

課題4. オレイン酸のジヒドロキシ化

試薬:

試薬	性状	コメント	GHS危険有害性情報
エタノール (EtOH)	液体, 沸点. 78.2 °C 分子量 46.07 g/mol	可燃性	H225, H319; P210, P233, P240, P241, P242, P305+P351+P338
酢酸エチル (EtOAc)	液体, 沸点. 77.1 °C 分子量 88.11 g/mol	可燃性	H225, H319, H336; P210, P233, P240, P305+P351+P338, P403+P235
ヘキサン	液体, 沸点. 68.73 °C 分子量 86.18 g/mol	可燃性	H225, H304, H315, H336, H361f, H373, H411; P201, P210, P273, P301+P310, P303+P361+P353, P331
塩酸 (HCl, 6 M in H ₂ O)	液体	腐食性	H290, H314, H335; P260, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338
オレイン酸 (研究用, 純度85%)	液体, 融点 16.3 °C 分子量 282.49 g/mol 密度 0.887 g/mL	市販のオレイン酸 の純度や密度は まちまちである	規則 (EC) No 1272/2008 に基づく危険物質または混 合物ではない
過マンガン酸カリウム (KMnO ₄)	固体, 分子量 158.03 g/mol	強酸化剤	H272, H302, H314, H361d, H373, H410; P210, P220, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+ P351+P338, P310
水酸化ナトリウム (NaOH)	固体, 分子量 40.00 g/mol	腐食性	H290, H314; P234, P260, P280, P303+P361+P355, P304+P340+P310, P305+P351+P338
亜硫酸ナトリウム (Na ₂ SO ₃)	固体, 分子量 126.04 g/mol		規則 (EC) No 1272/2008 に基づく危険物質または混 合物ではない
脱イオン水	液体, 沸点. 100 °C 分子量 18.02 g/mol		規則 (EC) No 1272/2008 に基づく危険物質または混 合物ではない

課題4. オレイン酸のジヒドロキシ化

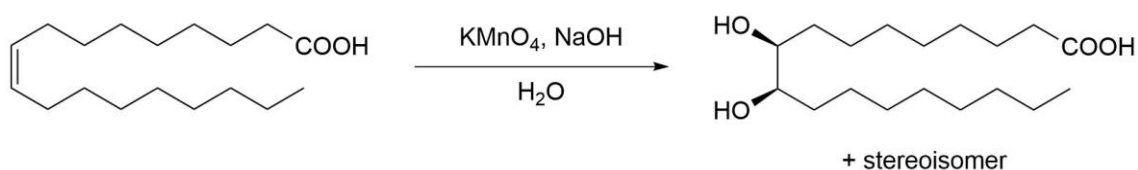
ガラス器具と装置:

器具、装置	数量
氷浴	1
500 mLビーカー	2
250 mL三角フラスコ	1
250 mLメスフラスコ	1
かく拌子	1
かく拌子取り出し棒 (磁石)	1
ホットプレート付きスターラー	1
スタンド	1
クランプ	1
50 mLメスシリンダー	2
25 mLメスシリンダー	1
1 mLホールピペット	1
安全ピペッター	1
温度計	1
パスツールピペット	5
パスツールピペット用スポイト	1
スパチュラ・薬さじ	2
ブフナー漏斗	1
ろ紙	1
吸引ビン、ゴアダプター、耐圧ホース	1
TLC展開槽	1
バイアル	3
TLCキャピラリー	2
TLCプレート (約10 x 4 cm)	1
薬包紙	2
ピンセット	1
鉛筆	1
フェルトペン (耐水性)	1
定規	1
ヒートガン	1 (共用)
天秤	1 (共用)

課題4. オレイン酸のジヒドロキシ化

はじめに

触媒を用いた化合物の変換において、新たに生じる立体中心を完全に制御することは有機合成の重要な課題であり、これまでに二度ノーベル賞の対象となっている（2001年と2021年）。絶対立体配置を精密に制御することは非常に難しい課題であるが、複数の立体中心が同時に生成する場合の相対立体配置は、反応機構から自明であることも多い。この課題では、オレイン酸の *cis*-ジヒドロキシ化を実施する。



スキーム1：オレイン酸の *cis*-ジヒドロキシ化による2つの立体異性体の生成
stereoisomer：立体異性体

実験手順

1. 薄層クロマトグラフィー (TLC) 分析用に、オレイン酸のサンプルを少量 (1滴) バイアル瓶に取る (あとで使う)。
2. 500 mLのビーカーに水 (250 mL) を加え、氷浴で冷やす (ビーカー1)。
3. 別の500 mLビーカーにかく拌子を入れ、ホットプレートスターラー上に置く (ビーカー2)。
4. ビーカー2に水 (32 mL) を加える。
5. ビーカー2に、かく拌しながらNaOH (0.32 g) を加える。
6. オレイン酸 (0.37 mL, 純度85%) をビーカー2に加える。

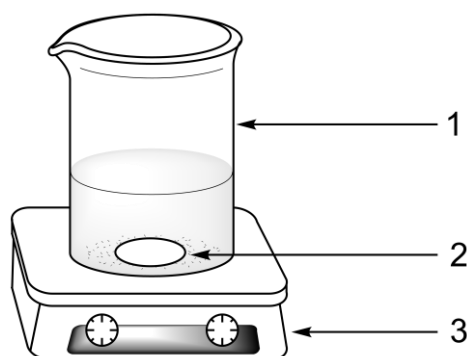


図1：1 = ビーカー、2 = かく拌子、3 = ホットプレートスターラー

7. 溶液が透明になるまでゆっくりと加熱する。
8. ビーカー2をホットプレートから外し、ビーカー1の冷水 (250 mL) を加える。

課題4. オレイン酸のジヒドロキシ化

9. 温度計でビーカー2の溶液の温度を測り、10 °C以上であれば氷浴で10°Cまで冷却する（スターラーが熱いうちに氷浴をその上に置かないこと）。

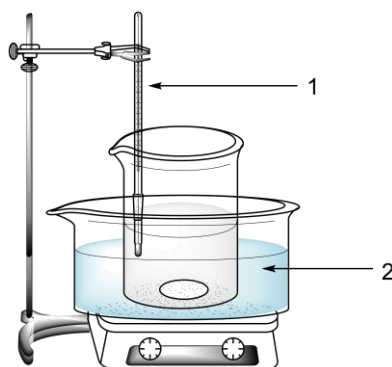


図2：1 = 温度計、2 = 氷浴

10. かく拌しながら KMnO_4 水溶液 (1% KMnO_4 水溶液, 25 mL) を1分間かけて加える。
11. 10°Cで5分間かく拌する。
12. 固体の亜硫酸ナトリウム (1.26 g) を加える。
13. 6 M塩酸 (19 mL) をゆっくり加える。溶液がまだ着色している場合は、溶液が無色になるまで6 M塩酸を注意深く少量ずつ追加していく。
14. 無色で針状の沈殿を補遺A (課題9) の手順に従って吸引ろ過し、冷水 (20 mL) で洗浄する。
15. ブフナー漏斗上の生成物をヘキサン (30 mL) で洗浄し、3分間吸引を続けて固体を乾燥させる。その後、吸引を停止する。
16. 乾燥した生成物をTLCで分析する。
- (a) オレイン酸を1滴入れたバイアル (手順1) に、EtOAc (1 mL) を加えて希薄溶液を調製する。
- (b) ブフナー漏斗から生成物をサンプリングして (スパチュラで少量を取る) 別のバイアルに入れ、EtOAc (1 mL) に溶かす。
- (c) 補遺B (課題9) の手順に従い、展開溶媒としてEtOAcを用いてTLC分析を行う (出発物質 = オレイン酸、生成物 = ブフナー漏斗から取った生成物)。
- (d) TLCを展開して乾燥させたら、ピンセットでTLCプレートを (開始線を下にして) KMnO_4 呈色液に浸してすばやく取り出す (注意: この呈色液は手順10の反応で用いた KMnO_4 水溶液とは異なる)。TLCプレートは展開液の到達した上端まで浸す。

課題4. オレイン酸のジヒドロキシ化

(訳注：KMnO₄呈色液は、KMnO₄ (1.5 g), K₂CO₃ (10 g), NaOH (0.125 g)を脱イオン水 (200 mL)に溶解させて調製する。分解しやすいため遮光容器で保存し、2~3ヶ月で作り直す。)

- (e) TLCプレートの裏面の液を軽く拭き取ったあと、ヒートガンでTLCプレートを加熱する (注意：ヒートガンは、必ずドラフト内に向け、人には向けないこと。可燃性のものはあらかじめ片付けておく)。見えたスポットすべてを鉛筆で丸く囲む。

(訳注：ヒートガンは高温になるため注意すること。KMnO₄による呈色では、TLCプレートを呈色液に浸しただけでスポットが見えることもあるので、よく観察する。呈色後のTLCプレートをヒートガンで加熱しすぎると全体が白くなってしまうので、スポットが見える程度に加熱を加減する。)

17. 乾燥した生成物をスパチュラでブフナー漏斗からバイアルに移す。バイアルに「最終生成物」と書いたラベルを貼る。

課題

- TLC分析から判断して、生成物には不純物は含まれていたか。
 はい いいえ
- TLCプレートをUVランプではなく呈色試薬で観察したのはなぜか、理由を述べよ。
- 上記の手順で亜硫酸ナトリウム (Na₂SO₃) を加えた理由を述べよ。
- 上記の反応で、生成物は2つの立体異性体として得られる。その立体化学的な関係は何か、正しいものを選べ。
 エナンチオマー ジアステレオマー
- 以下に示すジカルボン酸の *cis*-ジヒドロキシ化では、何種類の立体異性体が生成するか、正しいものを選べ。
 1 2 4

