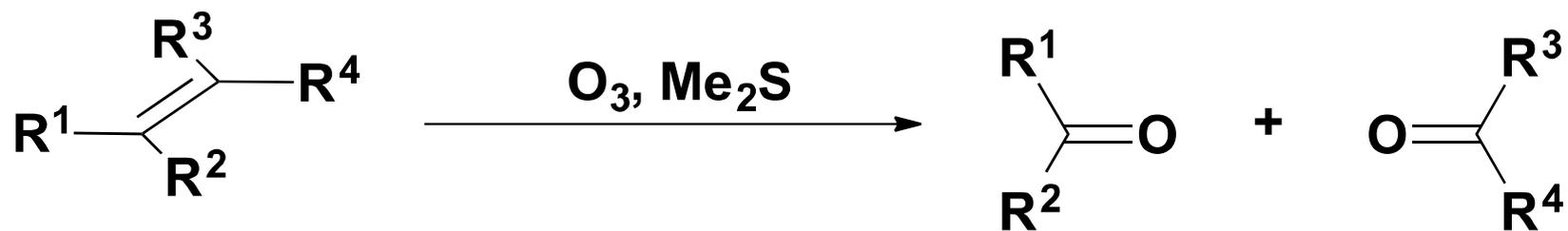
• ジヒドロキシ化



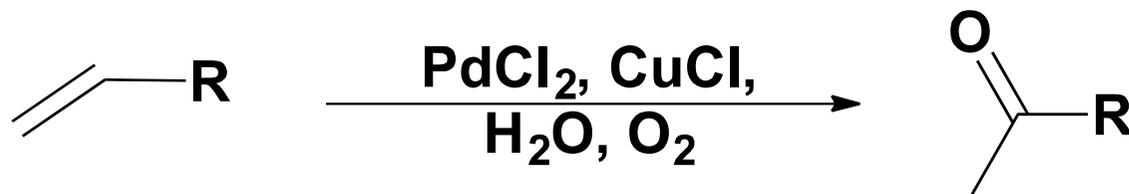
酸化剤:

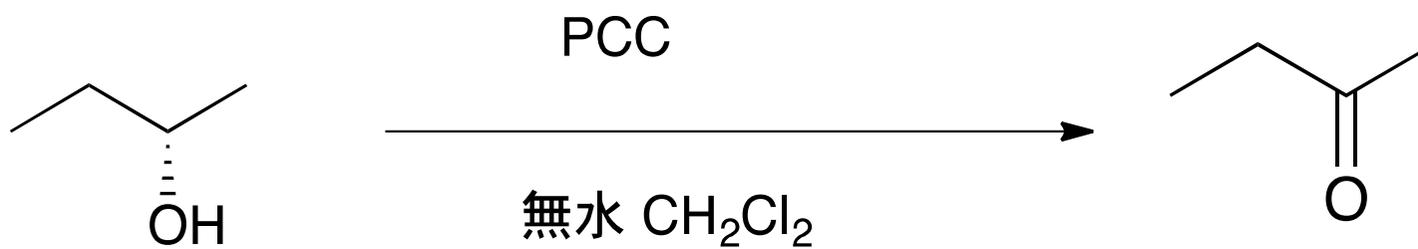
- オスミン酸 (OsO_4)
- 過マンガン酸カリウム (KMnO_4)

• 酸化的開裂 (オゾン酸化)



• Wacker酸化





○ 還元反応



有機反応では、水素分子(H_2)が付加されると、その有機化合物は還元される。

これは、水素分子(H_2)を1)水素原子2つ、2)プロトン(H^+)2つと電子(e^-)2つ、あるいは3)ヒドリド(H^-)1つと、プロトン(H^+)1つからなっていると考えられるからである。



1) 水素原子2個

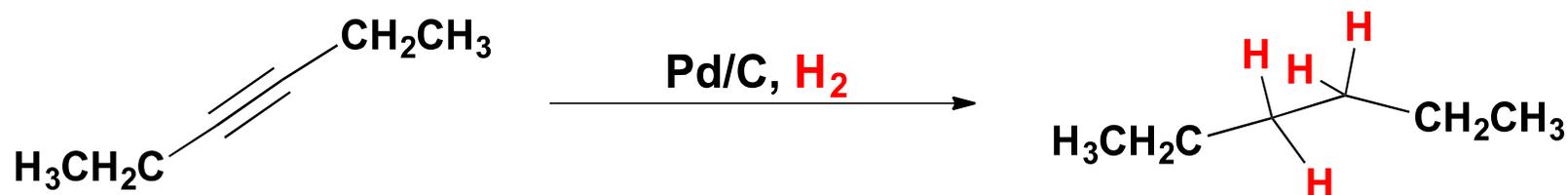
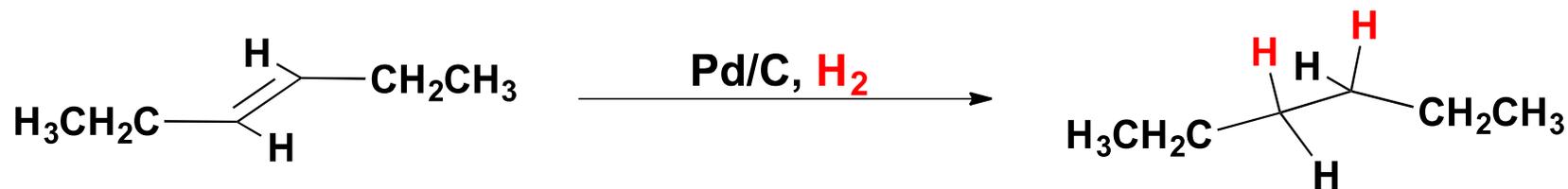


2) 電子2個、プロトン2個



3) ヒドリド1個、プロトン1個

○ 水素化(接触水素化: 2つ水素原子が付加する還元)



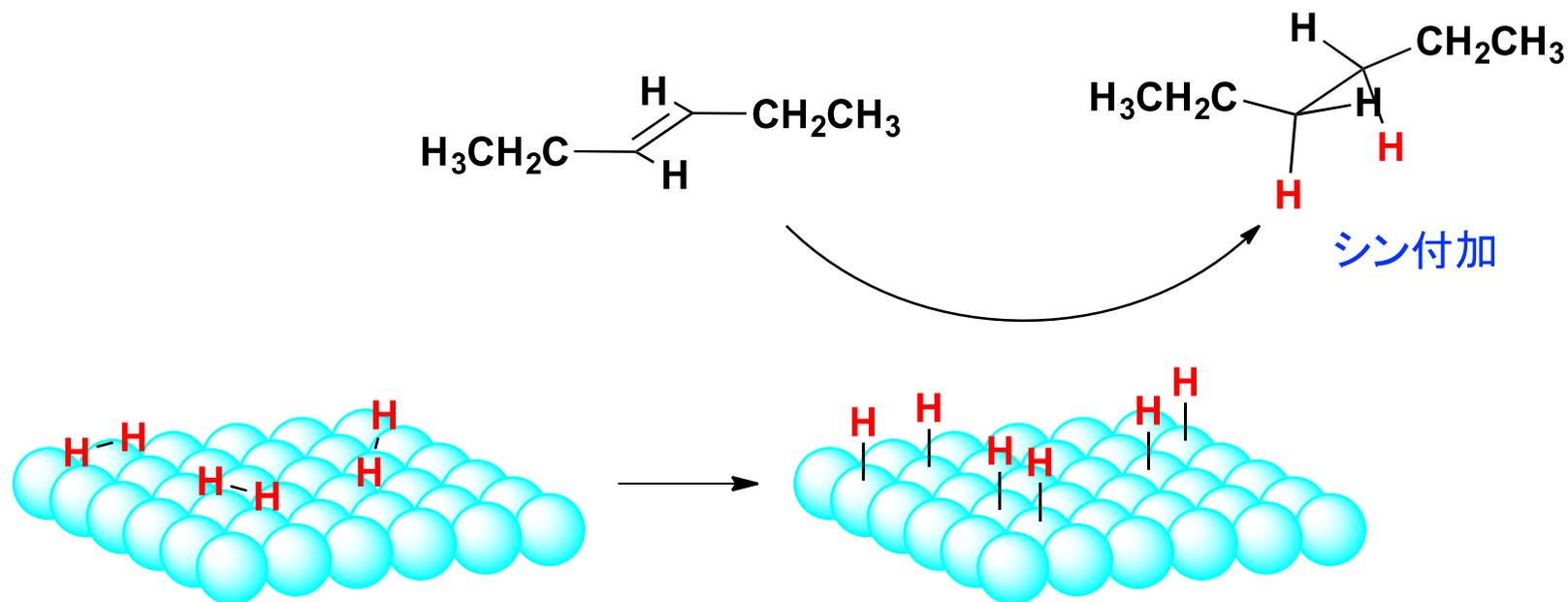
パラジウム (Pd) やニッケル (Ni)、白金 (Pt) などの金属触媒存在下、水素 (H_2) は開裂して、アルケンの二重結合に付加して、対応するアルカンを与える。また、アルキンは、対応するアルカンまで還元される。



一部、不活性化した金属 (Lindlar触媒) を用いると、アルキンの水素化をアルケンで止めることができ、対応するシス-アルケンを得ることができる。

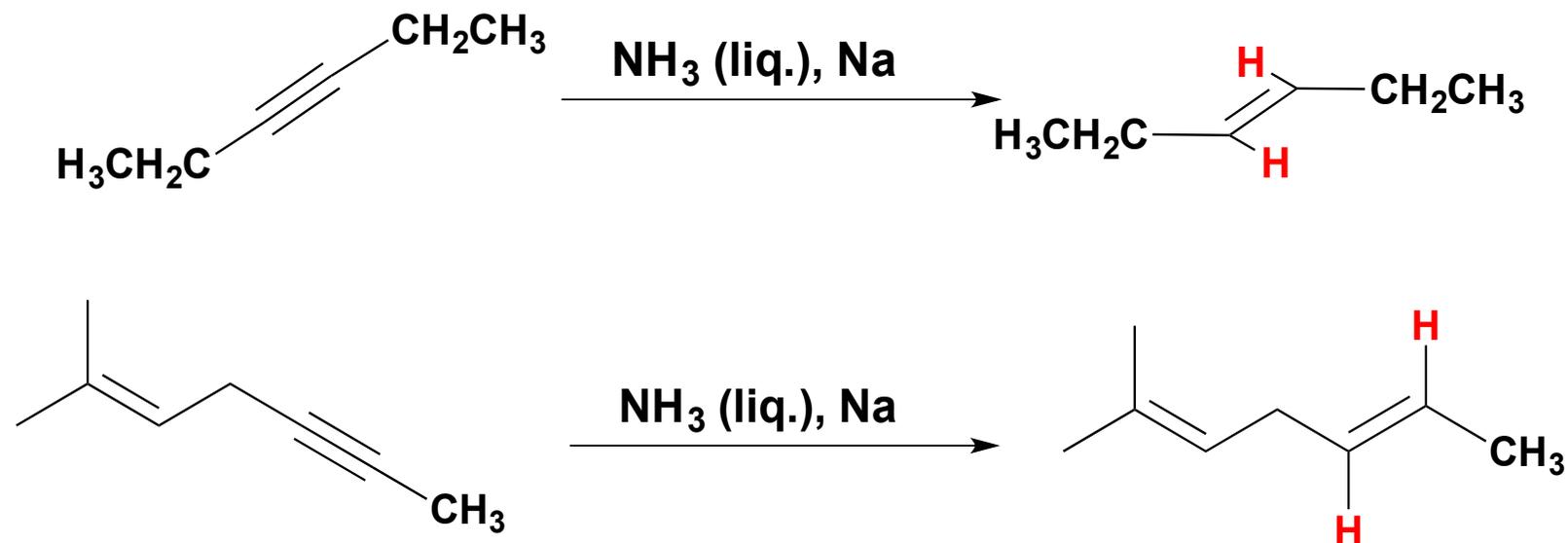
○ アルケンの接触水素化

アルケンが触媒表面に接近し、 π 結合が開裂し、2つのC-H σ 結合が生じる。



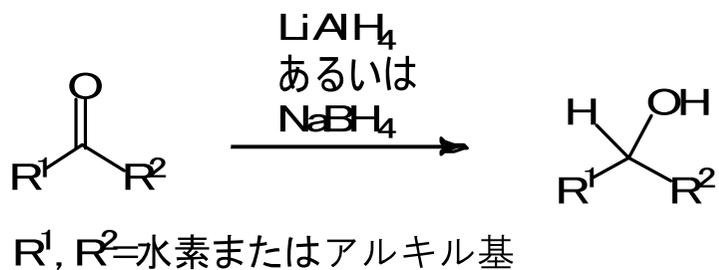
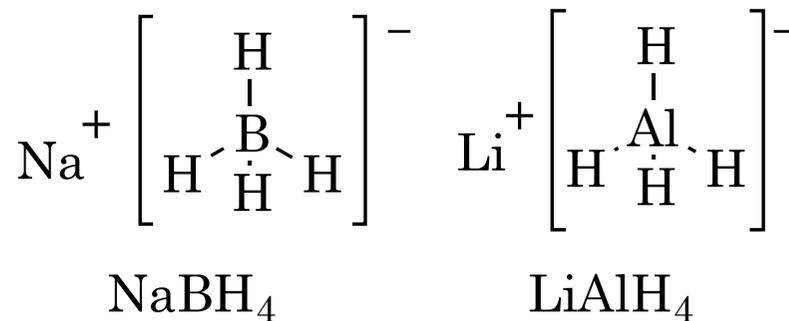
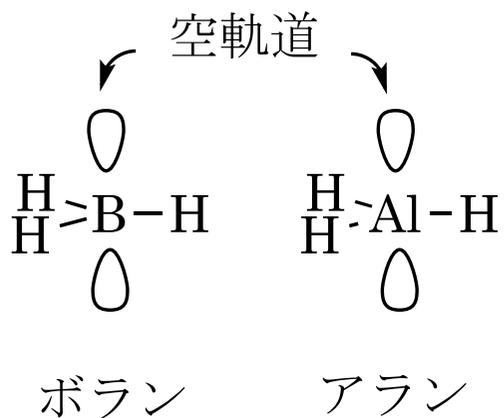
水素 (H_2) が触媒金属表面に吸着され反応される。

○ 溶解金属還元(Birch還元:2つの電子と2つのプロトンを用いた還元)



液体アンモニア中で、金属ナトリウムを用いると、アルキンが対応するトランス-アルケンに変換できる。また、同反応は、アルケンよりもアルキンの方が反応性が高く、選択的にアルキンを還元することができる。

○ ヒドリド還元剤(ヒドリドとプロトンを用いた還元)



還元剤の反応性
LiAlH₄ > NaBH₄

基質の反応性
アルデヒド > ケトン > エステル > アミド > カルボン酸
(エステル、アミド、カルボン酸は二段階の還元反応を受けることができる)

Paulingの電気陰性度

Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.6	2.0	2.6	3.0	3.4	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.3	1.6	1.9	2.2	2.6	3.2

	求核的金属ヒドリド種				求電子的ヒドリド種			接触還元
	NaBH ₄	LiBH ₄	LiBH(Et) ₃	LiAlH ₄	BH ₃	9-BBN	AlH ₃	遷移金属
アルデヒド	○	○	○	○	○	○	○	○
ケトン	○	○	○	○	○	○	○	○
酸ハロゲン化物	○	○	○	○	×	○	○	○
ラクトン	×	○	○	○	○	○	○	○
エステル	×	○	○	○	△	△	○	○
酸アミド	×	○	○	○	○	○	○	○
カルボン酸	×	○	×	○	○	△	○	×
ニトリル	×	×	△	○	○	○	○	○
アルケン	×	×	×	×	○	○	×	○