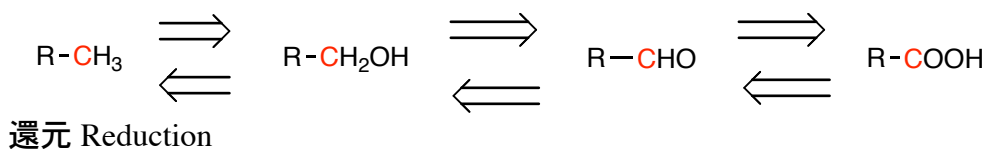


19 酸化と還元 Oxidation and Reduction

19.1 定義

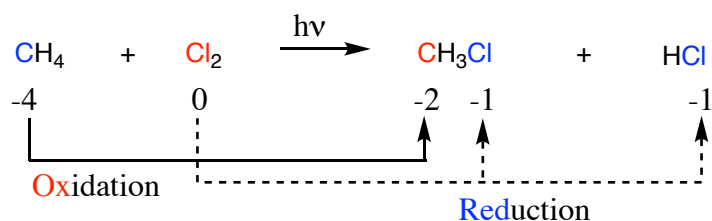
1) 狭義の定義

酸化 Oxidation: 酸素との結合生成または水素との結合の開裂



2) 広義の定義: 酸化準位の変化

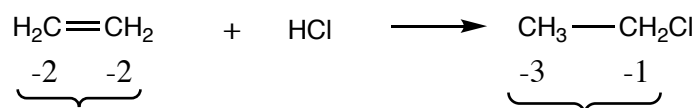
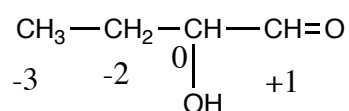
Oxidation: 酸化準位 (Oxidation Level) の増加



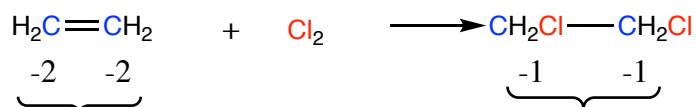
有機化合物中の炭素原子の酸化準位

電気陰性度の大きな原子が結合電子対を持つと仮定して計算した各原子の仮想的な電荷

(例)



各炭素原子の酸化準位は変化。 } 酸化還元反応とは言わない
 酸化準位の和は変わらない。 }

酸化準位の和が増加 \implies 酸化反応

19.2 主な酸化剤

(1) 酸化数の大きな金属酸化物

六価クロム (CrO_3 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) / 酸触媒 (H_2SO_4)

七価マンガン (KMnO_4) / アルカリ (NaOH) または酸触媒 (H_2SO_4)

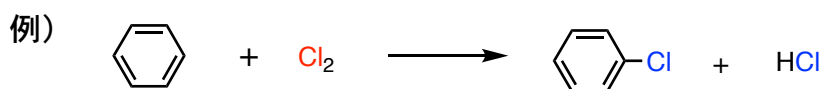
など

(2) 過酸化物結合をもつ分子

過酸 (PhCOOOH) など

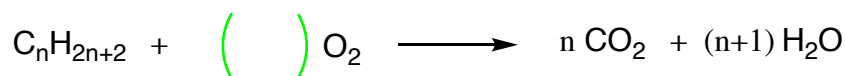
オゾン (O_3)

酸素分子 (O_2)

(3) ハロゲン単体 (Cl_2 , Br_2 , I_2)

19.3 アルカンの酸化

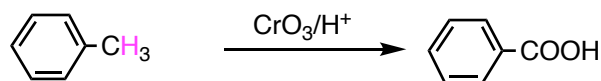
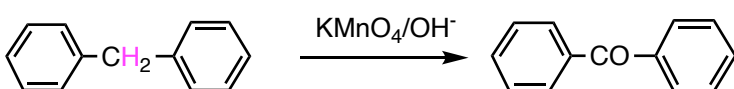
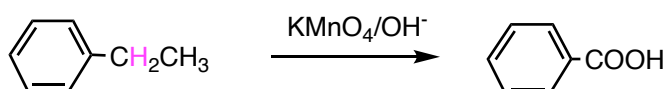
(1) 酸化剤では完全に酸化される



(2) 光ハロゲン化 (17.1, 広義の酸化反応)

(3) 自動酸化 (17.3)

(4) アルキル芳香族化合物の酸化反応



つけ根 (Benzyl位) が酸化される。

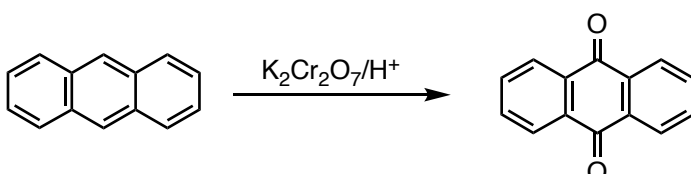
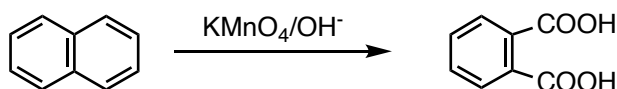


C=Oのπ電子が環に非局在化。



環とのC-C結合は切れない。

19.4 芳香環の酸化反応



環の隣の炭素が酸化される。



C=Oのπ電子が環に非局在化。

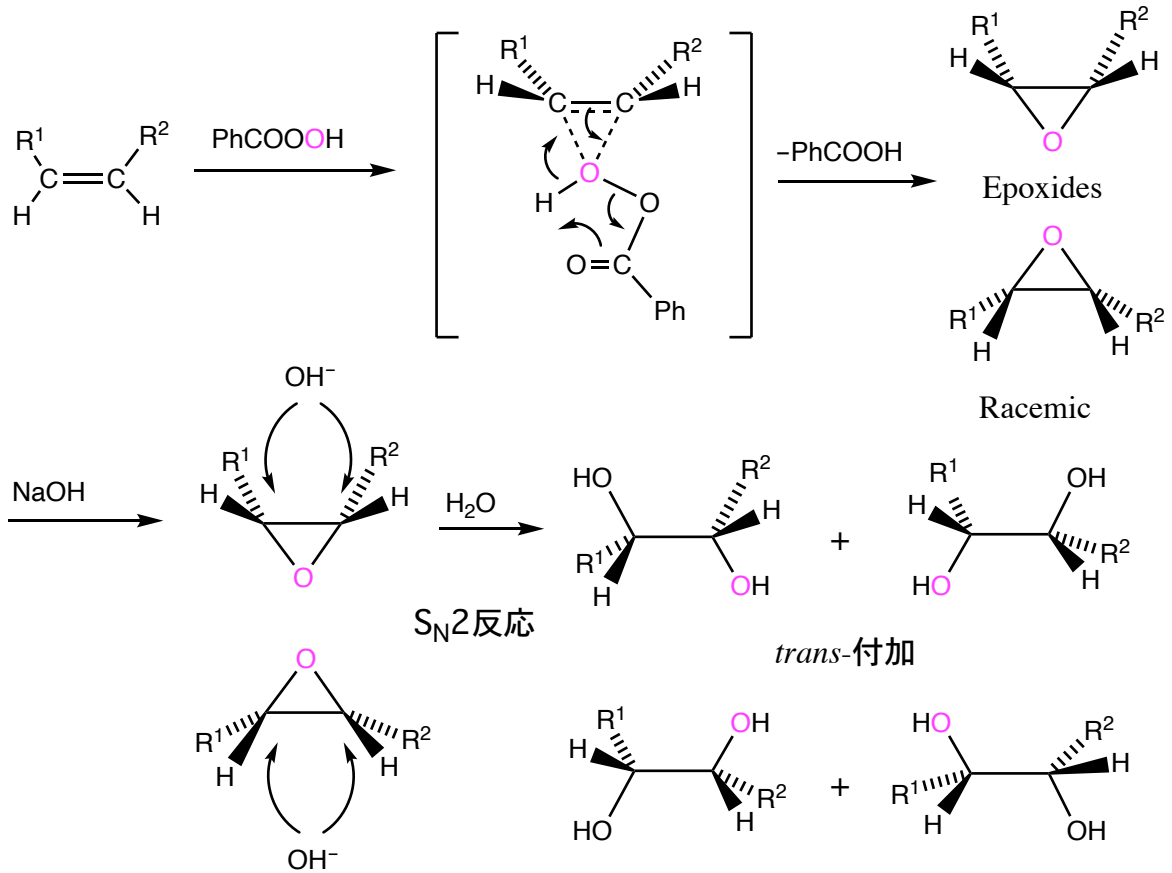


環とのC-C結合は切れない。

19.5 アルケンの酸化

19.5.1 C-C単結合が残る反応

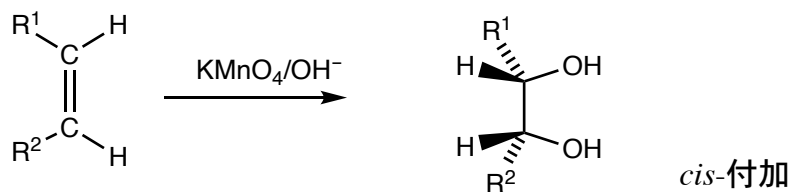
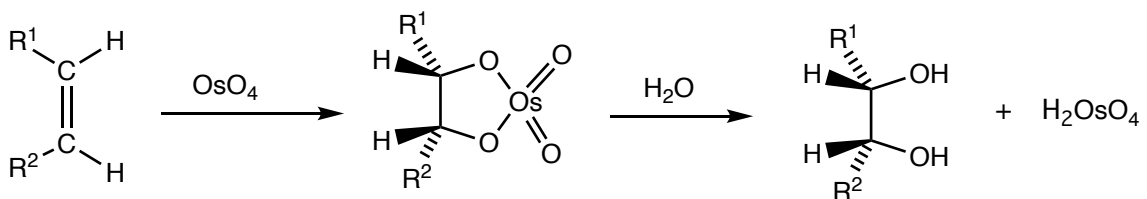
(1) 過酸:エポキシ化Epoxidation



(参考)香月-Scheplessの不斉エポキシ化

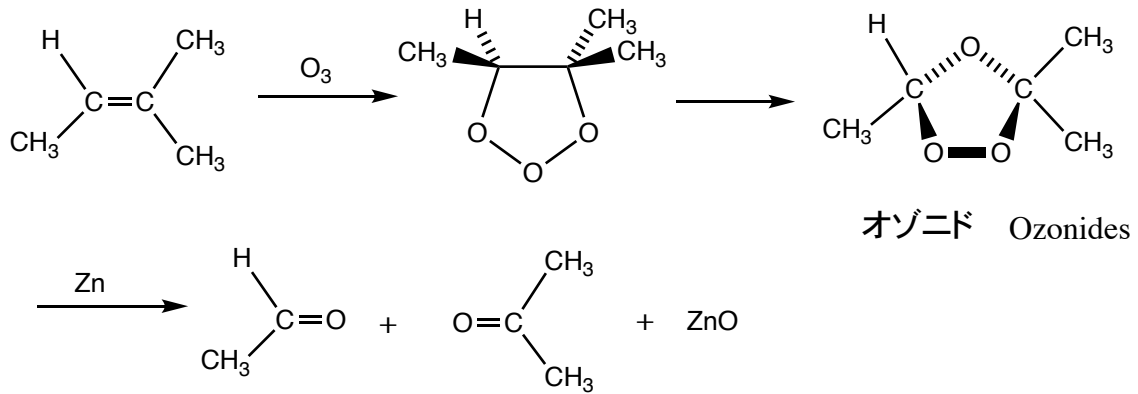
酒石酸ジエチルと $Ti(Oi-Pr)_4$ からなる触媒を用いると、アリルアルコール($R^1R^2C=CR^3CH_2OH$)の不斉エポキシ化ができる。Sharplessは2001年ノーベル化学賞を野依良治らと受賞。

(2) 過マンガン酸カリウム(塩基性下):1,2-ジオール

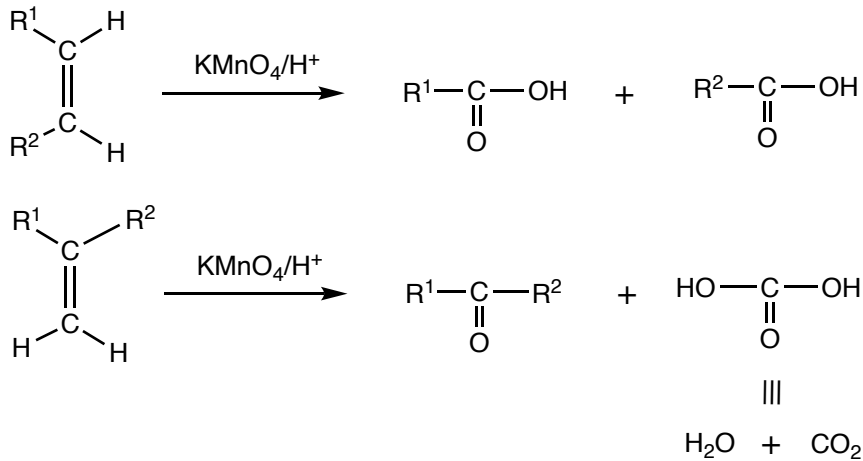
(3) オスミウム(VIII)酸化 OsO_4 :1,2-ジオール

19.5.2 C=C結合の完全な開裂 Complete C=C Cleavage

(1) オゾン酸化

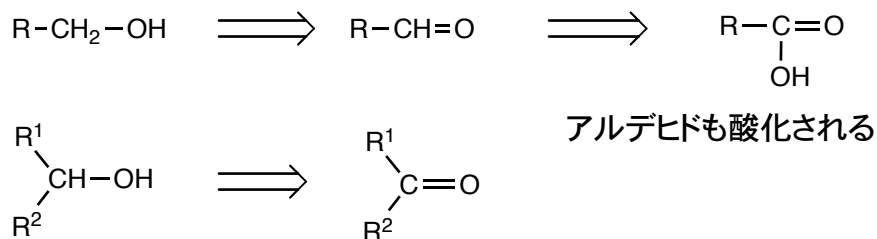


(2) 過マンガン酸カリウム(酸性下)



19.6 酸素化合物の酸化反応

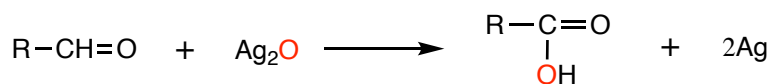
(1) アルコールの酸化反応(脱水素反応)



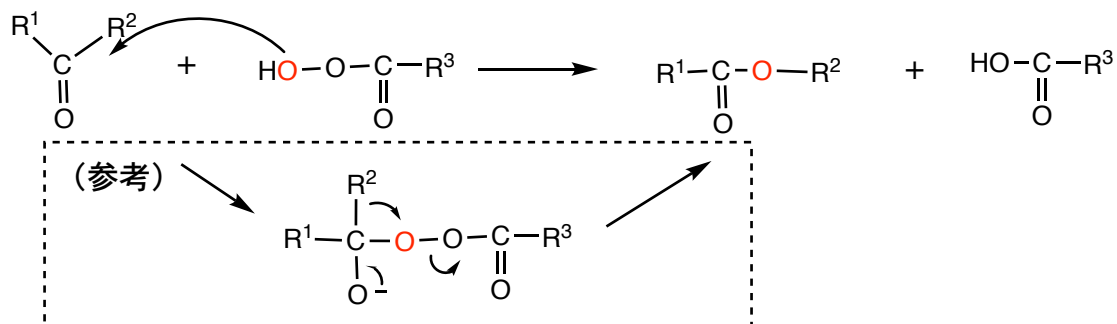
酸化剤: クロム酸塩: CrO_3 , K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$ - 酸性
過マンガン酸塩: $KMnO_4$ - 中性または塩基性



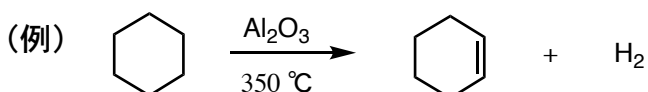
(2) アルデヒドの酸化反応(銀鏡反応)



(3) ケトンの酸化反応: Baeyer-Villiger 反応(転位反応の一種)



(参考) アルカンの脱水素反応(熱分解)



鎖状アルカンでは生成物は多種類になる

19.7 主な還元剤

(1) 水素分子(H₂)

触媒:主に10族金属単体:Ni, Pd, Pt

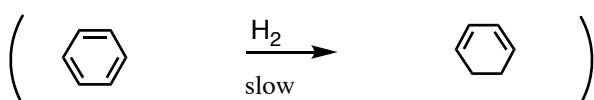
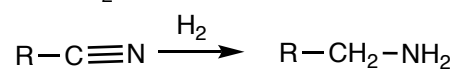
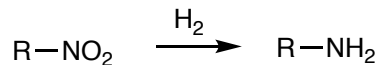
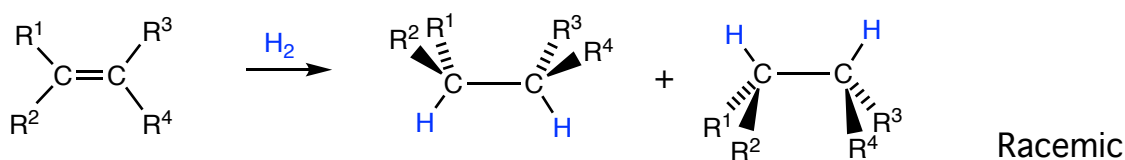
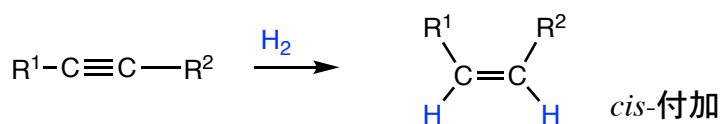
(2) 金属水素化物(H⁻)NaBH₄:テトラヒドリドホウ酸ナトリウム(水素化ホウ素ナトリウム)LiAlH₄:テトラヒドリドアルミン酸リチウム(水素化アルミニウムリチウム)

など

(3) 金属単体(Na,Fe, Sn)

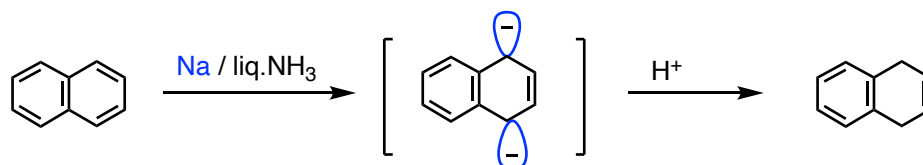
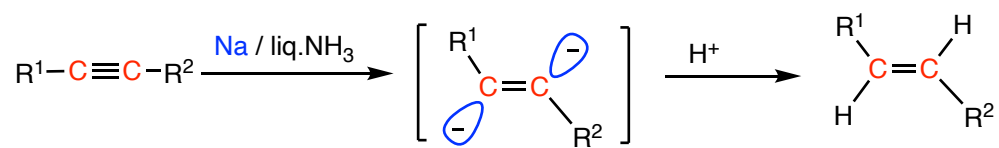
19.8 接触水素化 Catalytic Hydrogenation :触媒 Catalyst (Pd, Pt, Ni, etc.)

ラジカルの還元反応:金属表面に結合したHのπ電子系への付加

19.9 金属水素化物 Metal Hydrides による還元:H⁻の求核付加

	NaBH ₄	LiAlH ₄	生成物
$\begin{array}{c} \diagdown \\ C=O \\ / \end{array}$	o	o	$\begin{array}{c} \diagdown \\ CH-OH \\ / \end{array}$
-COCl	o	o	} -CH ₂ -OH
-COOH	x	o	
-COOR	x	o	
-C≡N	x	o	
R-NO ₂	x	o	-CH ₂ -NH ₂
$\left(\begin{array}{c} Ar-NO_2 \\ \diagdown \\ C=C \\ / \end{array} \right)$	x	Δ	R-NH ₂
	x	x	ArN=NAr など

(1) Birch還元



(2) ニトロベンゼンの還元

