

## 問題 17. 酸化とインスピレーション

呼吸するごとに、私はたくさんのインスピレーションを吸い込むのである。

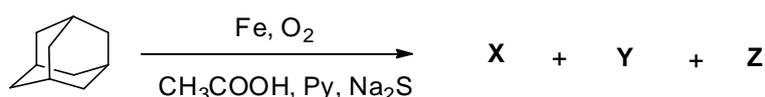
もし酸素と同じくらい自由で重要なものがあるとすれば、

それはインスピレーションである。

(Sharad Sagar)

酸素は化学元素であるだけでなく、生命に必要不可欠な要素でもある。その最も安定な形、すなわち酸素分子、 $O_2$ は、地球上の大気の体積の 20.8%を占めている。全ての形態の酸素は、様々な化合物、特に有機化合物を酸化することができる。有機化合物中の酸素を含む官能基の種類は、赤外分光法によって効率的に決定できることがある。例えば、 $C=O$ 基は  $1750-1660\text{ cm}^{-1}$  における鋭い吸収によって、 $O-H$ 基は  $3600-3000\text{ cm}^{-1}$  の領域に現れる吸収帯によって特徴づけられる。

$O_2$ による最も典型的な飽和炭化水素の酸化は、燃焼過程である。しかし、様々な酸素化された生成物を与える反応もいくつか開発されている。例えば、Gif 反応（この名前は Prof. Derek Barton がこの反応を発表した時に働いていた Gif-sur-Yvette にちなんで名付けられた。）は、室温で空気中の酸素を用いる飽和炭化水素の酸化の代表的な例である。例えば、アダマンタンの酸化は 3つの生成物を与える。



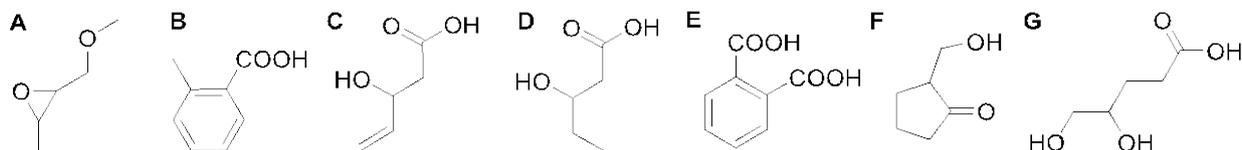
生成物 **X** と **Y** は異性体である。化合物 **Y** は容易に **Z** に変換できる。化合物 **X** と **Y** の赤外吸収スペクトルは  $3300\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドを含み、化合物 **Z** の赤外吸収スペクトルは  $1720\text{ cm}^{-1}$  のバンドを含む。

1. 化合物 **X-Z** の構造式を描け。

触媒の非存在下において、 $O_2$  は幸運にも極めて反応性が低い。さもなければ、全ての生命体は空気によって酸化されてしまうだろう。様々な種類の酸化剤が、高収率で様々な

官能基を選択的にあるいは無差別に酸化するために開発されてきた。以下に 7 つの有機化合物を挙げた。これらは、指示した 7 つの試薬による酸化によって合成された。

## 生成物



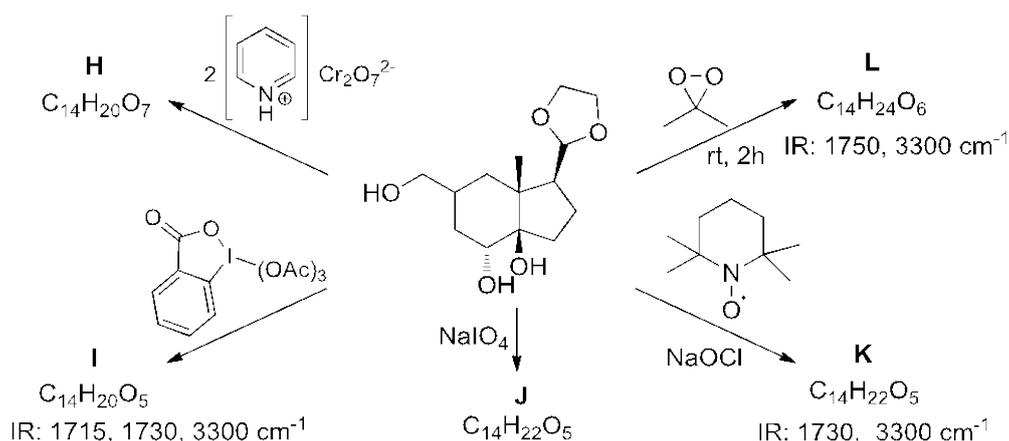
## 酸化剤

<sup>a</sup>  $\text{Me}_2\text{SO} + (\text{COCl})_2$ , 後  $\text{Et}_3\text{N}$  (スワン酸化) <sup>b</sup>  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; アセトン (ジョーンズ酸化) <sup>c</sup>  $\text{SeO}_2$   
<sup>d</sup>  $\text{KMnO}_4$ ,  $0^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH } 7-7.5$  <sup>e</sup>  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 加熱 <sup>f</sup> メタククロ過安息香酸 (mCPBA) <sup>g</sup>  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ , 後  $\text{H}^+$

これらの酸化反応は、炭素-炭素結合の開裂を伴うことなく進行する。

2. これらの生成物と酸化剤を対応させ、反応前の有機化合物を決定せよ。

同一の出発物質に対して異なる酸化剤を作用させ異なる反応生成物を与える化学選択的な酸化反応の例を以下に示した。



化合物 **I**, **J**, **K** は  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$  溶液と反応し、金属銀の沈殿を生じる。化合物 **H** は、**J** の酸化によっても合成できる。1.44 g の **L** を金属ナトリウムと反応させると 0.224 L ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 273 \text{ K}$ ) の水素ガスが発生する。

3. 化合物 **H-L** の構造式を描け。