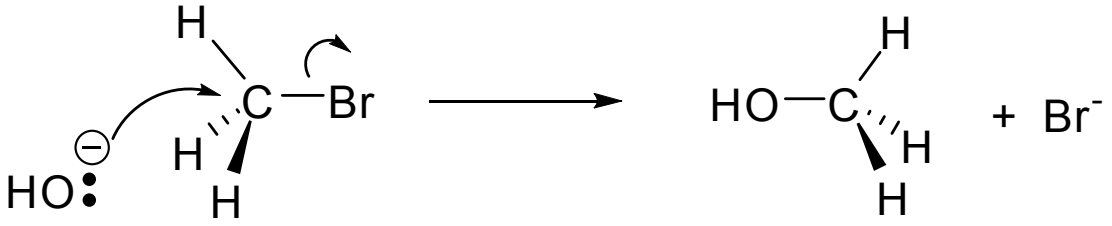
２０章カルボン酸誘導体　　2009年10月20日

要点

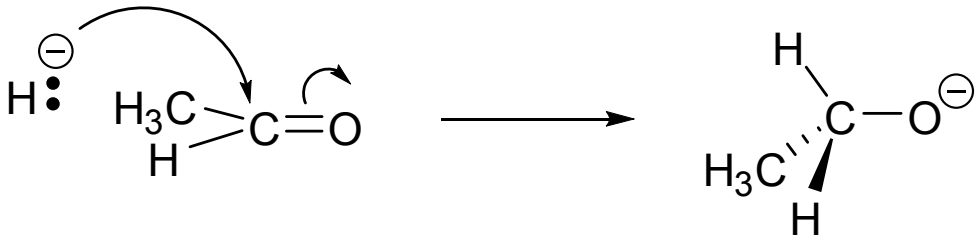
１）カルボン酸誘導体の反応性を決める2つの要因
　　脱離基と共鳴安定化
２）カルボン酸誘導体のα水素の酸性度を決める要因
　　共鳴安定化
３）カルボン酸誘導体のNu = H^-, R^- との反応
　①ケトン、アルデヒドの合成、②アルコールの合成、③アミドからアミンの合成
４）各論１：ハロゲン化アルカノイルの反応
５）各論２：酸無水物の反応
６）各論３：エステルの反応
７）各論４：アミドの反応
８）ニトリルの反応

主な有機反応と機構

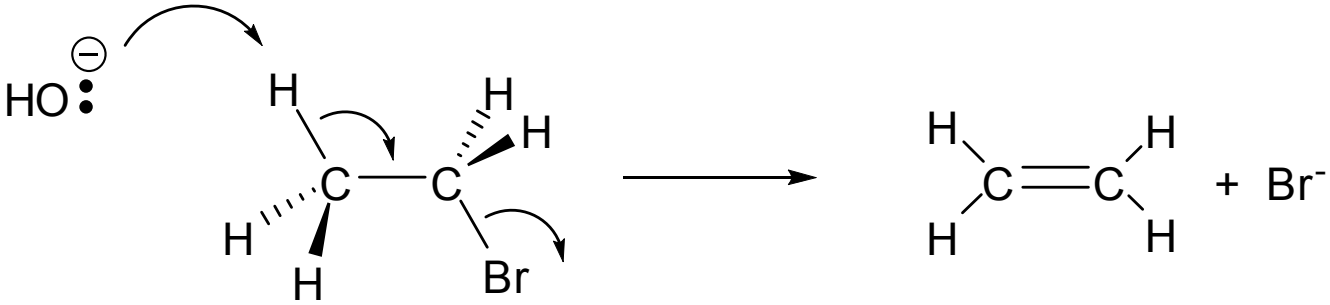
求核置換反応



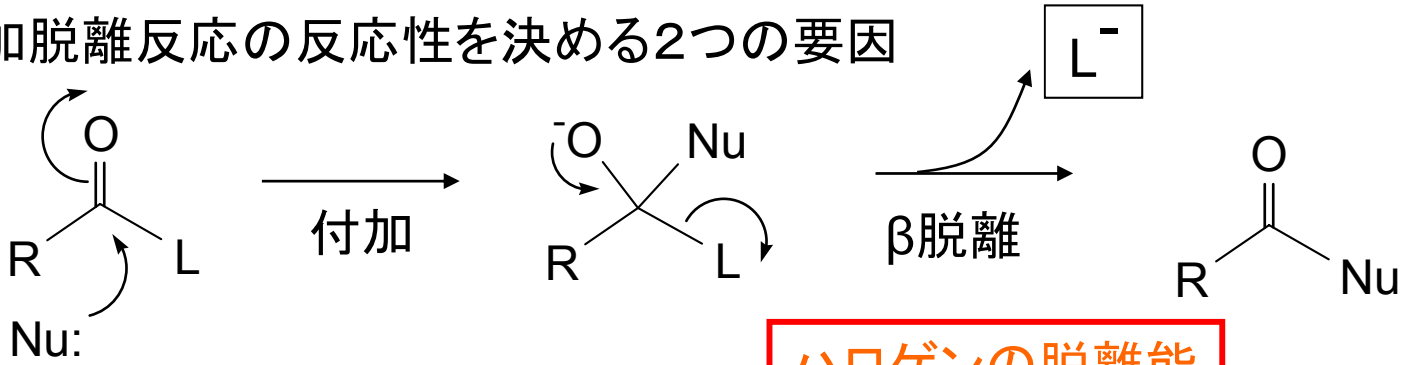
カルボニルへの付加反応

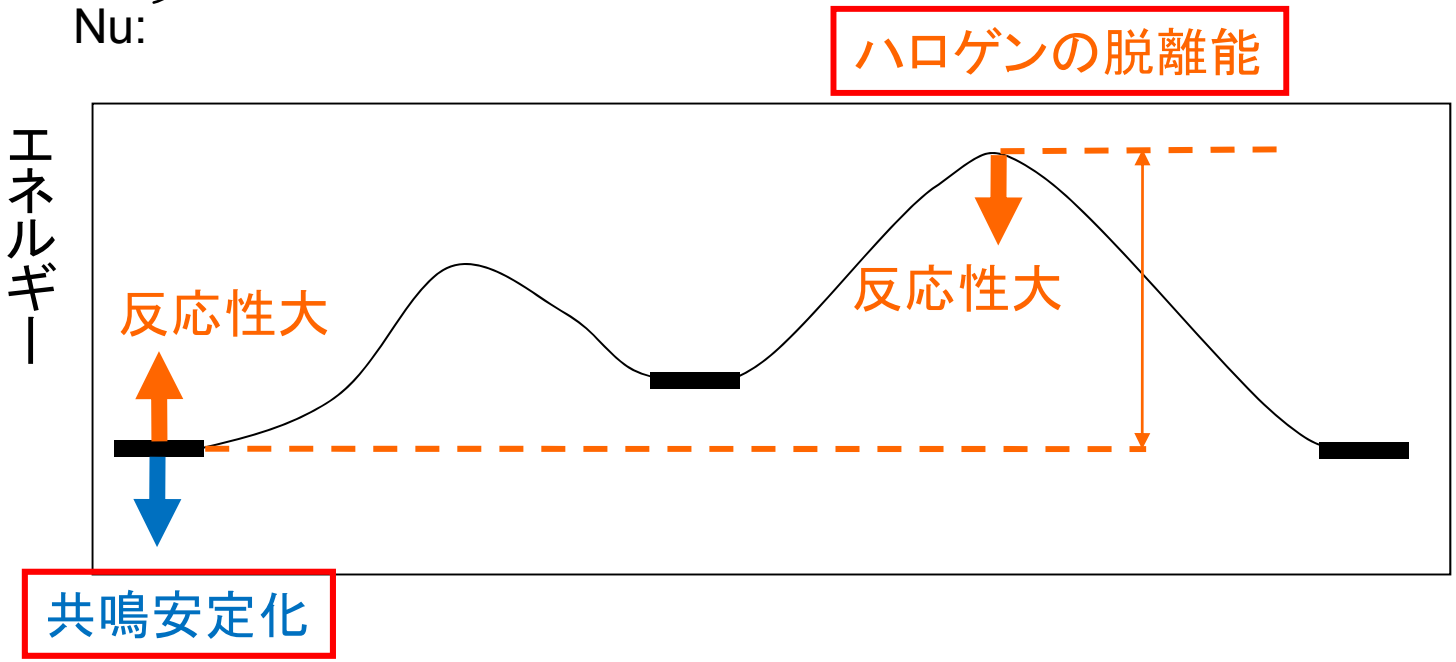


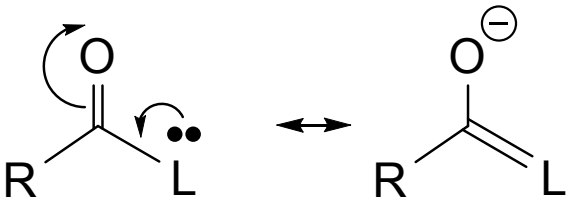
β脱離反応



求核的付加脱離反応の反応性を決める2つの要因







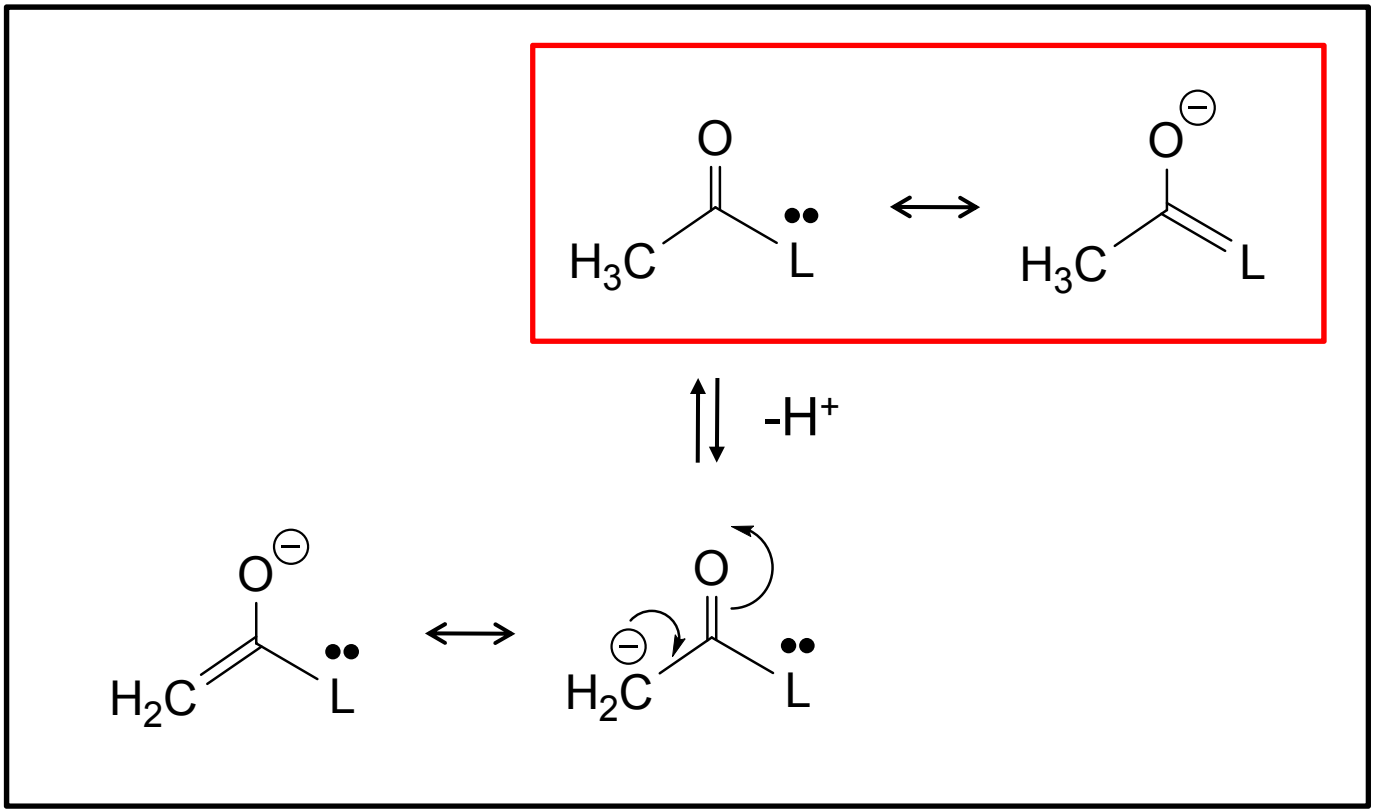
共鳴安定度（Lの電気陰性度で決まる）

L: $-NR_2$ > -OR > -O(C=O)R > -X

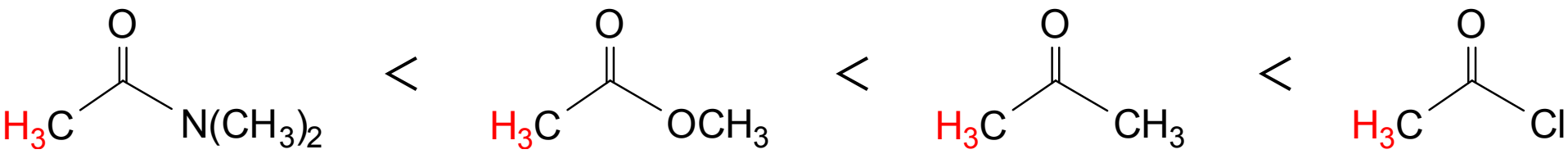
アミド　エステル　酸無水物　ハロゲン化アルカノイル

p. 950 表20－1参照

共鳴安定度大きいとプロトン脱離の平衡反応が反応物側に傾く



酸性度

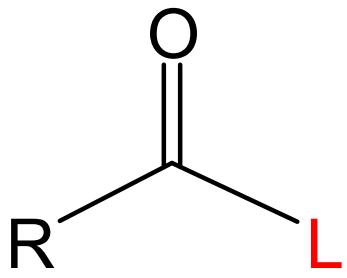


pKa = 30　　pKa = 25　　pKa = 20　　pKa = 16

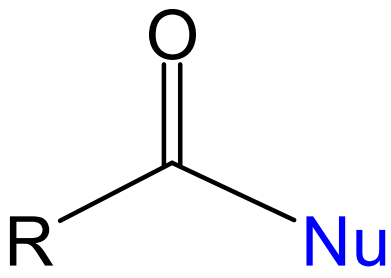
カルボン酸誘導体間の相互変換は前回やった。今回は、NuとしてH^-やR^-を学ぶ。

ケトン、アルデヒド

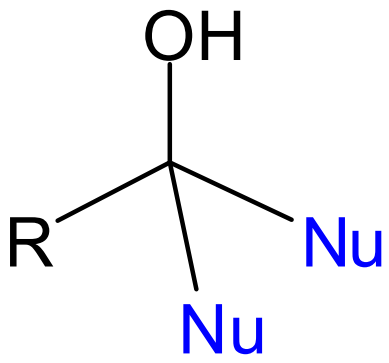
アルコール

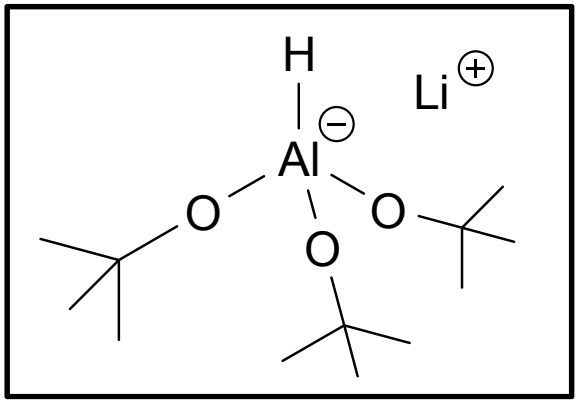


Nu →



Nu →





この段階で止まる条件

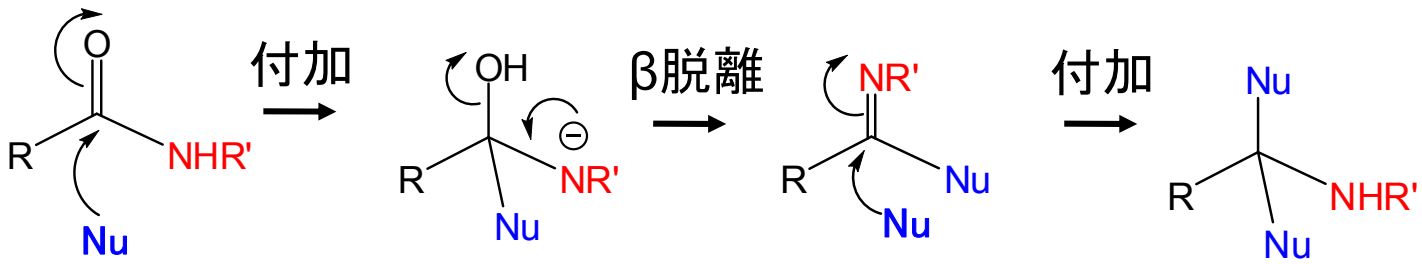
1）Nuからの共鳴安定化

2）Nu の求核性が低い

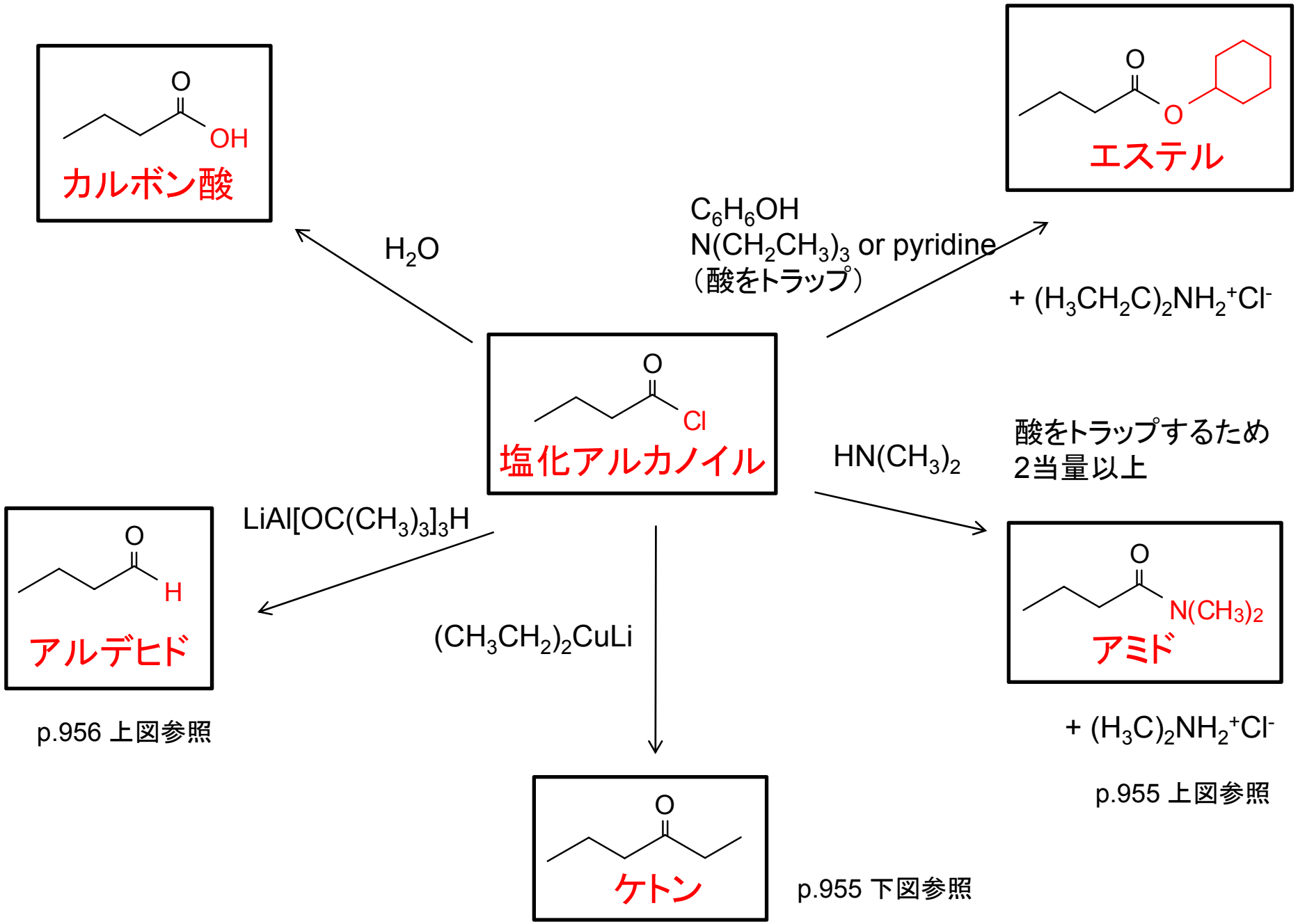
R_2CuLi
$LiAl(O^tBu)_3H$
$LiAl(^iBu)_2H$

RLi
RMgX
$LiAlH_4$

アミドの場合、こういう反応が起こる

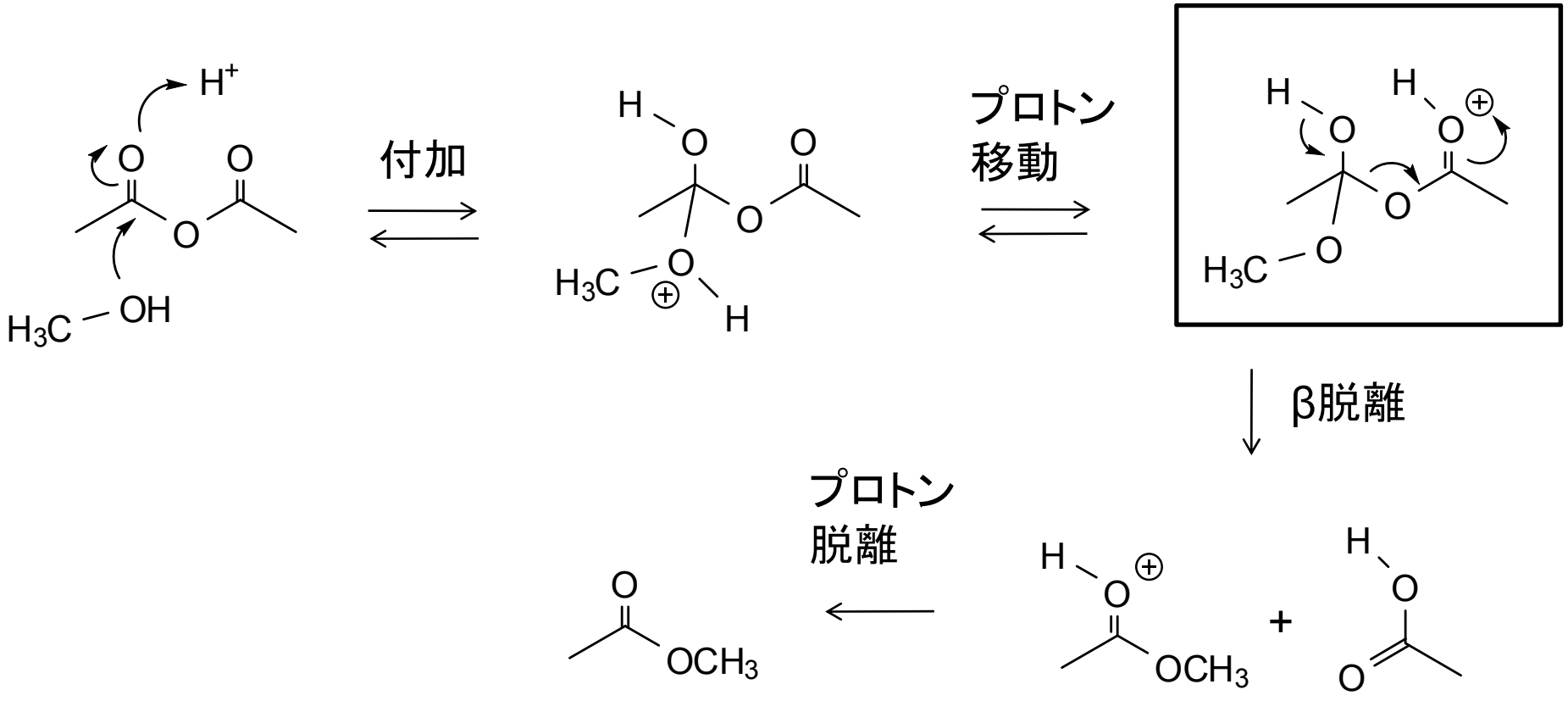


各論1：ハロゲン化アルカノイルの反応（p.956 練習問題20-7参照）

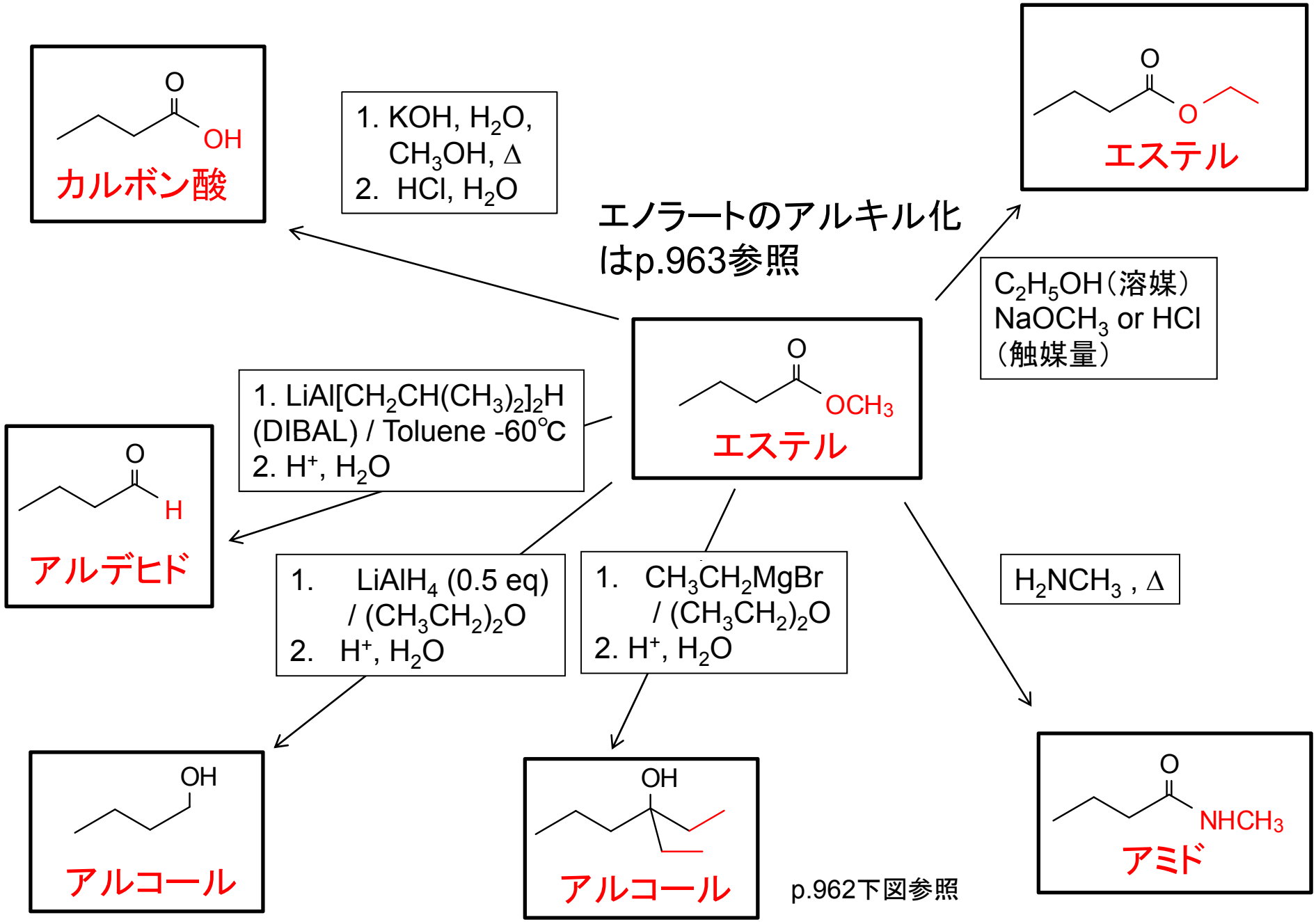


各論2：酸無水物の反応（p.958 練習問題20-9参照）

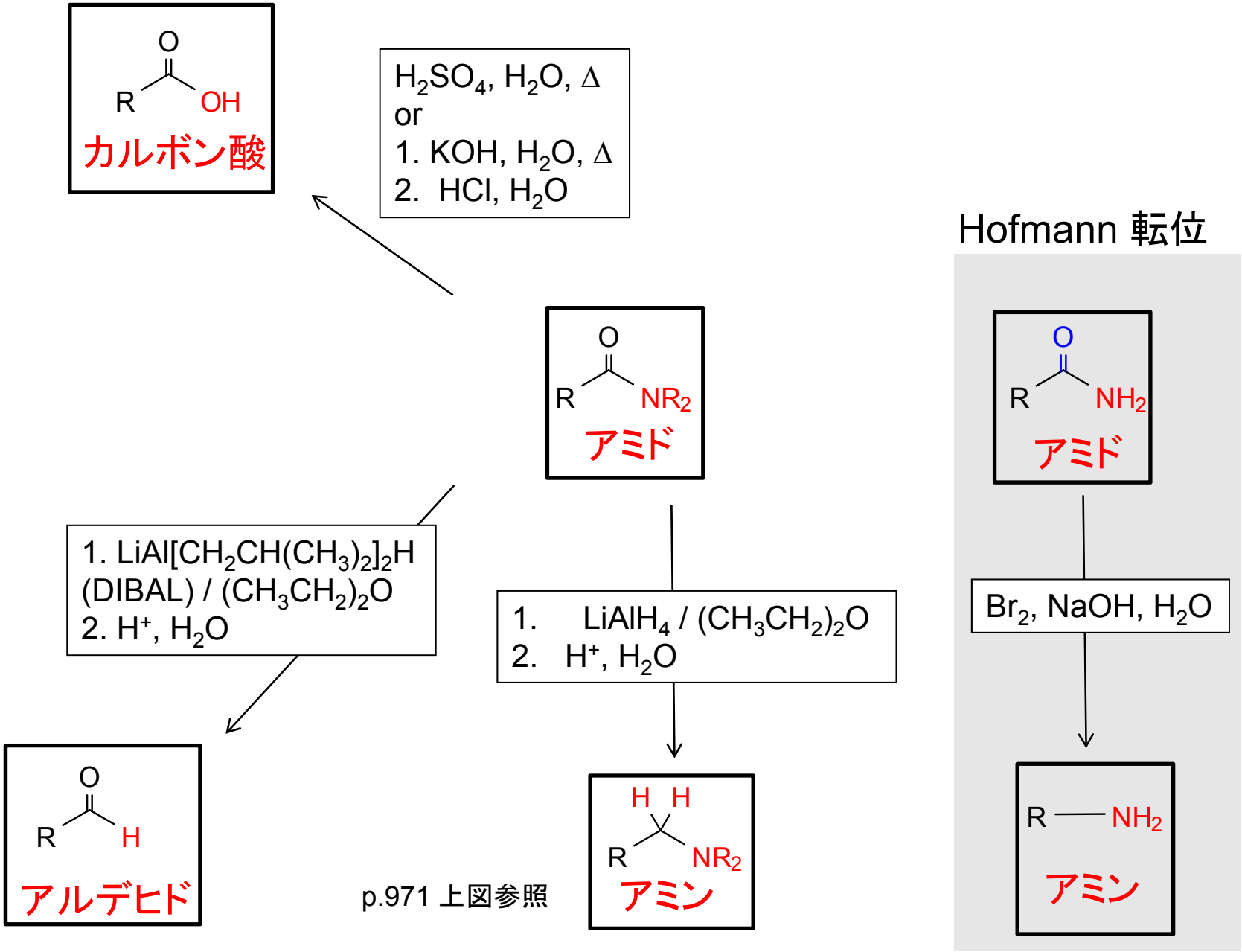
硫酸の存在下での無水酢酸とメタノールとの反応の機構を式で示せ。



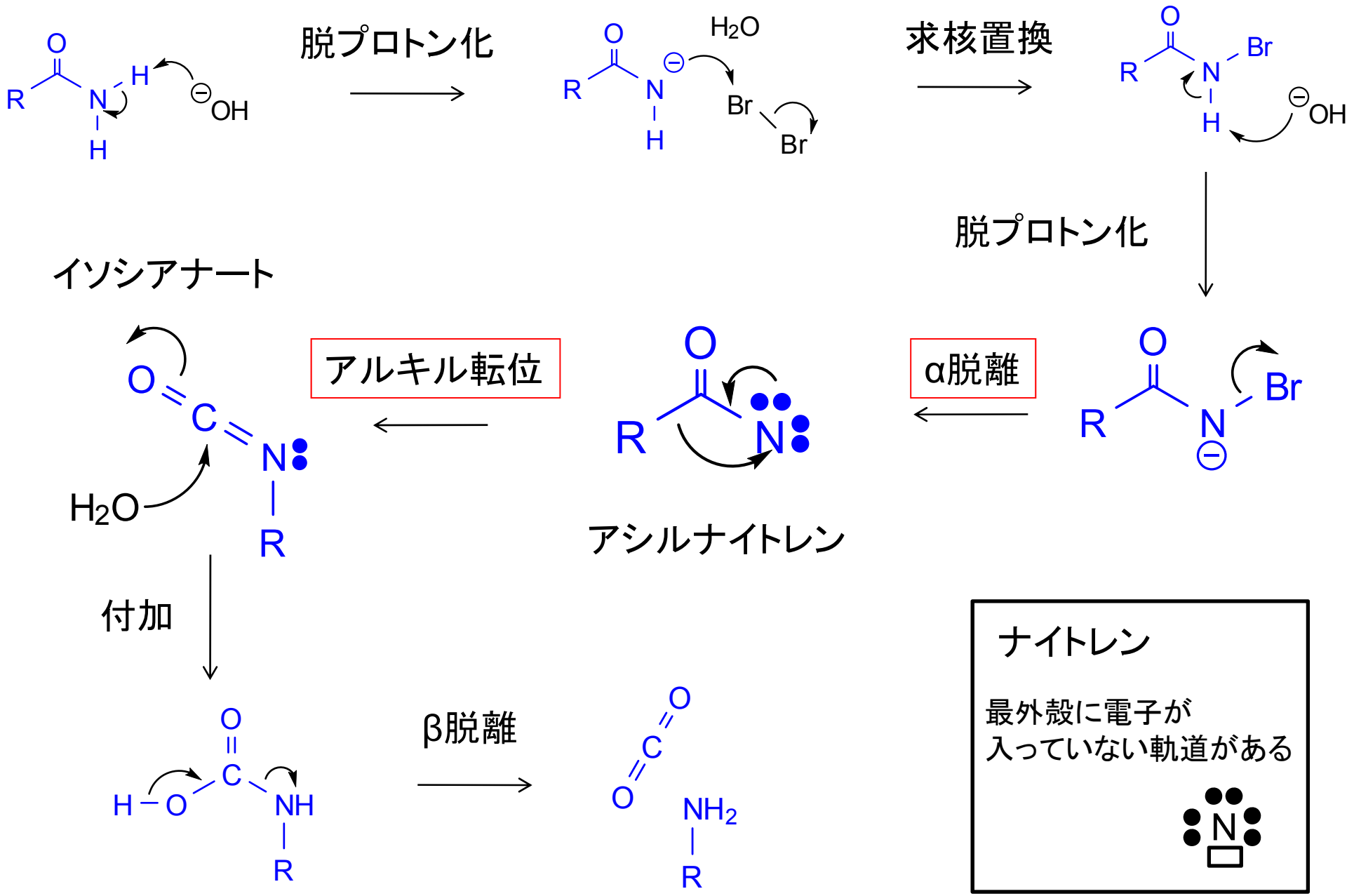
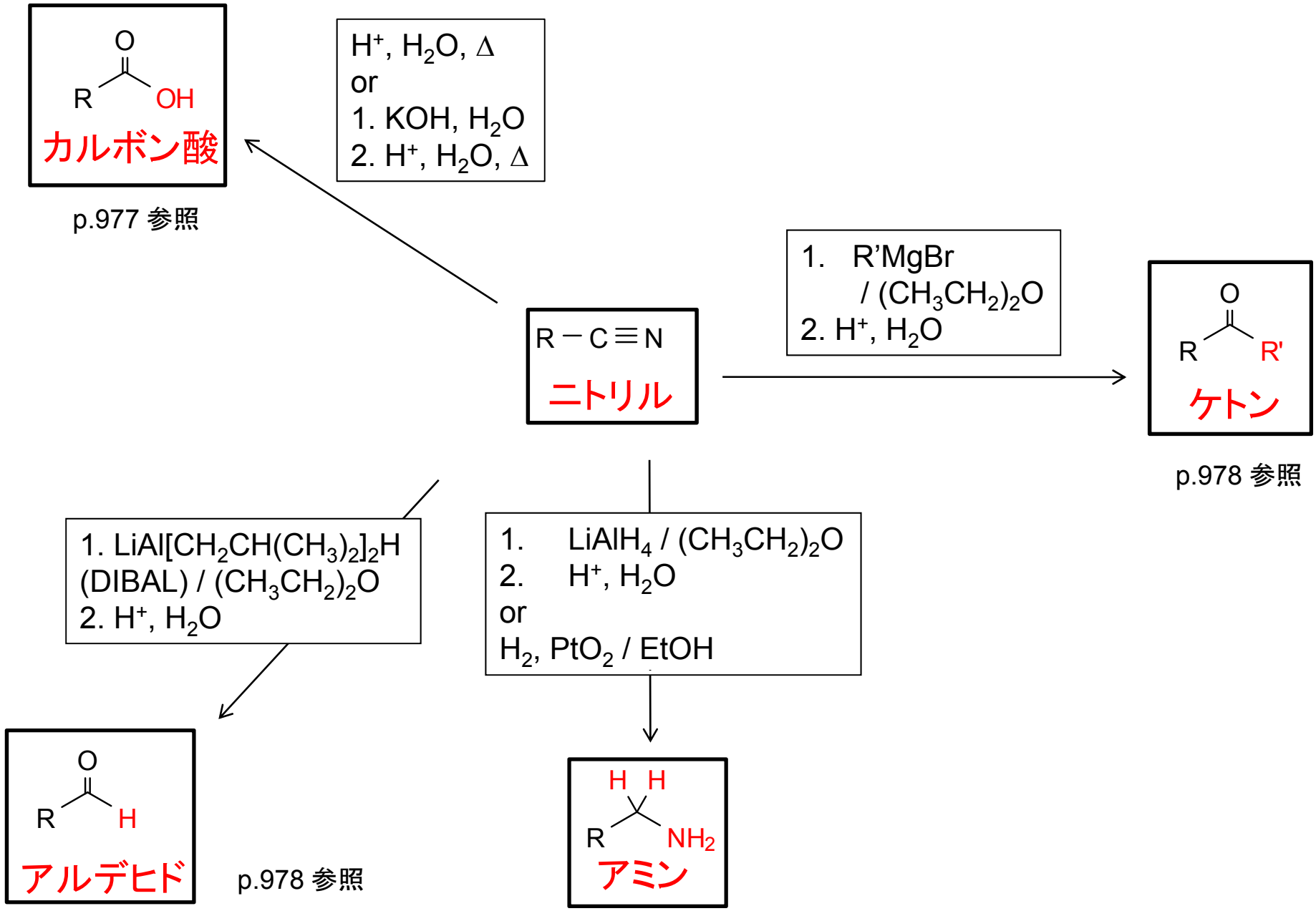
各論3：エステルの反応（p.956 練習問題20-7参照）



各論4：アミドの反応


O
R
OH
カルボン酸
H_2SO_4, H_2O, Δ
or
1. KOH, H_2O, Δ
2. HCl, H_2O
Hofmann 転位
p.973
O
R
NR_2
アミド
O
R
NH_2
アミド
1. $LiAl[CH_2CH(CH_3)_2]_2H$
(DIBAL) / $(CH_3CH_2)_2O$
2. H^+, H_2O
1. $LiAlH_4$ / $(CH_3CH_2)_2O$
2. H^+, H_2O
Br_2, NaOH, H_2O
O
R
H
アルデヒド
p.971 上図参照
H H
R
NR_2
アミン
R
NH_2
アミン

Hofmann 転位の機構



8）ニトリルの反応 （構造 p.976 図20-3）