

0.1 検出反応

表 1 代表的な検出反応

| 反応名や検出剤 | 反応物 | 呈色, 反応 |
|---|---|---|
| ビウレット反応 | タンパク質 | 赤紫 ^{*1} |
| キサントプロテイン反応 | ベンゼン環を含むタンパク質 | 黄色沈殿 $\xrightarrow{\text{塩基性}}$ 橙黄色 ^{*2} |
| ニンヒドリン反応 | アミノ酸 (濃度で濃淡変化) | 青紫, 赤紫 ^{*3} |
| 硫黄反応 | S を含むタンパク質 | 黒色沈殿; 硫化鉛 PbS ^{*4} |
| フェーリング反応 | 還元性物質 ^{*5} | 赤褐色沈殿; 酸化銅 (I) Cu ₂ O ^{*6} |
| 銀鏡反応 | | 黒色沈殿 Ag ^{*7} |
| シッフ試薬 (フクシナルデヒド試薬) | アルデヒド (ケトンは不活性) | 赤, 紫 ^{*8} |
| 臭素水 | 二重, 三重結合 | 脱色 |
| ナトリウム | アルコール, フェノール | (アルコキシド, H ₂ の発生) |
| カリウム | | |
| 二クロム酸カリウム K ₂ Cr ₂ O ₇ | 第一, 二級アルコール | (アルデヒド, ケトンの生成) |
| | アニリン NH ₂ | 黒色沈殿; アニリンブラック |
| 塩化鉄 (III): FeCl ₃ | フェノール類 OH | 赤紫, 青紫 ^{*9} |
| さらし粉: CaCl(ClO) · H ₂ O | アニリン NH ₂ | 赤紫 ^{*10} |
| ヨウ素デンプン反応 (KI + I ₂) | デンプン | 青紫 |
| ヨウ化カリウムデンプン紙 | 酸化作用物質 | 青変 ^{*11} |
| 褐輪反応 | NO ₃ ⁻ NO ₂ ⁻ | 褐色環 ^{*12} |
| ヨードホルム反応 | アセチル基: CH ₃ CO - R | 黄色 ^{*13} |

*1 強塩基と CuSO₄ で連続 2 つ以上のペプチド結合が銅イオン Cu²⁺ とキレートを作る

*2 HNO₃. Tyr や Phe のベンゼン環がニトロ化し黄色. とりわけフェノール性ヒドロキシ基の o,p-配向性で Tyr と起こりやすく, 塩基性になると -OH から H⁺ が脱離, キノン構造ができ発色が濃くなる.

*3 ニンヒドリンと α-アミノ酸からルーヘマン紫が生じる

*4 NaOH(s) を加えて加熱, 中和後酢酸鉛 (II) aq: (CH₃COO)₂Pb を加える

*5 アルデヒドや糖類など.

*6 CuSO₄ + ロッセル塩 + NaOH + R - CHO → Cu₂O

Fehling 液は A 液: CuSO₄ aq と B 液: KOOCCH(OH)CH(OH)COONa + NaOH を直前に混合して生成. Cu₂⁺ を酒石酸イオンのキレート錯体でアルカリから保護している.

*7 [Ag(NH₃)₂]⁺ + e⁻ → Ag + 2NH₃ (還元反応)

*8 マゼンタ aq に SO₂ を作用させて生成. ケトンと反応しにくいのは周囲の基からの電子給与や立体障害による.

*9 Fe³⁺ に O⁻ が配位. O から Fe³⁺ の 3d 軌道へ電子が遷移することによる呈色.

*10 強い酸化剤である ClO⁻ により酸化される.

*11 2I⁻ → I₂ + 2e⁻ と酸化され, ヨウ素デンプン反応を起こす.

*12 NO₃⁻ と FeSO₄ を含む水溶液に濃硫酸を注ぐと濃硫酸が沈み込み, 境界面で NO₃⁻ が Fe²⁺ を酸化し, NO を生じる. これが配位し, [Fe(NO)(H₂O)₅]²⁺ (褐色) が生成して呈色.

*13 ハロホルム反応の一種. 一般にはアセチル基を持つ有機化合物にハロゲン化剤と塩基を作用させると, トリハロメタン (ハロホルム) が得られる:

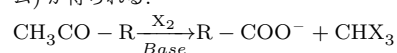


表 2 検出反応 2

| | | |
|---|---|--|
| シュバイツァー試薬 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | セルロース $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ | 銅アンモニアレーヨン |
| ネスラー試薬 HgI_2KI | アンモニア | 褐色沈殿 NH_2I |
| 無水硫酸銅 | 水 | 青色結晶 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |

<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%A2%E3%83%AB%E3%83%89%E3%83%BC%E3%83%AB%E5%8F%8D%E5%BF%9C>

https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/category/synthesis/organic_synthesis/name_reaction/index.html

A

Appel Reaction アッペル反応第 1・2 級アルコールのハロゲン化反応

B

Baeyer-Villiger Oxidation バイヤー・ビリガー酸化反応過酸を用いてケトンを酸化しエステルに変換する反応

Beckmann Rearrangement ベックマン転位反応ケトンから作られたオキシムを経由する N-置換アミド合成反応

Birch Reduction バーチ還元芳香族化合物の 1,4-ジエンへの還元反応

Borch Reductive Amination ボーチ還元的アミノ化反応 NaBH_3CN を用いてアルデヒド/ケトンを実アミンへ変換する反応

Brown Hydroboration ブラウンヒドロホウ素化反応ボランがアルケン/アルキンに付加する反応

Buchwald-Hartwig Cross Coupling バックワルド・ハートウィグ クロスカップリング反応芳香族ハロゲン化物とアミン/アルコキシドのパラジウム触媒によるクロスカップリング反応

C

Cannizzaro Reaction カニッツァロ反応アルデヒドを用いるアルコールとカルボン酸への不均化反応

Claisen Condensation クライゼン縮合 2 分子のエステルが塩基の存在下で縮合反応して β -ケトエステルを生成する反応

Curtius Rearrangement クルチウス転位反応酸アジドを熱分解することでイソシアネートを得られる反応

D

Diels-Alder Reaction ディールス・アルダー反応共役ジエンにアルケンが付加して 6 員環構造を生じる反応、[4+2] 環状付加反応

F

Friedel-Crafts Acylation フリーデル・クラフツ アシル化反応求電子芳香族置換によるアシル化反応

Friedel-Crafts Alkylation フリーデル・クラフツ アルキル化反応求電子芳香族置換によるアルキル化反応

G

Gabriel Amine Synthesis ガブリエルアミン合成反応ハロゲン化アルキルとフタルイミドカリウムから一級アミンを合成する反応

H

Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) Reaction ホーナー・ワズワース・エモンス反応ホスホン酸ジエステルのイリドがアルデヒドまたはケトンと Wittig 反応類似の機構を経て α , β -不飽和エステルが得られる反応

J

Jones Oxidation ジョーンズ酸化反応酸化クロム (VI) を用いたアルコールの酸化反応

K

Knoevenagel Condensation クネーフェナーゲル縮合反応活性メチレン化合物をアルデヒド/ケトンと縮合させてアルケンを得る反応

M

Malaprade Glycol Oxidative Cleavage マラプラード グリコール酸化開裂反応過よう素酸もしくは過よう素酸ナトリウムを用いる 1,2-ジオール (グリコール) の酸化的開裂反応

Mannich Reaction マンニヒ反応第二級アミン・アルデヒド・ケトンを実酸性条件下で反応させ、 β -アミノカルボニル化合物を得る反応

Mitsunobu Reaction 光延反応一級/二級アルコールをアゾカルボン酸エステルとトリフェニルホスフィンで活性化して

行なう SN2 反応

Mizoroki-Heck Reaction 溝呂木・ヘック反応 Pd(0) 触媒下で、ハロゲン化アリール/アルケニルを末端オレフィンとクロスカップリングさせ、置換オレフィンを合成する反応

Mukaiyama Aldol Reaction 向山アルドール反応ルイス酸触媒を用いたシリルエノールエーテルとカルボニル化合物とのアルドール反応

N

Negishi Cross Coupling 根岸クロスカップリング反応 Pd(0) もしくは Ni 触媒下で進行する有機亜鉛化合物と有機ハロゲン化物のクロスカップリング反応

P

Prilezhaev Epoxidation プリリツェフ エポキシ化反応過酸を用いてオレフィンをエポキシドに変換する反応

R

Robinson Annulation ロビンソン環形成反応 Wieland-Miescher ケトンを合成する方法

S

Sandmeyer Reaction ザンドマイヤー反応 Cu(I) イオン存在下での芳香族ジアゾ化合物の置換基変換反応

Sharpless-Katsuki Asymmetric Epoxidation シャープレス・香月不斉エポキシ化反応アリールアルコールの不斉エポキシ化

Sonogashira-Hagihara Cross Coupling 蘭頭・萩原クロスカップリング反応ハロゲン化アリール/ハロアルカンと、末端アルキンのクロスカップリング反応

Swern Oxidation スワーン酸化反応ジメチルスルホキシド (DMSO) と塩化オキサリル系によるアルコールの酸化反応

T

Tsuji-Trost Reaction 辻・トロスト反応 Pd(0) 触媒下、 π -アリルパラジウム中間体を經由するアリル位置換反応

V

Vilsmeier-Haack Reaction ヴィルスマイヤー・ハック反応 DMF とオキシ塩化リン (POCl₃) を用いたホルミル化反応

W

Williamson ether synthesis ウィリアムソンエーテル合成アルコキシド/フェノラートとハロゲン化アルキルを經由するエーテルの合成反応

Wittig Reaction ウィッティヒ反応リンイリドとカルボニル化合物からアルケンを合成する反応

Wohl-Ziegler Bromination ウォール・チーグラー臭素化反応 N-コハク酸イミド (NBS) による臭素化反応

Wolff-Kishner Reduction ウォルフ・キシシュナー還元反応アルデヒドやケトンを出水素と反応させ、出水素を經由するメチレンへの還元反応

表 3 代表的な半反応式一覧

| 物質/化学式 (条件) | 半反応式 |
|---------------------|--|
| 酸化剤 | |
| ハロゲン | $X_2 + 2e^- \longrightarrow 2X^-$ |
| オゾン (酸性) | $O_3 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow O_2 + H_2O$ |
| 過酸化水素 (酸性) | $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$ |
| 過マンガン酸カリウム (酸性) | $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ |
| 過マンガン酸カリウム (中性・塩基性) | $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$ |
| 濃硝酸 | $HNO_3 + H^+ + e^- \longrightarrow NO_2 + H_2O$ |
| 希硝酸 | $HNO_3 + 3H^+ + 3e^- \longrightarrow NO + 2H_2O$ |
| 熱濃硫酸 | $H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow SO_2 + 2H_2O$ |
| 二クロム酸カリウム (酸性) | $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ |
| 二酸化硫黄 | $SO_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow S + 2H_2O$ |
| 酸素 | $O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{2-}$ |
| 還元剤 | |
| 金属 | $X \longrightarrow X^{n+} + ne^-$ |
| 塩化スズ (II) | $Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e^-$ |
| 硫酸鉄 (II) | $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$ |
| 硫化水素 | $H_2S \longrightarrow S + 2H^+ + 2e^-$ |
| 過酸化水素 | $H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$ |
| 二酸化硫黄 | $SO_2 + 2H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$ |
| シュウ酸 | $(COOH)_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$ |
| ヨウ化カリウム | $2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$ |
| 水素 | $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ |
| チオ硫酸ナトリウム | $2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$ |