

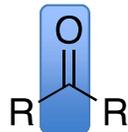
有機物質化学

有機化合物の反応(3)

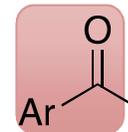
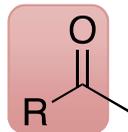
カルボニル化合物の反応(1)

○ カルボニル化合物の分類

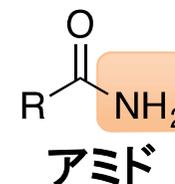
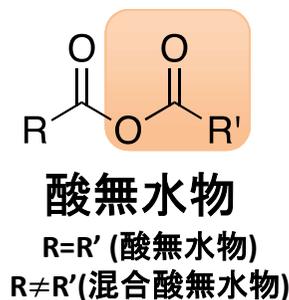
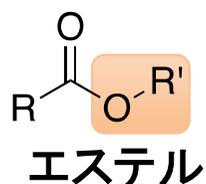
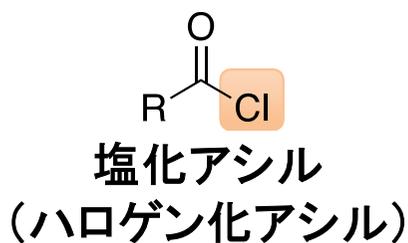
アシル基: アルキル基 (R) やアリール基 (Ar) と結合しているカルボニル基からなる



カルボニル基

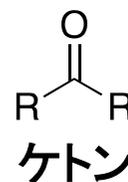
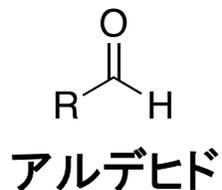


アシル基



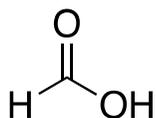
カルボン酸誘導体

求核剤で置換できる基
を持っている化合物群

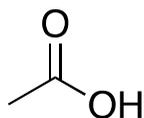


求核剤で置換されない

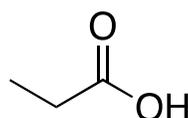
○ カルボン酸の命名



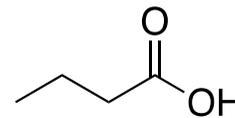
methanoic acid



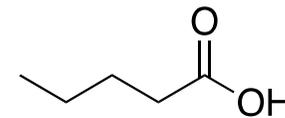
ethanoic acid



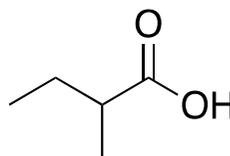
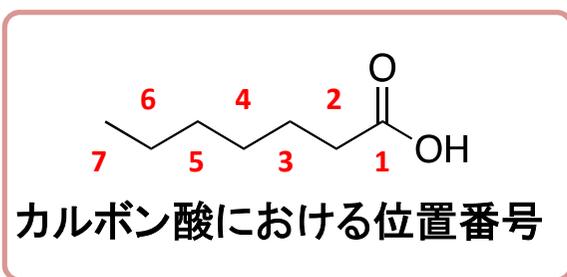
propanoic acid



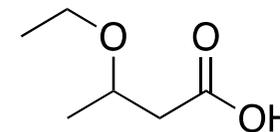
butanoic acid



pentanoic acid



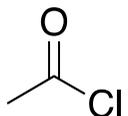
2-methylbutanoic acid



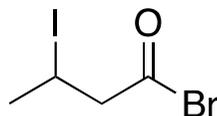
3-ethoxybutanoic acid

○ カルボン酸誘導体の命名

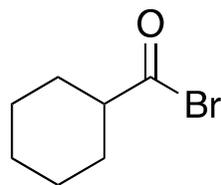
ハロゲン化アシル



ethanoyl chloride

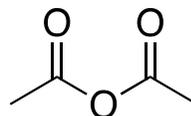


3-iodobutanoyl bromide

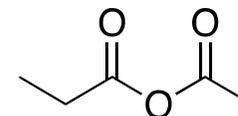


cyclohexanecarbonyl bromide

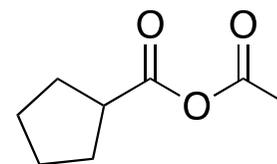
酸無水物



ethanoic anhydride



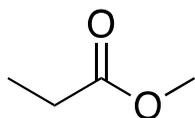
ethanoic propanoic anhydride



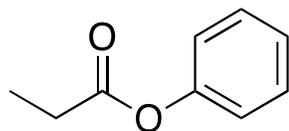
ethanoic cyclopentanecarboxylic anhydride

○ カルボン酸誘導体の命名

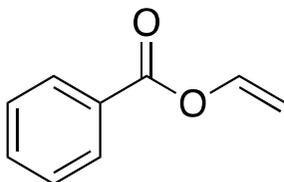
エステル



methyl propanoate

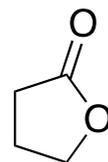


phenyl propanoate

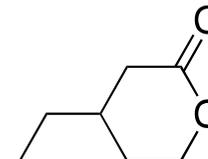


ethenyl phenylcarboxylate

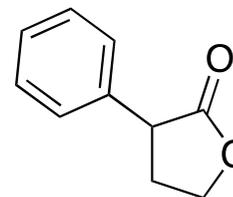
環状エステル(ラクトン)



Oxacyclopentan-2-one

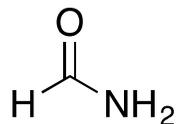


4-ethyloxacyclohexan-2-one

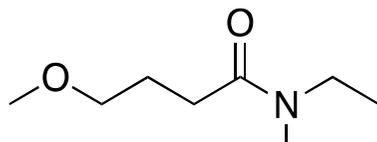


3-phenyloxacyclopentan-2-one

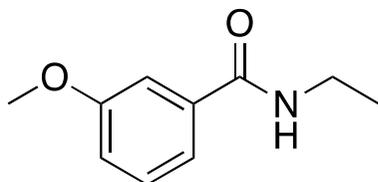
アミド



methanamide

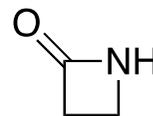


N-ethyl N-methyl
4-methoxybutanamide

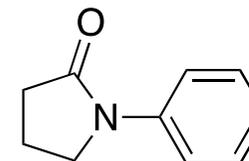


N-ethyl-3-methoxybenzencarboxamide

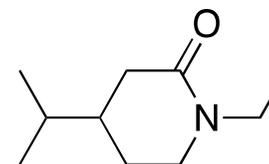
環状アミド(ラクタム)



Azacyclobutan-2-one

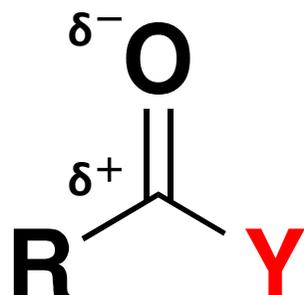


N-phenylazacyclopentan-2-one



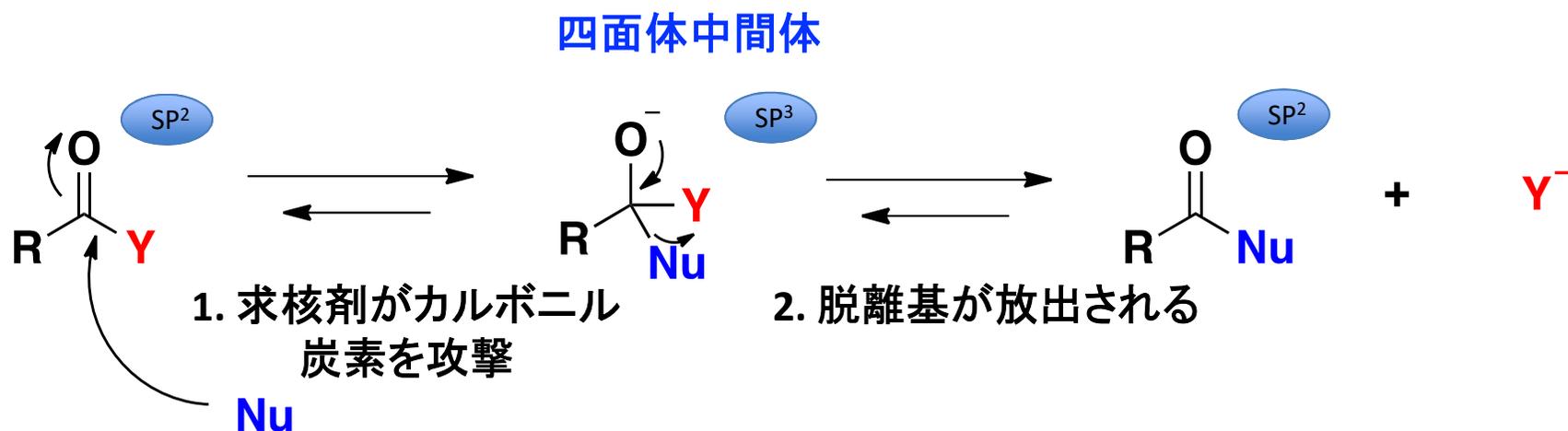
N-ethyl-4-(2-propyl)azacyclohexan-2-one

○ カルボン酸、およびカルボン酸誘導体の性質と反応性



カルボニル基は、電子吸引性度の高い酸素原子が電子を強く引きつけるために酸素側が電気的に陰性に、炭素側が電気的に陽性に分極しており、電気的に陽性のカルボニル炭素は、良好な求電子性(求電子剤)を示す。

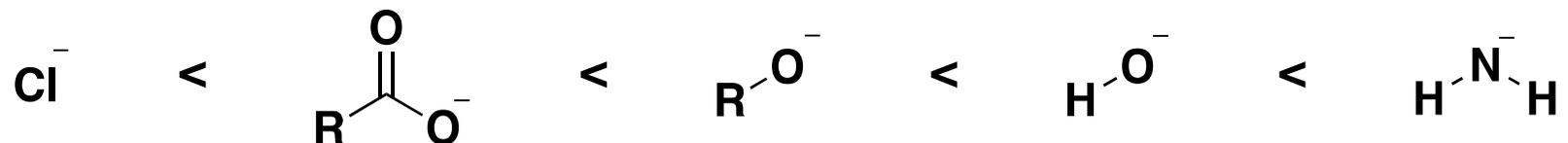
• 求核アシル置換反応



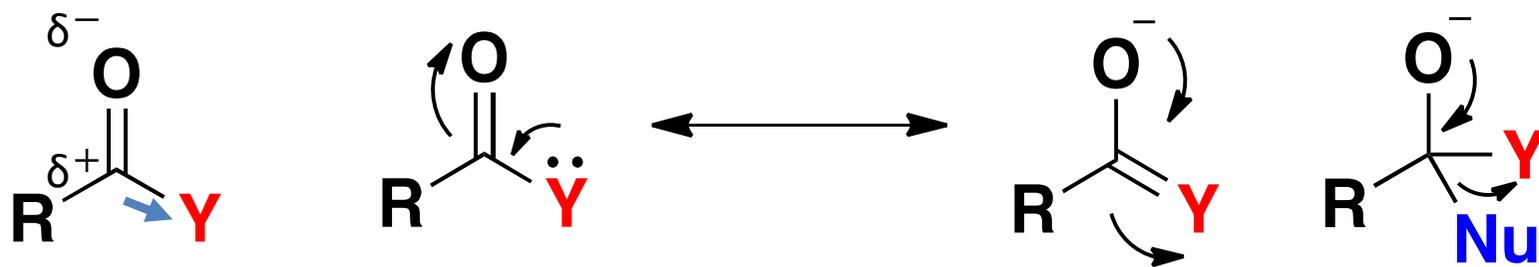
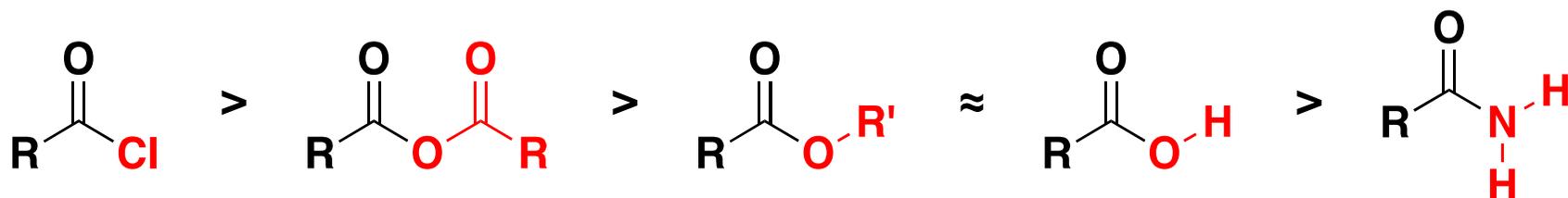
- 塩基性が $\text{Nu} > \text{Y}^-$ ならば反応が進行する。
- 塩基性が $\text{Nu} \geq \text{Y}^-$ ならば、基質と置換生成物の混合物が得られる。
- 塩基性が $\text{Nu} < \text{Y}^-$ ならば反応は進行しない。

○ カルボン酸、およびカルボン酸誘導体の反応性の比較

• 脱離基(Y)の塩基性の比較



• カルボン酸誘導体の反応性の比較

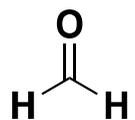


Yの電子吸引性がカルボニル炭素の求電子性を増大

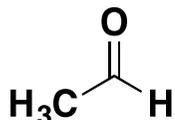
共鳴安定化の寄与の低下

脱離能の向上

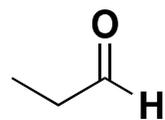
○ アルデヒドの命名



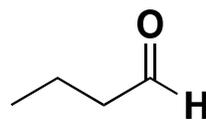
methanal



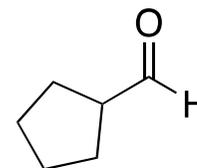
ethanal



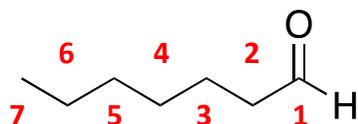
propanal



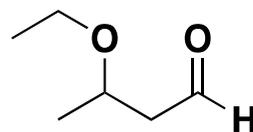
butanal



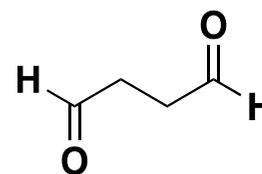
cyclopentanecarbaldehyde



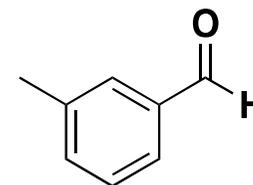
アルデヒドにおける位置番号



3-ethoxybutanal

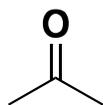


butanedial

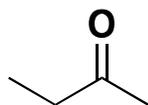


3-methylbenzaldehyde

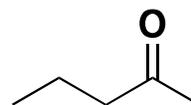
○ ケトンの命名



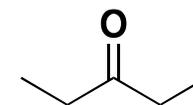
propanone
(methylketone)



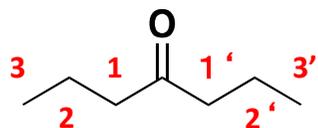
butanone
(ethyl methylketone)



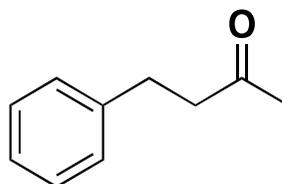
pentan-2-one



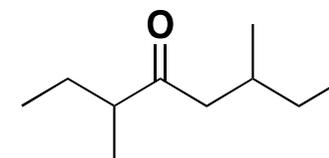
pentan-3-one



ケトンにおける位置番号
(R命名法)

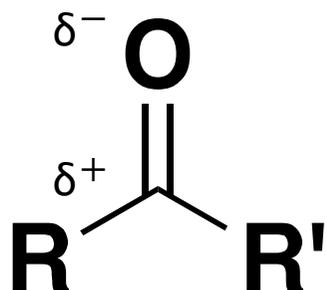


4-phenylbutan-2-one
(methyl 2-phenylethylketone)



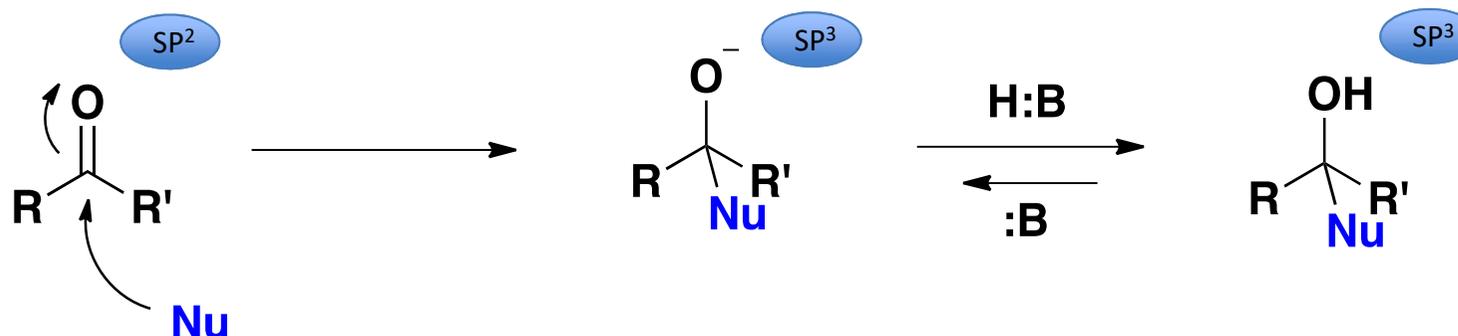
3,6-dimethyloctan-4-one
(2-methylbutyl 1'-methylpropylketone)

○ アルデヒド、ケトン類の性質と反応性

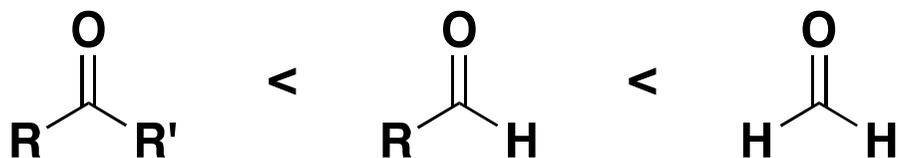


カルボニル基では、酸素が炭素より電氣的に陰性であるから、酸素が2重結合の電子のかなり部分を占有する。よって、カルボニル基の極性は大きく、カルボニル炭素は、正の電荷を帯び、求核剤に攻撃される。

• 求核付加反応



カルボニル化合物の反応性

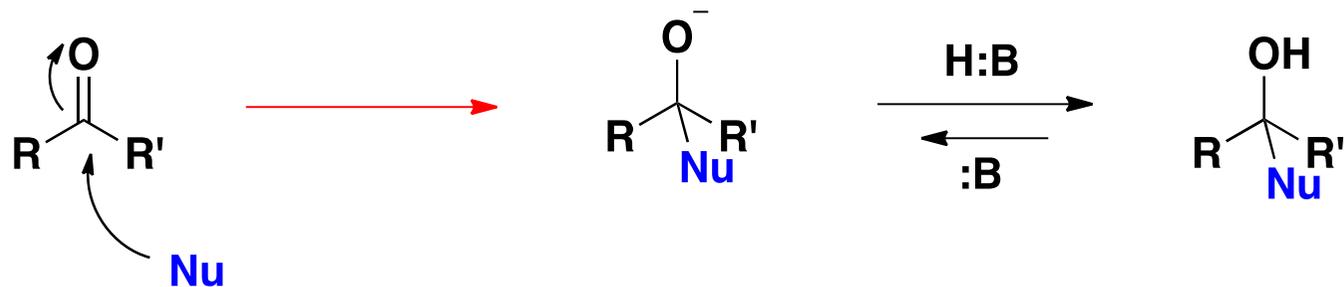


•カルボニル炭素の局所的な正電荷は、電子供与基であるアルキル基(R, R')によって低くなる。(求電子性の低下)

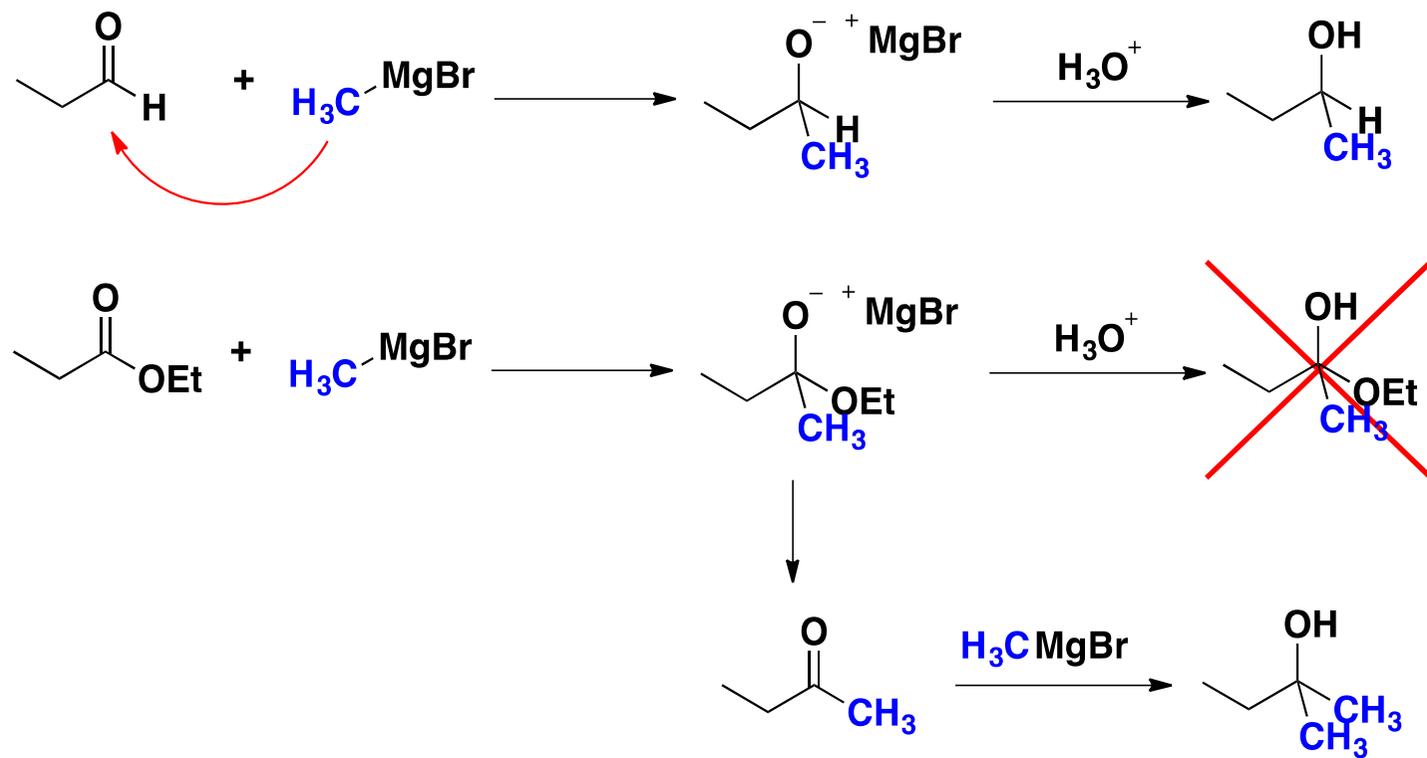
•嵩高さがより大きなアルキル基(R, R')が置換によって、カルボニル炭素への求核剤の接近が不利になっている。

•不可逆的求核付加反応

求核剤が強塩基ならば、四面体中間体から置換基が放出されない(不可逆的)。

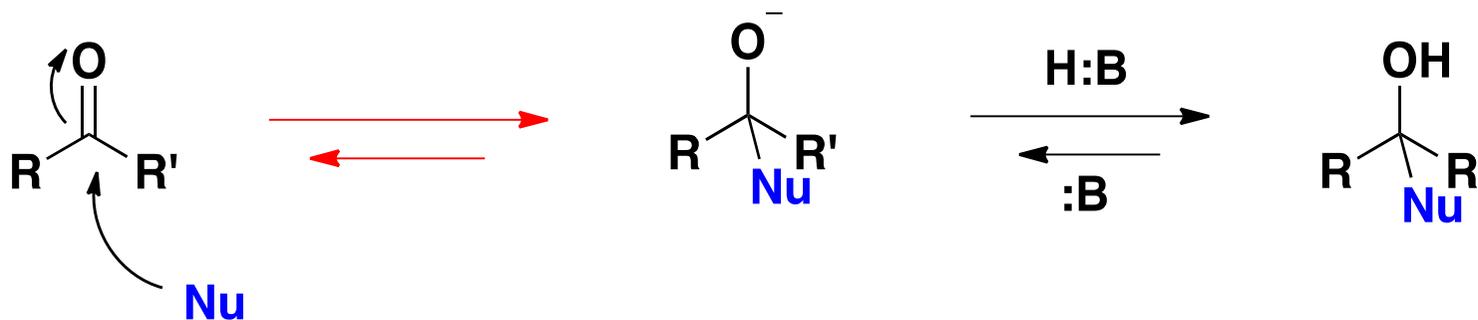


反応例

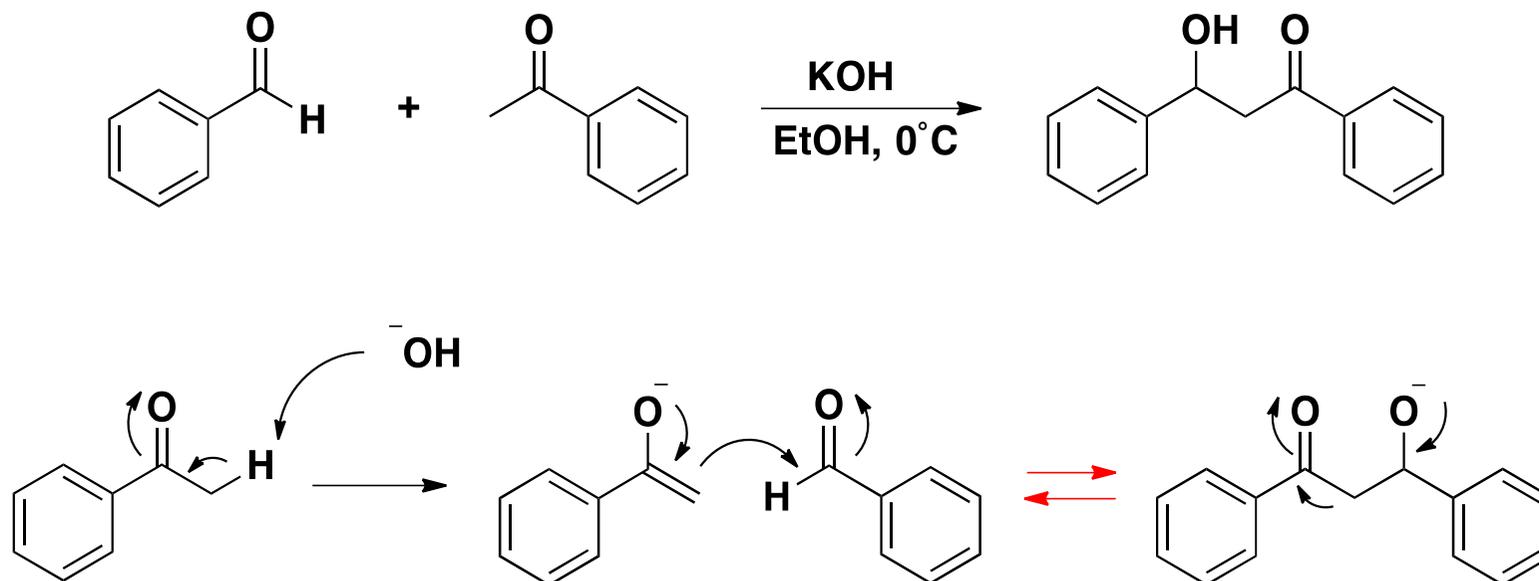


•可逆的求核付加反応

求核剤が比較的弱い塩基ならば、四面体中間体から置換基が放出可能である(可逆的)。

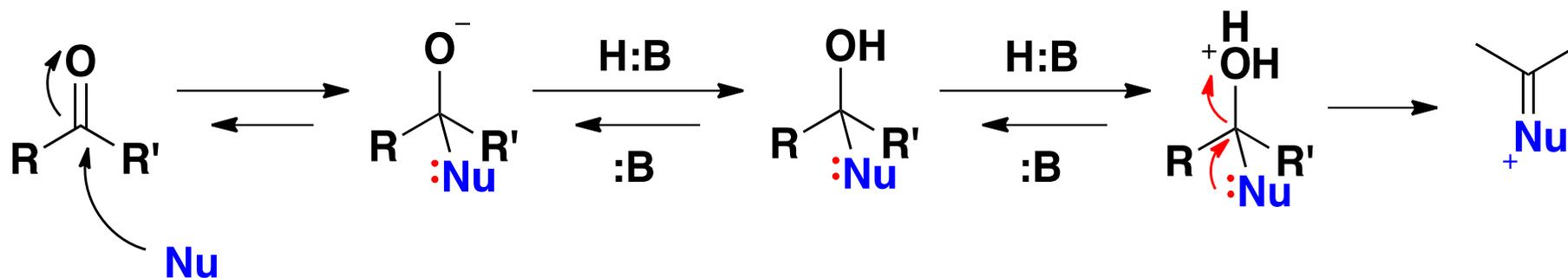


反応例 (aldol反応)



•求核付加－脱離反応

求核剤の攻撃原子が孤立電子対を持ち、生成するOH基をプロトン化する十分な酸があれば水が脱離する(求核付加－脱離)。



反応例

