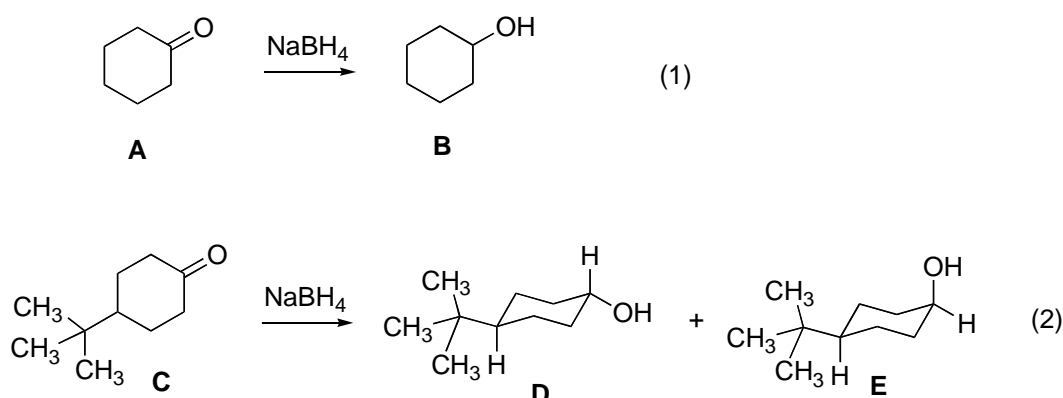


## 問題 40 : 水素化ホウ素ナトリウムを用いるケトンの還元反応

アルコール類は、工業的に有用な物質であるとともに、生物活性有機物としていろいろなところで見られる化合物である。有機合成化学におけるアルコール類調製法の重要な手法の一つは、アルデヒドやケトンなどカルボニル化合物を還元することである。そのような還元反応の様々な試薬が開発され、その中で、実験室においてもっとも一般に用いられている試薬の一つが水素化ホウ素ナトリウムである。この試薬はケトンやアルデヒドに対する穏和で選択性のある還元剤である。例えば、シクロヘキサノン(A)の水素化ホウ素ナトリウムによる還元では、シクロヘキサノール(B)が単一生成物として高収率で得られる(式1 ; eq. 1)。

水素化ホウ素ナトリウムはまた、4-*tert*-ブチルシクロヘキサノン(C)還元することができ、二つの異性体DとEの混合物である4-*tert*-ブチルシクロヘキサノールを与える(式2;eq. 2)。水素化ホウ素ナトリウムのヒドリド[=水素マイナスイオン, H<sup>-</sup>]の(カルボニルに対する)接近経路が二つ存在するためである。二つの接近経路とは、すなわち、アキシアル(軸)方向とエクアトリアル(赤道)方向のことである。

この実験において、皆さんは4-*tert*-ブチルシクロヘキサノン(C)を、水素化ホウ素ナトリウムを用いて還元し、薄層クロマトグラフィー(TLC)を用いて生成物を分析することになります。



### 化学薬品

- ・ 無水硫酸ナトリウム
- ・ アニスアルデヒド染色剤(10% の *p*-アニスアルデヒド、5%の硫酸を含むメタノール溶液)
- ・ 酢酸エチル
- ・ アニスアルデヒド
- ・ エタノール
- ・ ヘキサン
- ・ 水素化ホウ素ナトリウム
- ・ 硫酸
- ・ 4-*tert*-ブチルシクロヘキサノン

### 器具およびガラス器具

- ・ 結晶皿
- ・ エルレンマイヤーフラスコ(三角フラスコ)(30mL)
- ・ 濾紙
- ・ ガラスキャピラリー
- ・ ガラス製ロート



- ・ マグネチック(磁石式)スターラー
- ・ スターリングバー(磁石回転子)(1.5 cm長)
- ・ オープン加熱器 (または, 加熱板/ホットプレート)
- ・ 試験管(直径: 約2 cm、高さ: およそ20 cmあるいはそれ以上)
- ・ TLC板 (シリカゲル60 (60はシリカゲルの粒径) ; 層厚: 0.25 mm、ガラス板上に塗布)
- ・ ピンセット
- ・ 湯浴 (水浴)
- ・ 蓋付き広口瓶 (展開槽)
- ・ 広口瓶 (アニスアルデヒド染色液入れ)
- ・ 目盛り付ピペット

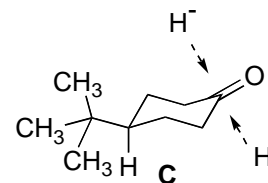
#### 実験手順

- (1) ドラフトチャンバー(ドラフトチェンバー)の中で、中にスターリングバーを入れた試験管に **4-tert**-ブチルシクロヘキサノン(1.0 g)とエタノール(1 mL)を加える。マグネチックスターラー上に湯浴(水浴)を置きその中に試験管を入れる。室温(およそ 25 °C)にて混合物をかきまぜ、透明な溶液にする。得られた溶液に、温度が急激に上昇しないように注意して、水素化ホウ素ナトリウム(0.1 g)を数回に分けて加える。
- (2) 前出の問題 39 に書かれている手順に従い、TLC を用いて反応の進行具合を追跡する。ヘキサン/酢酸エチル=4/1 の展開液で TLC 板を展開する。広口瓶に入ったアニスアルデヒド染色液に TLC 板を数秒間完全に浸ける。溶液から TLC 板を取り出し、オープン加熱器を用いて TLC 板を 150°Cまたはそれ以上の温度で 15 分加熱する (あるいは、スポットがはっきり認識出来るようになるまでホットプレート上で TLC 板を加熱する)。これらの過程では操作はピンセットを用いて行う。TLC によって反応の完結を確認する。
- (3) 試験管から湯浴(水浴)を外す(試験管を湯浴[水浴]から出す)。試験管中の反応混合物に水(3 mL)とヘキサン(3 mL)を加える。液全体を 5 分間激しく振り混ぜる。その後、目盛り付ピペットを用いて、上層 (有機相) を三角フラスコに移す。
- (4) 残った下層 (水相) が入った試験管にヘキサン(3 mL)を加え、混合物を 5 分間激しく振り混ぜる。目盛り付ピペットを用いて上層 (有機相) を先と同じ三角フラスコに移す。この抽出作業をもう一度繰り返す。
- (5) 有機相の入った三角フラスコに無水硫酸ナトリウム(1 g)を加える。濾紙とガラスロートをを用いて、この混合物 (反応生成物を抽出したヘキサン層と無水硫酸ナトリウム) を濾過し、固体を除く。濾液を結晶皿に移す。ヘキサン(2 mL)で残った固体 (濾紙上の硫酸ナトリウム) を洗い、洗浄に用いたヘキサンも結晶皿に移す。
- (6) ドラフトチャンバー(ドラフトチェンバー)内、室温でエタノールとヘキサンを蒸発させる (数時間を要する) と白色固体が得られる。固体の質量を量る。



質問

- この反応生成物の理論収量を計算しなさい。
- 収量の実験値を記録し、実験で得られた生成物の収率（パーセント）を計算しなさい。
- 反応が完結したと判定した際の TLC 板を描き写し、 $R_f$  値を示しなさい。
- この還元反応で、4-*tert*-ブチルシクロヘキサノンのカルボニル基についての二つの面では、立体空間的環境が異なる。そのため二つの還元されたアルコール生成物、すなわち、*tert*-ブチル基に対して、*cis*-と *trans*-アルコールが生成する。水素化ホウ素ナトリウムは比較的小さい試薬であるので、ヒドリドはカルボニル基にアキシアル方向から優先的に接近してくる。TLC 上のはっきりしたスポットは **D** と **E** のどちらであるか？



Substance (化合物)		R phrases	S phrases
anhydrous sodium sulfate (無水硫酸ナトリウム)	solid (固体)	none listed (掲載なし)	none listed
anisaldehyde (アニスアルデヒド)	liquid (液体)	22-36/37/38	26-36
ethanol (エタノール)	liquid	11	7-16
ethyl acetate (酢酸エチル)	liquid	11-36-66-67	16-26-33
hexane (ヘキサン)	liquid	11-38-48/20- 51/53-62-65- 67	9-16-29-33-3 6/37-61-62
methanol (メタノール)	liquid	11-23/24/25-3 9/23/24/25	7-16-36/37-4 5
sodium borohydride (水素化ホウ素ナトリウム)	solid	15-24/25-34	22-26-36/37/ 39-43-45
4- <i>tert</i> -butylcyclohexanone (4- <i>tert</i> -ブチルシクロヘキサノン)	solid	36/37/38	26-36
sulfuric acid (硫酸)	liquid	35	26-30-45

(この表の化合物等の英語名は比較のため残してある)