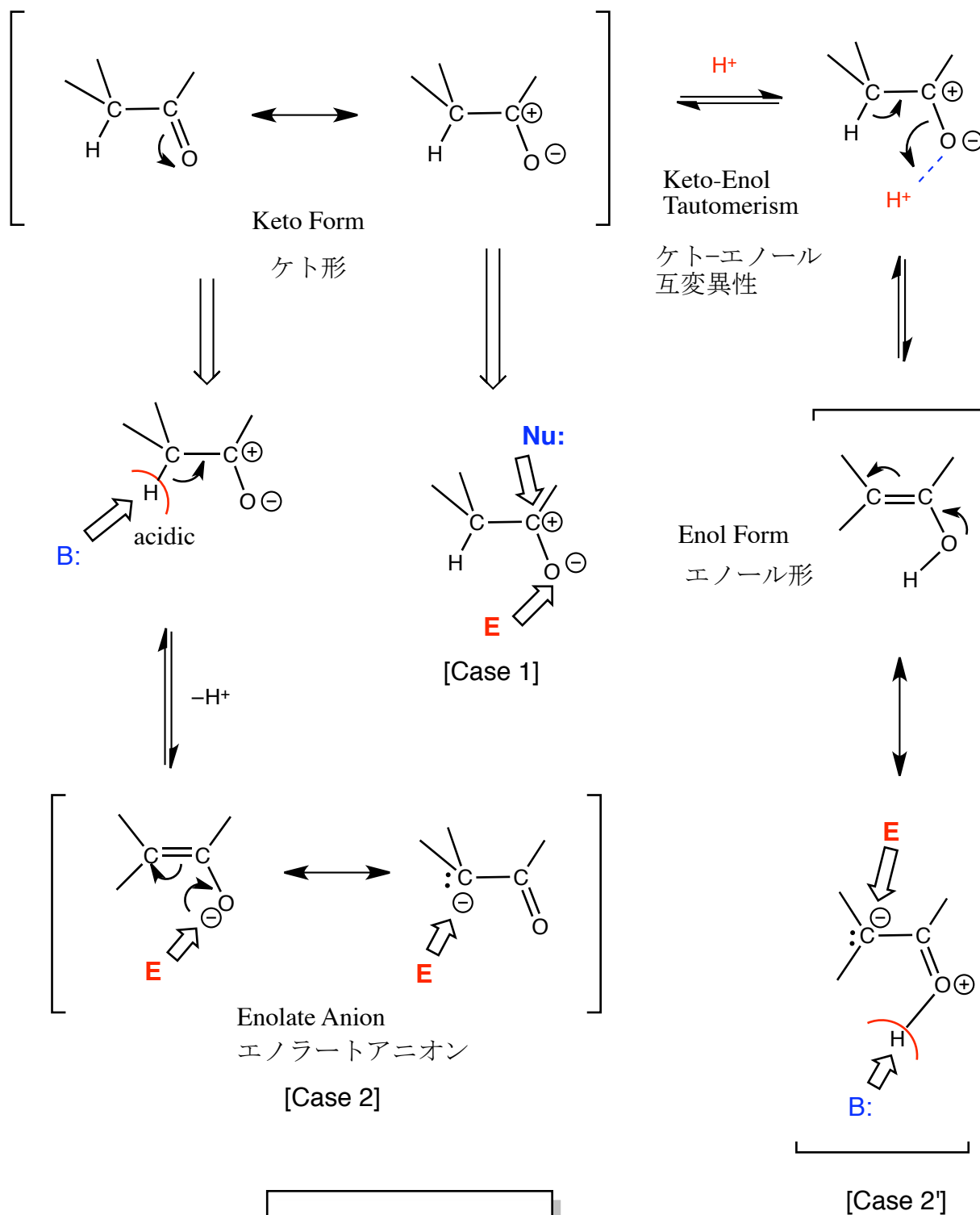


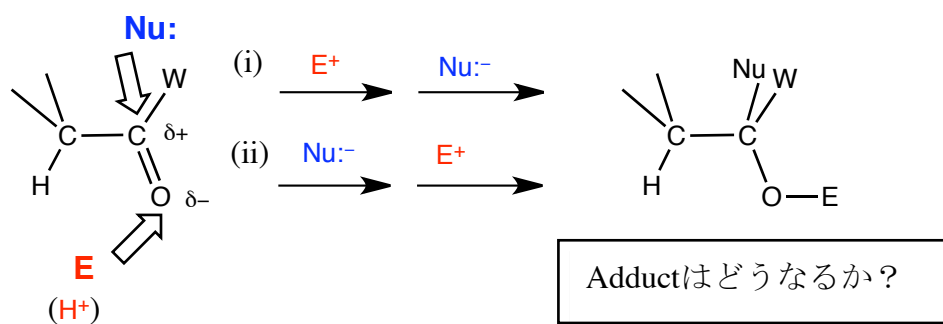
[Reactions of Carbonyl Compounds: Outline]

Important!

Multiple Reaction Site

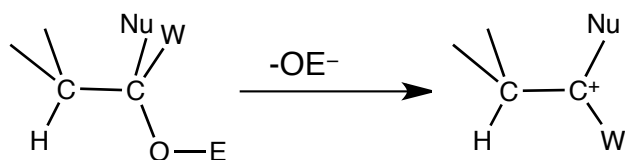
15. カルボニルへの求核付加と置換

15.1. 概要

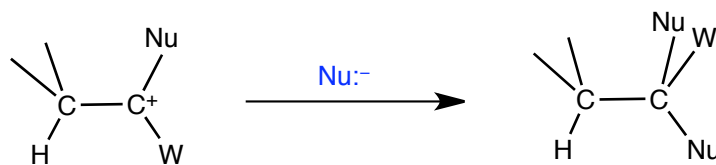


(1) 安定 = 最終生成物 (求核付加反応 Nucleophilic Addition)

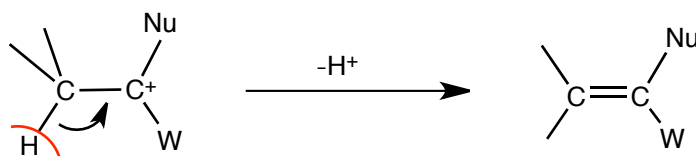
(2) 脱離: $-\text{OE}$ ($-\text{OH}$) の脱離に続いて.....



(a) Nu^- による攻撃 (付加-置換反応 Addition-Substitution)

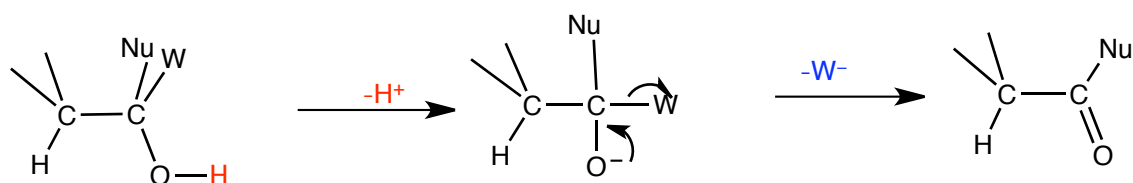


(b) α 水素が H^+ として脱離 (付加-脱離反応 Addition-Elimination)

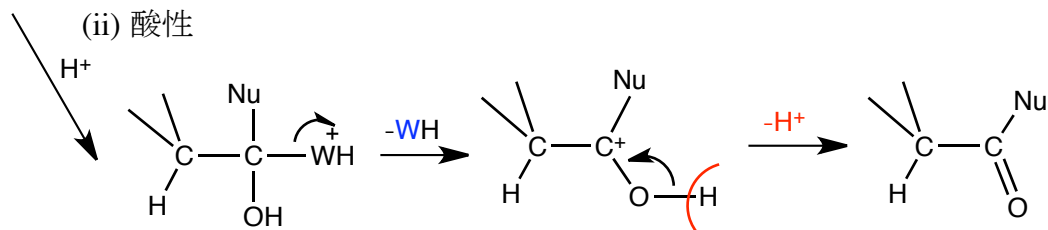


(3) W^- の脱離 (カルボン酸誘導体の付加-脱離反応)

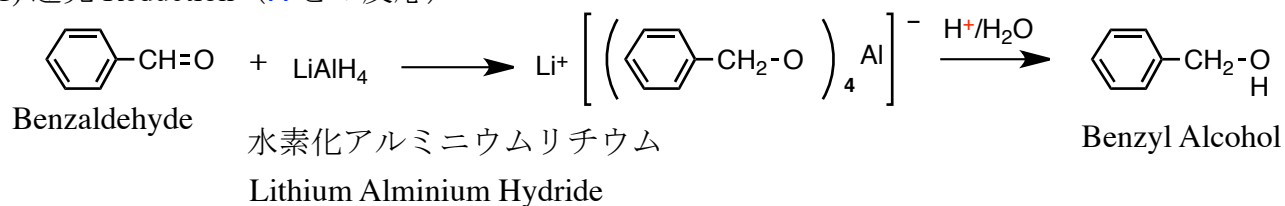
(i) 中性または塩基性



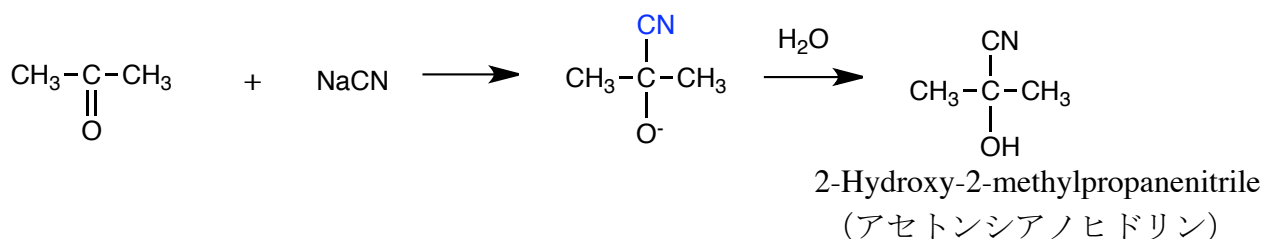
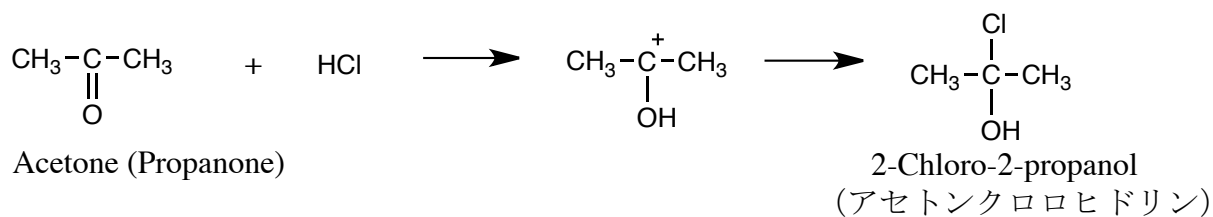
(ii) 酸性



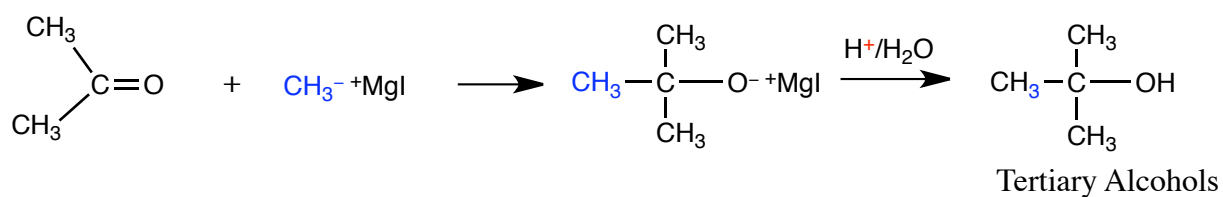
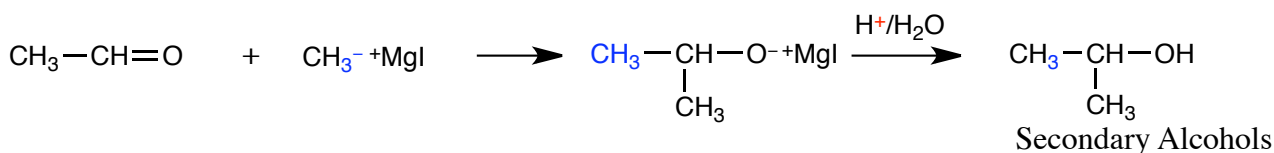
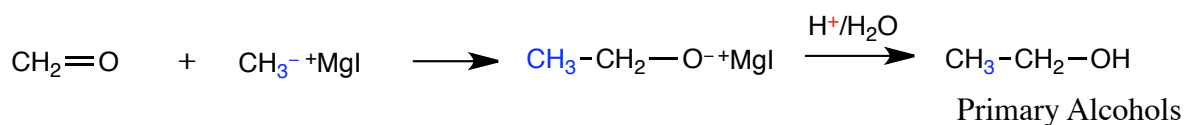
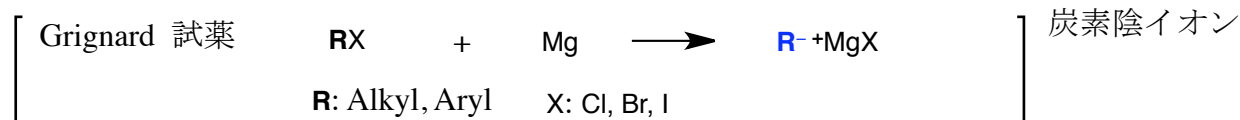
15.2. 求核付加反応 Nucleophilic Addition (Case 1-1)

1) 還元 Reduction (H^- との反応)

2) ハロゲン化物イオンやシアニド化物イオンの付加

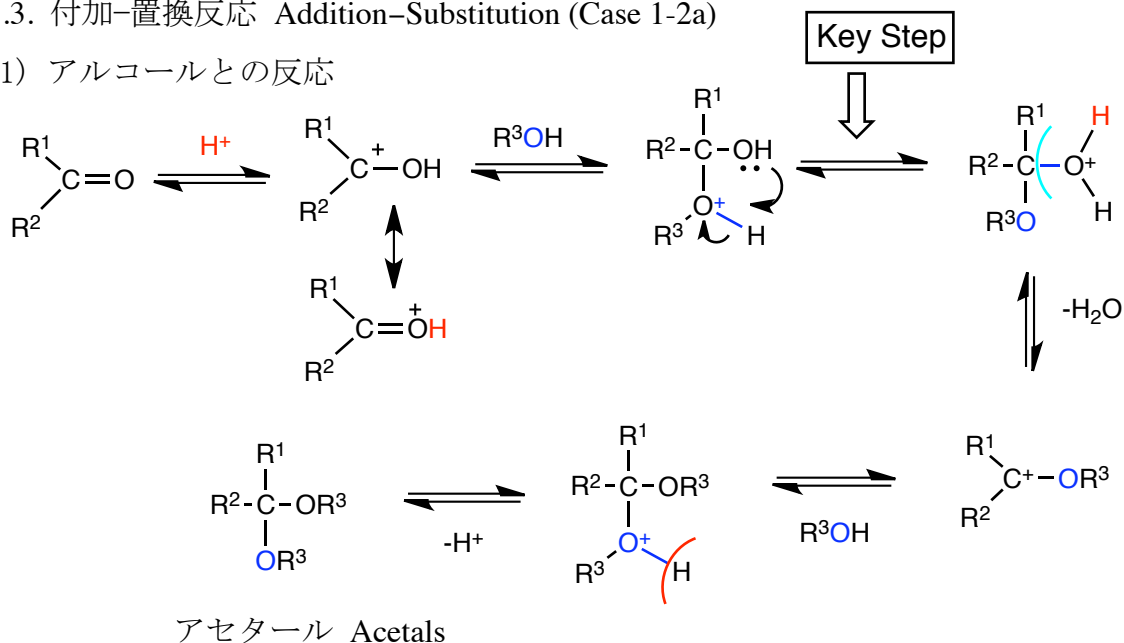


3) グリニャール反応 Grignard Reactions (V. Grignard : 1912年Nobel賞)

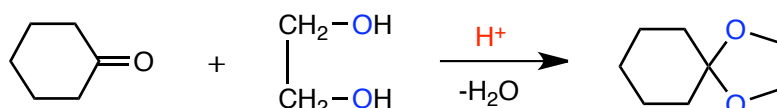


15.3. 付加-置換反応 Addition-Substitution (Case 1-2a)

1) アルコールとの反応



例)



(参考) 保護基

カルボニル基は塩基や求核試薬に非常に弱い

平面構造：立体障害小さい

 π 電子系：反応しやすい α 位の陰イオンを安定化する

変換 (保護基導入)

アセタール

- 塩基や求核試薬に対して安定

 sp^3 混成：反応しにくい

立体障害大きい

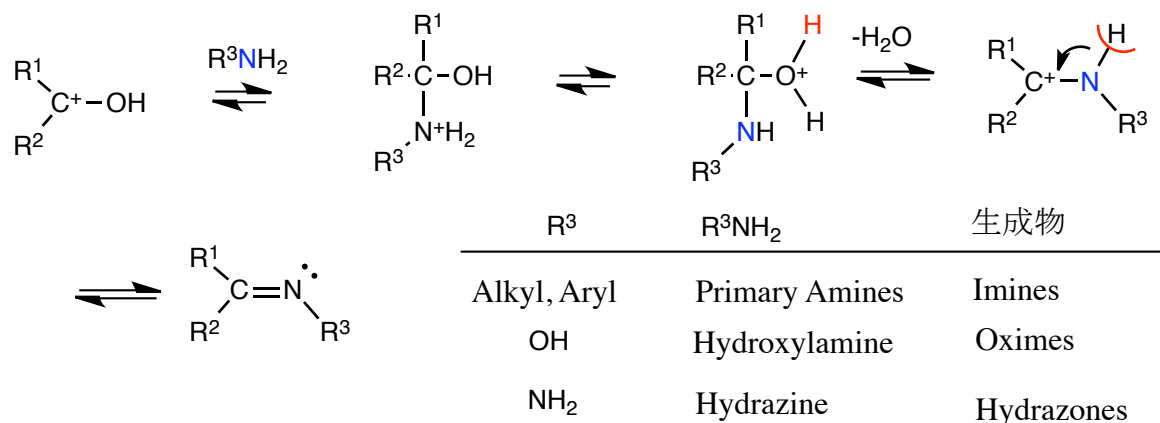
 α 位陰イオンの安定化ない $\rightarrow$ 塩基に対して安定

- 酸性下で加水分解すると元のカルボニル基に戻る

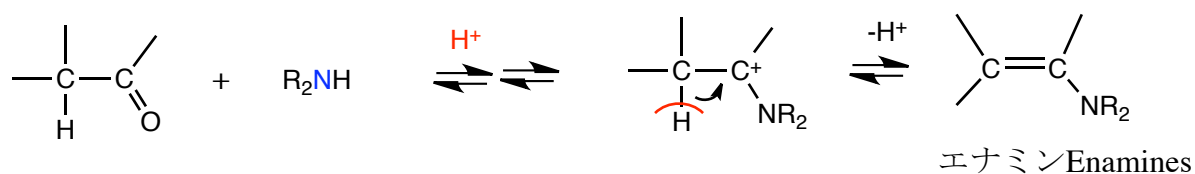
カルボニル基以外のところで反応させたいときに、一旦アセタールに変換するとカルボニル基での反応を防ぐ (カルボニル基を「護る」) ことができる。

「アセタールはカルボニル基の保護基」

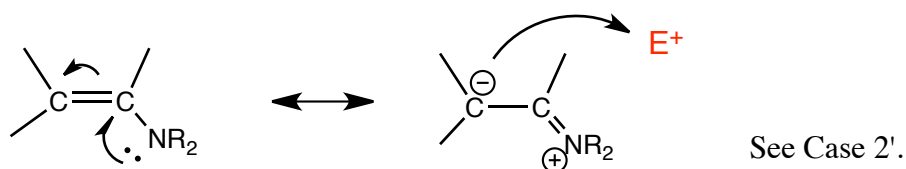
15.4. 付加-脱離反応 Addition-Elimination (Case 1-2b)

1) 窒素化合物との反応 (1) primary Amines RNH_2 

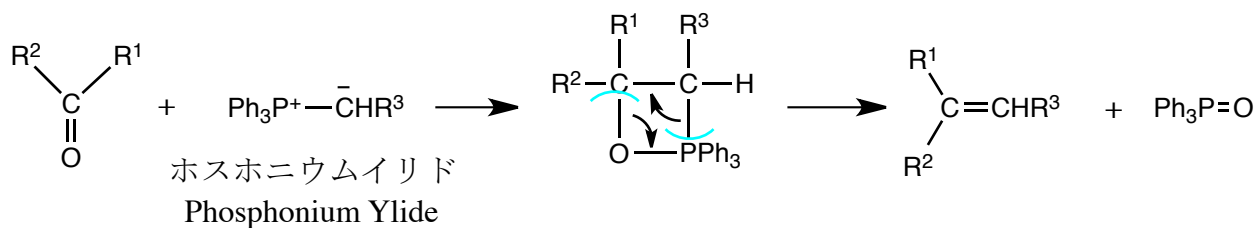
カルボニル化合物の誘導体 Carbonyl Derivatives

2) 窒素化合物との反応 (2) Secondary Amines R_2NH 

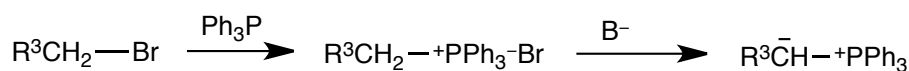
(参考) エナミンの反応



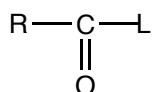
(参考) Wittig 反応 (G. Wittig : 1979年Nobel賞)



ホスホニウムイリドの合成



15.5. カルボン酸およびその誘導体の反応 [Case 1-3]



L: Halogens

酸ハロゲン化物

大きい

重要!

OC(=O)R

酸無水物

反応性

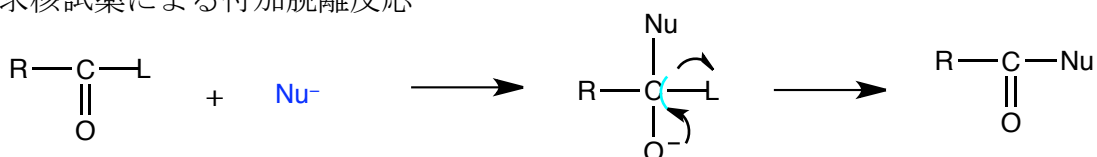
OR'

エステル

NR'₂

酸アミド

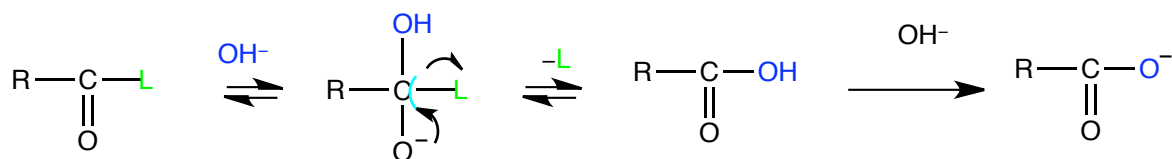
(1) 求核試薬による付加脱離反応



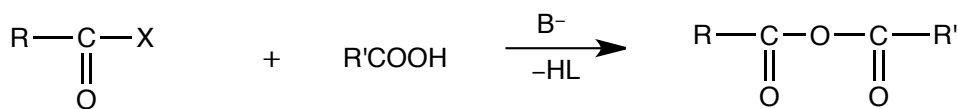
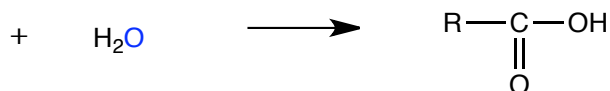
(a) カルボニルの反応性大 (酸ハロゲン化物)

(b) よい求核試薬

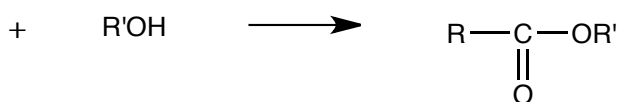
(a) 塩基性下での反応 Reaction under Basic Conditions

OH⁻: 求核試薬として働く

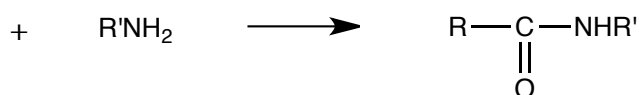
(b) 酸ハロゲン化物の反応 Reactions of Acid Halides

酸無水物
Acid Anhydrides

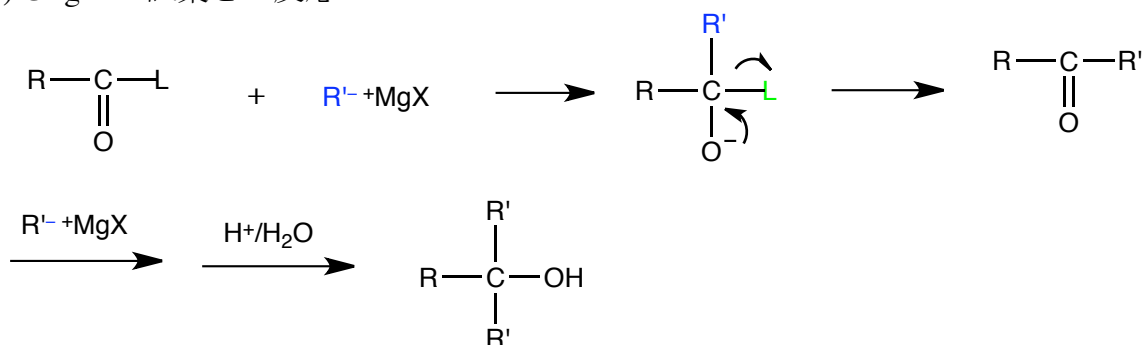
酸



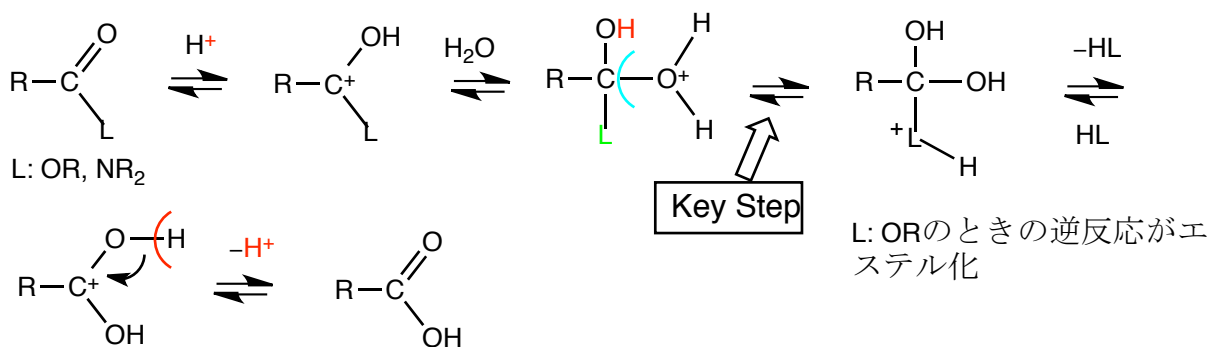
エステル Esters

酸アミド
Acid Amides

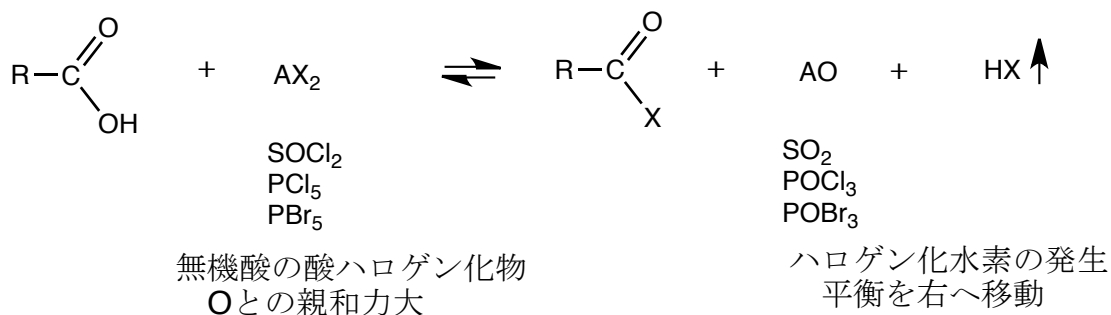
(c) Grignard 試薬との反応



(2) 酸触媒による反応：酸触媒加水分解とカルボン酸のエステル化



(補足) (3) 酸ハロゲン化物の合成法



15.6. 金属水素化物 Metal Hydrides による還元：H-の求核付加

