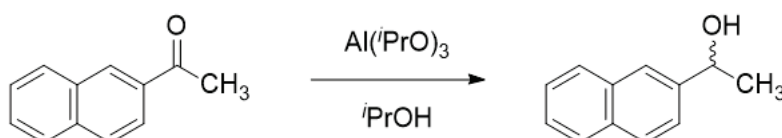


## 問題P7. メーヤワイン・ポンドルフ・ヴァーレイ還元

メーヤワイン・ポンドルフ・ヴァーレイ還元は、アルミニウム(III)触媒によって、イソプロピルアルコールの $\alpha$ 炭素のヒドリドがアルデヒドやケトンのカルボニル炭素へと移動する反応である。この反応の生成物はそれぞれ対応する第一級あるいは第二級アルコールであり、同時に当量のイソプロピルアルコール(溶媒として使われ、過剰量存在する)がアセトンへと酸化される。この還元の特長としては、化学選択性の高さや、安価で環境に優しい金属触媒の使用が挙げられる。

この問題では、(2-ナフチル)エタノン(別称:2-アセトナフトン)に対してメーヤワイン・ポンドルフ・ヴァーレイ還元を行う。



### 使用する薬品

- 2-アセトナフトン, 200 mg
- アルミニウムイソプロポキシド, 300 mg
- イソプロピルアルコール, 4 cm<sup>3</sup>
- 酢酸エチル, 20 cm<sup>3</sup>
- ヘキサン, 15 cm<sup>3</sup>
- 飽和塩化アンモニウム水溶液, 8 cm<sup>3</sup>
- 無水硫酸ナトリウム
- 不活性ガス(窒素もしくはアルゴン)

化学式	名称	状態	GHS 危険有害性情報
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O	2-アセトナフトン	固体	H302, H315, H319, H335, H411
Al[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	アルミニウムイソプロポキシド	固体	H228
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	イソプロピルアルコール	液体	H225, H319, H336
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	酢酸エチル	液体	H225, H319, H336
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	ヘキサン(異性体混合物)	液体	H225, H304, H315, H336, H411
NH <sub>4</sub> Cl	塩化アンモニウム	水溶液	H302, H319
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	無水硫酸ナトリウム	固体	危険性なし

### 器具・装置

- スタンドとクランプ
- ホットプレート磁気スターラー、テフロンコート攪拌子
- 25 cm<sup>3</sup>丸底フラスコ
- 還流冷却器
- 不活性ガス用ジョイント(訳注: 図参照)
- 風船
- 水浴と攪拌子
- 10 cm<sup>3</sup>メスシリンダー
- 50 cm<sup>3</sup>分液ロート
- 25 cm<sup>3</sup>三角フラスコ

- ろ過用のロート
- ろ紙
- 50 cm<sup>3</sup>丸底フラスコ
- TLC板, シリカゲル 60 F<sub>254</sub> (2枚)
- TLC展開槽、またはペトリ皿で蓋をした小さいビーカー
- UVランプ (254 nm)
- ペトリ皿
- 葉さじ
- キャピラリー
- サンプル管
- 氷浴
- ジョイント用のテフロンスリーブ または真空グリース
- ロータリーエバポレーターと真空源
- 融点測定装置

訳注: 丸底フラスコがない場合はナスフラスコでよい。また水浴については、長時間の加熱による空焚きの危険性があるため、油浴への代替を推奨する。油浴を使用する場合は、フラスコを引き上げる際に、付着したオイルを火傷に注意しながらヘキサンで拭き取ること。

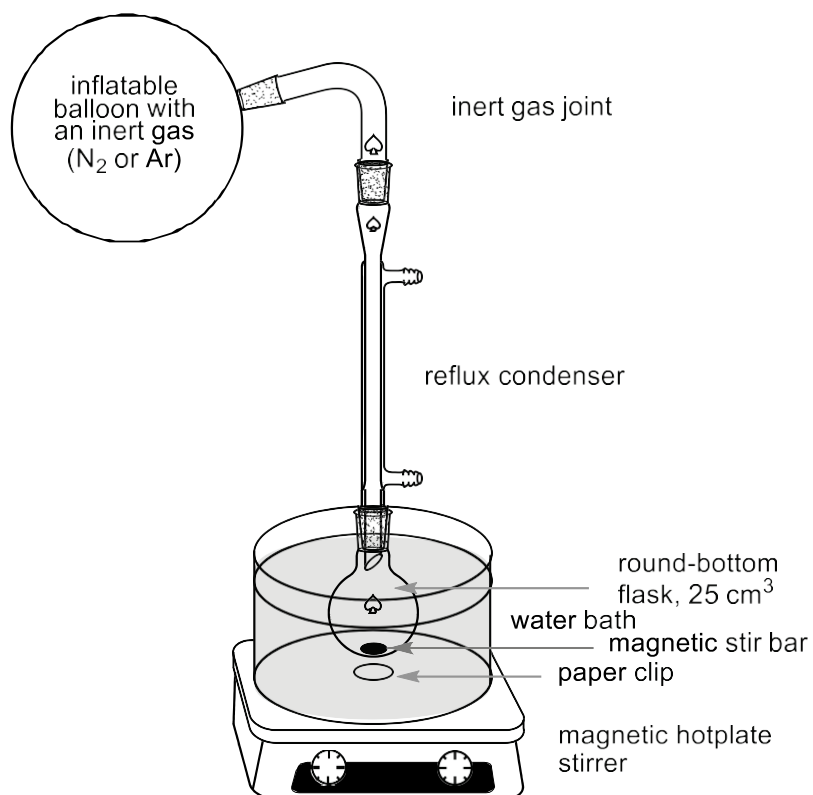
## 手順

### I. イソプロピルアルコールの乾燥

攪拌子を入れた25 cm<sup>3</sup>丸底フラスコに、300 mgのアルミニウムイソプロポキシドを加える。4 cm<sup>3</sup>のイソプロピルアルコールを加え、還流冷却器を取り付ける。スタンドを用いて、装置をマグネチックスターラーの上に固定する(図P7)。不活性ガス(窒素かアルゴン)で満たされた風船を取り付ける。攪拌子を入れた水浴を90 °Cに加熱する。フラスコを水浴に浸し、反応液を不活性雰囲気下で1時間攪拌する。この時、過剰のアルミニウムイソプロポキシドはイソプロピルアルコール中の水分を除くのに用いられている( $w(\text{H}_2\text{O}) \leq 0.002$ 、訳注: 水の重量含有率が0.002%以下)。フラスコを水浴から引き上げ、反応液を不活性雰囲気下で冷ます。

### II. 2-アセトナフトンのメーヤワイン・ポンドルフ・ヴァーレイ還元と生成物の単離

1. 2-アセトナフトンを反応溶液に加える。この時、TLC分析の標準サンプルとして、少量(葉さじの先端に乗る程度)をサンプル管に取っておく。次に、還流冷却器と風船を再び取り付け、90 °Cの水浴に浸す。不活性雰囲気下、反応液を2時間攪拌する。フラスコを水浴から引き上げ、反応液を冷ます。8 cm<sup>3</sup>の飽和NH<sub>4</sub>Cl水溶液を加え、室温で10分間攪拌する。
2. 白い懸濁液を分液漏斗に移す。水相を5 cm<sup>3</sup>の酢酸エチルで3回抽出する。抽出した有機相は25 cm<sup>3</sup>三角フラスコに集める。集めた有機相にさじ1杯の無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を加え、20分間静置して乾燥させる。
3. サンプル管中の少量の2-アセトナフトン(ステップ1で取っておいたもの)を0.5 cm<sup>3</sup>の酢酸エチルに溶かすことで、原料の標準溶液を用意する。展開溶媒としてヘキサン:酢酸エチル=6:1の混合溶媒を用意し、展開槽に注いでペトリ皿で覆う。原料と抽出液のそれぞれのサンプルを、キャピラリーを用いてTLC板上にスポットする。TLC板を展開槽に入れ、蓋をして溶媒を展開させる。UVライト照射下で、展開溶媒の先端と原料および生成物のスポットの位置にそれぞれ印をつける。原料と生成物それぞれの保持係数(訳注: R<sub>f</sub>値のこと)を算出する。
4. 20分間の乾燥の後(ステップ2)、ろ紙を用いて抽出液をろ過し、50 cm<sup>3</sup>丸底フラスコに受ける。ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除く。



**Figure P7.** Apparatus for drying of isopropyl alcohol.

**図P7.** イソプロピルアルコール乾燥の装置

inflatable balloon with an inert gas ( $N_2$  or Ar): 不活性ガス(窒素かアルゴン)で満たされた風船

inert gas joint: 不活性ガス用ジョイント

reflux condenser: 還流冷却器

round-bottom flask,  $25\text{ cm}^3$ :  $25\text{ cm}^3$  丸底フラスコ

water bath: 水浴(訳注: 油浴にすることを推奨する)

magnetic stir bar: 磁気攪拌子

paper clip: ゼムクリップ (訳注: 原文ではクリップだが、攪拌子にする)

magnetic hotplate stirrer: ホットプレート磁気スターラー

### III. 生成物の結晶化

溶媒を留去した後の残渣を、 $10\text{ cm}^3$ のヘキサンに溶解させる。もし粗生成物が溶けずに沈殿した場合は、還流管を取り付けて $90\text{ }^\circ\text{C}$ の水浴に浸け、固体が溶解するまで溶媒を沸騰させる。フラスコを氷浴に浸け、生成物を結晶化させる。結晶をろ取り、 $5\text{ cm}^3$ のヘキサンで洗ったあと、そのまま風乾する。生成物を秤量し、収率を算出する。生成物の融点を測定し、得られた値を文献値と比較することで、生成物の純度を評価する。

## データ分析と課題

- P7.1 生成物の理論収量をmg単位で表せ。
- P7.2 得られた生成物の収率を%で表せ。
- P7.3 生成物の融点を記せ。
- P7.4 原料と生成物のR<sub>f</sub>値を記せ。
- P7.5 4 cm<sup>3</sup>のイソプロピルアルコール中に存在する水の物質量を計算せよ。ただし、水の重量含有率は0.002%、イソプロピルアルコールの密度は0.786 g·cm<sup>-3</sup>とする。
- P7.6 合成の最後のステップにおいて、アルミニウムイソプロポキシドが加水分解されて生じる最終生成物は何か？
- P7.7 原料である2-アセトナフトンと、得られた1-(2-ナフチル)エタノールのR<sub>f</sub>値の違いを説明せよ。
- P7.8 他の合成手法によって、2-アセトナフトンから1-(2-ナフチル)エタノールへと変換する方法を提案せよ。