

ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	4. ラジカル反応
中項目	4-2. 還元反応
小項目	4-2-1. ハロゲン化物の還元、カルボン酸の還元

<p>概要</p>	<p>ハロゲン化アルキルあるいはハロゲン化アリールはスタナン、シラン、あるいは亜リン酸のような還元剤と AIBN や過酸化物のようなラジカル反応開始剤との加熱反応により還元できる。反応性はヨウ素、臭素、塩素の順で低下し、フッ素は還元されない。カルボン酸はN-ヒドロキシピリドンエステルに誘導後、メルカプタン存在下の加熱あるいは光照射により、脱炭酸をともなって還元できる。これらの反応はいずれも中性条件下で行える。</p>
	$\text{R-X} \xrightarrow[\text{加熱}]{\text{ラジカル反応試剤、ラジカル反応開始剤}} \text{R-H}$ <p>X = I, Br, Cl R: アルキル、アリール ラジカル反応試剤: Bu₃SnH, (Me₃Si)₃SiH, Ph₄Si₂H₂, Ph₂SiH₂, (MeO)₂POH, あるいは H₃PO₂ ラジカル反応開始剤: (PhCO₂)₂, AIBN, あるいは Et₃B/空気</p> $\text{R-CO}_2\text{H} \longrightarrow \left[\text{R-C(=O)-O-N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_5\text{H}_4 \\ \text{S} \end{array} \right] \xrightarrow[\text{加熱あるいは光照射}]{t\text{-BuSH}} \text{R-H}$ <p>R: アルキル</p>
現状と最前線	<p>ラジカル反応によるハロゲン化物の還元反応の利点は、反応を中性条件下で遂行できることにある。よって、エステル、ケトン、アセタール、アミド、水酸基、アミノ基などの官能基が共存してもそれら官能基を保護することなく、ハロゲンのみを選択的に還元できる。このため、一般的な有機化合物ばかりでなく、ステロイド、糖、ヌクレオシド、あるいはペプチド等のハロゲン化物の還元にも適用できる。還元法として、Bu₃SnH、(Me₃Si)₃SiH、Ph₄Si₂H₂、Ph₂SiH₂、(MeO)₂POH、あるいは H₃PO₂ のような還元剤と、(PhCO₂)₂、AIBN、あるいは Et₃B/空気のようなラジカル反応開始剤を用いる手法がある。以前は Bu₃SnH と AIBN を用いた系が頻繁に用いられていたが、最近では毒性や環境付加削減の観点から (Me₃Si)₃SiH とラジカル反応開始剤の系が用いられている。また、反応溶媒としてベンゼンやトルエンばかりでなく、環境を配慮して、ジオキサン、アルコール、あるいは水を用いることもできる。基質であるハロゲン化物の反応性はヨウ素>臭素>塩素の順に低下し、フッ素は結合エネルギーが大きいため還元されない。脂肪族ハロゲン化物はヨウ化物、臭化物、塩化物のいずれも還元されやすいが、芳香族ハロゲン化物は相対的に還元されにくく、特に塩化物は還元されにくい。</p>

