

2022年度 有機化学III：授業の予定

連絡先：吉村文彦（講義担当）：居室6511室
fumi@u-shizuoka-ken.ac.jp
稲井誠（宿題担当）
makinai@u-shizuoka-ken.ac.jp

教科書：「ボルハルト・ショアー 現代有機化学 第8版 (下)」

1回(6/6)：17章 p1007-1022
2回(6/9)：17章 p1022-1036
3回(6/13)：17章 p1036-1053
4回(6/16)：17章の演習
18章 p1073-1083
5回(6/20)：18章 p1083-1097
6回(6/23)：18章 p1097-1110
7回(6/27)：18章 p1010-1114
18章の演習

8回(6/30)：19章 p1131-1154
9回(7/4)：19章 p1154-1177
10回(7/7)：20章 p1193-1216
11回(7/11)：20章 p1216-1229
12回(7/14)：20章 p1229-1234
19章と20章の演習
13回(7/21)：21章 p1251-1275
14回(7/25)：21章 p1275-1291
21章の演習
15回(7/28)：予備日

有機化学III：成績の評価と連絡事項

評価：試験の成績が**60点以上**で合格。

- ・60点未満の学生は、宿題提出1回につき1点を加算後60点以上なら合格。

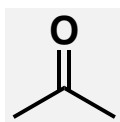
- ・講義スライド、演習問題など授業資料は、薬造のHP内の「授業情報」に掲示する。<https://www.us-yakuzo.jp/lesson/>
- ・宿題は、授業当日ユニパで連絡する。
解答は、画像ファイル(JPEG or PDF)としてユニパでアップロードすること。
- ・宿題の締切：**1週間後の午前9時**
- ・宿題の模範解答、過去の試験問題をHPで公開する。
- ・演習の日は、演習問題を解いてから授業に参加する。

17章：今回の要点

17章 アルデヒドとケトン：p1007-1022

- (1) アルデヒドとケトンの構造と命名
- (2) カルボニル基の構造：大きな極性
- (3) アルデヒドとケトンの合成
 - ・アルコールの酸化
 - ・アルケンのオゾン分解
 - ・アルキンの水和
 - ・Friedel-Craftsアシル化
(芳香族カルボニル化合物限定)

17章：はじめに p1007



カルボニル基：炭素-酸素二重結合

電子不足な炭素と容易に切断される π 結合をもつため、多くの有用な反応(特に炭素-炭素結合形成)を起こす



有機化学で最も重要な官能基

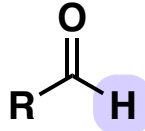
反応の基本的な原則：

- ・ 求核剤が求電子剤を攻撃する
- ・ π 結合は容易に切断される
- ・ 優れた脱離基との結合は容易に切断される(19,20章)

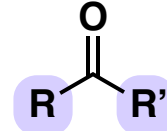
17章：カルボニル基の分類 p1007

カルボニル基をもつ化合物は大きく2つに分類される

1) カルボニル基に炭素または水素原子が結合した化合物



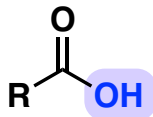
アルデヒド



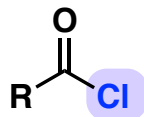
ケトン

少なくとも1つの H 原子が結合 2つのアルキル基またはアリアル基が結合

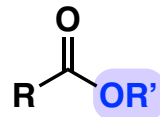
2) カルボニル基に電気陰性度の大きな原子が結合した化合物 (19,20章)



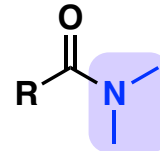
カルボン酸



酸塩化物
(塩化アシル)



エステル

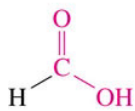


アミド

17-1：慣用名 p1008

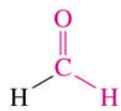
アルデヒド：母体の慣用名に接尾語 -aldehyde をつける

(-ic acid, -oic acid) → (-aldehyde)



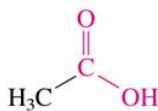
Formic acid

ギ酸



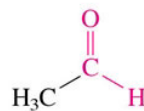
Formaldehyde

ホルム
アルデヒド



Acetic acid

酢酸



Acetaldehyde

アセト
アルデヒド



o-Bromobenzoic acid

安息香酸



o-Bromobenzaldehyde

ベンズ
アルデヒド

ケトン：2つの置換基をアルファベット順に並べて
接尾語 -ketone をつける



Dimethyl ketone
(Acetone)

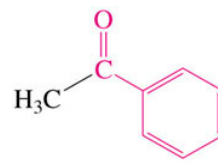
アセトン
(例外)



Ethyl methyl ketone

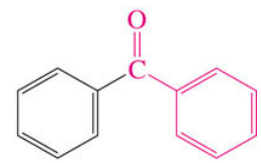


Diethyl ketone



Acetophenone

アセトフェノン
(例外)



Benzophenone

ベンゾフェノン
(例外)

17-1 : アルデヒドの命名法(IUPAC) p1008

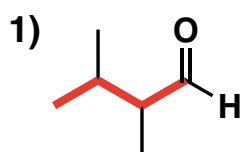
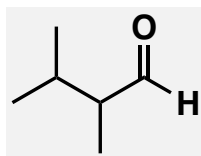
非環状(鎖状)アルデヒド :

1) CHO基を含む最長鎖を特定し名称をつける

アルカン (alkane) → アルカナール (alkanal)

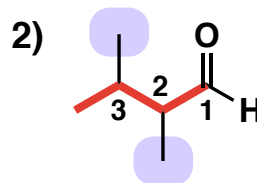
2) 炭素鎖に番号をつけ置換基を命名する。CHO基の炭素がC1。

例 :



4炭素

ブタン (butane) → ブタナール (butanal)



答 : 2,3-ジメチルブタナール (2,3-dimethylbutanal)

17-1 : アルデヒドの命名法(IUPAC) p1008

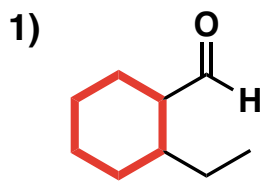
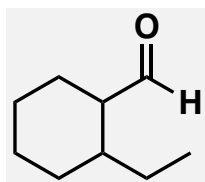
環状アルデヒド :

1) CHO基が結合した環を特定し名称をつける

シクロアルカン (cycloalkane) → シクロアルカンカルボアルデヒド (cycloalkanecarbaldehyde)

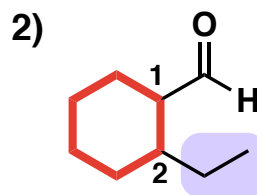
2) 炭素鎖に番号をつけ置換基を命名する。
CHO基の結合した炭素がC1。

例 :



6員環

シクロヘキサン+カルボアルデヒド (cyclohexane) (carbaldehyde)



答 : 2-エチルシクロヘキサンカルボアルデヒド (2-ethylcyclohexane carbaldehyde)

17-1 : ケトンの命名法(IUPAC) p1009

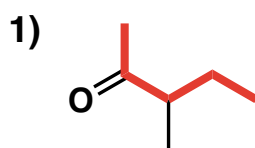
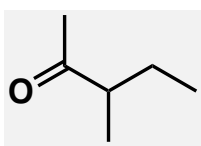
非環状(鎖状)ケトン :

1) **カルボニル基**を含む最長鎖を特定し名称をつける

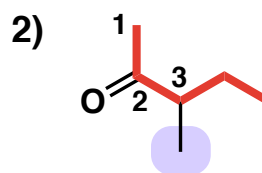
アルカン (alkane) → アルカノン (alkanone)

2) 炭素鎖に番号をつけ置換基を命名する。
カルボニル炭素をできるだけ小さい番号にする。

例 :



5炭素
ペンタン
(pentane) → ペンタノン
(pentanone)



答 : 3-メチル-2-ペンタノン
(3-methyl-2-pentanone)

~~誤答 : 3-メチル-4-ペンタノン
(3-methyl-4-pentanone)~~

17-1 : ケトンの命名法(IUPAC) p1009

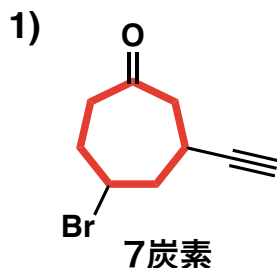
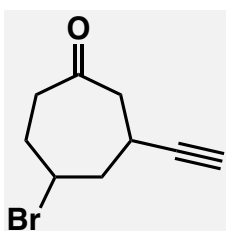
環状ケトン :

1) **カルボニル基**を含む環を特定し名称をつける

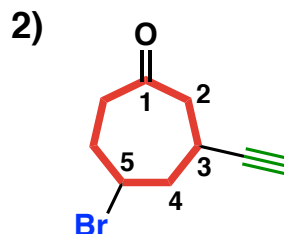
シクロアルカン (cycloalkane) → シクロアルカノン (cycloalkanone)

2) 炭素鎖に番号をつけ置換基を命名する。
カルボニル炭素がC1。

例 :



シクロヘプタノン
(cycloheptanone)

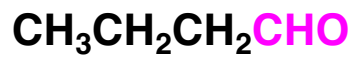


答 : 5-ブromo-3-エチニル
シクロヘプタノン
(3-bromo-3-ethynyl
cycloheptanone)

~~誤答 : 4-ブromo-6-エチニルシクロヘプタノン~~

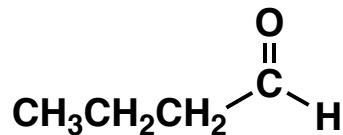
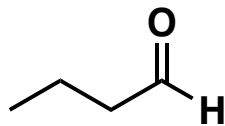
17-1 : 構造の表記法の注意 p1011

アルデヒド (例 : ブタナール)

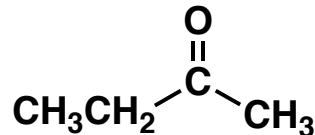
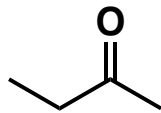
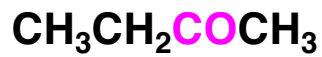


間違い

-COHとは書かないこと

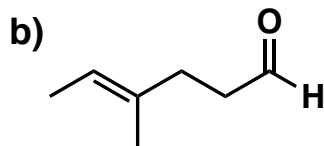


ケトン (例 : 2-ブタノン)



練習問題17-1 p1010

次の化合物の名称あるいは構造を示せ

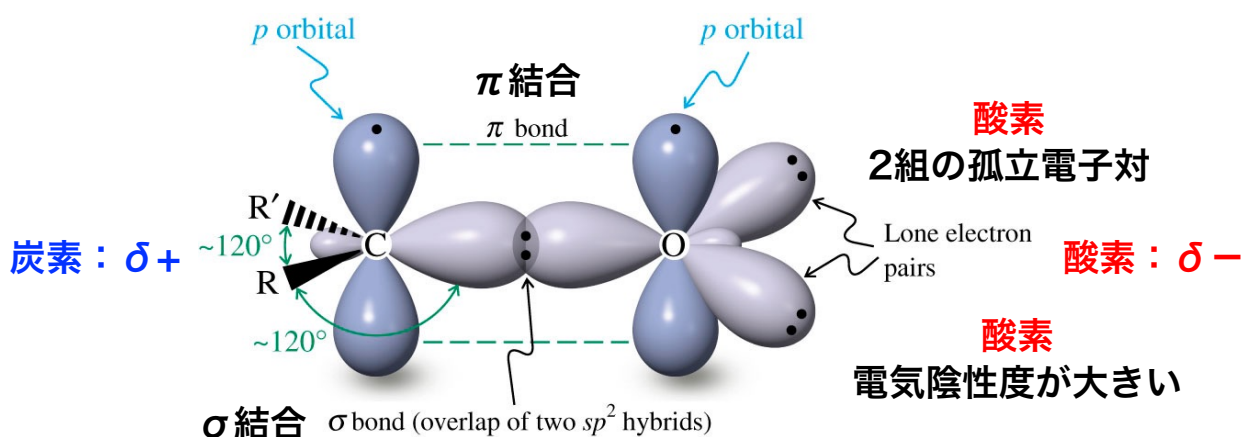


e) 4-ブロモシクロヘキサノン

重要：17-2 カルボニル基の構造 p1012

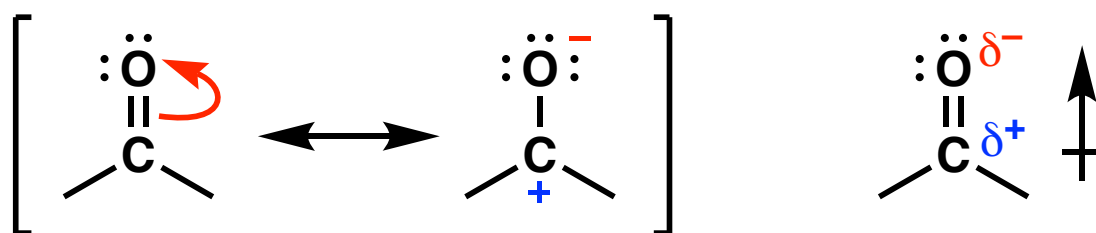
短く、強く、大きな極性

- カルボニル基の炭素と酸素は共に sp^2 混成
- 平面三角形構造(R, R', C, Oは同一平面内)
- 結合角は約 120°
- 2つの p 軌道は骨格に垂直



重要：17-2 カルボニル基の分極 p1012

酸素は炭素よりも電気陰性度が大きいため、結合は大きく分極

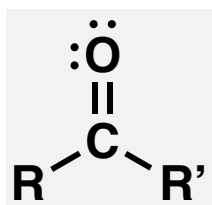


炭素：求電子性、酸素：求核性で塩基性

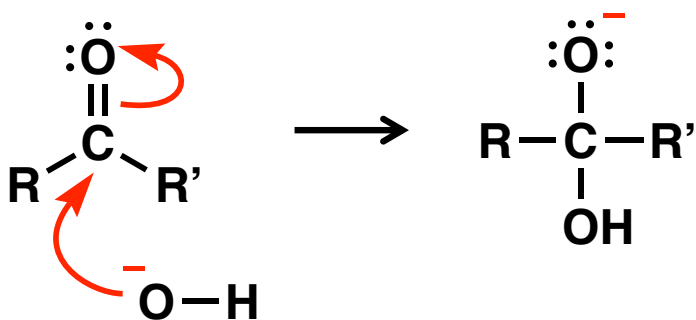
カルボニル化合物は高極性・高沸点

参考：分極と反応性 次回の講義

カルボニル



求核剤の攻撃



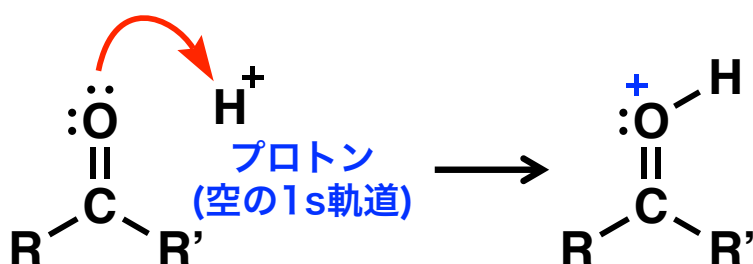
求電子剤の反応

価電子

炭素：4個 $\cdot\dot{C}\cdot$

酸素：6個 $\cdot\dot{O}\cdot$

水素：1個 $H\cdot$

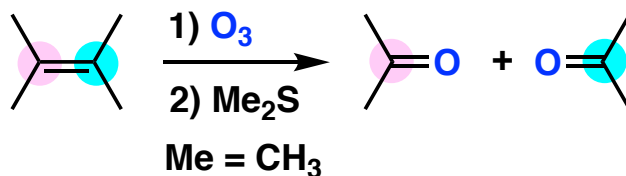


17-4：アルデヒドおよびケトンの合成法 p1020

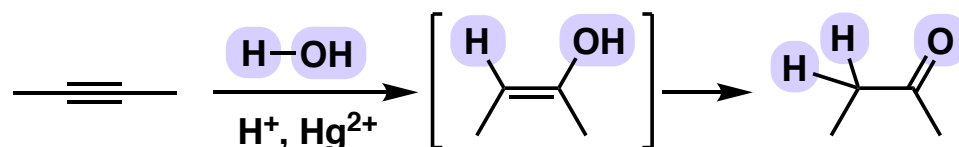
1) アルコールの酸化(8章-5)



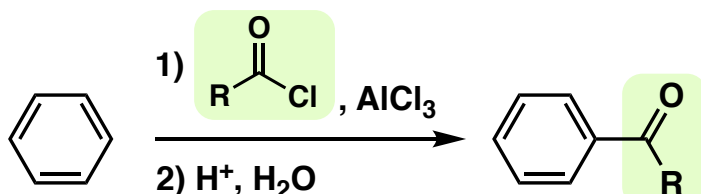
2) アルケンの オゾン分解(12章-12)



3) アルキンの水和(13章-7,8)

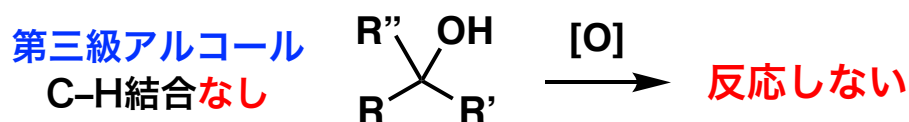
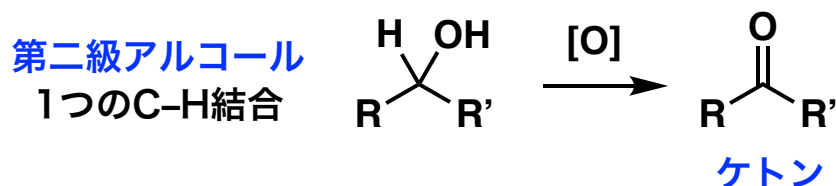
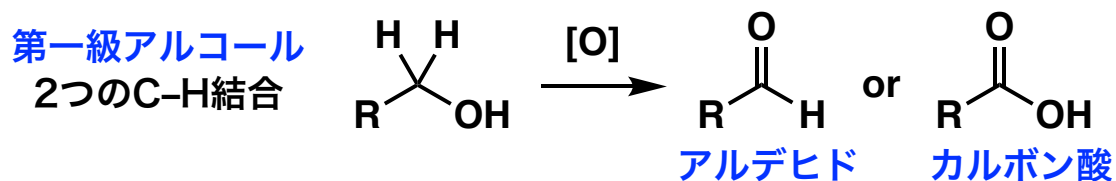


4) Friedel-Crafts アシル化(15章-13)



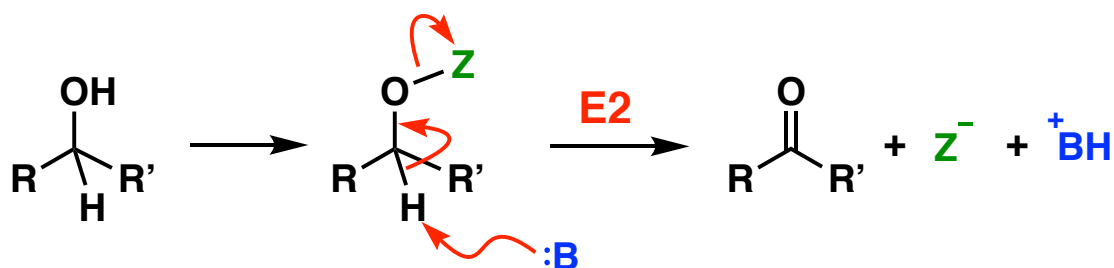
復習：アルコールの酸化(8章-5)

酸化：OH基をもつ炭素上のC-H結合をC-O結合に換える



復習：アルコールの酸化(8章-5)

重要：アルコールの酸化は一般にE2様の反応で進行する

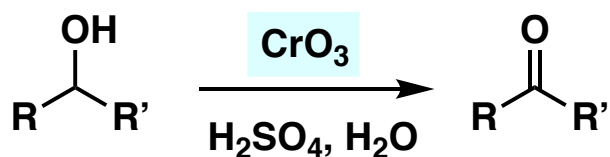


- 酸素に脱離基 Z が結合した状態で進行
- Zとしては、高酸化状態の金属が汎用
- 塩基により脱離が進行し、C=O結合と低酸化状態の金属(Z-)が生成

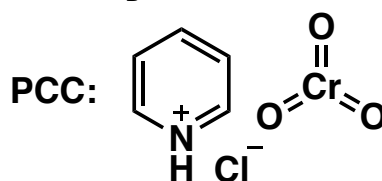
主な酸化剤：CrO₃, Na₂Cr₂O₇, PCC(pyH⁺CrO₃Cl)

17-4 : アルコールの酸化 p1021

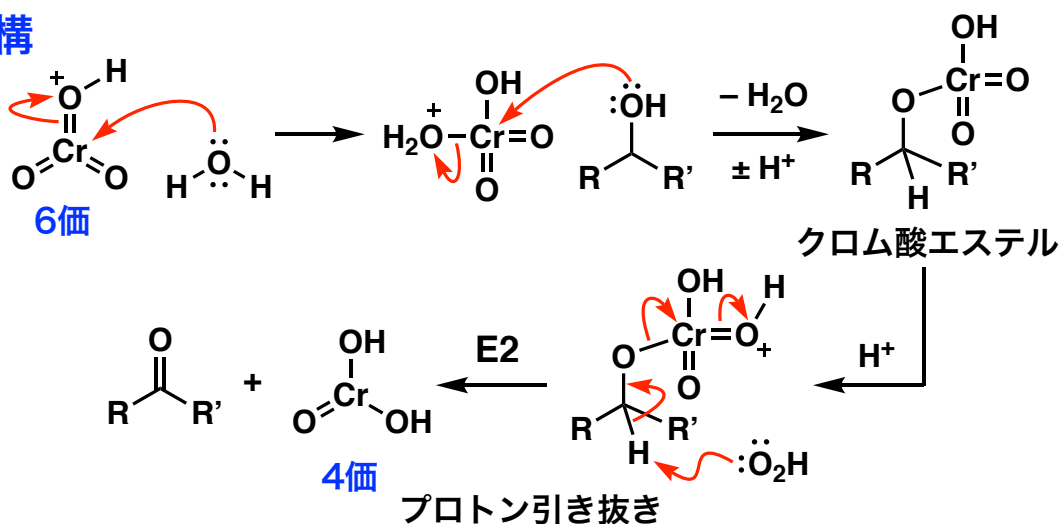
第二級アルコール→ケトン



PCCも可

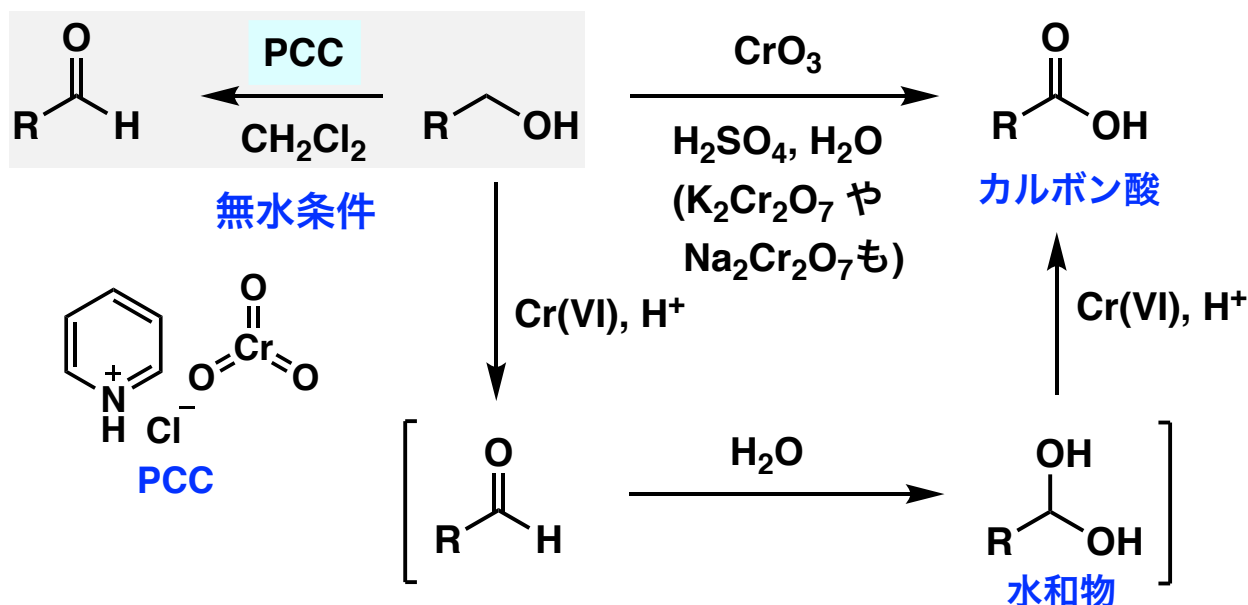


反応機構



17-4 : アルコールの酸化 p1020

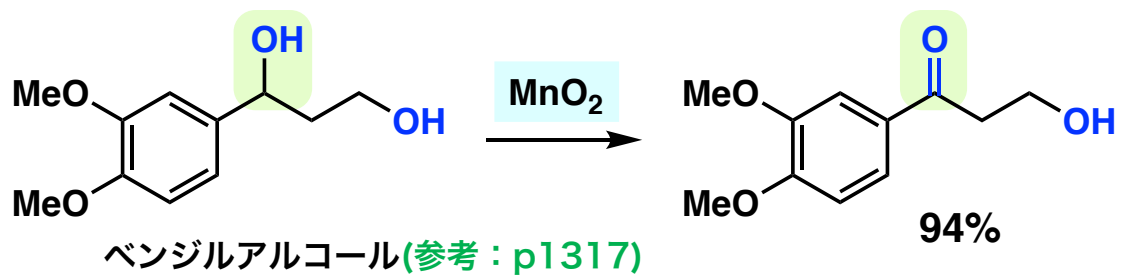
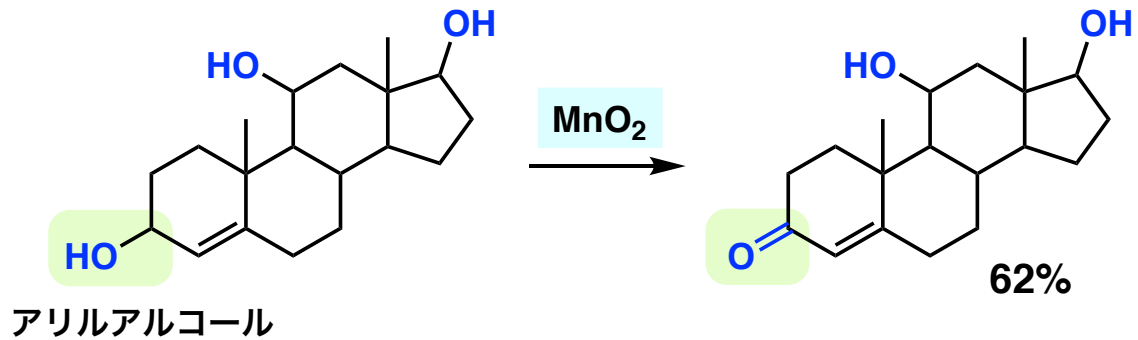
第一級アルコール→アルデヒド



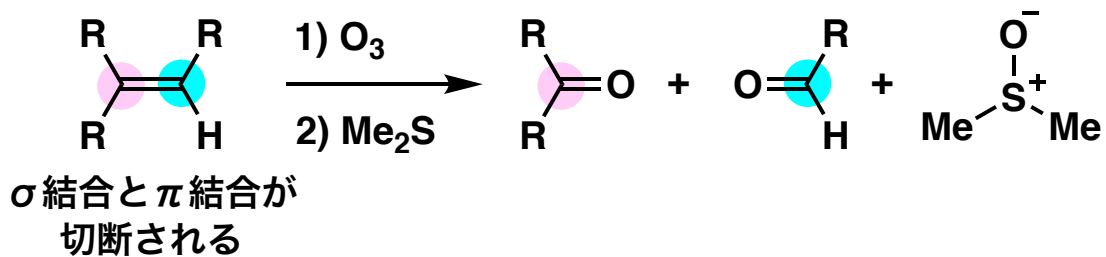
アルデヒドへ酸化したい時は、温和な酸化剤PCCを用いる
(水の存在下では、アルデヒドが過剰酸化される)

17-4：選択的なアルコールの酸化 p1021

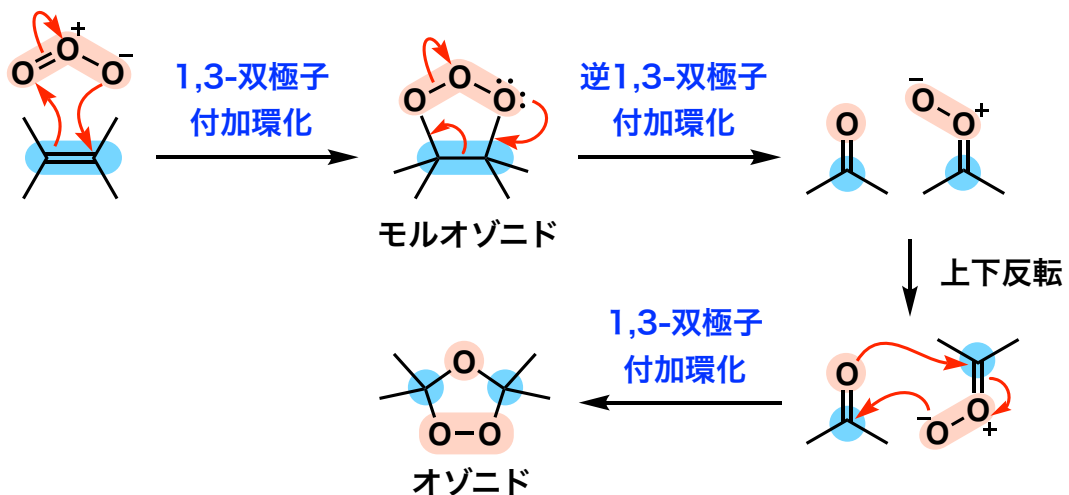
アリルアルコールおよびベンジルアルコールの選択的酸化



17-4：オゾン分解 p1021

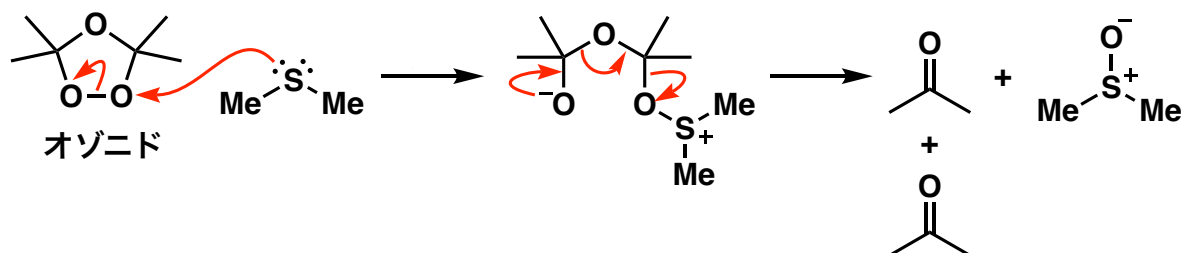


反応機構-1：オゾニドの形成(発展)



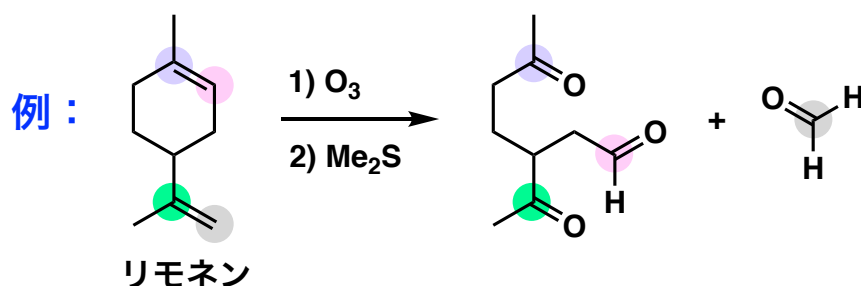
17-4 : オゾン分解 p1021

反応機構-2 : オゾニドの還元(発展)



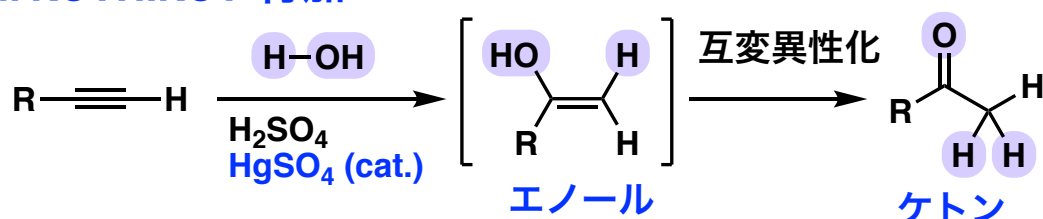
アルケンのオゾン分解生成物を書くには、

- ・分子内の全ての π 結合を示す
- ・それぞれの $C=C$ を2つの $C=O$ で置き換える



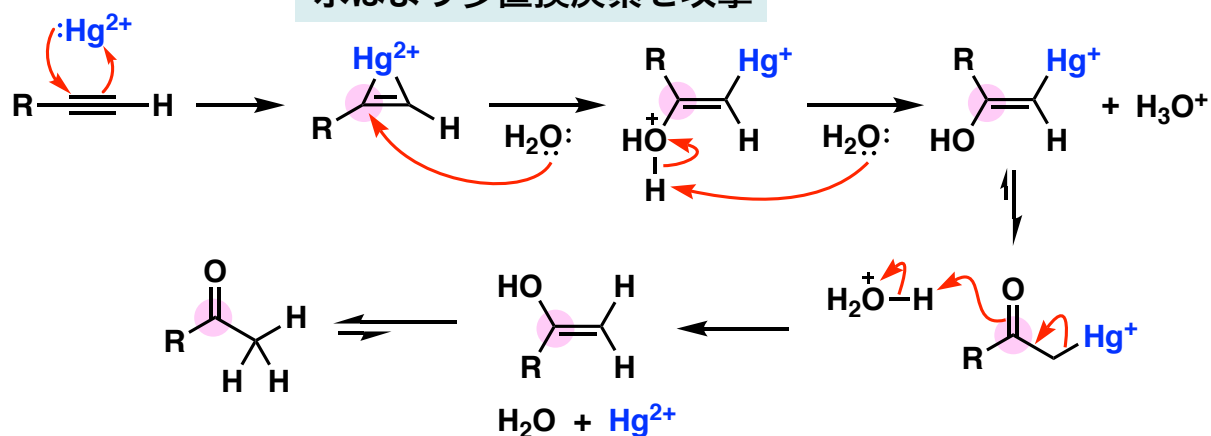
17-4 : アルキンの水和 p1021

Markovnikov 付加



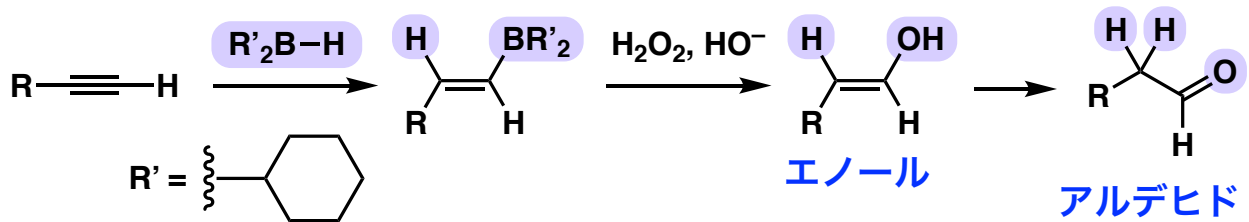
反応機構(発展)

水はより多置換炭素を攻撃

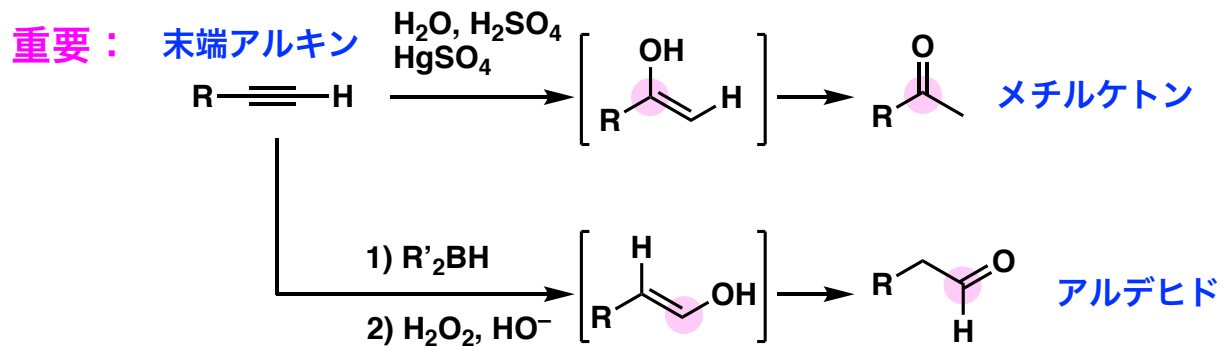


17-4 : アルキンの水和 p1022

逆 Markovnikov 付加 (ヒドロホウ素化+酸化)



ホウ素はより置換基の少ない炭素に結合

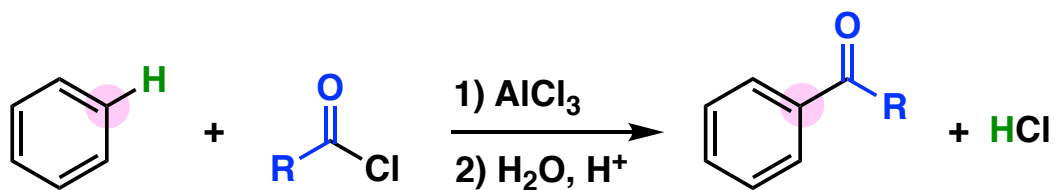


ケトンとアルデヒドは構造異性体の関係になる

練習問題

2-ペンチンに $H_2O, H_2SO_4, HgSO_4$ を作用させた時に生じる二種類のケトンの構造式を示せ

17-4 : Friedel-Craftsアシル化 p1022



AlCl_3 は化学両論量必要

反応機構

