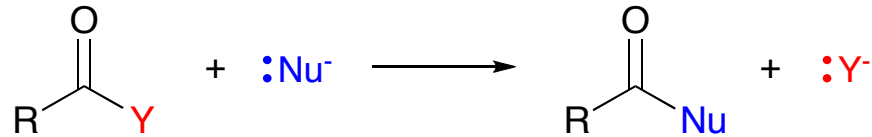


21章のポイント

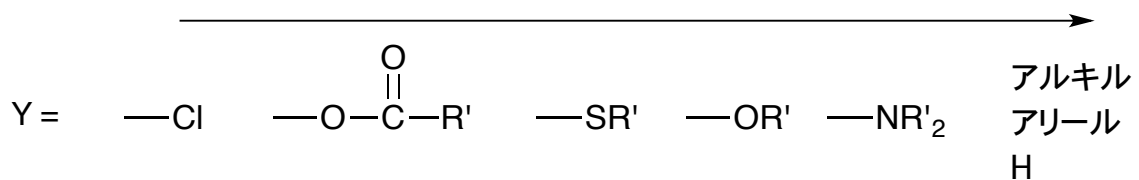
基本的な反応

以下の求核アシル置換だけ

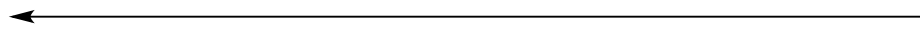


あとは化合物の安定性（講義で話した通り基本的には電気陰性度の順と覚えればOK）を参考に、「不安定な方には行きにくいけれど、安定な方には行きやすい」を元に考える。反応性が高い＝安定性が低い

安定性（脱離しにくさ）

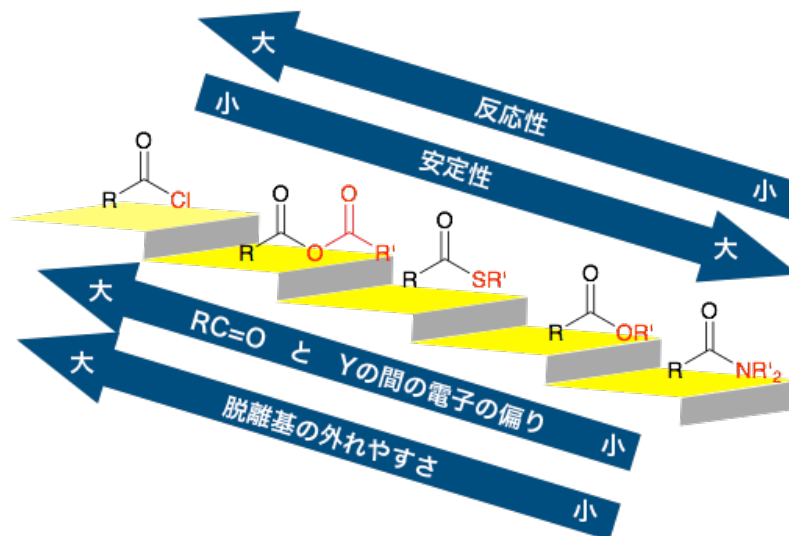


反応性（脱離しやすさ）



ちなみにこの順番は下の方の求核剤の反応性でも同じことが言える。

同じ話だが言い換えると以下の通り。下がる側に変換するのは簡単だが、上がる側に変換するのは困難（教科書の不可能は強すぎる表現かな）。



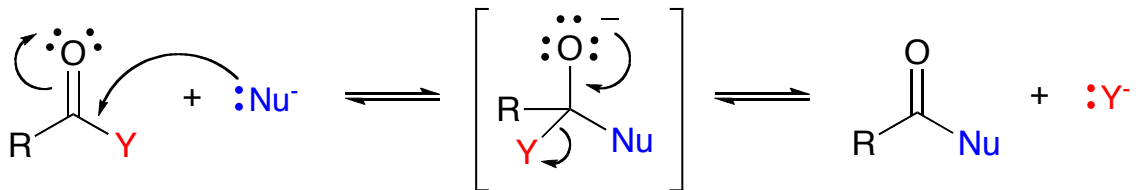
この反応の例外

・・・ケトン、アルデヒドができる場合 (p.818,827 など)

できたケトンとアルデヒドはさらに求核付加反応を受ける

「Grignard などは、ケトン・アルデヒドには1本、エステル・酸クロには2本刺さる」

求核置換反応の反応機構



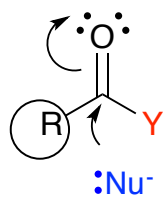
平衡反応だが、YとNu⁻の脱離性（求核性）の差が大きければ、一方のみに平衡が偏る（例えばYの脱離性がNu⁻の脱離性より大幅に高ければ、反応はほぼ完全に右に向かって進行する）。

酸塩化物の合成のように、本来 Cl^- よりも脱離しにくい OH^- を無理矢理脱離させるためには、不安定な基質（この場合 SOCl_2 ）を用いて、安定な副生成物（この場合 SO_2 ）が生じる反応である必要がある。

反応機構を元に、基質の反応性を考えると・・・

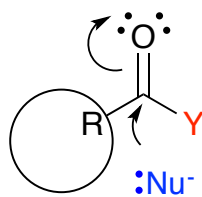
アシル化合物側の立体障害

Rが小さい



反応しやすい

Rが大きい



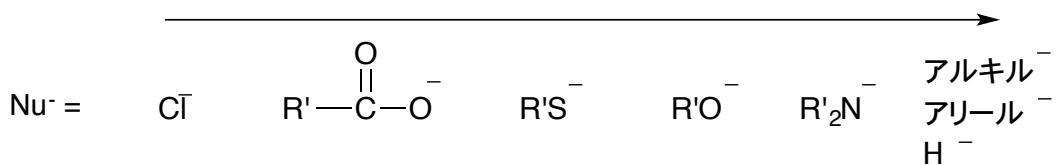
反応しにくい



Rの級数が小さい方が
高反応性
(p.804)

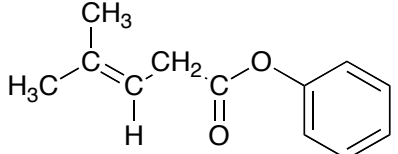
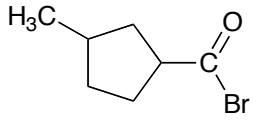
求核剤の反応性

求核性(反応しやすさ)



練習問題

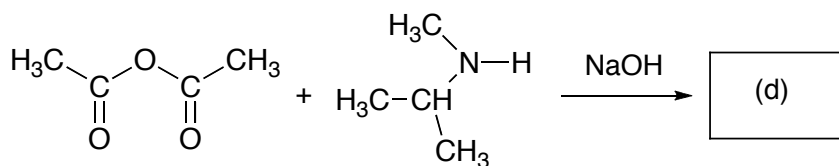
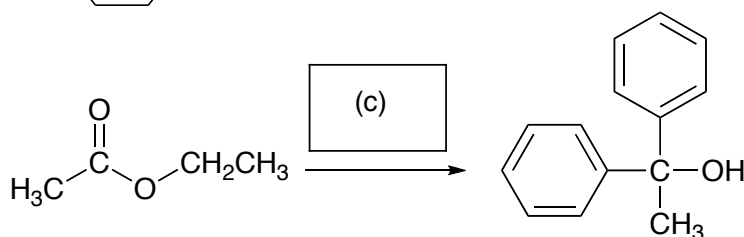
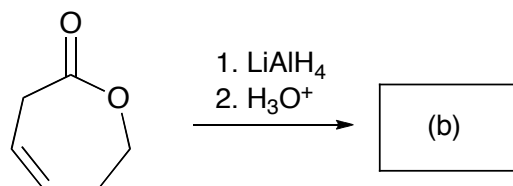
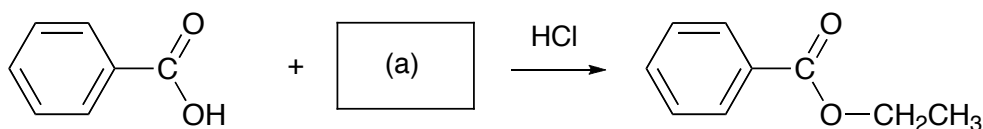
1 以下の化合物に対して、構造が示してあるものには IUPAC 名を、IUPAC 名が示してあるものには構造を答えよ。

(a) <i>N</i> -メチル- <i>N</i> -プロピルホルムアミド	(b) シクロヘキサンカルボン酸無水物
(c) 	(d) 

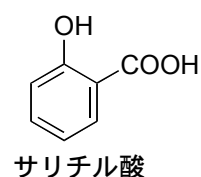
2 以下の反応の空欄を埋めよ。ただし、反応に複数段階を要する場合は以下の例のように書くこと。

例 1. NaOH, H₂O

2. H₃O⁺

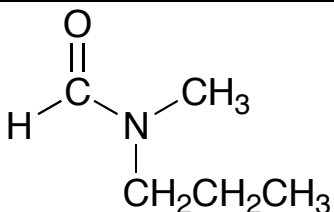
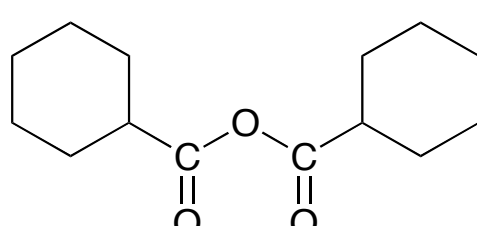


3 (大学院入試過去問) サリチル酸 (2-ヒドロキシ安息香酸) を(i)サリチル酸メチル、(ii)2-アセトキシ安息香酸 (アスピリン)、および(iii)2-メトキシ安息香酸に変換する方法をそれぞれ示せ。ただし、反応は一段階で進行するとは限らない。

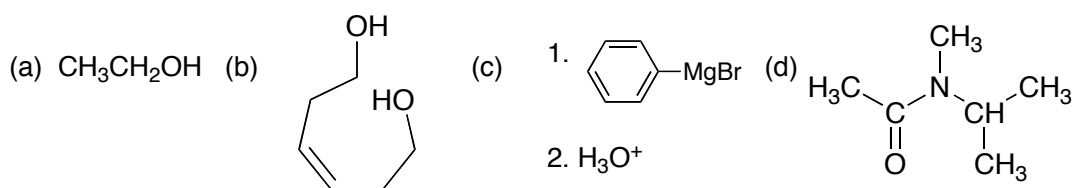


解答

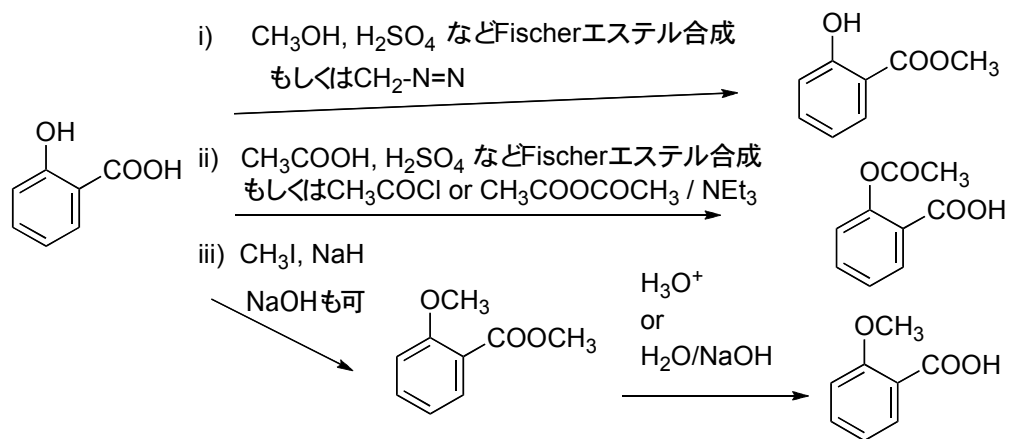
1

<p>(a)</p> 	<p>(b)</p> 
<p>(c) 4-メチル-3-ペンテン酸フェニル phenyl 4-methylpent-3-enoate phenyl 4-methyl-3-pentenoate</p>	<p>(d) 臭化 3-メチルシクロペンタンカルボニル ボニル 3-methylcyclopentanecarbonyl bromide</p>

2



3



21 章の重要問題

基本的な問題 21.1,2,3,4,5,7,9,11,12,14,18,19,45,46,48,49,50,53

応用問題 21.10,15,16,20,21,31,32,33,34,52,58