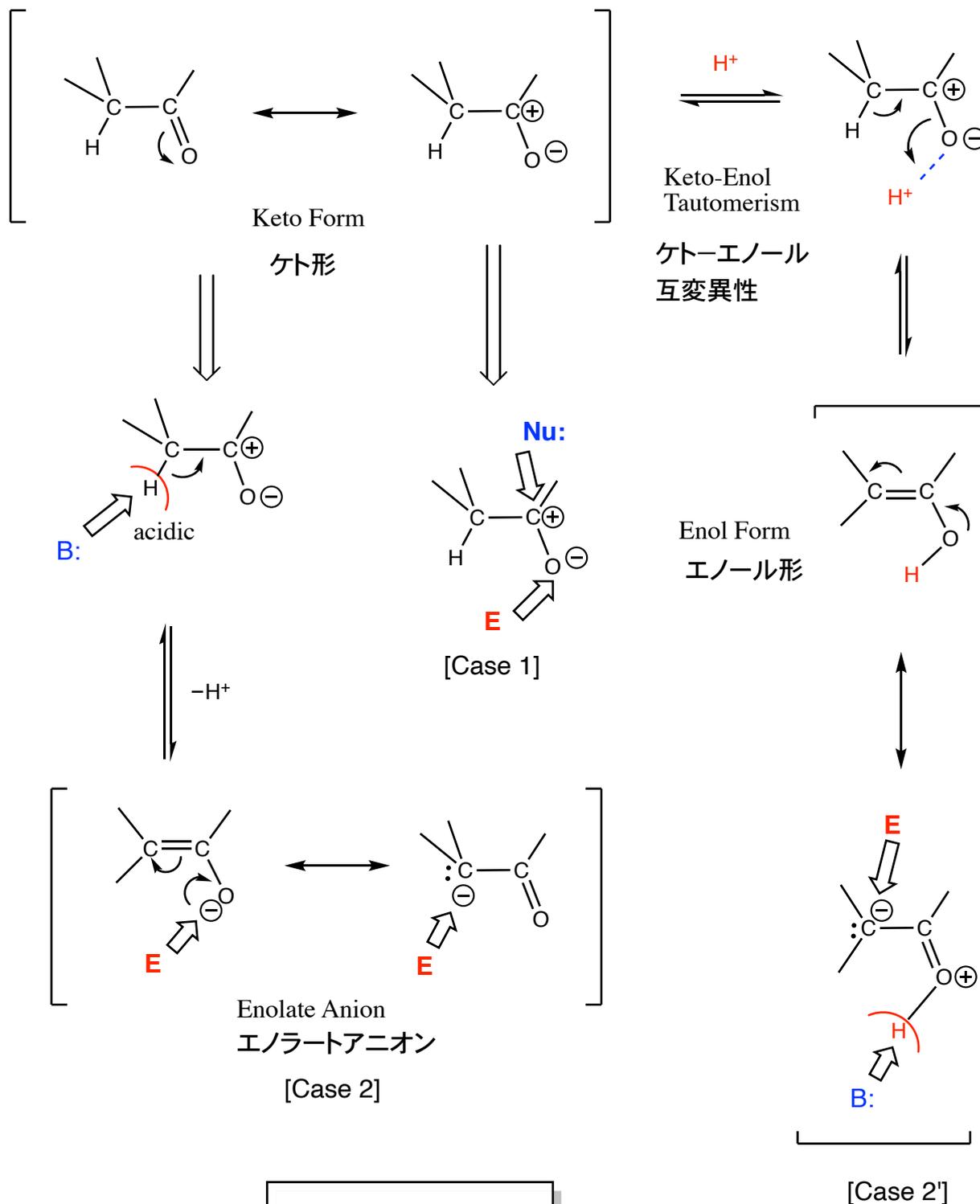
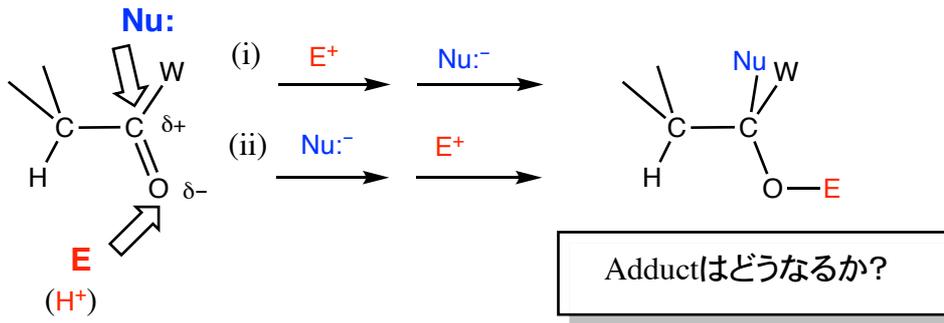


[Reactions of Carbonyl Compounds: Outline]

Important!

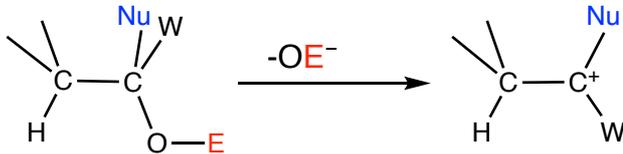
15.カルボニルへの求核付加と置換

15.1. 概要

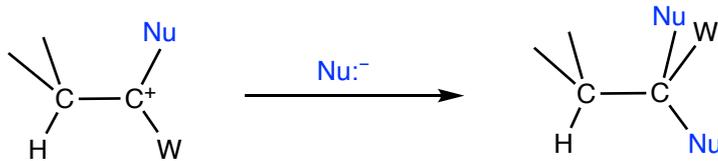


(1) 安定 = 最終生成物(求核付加反応 Nucleophilic Addition)

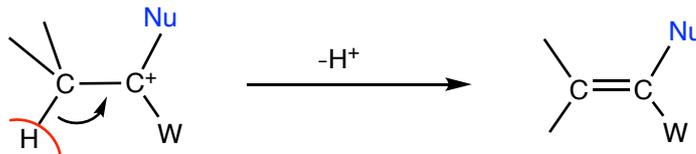
(2) 脱離: ^-OE (^-OH)の脱離に続いて.....



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

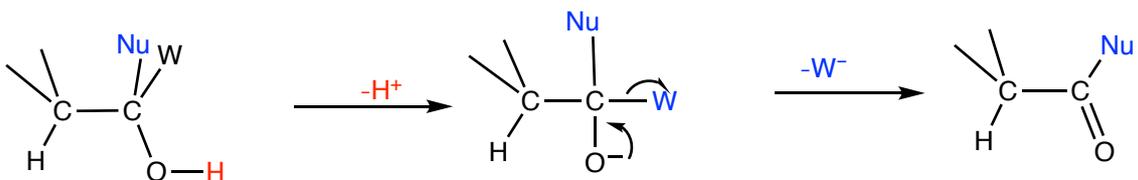


(b) α 水素が H^+ として脱離(付加-脱離反応 Addition-Elimination)

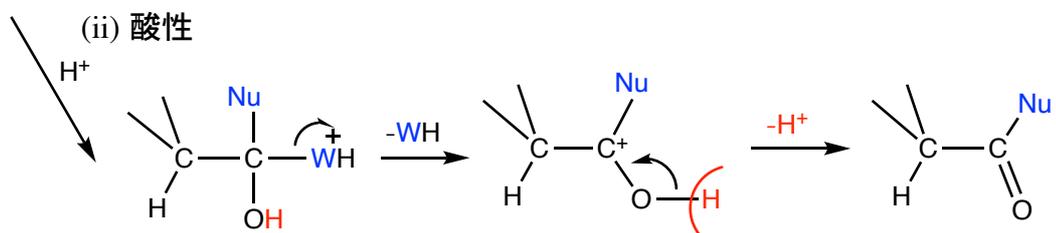


(3) Wの脱離(カルボン酸誘導体の付加-脱離反応)

(i) 中性または塩基性

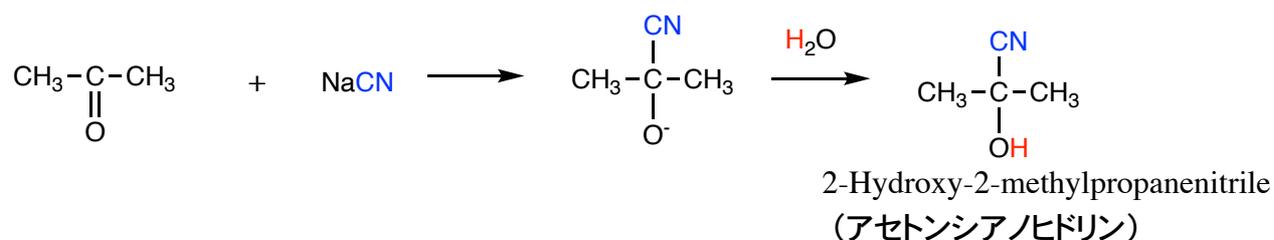
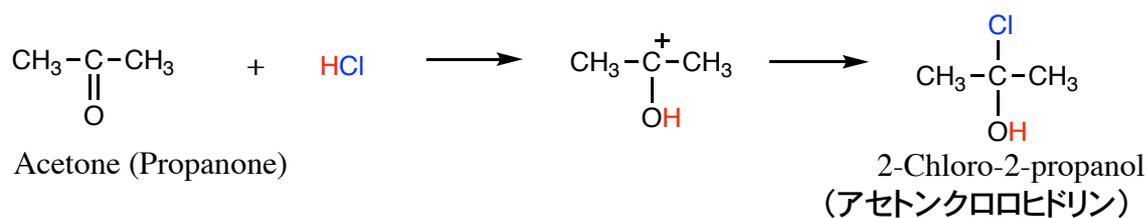
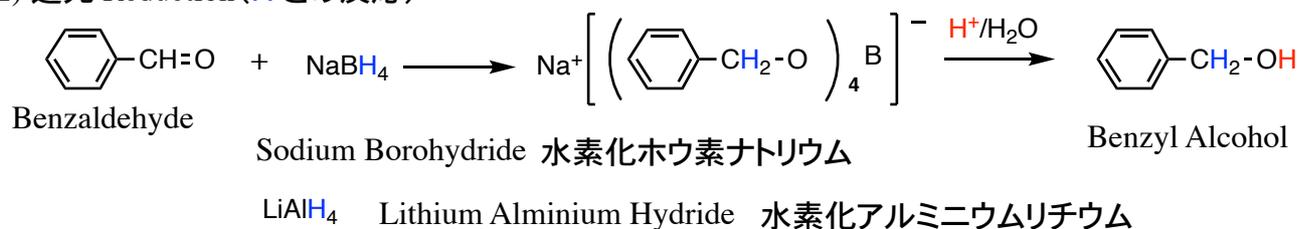


(ii) 酸性



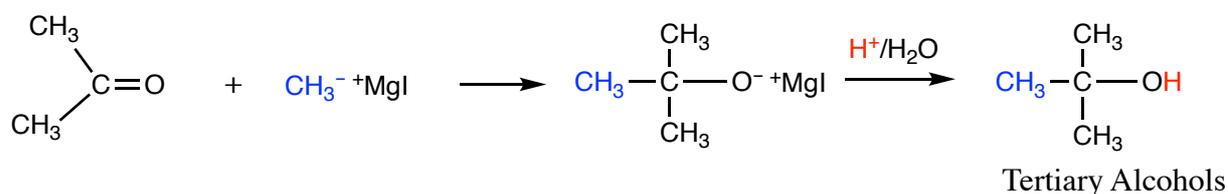
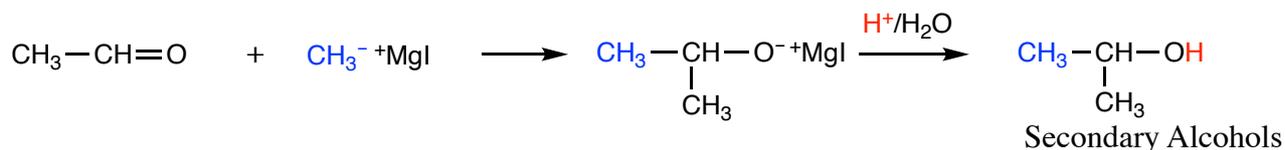
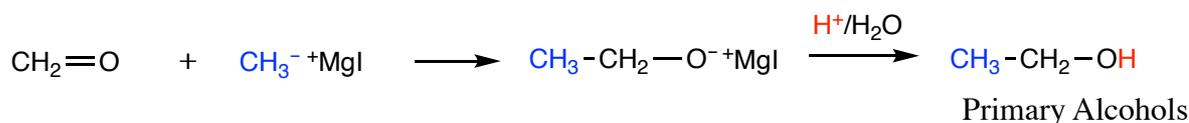
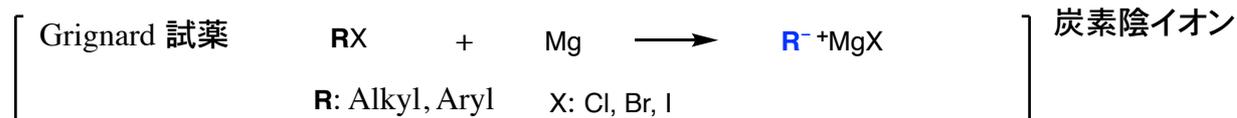
15.2. 求核付加反応 Nucleophilic Addition (Case 1-1)

1) ハロゲン化物イオンやシアン化物イオンの付加

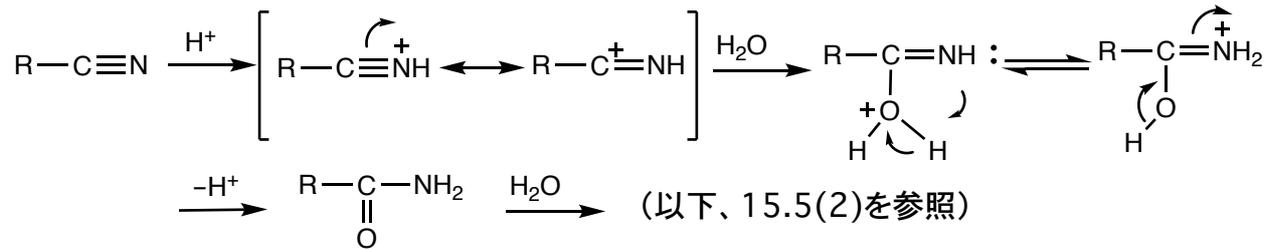
2) 還元 Reduction (H⁺との反応)

(注)最新の無機化学命名法では、テトラヒドリドホウ酸ナトリウム、テトラヒドリドアルミン酸リチウム

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

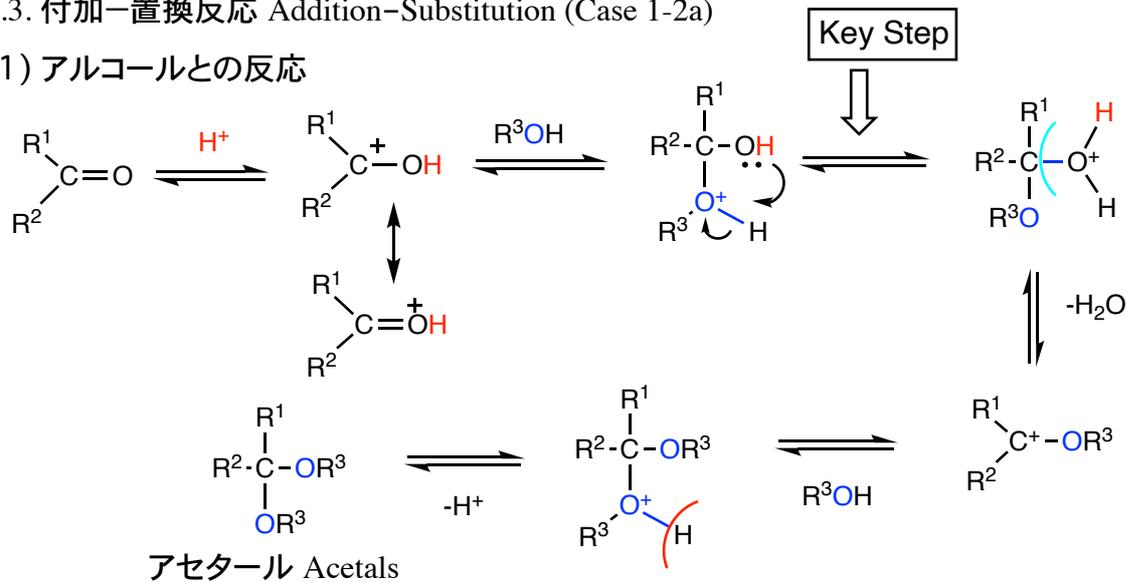


(関連) ニトリルの加水分解

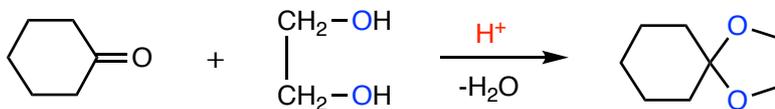


15.3. 付加-置換反応 Addition-Substitution (Case 1-2a)

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(Base)や求核種(Nu⁻)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

・塩基や求核種に対して安定

 sp^3 混成: 反応しにくい

立体障害大きい

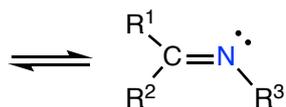
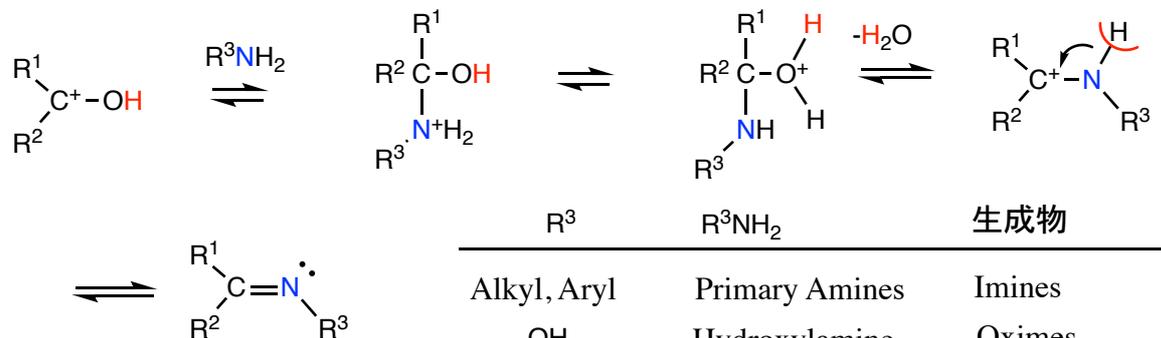
 α 位陰イオンを安定化しない→塩基に対して安定

・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。

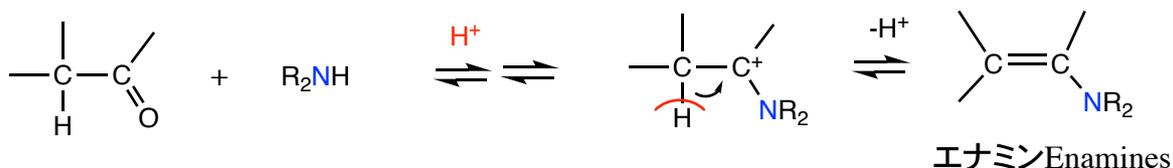
「アセタールはカルボニル基の保護基」

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 

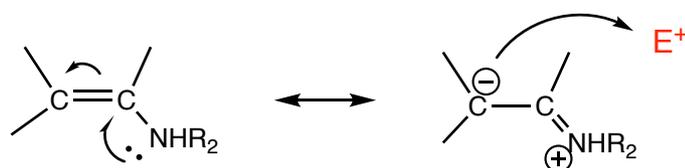
R^3	R^3NH_2	生成物
Alkyl, Aryl	Primary Amines	Imines
OH	Hydroxylamine	Oximes
NH_2	Hydrazine	Hydrazones

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 

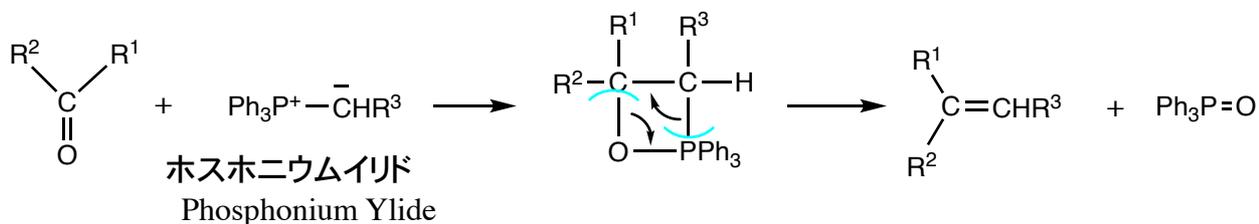
エナミン Enamines

(参考) エナミンの反応

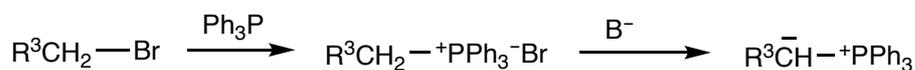


See Case 2'.

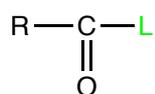
(参考) Wittig 反応 (G. Wittig: 1979年Nobel賞)

ホスホニウムイリド
Phosphonium Ylide

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

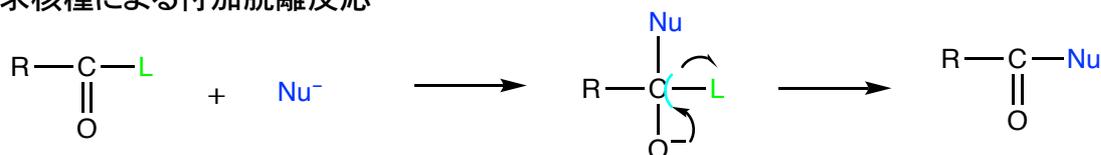
OR'

エステル

NR'₂

酸アミド

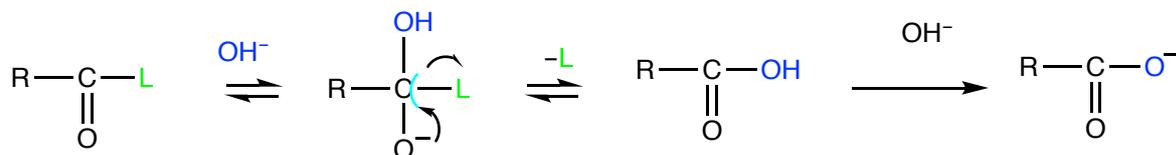
(1) 求核種による付加脱離反応



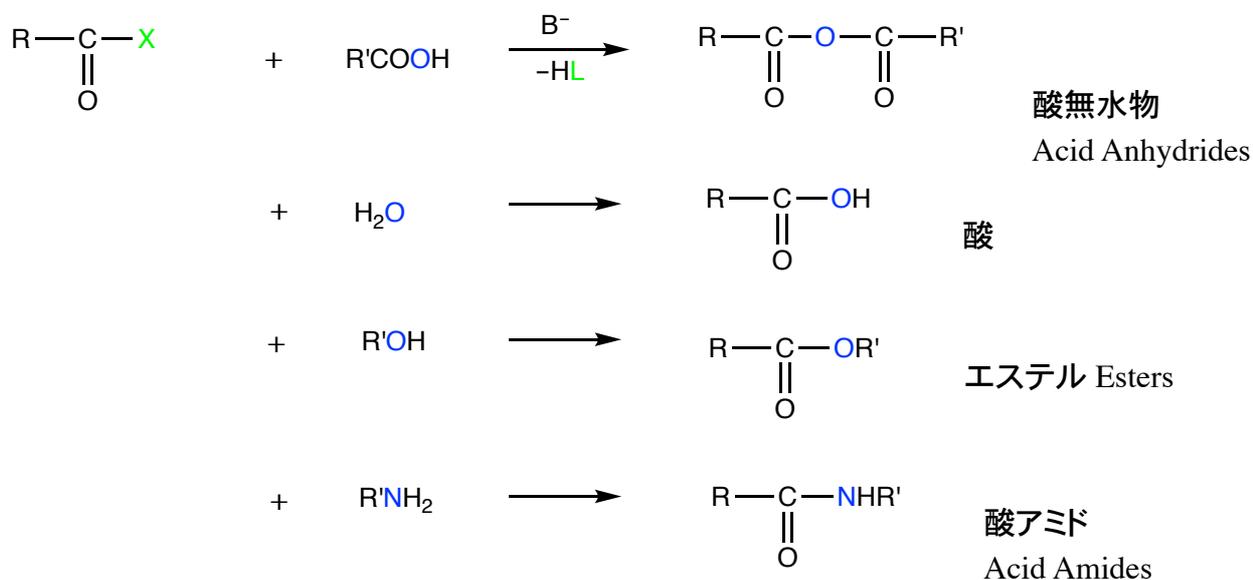
(a) カルボニルの反応性大(酸ハロゲン化物)

(b) よい求核種

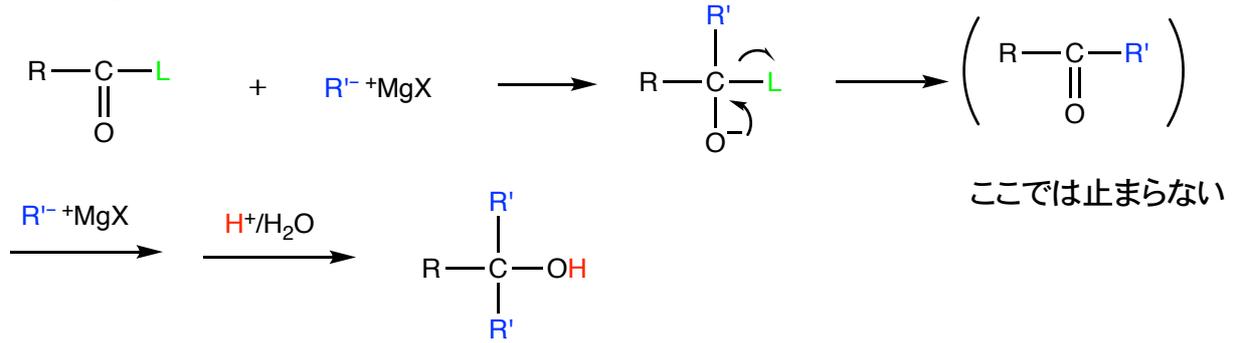
(a) 塩基性下での反応 Reaction under Basic Conditions

OH⁻: 求核種として働く

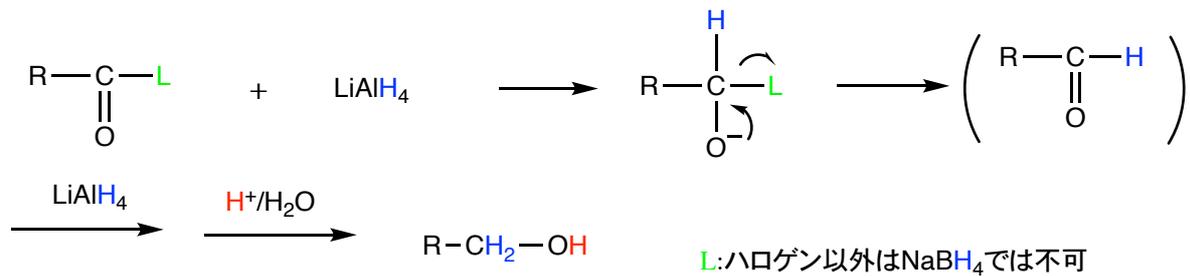
(b) 酸ハロゲン化物の反応 Reactions of Acid Halides (X = Cl, Br, I)



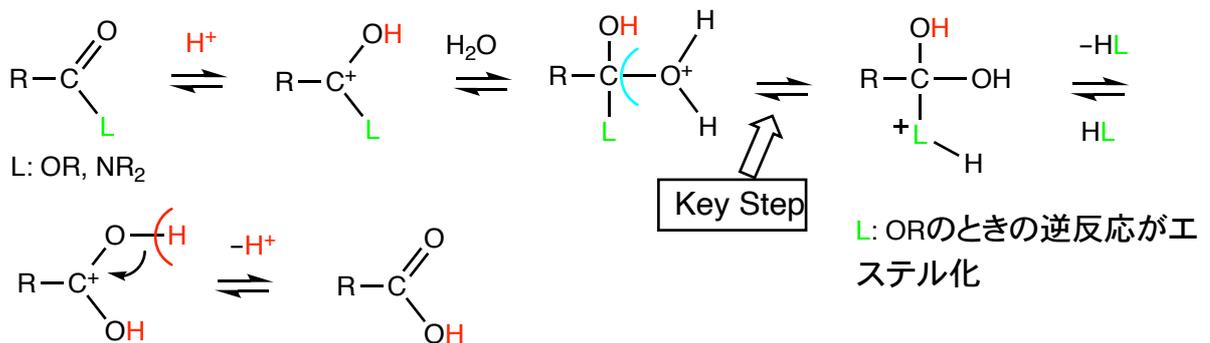
(c) Grignard 試薬との反応 求核置換→ケトンへの求核付加



(d) 金属水素化物 Metal Hydrides による還元: H-の求核置換→アルデヒドへの求核付加

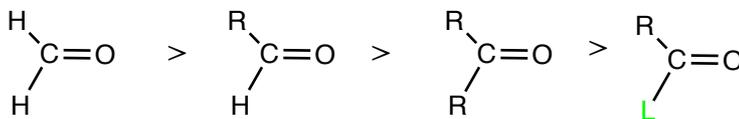


(2) 酸触媒による反応: 酸触媒加水分解とカルボン酸のエステル化



まとめ: カルボニル炭素に対する求核反応の反応性

重要!



(補足)(3) 酸ハロゲン化物の合成法

