水素化アルミニウムリチウムおよび水素化アルミニウムナトリウム

橋 本 眞 一*

Lithium aluminum hydride and Sodium aluminum hydride (LiAlH₄ & NaAlH₄)

Shinichi HASHIMOTO*

水素化アルミニウムリチウム(以下 LAH と略す)および水素化アルミニウムナトリウム(以下 SAH と略す)は強力な水素化物還元剤であり、欧米では医薬品あるいはシランガス(SiH₄)の製造など、ファインケミカルの分野で工業的に使われている。しかしながら日本では、これらの還元剤の使用量はかなり少なく、トン単位で使われた例はまだないようである。これはこれらの還元剤が水やアルコールと激しく反応すること、および空気中で取り扱いえないことが原因と思われる。ただし不活性ガス雰囲気下では安定な化合物であり、THF などの溶剤希釈品は取り扱いやすい。今後はこれらを大量に取り扱う技術、設備の普及により、欧米なみに使われていくものと思われる。

1. 製 法

LAH および SAH の製法として、AlCl₃ とアルカリ金属の水素化物との反応、あるいは金属と水素化物の直接合成が知られている。

1. アルカリ金属の水素化物と無水 AlCl₃ をエーテル中で反応させる方法

2. 金属と水素を直接反応させる方法

2. 性 質

LAH および SAH は白色または灰白色の粉末であり、

* 東ソー・アクゾ株式会社 ()

* TOSOH AKZO Corporation ()

表 1 物理化学性質^{1,2)}

	LAH	SAH
分 子 量	37.95	54.00
融 点	125℃ で分解	185℃ で分解
密 度	0.9	1.2
溶 解 度		
Et ₂ O	39 g/100 g (25℃)	
THF	15 g/100 g (25℃)	162 g/l
DME		244 g/l
アルコール	反応する	反応する
水	激しく反応する	激しく反応する

エーテル系の溶剤に溶ける。表 1 に物理化学的性質を示す。

LAH および SAH は強力な還元剤であり、還元力は *i*-Bu₂AlH や NaBH₄ より強い。還元例を表 2 に示す。

LAH, SAH, *i*-Bu₂AlH, NaBH₄, BH₃·THF など、各

表 2 LAH および SAH の還元例

化 合 物	還 元 生 成 物
R-CHO	→ R-CH ₂ OH
R' R' > CO	→ R' R' > CHOH
R-COOH	→ R-CH ₂ OH
R-COOR'	→ R-CH ₂ OH
R-COCl	→ R-CH ₂ OH
R-CN	→ R-CH ₂ NH ₂
R-NO ₂	→ R-NH ₂
R-Cl	→ R-H

種水素化物還元剤の還元力が異なることを利用することにより、官能基の選択的な還元役に役立てることができる。

3. 規格・用途

LAHはドイツのCHEMETALL社により製造されており、粉末で出荷されている(LAHを97%含有)。また、SAHはアメリカのALBEMARLE社で製造され、LAHと同様粉末で出荷されている(SAH;85%以上含有)。これらの用途は還元剤あるいはアルミネート用原料として使われている。

4. 取り扱い注意事項

- 1) 水と激しく反応し、空気中の水分とも反応するので、窒素などの不活性ガス中で取り扱う。
- 2) 皮膚に接触させないように保護眼鏡、保護手袋、保護面を着用する(湿った空気や皮膚の湿気と反応することによりアルカリ化合物が生じ薬傷を起こすことがある)。なおプラント内で大量に使用する時には保護服も着用すべきである。
- 3) 消火方法：ドライケミカルを使用する。

5. 識別番号・適用法規・その他

	LAH	SAH
既存化学物質番号	1-16	-
CAS Res.No.	16853-85-3	13770-96-2
EINECS.No.	2408779	-
消 防 法	第三類 金属の水素化物 第二種自然発火性物質及び禁水性物質	

文 献

- 1) CHEMETALL社カタログ,「Lithium Aluminium Hydride Industrial Use」
 - 2) ALBEMARLE社,「Material Safety Data Sheet」
- (平成6年5月12日受理)

第 52 巻第 8 号 予 定

巻 頭 言

有機合成のシーズとニーズの接点.....浦 康一

総説および総合論文

不斉点から離れた位置に官能基を持つ化合物での酵素接触不斉反応.....水口 栄作ら
Diels-Alder 反応におけるπ面選択性と発現機構.....石田 勝ら
チオアミド、チオイミドの光反応.....坂本 昌巳ら
外部因子認識に誘起される構造変換を利用したイオン認識制御.....鍋島 達弥
“Safety-catch”型保護基の特性を活用した硫酸化チロシン含有ペプチドの新規合成法の開発.....北川 幸己ら
固相ペプチド合成における difficult sequence とペプチド主鎖の溶媒和.....成田 光章ら

十字路

Cieplak 効果
エクステリアフロンティア軌道電子密度 |石田 勝
safety-catch.....北川 幸己
ペプチド合成の固相法と液相法.....成田 光章

REVINDEX, 新しい合成ほか