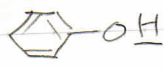
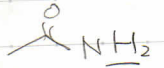

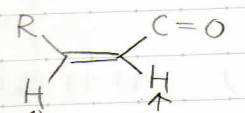
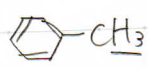
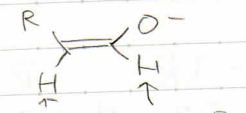
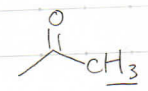
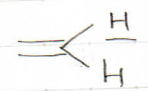
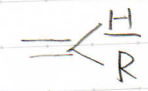
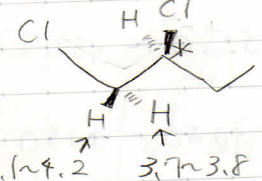
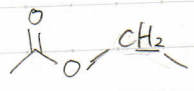
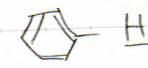
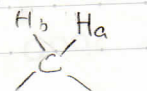
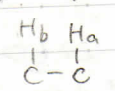
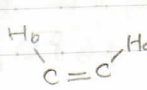
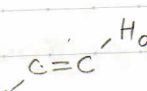
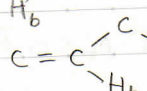
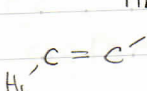
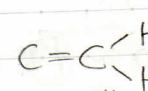

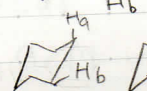


有機

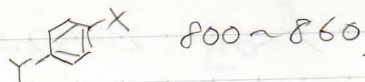
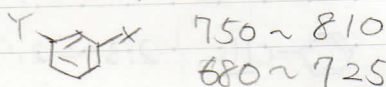
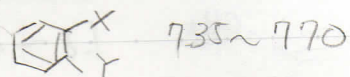
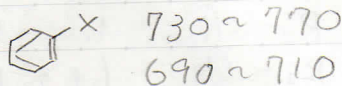
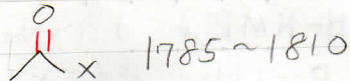
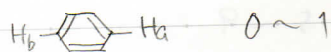
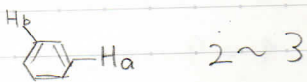
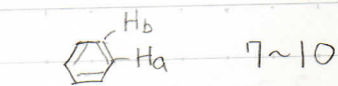
$^1\text{H-NMR}$	$\delta$ (ppm)	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 基準	
$\text{R}-\text{CH}_3$	0.8~1.0	$-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	2~2.8
$\text{R}_2-\text{CH}_2$	1.2~1.4		4~9 (s, br)
$\text{R}_3-\text{CH}$	1.4~1.7		5~9 (s, br)
	1.8~2.4		7.0~8.2
	2.3~2.7		4~5.9
	2.0~2.5		6.1~7.4
	4.6~5.0	ジ・アステロトピークの水素	
	5.2~5.7		4.1~4.2, 3.7~3.8
$\equiv\text{H}$	1.5~3.0		

$^1\text{H-NMR}$	$J$ (Hz)
$-\text{O}-\text{CH}_3$	3~4
$\text{X}-\text{CH}_3$	
	3.5~4.5
	6.8~9
$\text{R}-\text{CHO}$	9.5~10
$\text{R}-\text{COOH}$	10~12
$-\text{OH}$	0.5~5
$-\text{SH}$	
$-\text{NH}_2$	
$-\text{CH}_2-\text{CN}$	2~2.5
$-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	4.2~4.4
$\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	8.1
	0~18
	6~8
	6~14
	11~18
	4~10
	0.5~3.0
	0~2
	8~12
	2~3
$\text{H}_b-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{H}_a$	2~4

水素結合, 70% 交換

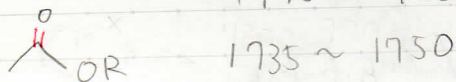
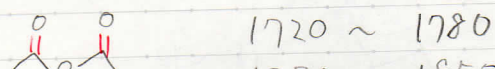
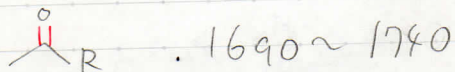
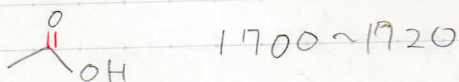
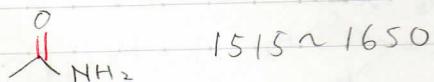
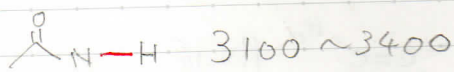
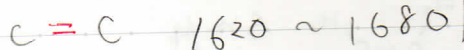
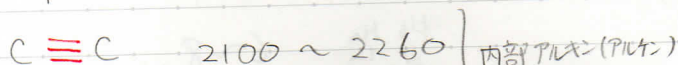
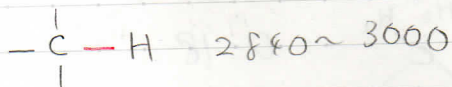
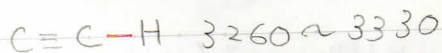
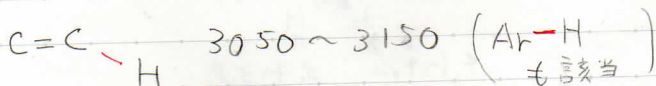
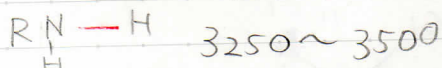
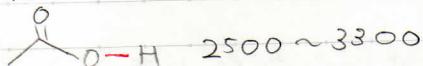
No.

Date

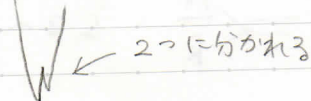


面外  
変角

IR  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) 特性吸収

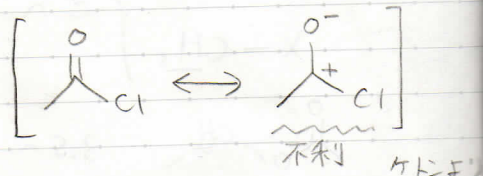


第一級アミン, アミド

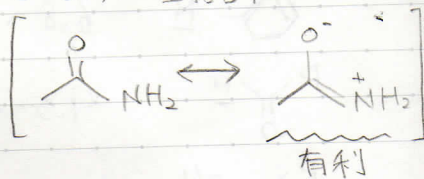


第二級アミン, アミド 体

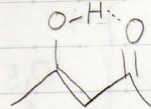
第三級アミン, アミド センクナシ



C-Oの二重結合性大 → 波数大

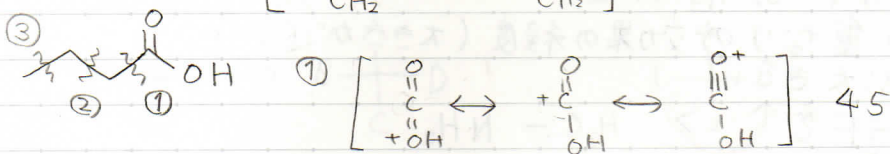
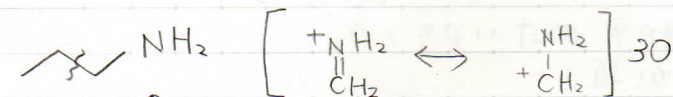
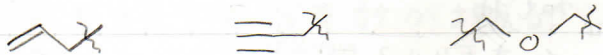
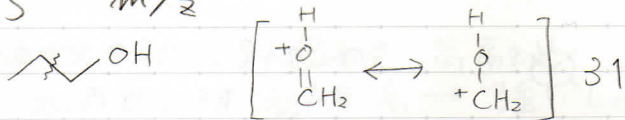


C-Oの二重結合性小 → 波数小

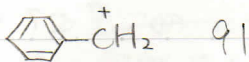
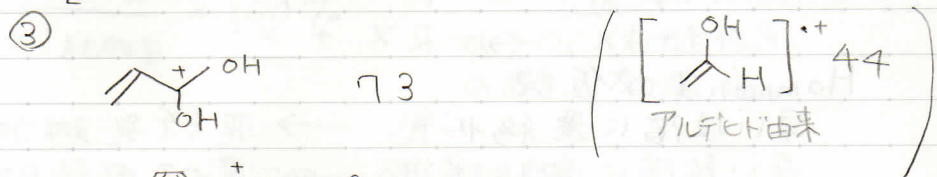
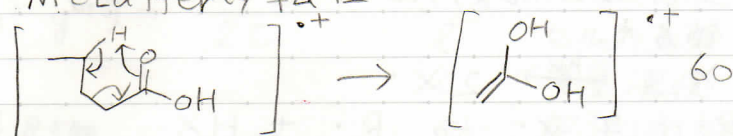


エステル型が安定 → 波数小

MS  $m/z$



② McLafferty 転位



分子イオンピークが  $m/z$  が奇数  $\rightarrow$  N を含む可能性

UV

共役系大  $\rightarrow$  最もエネルギーの小さい遷移の  $\lambda_{\text{max}}$  大

$\lambda_{\text{max}} = 191 \text{ nm}$



$\lambda_{\text{max}} = 217 \text{ nm}$

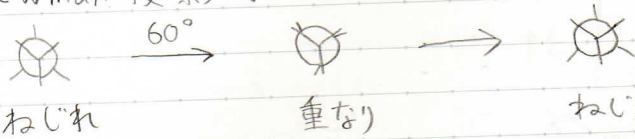
不飽和度

$\frac{2n_c + n_N - n_H - n_x + 2}{2}$



教科書おめ

• Newman 投影式



この過程にある無数の立体配座  
スキュー形立体配座

•  $\Delta H^\circ$  結合解離エネルギー ← ホモリツス開裂

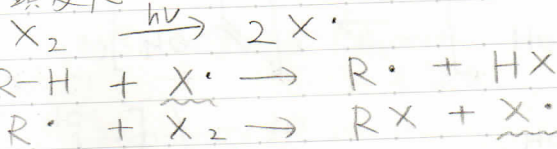
$\Delta H^\circ$  が大きくなる要因

- 軌道エネルギーの値が近い
- 軌道の重なりの変換の程度 (大きさが近い)
- 分極が大きい



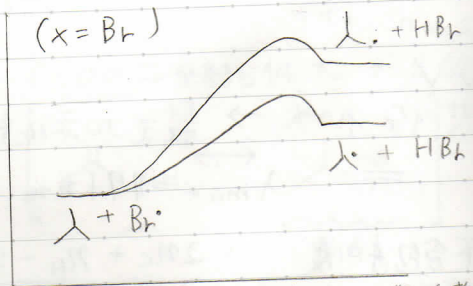
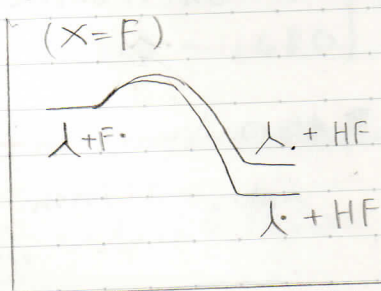
• アルカンのラジカル的ハロゲン化 ( $\text{I}_2$  以外)

連鎖反応



Hammond の仮説

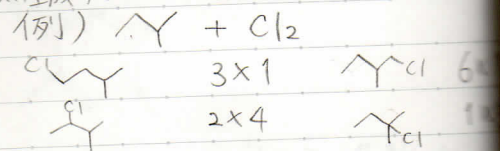
早い段階に遷移状態 → 速くて発熱的  
遅い段階に遷移状態 → 遅くて吸熱的



	F	Cl	Br
—	1	1	1
=	1	4	80
≡	1	5	1700

(25°C      25°C      150°C)

\*生成物の比は水素の個数も考慮



• 沸点、融点を決める因子

大きな表面積 → 強い London 力 → 高沸点、高融点

密な結晶構造 → 高融点



## ・ツクロアルカン

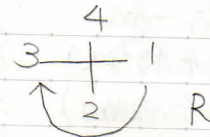
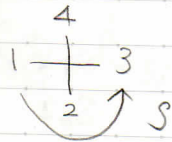
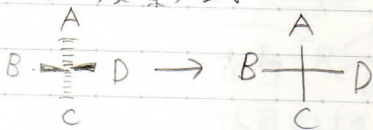
直鎖アルカンより高沸点、高融点

剛直性、対称性高 → 強い London 力

小員環では炭素数が増えることに融点が上下する ← 結晶中の充填具合の差

ひずみを全て解消できないため平衡となる

## ・Fischer 投影式



## ・旋光

$$[\alpha]_{\lambda}^t \text{ (deg cm}^2 \text{ g}^{-1}\text{)} = \frac{\alpha}{lc}$$

光学純度

$$ee = \frac{[\alpha]_{\text{混合物}}}{[\alpha]_{\text{純物質}}} \times 100\%$$

 $[\alpha]_{\lambda}^t$  : 比旋光度

 $l$  : セルの長さ (cm)

 $c$  : 質量濃度 ( $\text{g cm}^{-3}$ )

 $\alpha$  : 実測の旋光度 (deg)

 $\alpha > 0$  右旋性

 $\alpha < 0$  左旋性

## ・2つ以上の不斉中心

 $n$  個の立体中心 →  $2^n$  個の立体異性体

 $2$  個の立体中心で同じ官能基を持つ場合 → 3つの立体異性体

(R,S体とS,R体は同一)  
メソ体

## ・ハロアルカン

沸点  $\text{R-I} > \text{R-Br} > \text{R-Cl} > \text{R-F}$ 

極性モメントが大きくなり、London力増大

## ・塩基性、求核性、脱離能

塩基性 → 熱力学 求核性 → 速度論

弱塩基ほど脱離能が高い (脱離能  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ )

求核性を決める因子

・電荷の大きさ



・求核剤の大きさ



・電気陰性度の小ささ

プロトン性溶媒中  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 

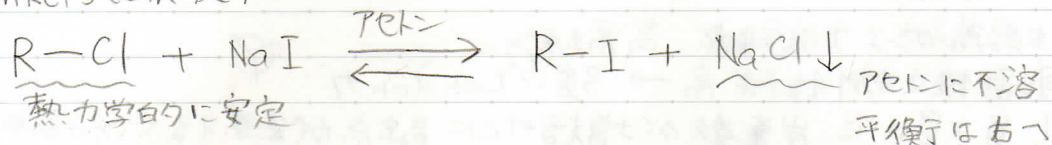
溶媒和の影響

非プロトン性極性溶媒中  $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 電荷を持たない場合、分極率の大きさ  $\text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$  (プロトン性溶媒)

No.

Date

• Finkelstein 反応



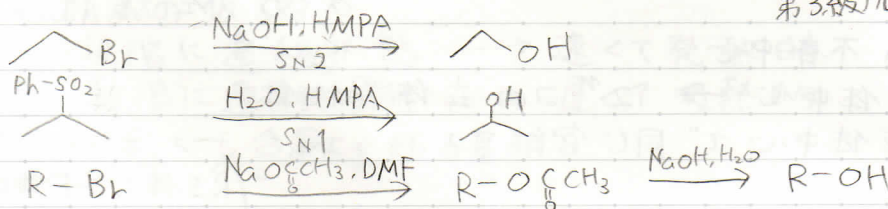
• 求核置換、脱離

	H <sub>2</sub> O	X <sup>-</sup>	EtO <sup>-</sup>	tBuO <sup>-</sup>
メタン	X	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2
第一級				
(分枝なし)	X	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2	E2
(分枝あり)	X	S <sub>N</sub> 2	E2	E2
第二級	S <sub>N</sub> 1, E1	S <sub>N</sub> 2	E2	E2
第三級	S <sub>N</sub> 1, E1	S <sub>N</sub> 1, E1	E2	E2

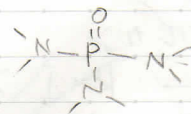
• アルコール

溶媒和, 水素結合により O 上に負電荷がある状態が安定化  
→ pKa の減少

第三級アルコールが最も弱い

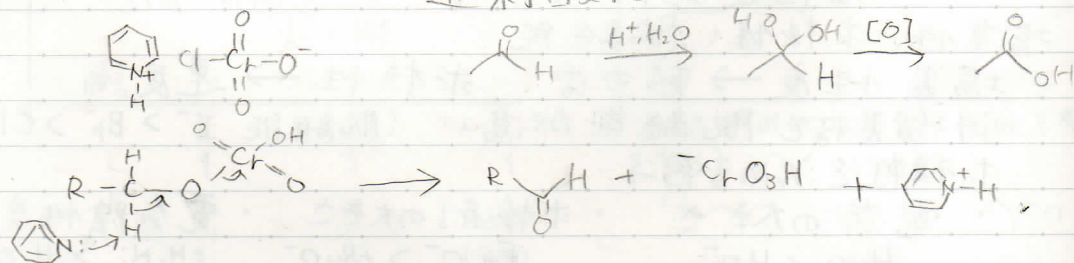


HMPA: "ヘキサメチルリン酸トリアミド"

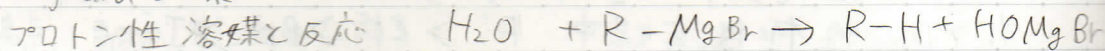


PCC

過剰酸化

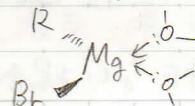


• Grignard 試薬

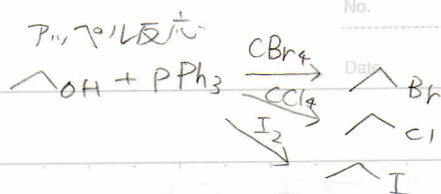


溶媒にエーテルを用いることで安定化

Et<sub>2</sub>O, THF (禁水)







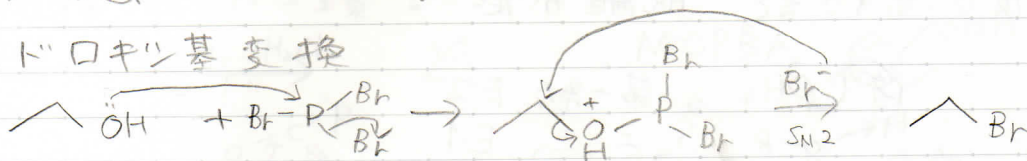
・転位

超共役を源動力とする

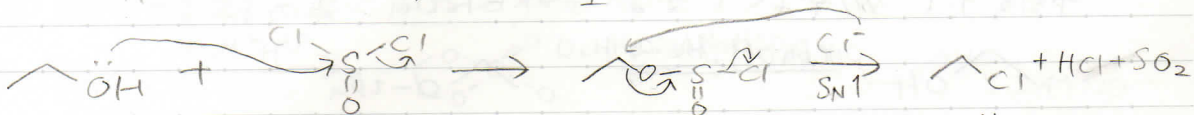
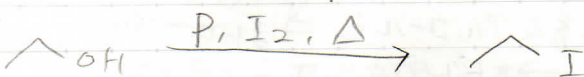
転位後のカルボカチオンと安定性が同程度の場合 平衡となる  
第一級基質の転位は協奏的で、カルボカチオンを経由しない



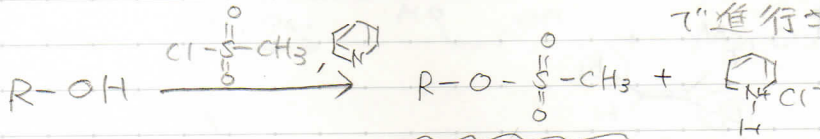
・メトキシ基変換



-OH → -I も同様



弱塩基を添加してHClを取り除くことで進行させる



結晶として単離可能で求核置換しやすい  
-OHをいろいろなものに変換できる

・エーテル

水素結合なし → 沸点低い

大きくなると一気にならぬ溶解度が下がる

クラウンエーテルはカチオンを保護し、非極性溶媒某々の溶解度を上げる  
(イオン輸送剤)

・Williamson エーテル合成法

第一級ハロアルカン or 無機酸エステル + アルコキッド

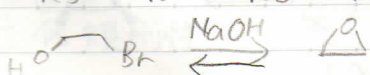
高級ハロアルカンはアルコキッドによるE2が起りやすい

・分子内 Williamson 合成法

環員数と生成速度の関係

$$k_3 > k_5 > k_6 > k_4 > k_7 > k_8$$

$$k = A \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)$$



ΔH 小 ← 近接効果

ΔS 大 ← 環に形成による効果小さい

近接効果 基底状態と遷移状態でひずみか同程度

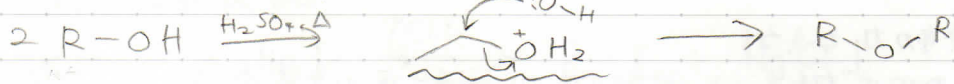




No.

Date

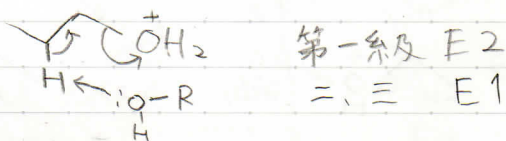
アルコール → エーテル



第一級  $S_N2$

二、三  $S_N1$

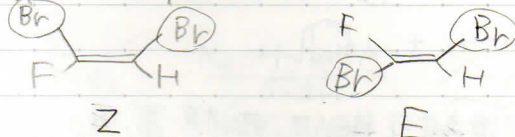
温度が高まると、脱離が起こる



異なるアルコール同士でも三級アルコールと二または一級アルコールの希硫酸中で効率よくできる → ヒドロキシ基の保護



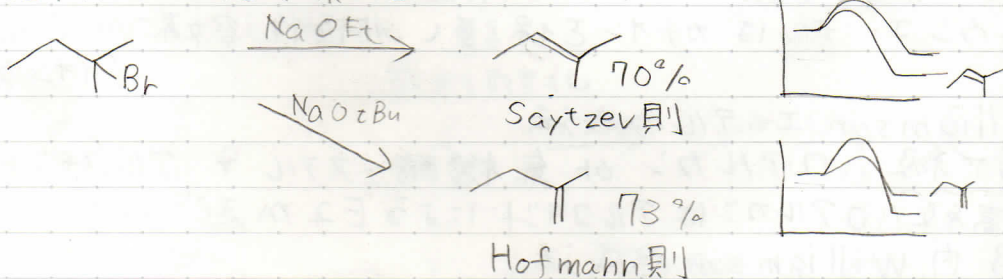
幾何異性体



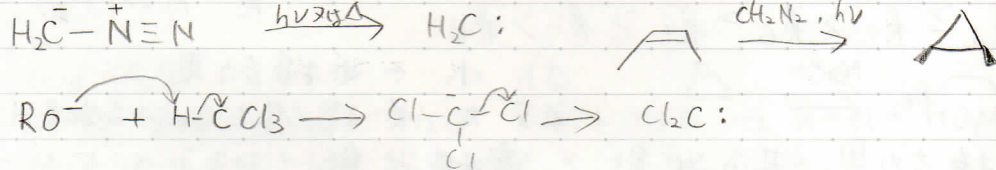
アルケンの安定性

多置換アルケンほど安定 ← 超共役

脱ハロゲン化水素化



カルバジンの反応



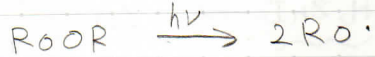
No.

Date

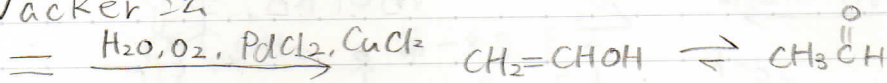
・ラジカルの連鎖付加反応

HBr, RSH

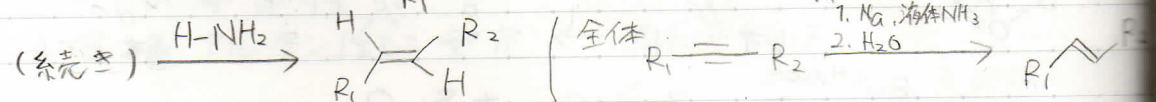
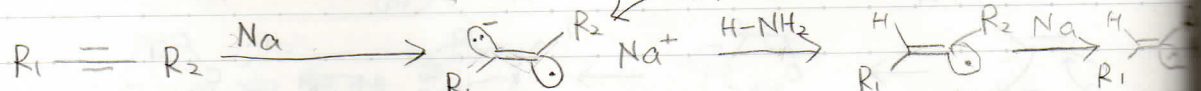
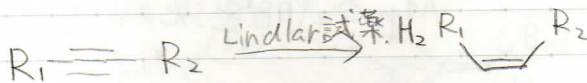
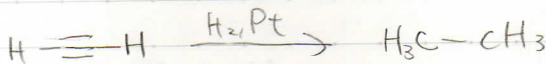
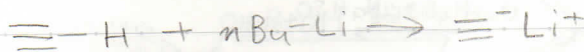
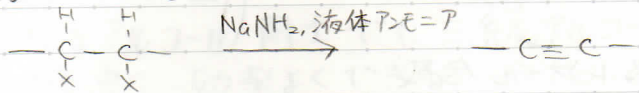
HI, HCl は起らない



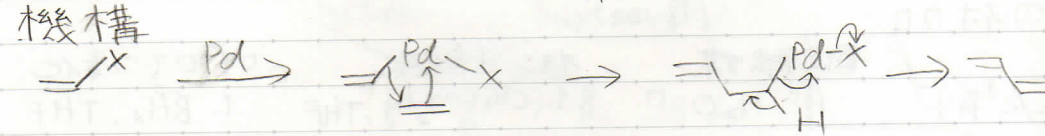
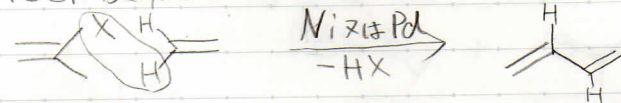
・Wacker 法



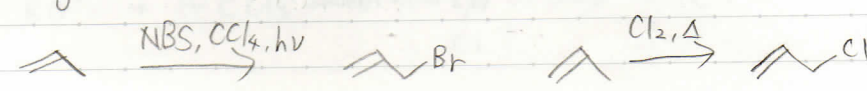
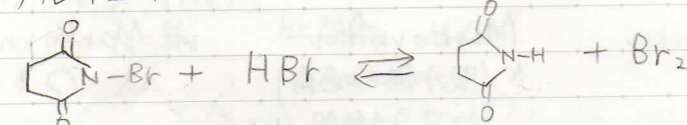
・アルキンの反応



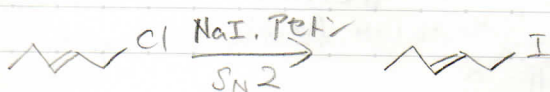
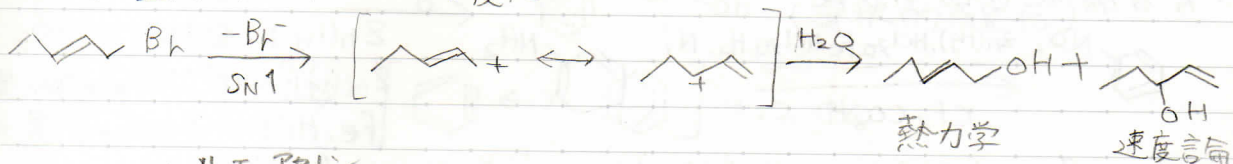
・Heck 反応



・アリル位ハロゲン化



・アリル型ハロゲン化物の反応

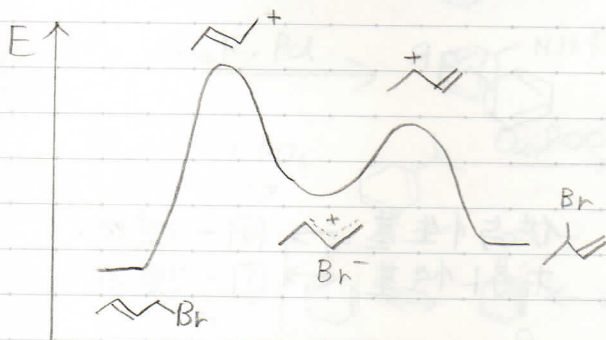


ハロアルカンより速い

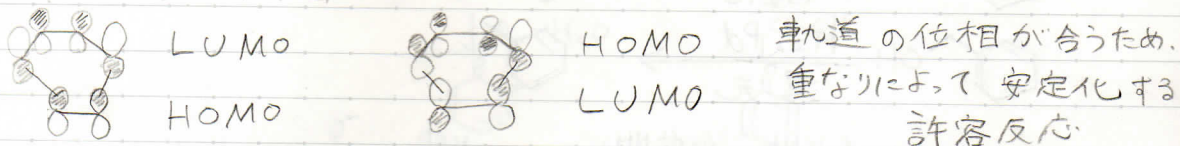
・二重結合の性質大きい

・遷移状態の平面構造が安定

・熱力学支配と速度論支配

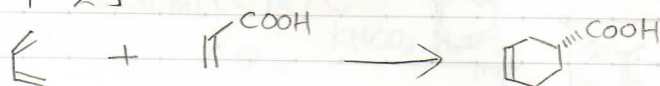


・Diels-Alder 反応



ジエン 電子 rich + ポジエン体 電子 poor が有利  
-R -CN, -NO<sub>2</sub>

エンド則



・電子環化反応

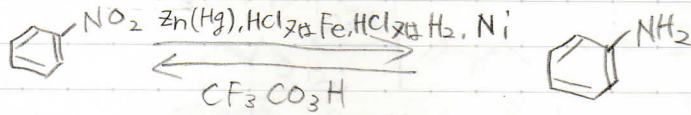


・Hückel 則

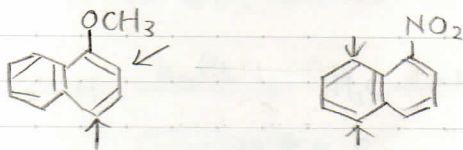
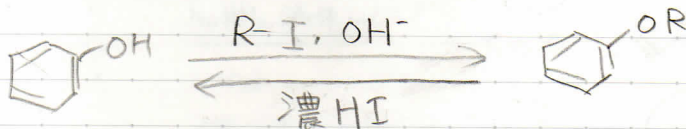
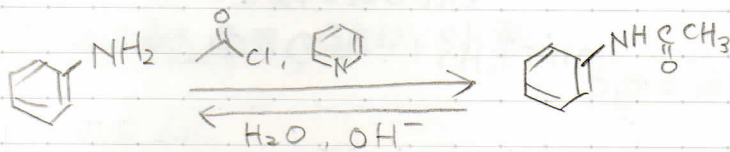
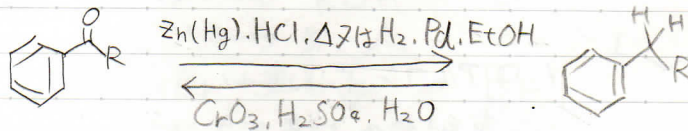
π電子	4N+2	芳香族	ベンゼン, [18]アレン
	4N	反芳香族	[4], [12], [16]アレン
[8], [10]アレン		非芳香族	



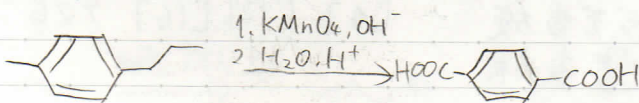
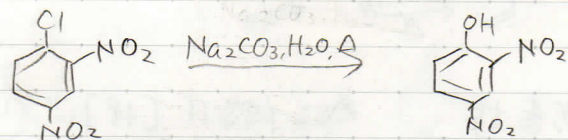
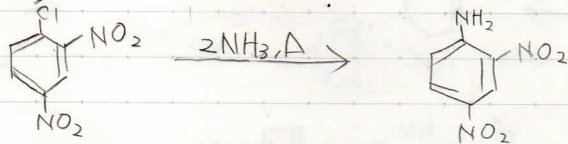
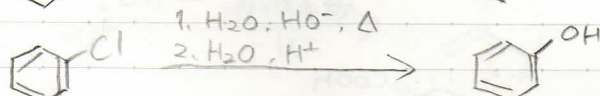
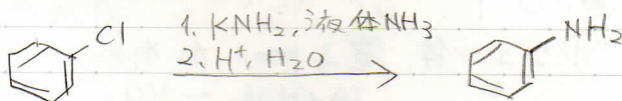
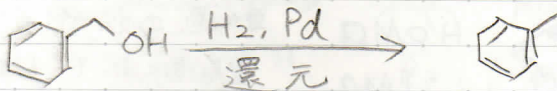
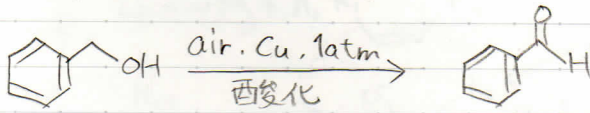
・芳香族化合物の反応

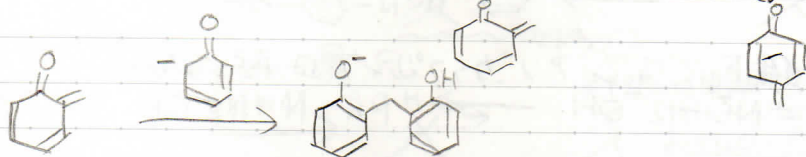
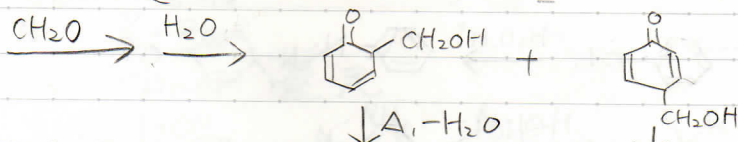
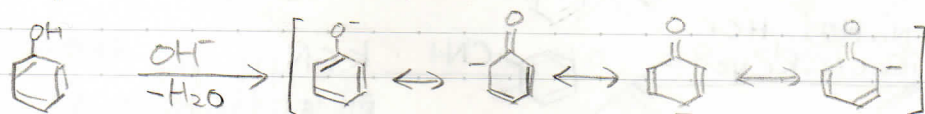
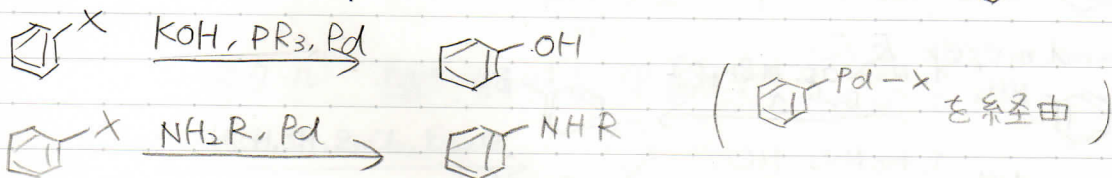
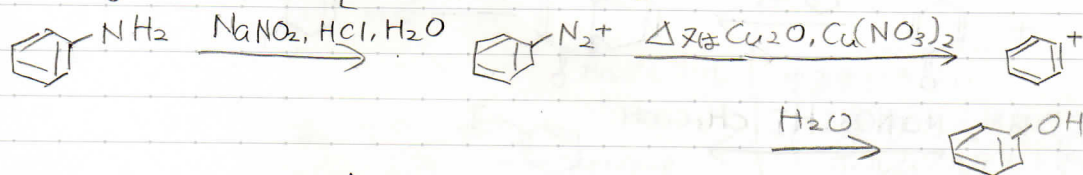
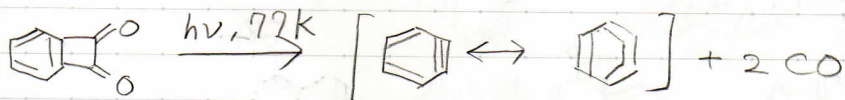


Zn(Hg): 亜鉛アマルガム  
 Zn(Hg), HCl Clemmensen  
 Fe, HCl Bechamp 法  
 (又は  $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

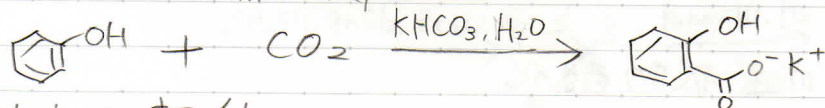


供与性基 → 同一環内  
 求引性基 → 同一環外

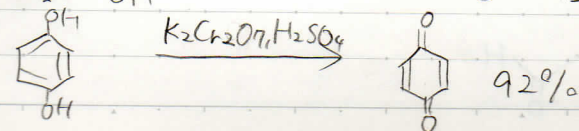
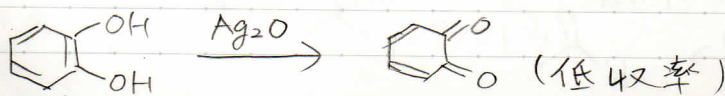
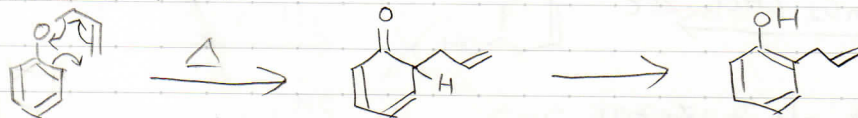




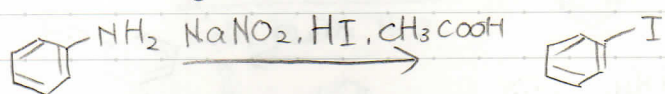
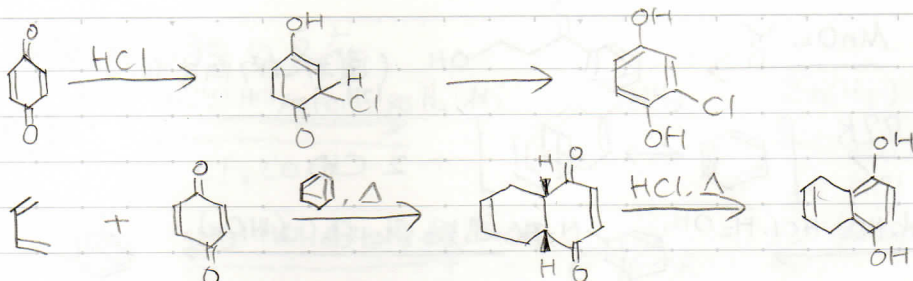
Kolbe-Schmitt 反應



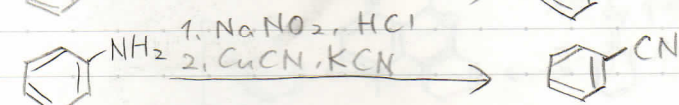
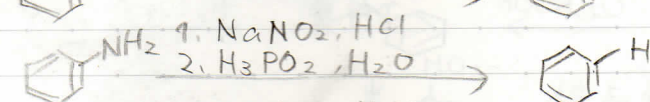
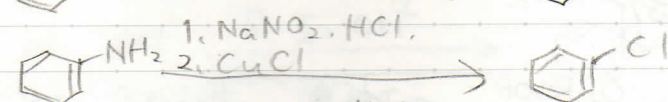
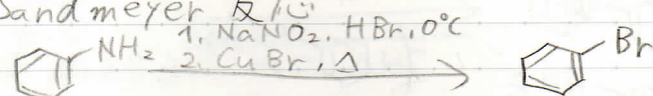
Claisen 轉位



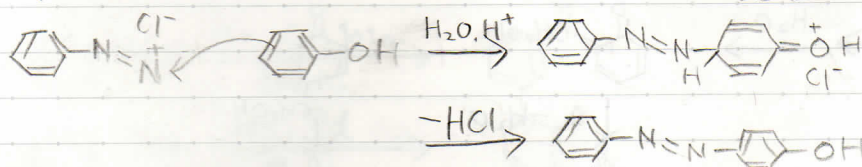




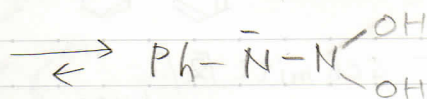
Sandmeyer 反応



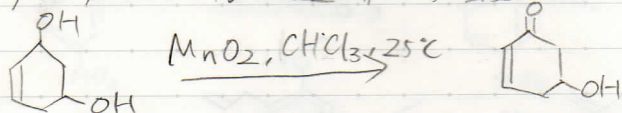
KCN  
揮発性  
酸性になるとHCNが生成して色



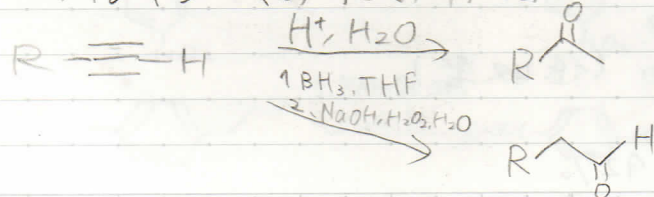
塩基性条件下ではジアゾカップリングは起らない



・アリルアルコールの選択的酸化

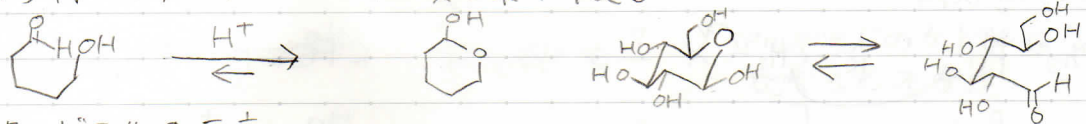


・アルキンへの水の付加

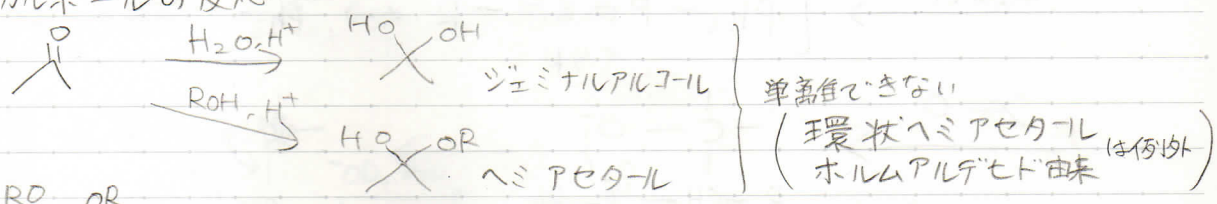




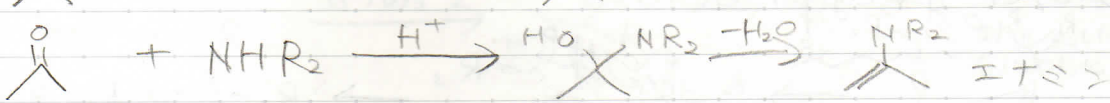
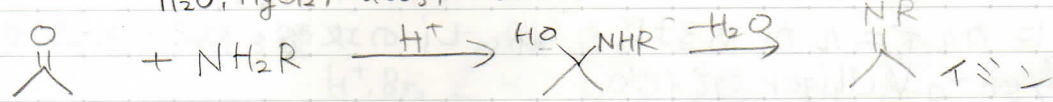
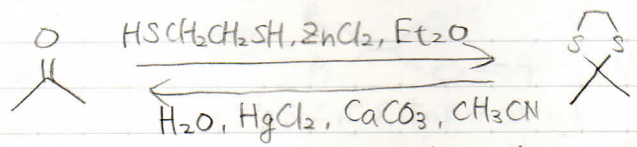
分子内エステル化 5,6員環に限る



カルボニルの反応

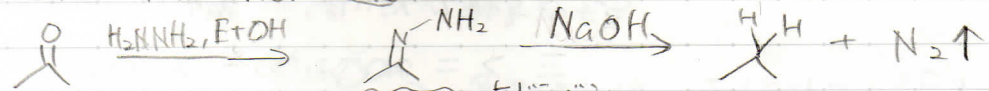


CC(=O)C(OR)2 ペタール 酸を中和すると単離できる

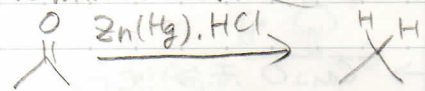


カルボニルの還元

Wolf-kishner 還元

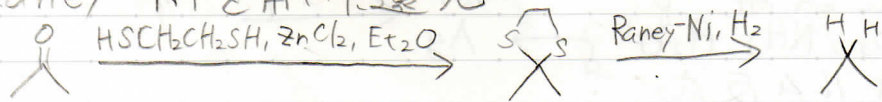


Clemmensen 還元

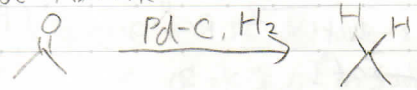


実際には単離せよと気に反応させる  
CC(=O)C
 $\xrightarrow{1. H_2NNH_2, NaOH, H_2O, HOCH_2CH_2OH}$ 
 $\xrightarrow{2. H_2O, \Delta}$  CC(C)C

c=c にも作用する Raney-Ni を用いた還元



Pd 触媒

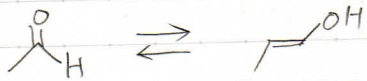


CC(=O)C
 $\xrightarrow{KCN(excess), HCl}$  CC(O)(CN)C C-C 結合形成 酸性にならないように HClを少く加える  
 ツピエトリン



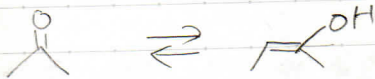


ケト-エノール平衡



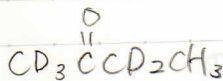
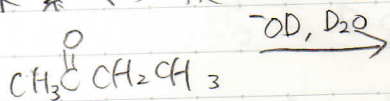
$K = 6 \times 10^{-7}$

アレンイドのケト形はケトンに比べて不安定



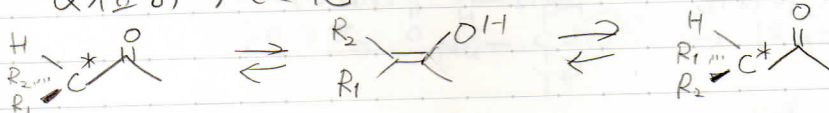
$K = 6 \times 10^{-9}$

重水素へ交換

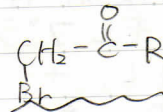
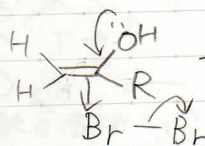
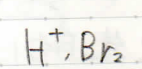
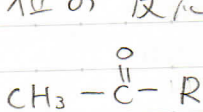


α水素のみ

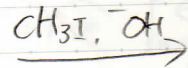
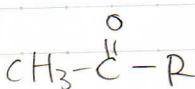
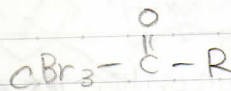
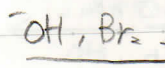
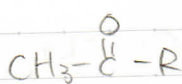
α位のラセミ化



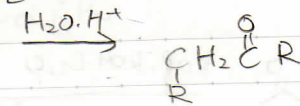
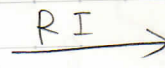
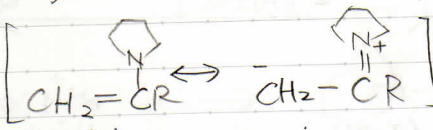
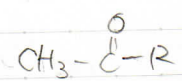
α位の反応



Brの電子吸引性によりイニシエーションが促進される



多アルキル化, エノラートによるE2, 系縮合が起こる



交差アルドール系縮合

α水素なし + 塩基 ← ここにα水素ありを滴下

どちらにもα水素がある場合でも低温にすることで収率はよくなる

エノラートの安定化

自己系縮合の抑制

分子内アルドール系縮合

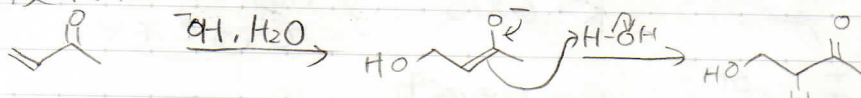
分子間より速い ← エントロピー損失ほほなし, 分子間より距離が近い

可逆反応なのでより安定な5,6員環を形成する



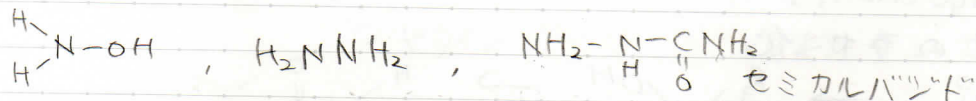
α, β-不飽和カルボニルの反応

共役付加



水, アルコール, アミンは共役付加する。通常 1,4-付加、酸触媒でも進行するが塩基触媒のほうが速い。低温で付加、高温で逆が起こる。

1,2-付加するもの



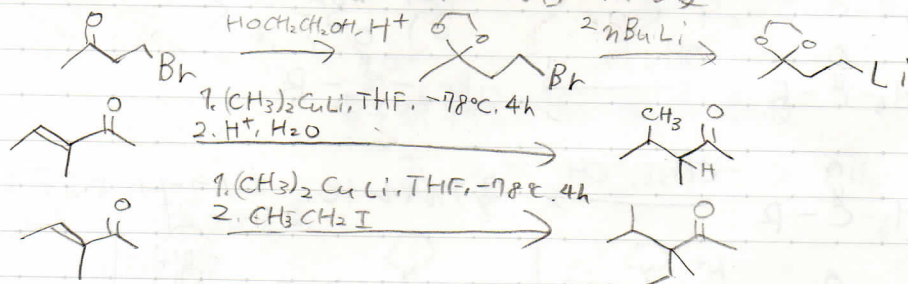
有機金属反応剤

$\text{RMgBr}, \text{RLi}$  1,2と1,4とどちらも起こる

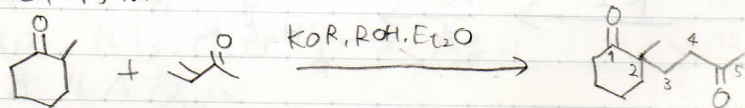
有機キュプラート 1,4で優先的に付加



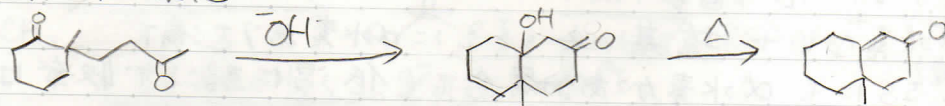
\* Rにカルボニルなどがある場合保護しておく



Michael 付加



Robinson 環化



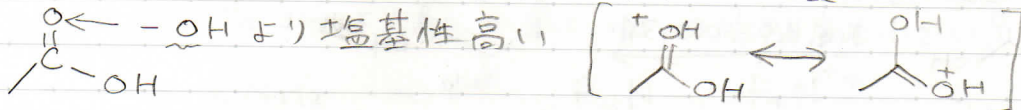
カルボン酸

固体、液体 氷態で水素結合 → 高融点、高沸点

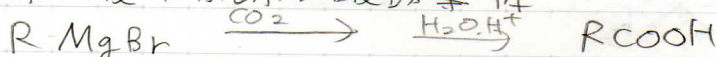
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  フォルミオン酸  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  酪酸  $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$  吉草酸

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$  カプロン酸  $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$  マロン酸  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$  コハク酸

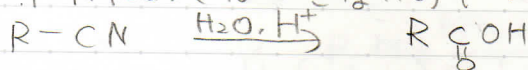
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$  グルタル酸  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  アジピン酸



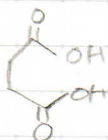
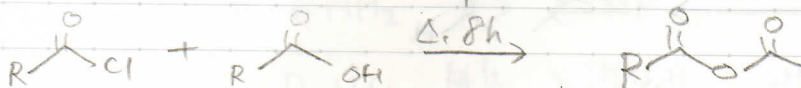
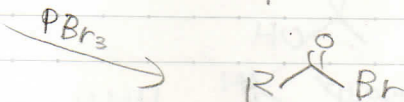
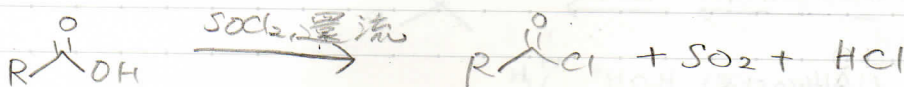
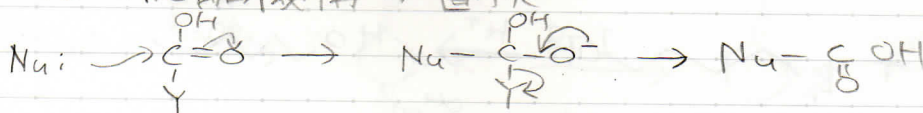
・カルボン酸、カルボン酸誘導体



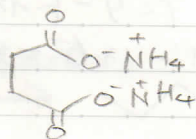
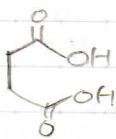
↑ Rによってはできないので -C≡N の加水分解が望ましい



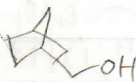
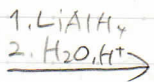
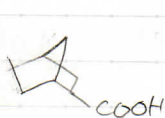
付加-脱離機構の置換



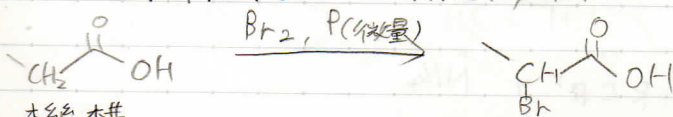
分子内だと加熱でできる (5,6員環)



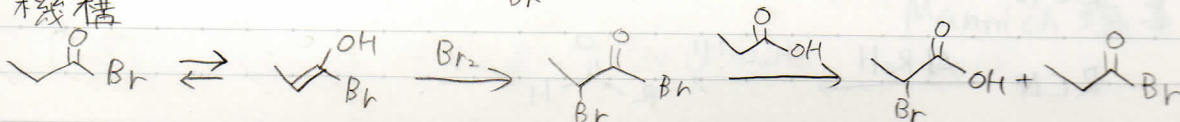
イミド



Hell-Volhard-Zelinsky 反応



機構

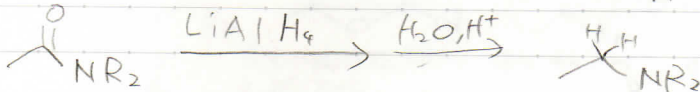
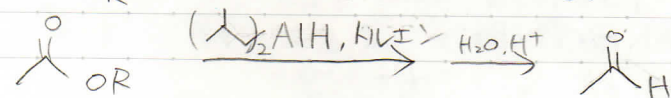
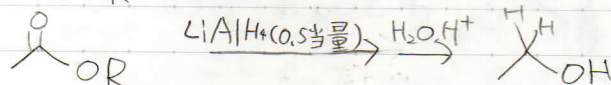
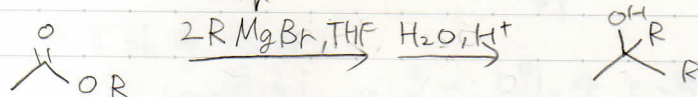
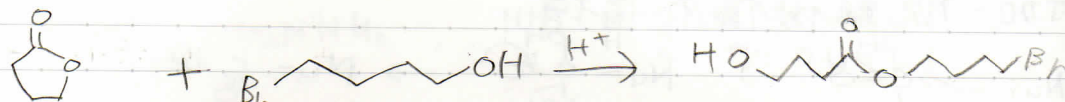
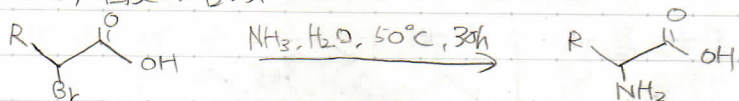




No.

Date

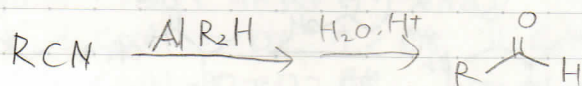
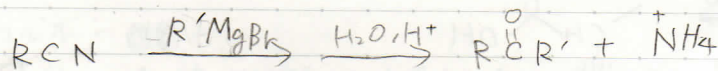
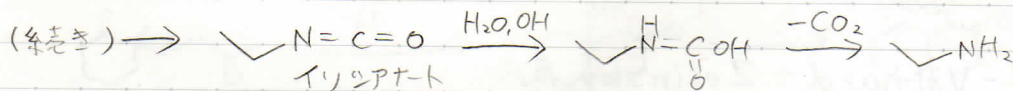
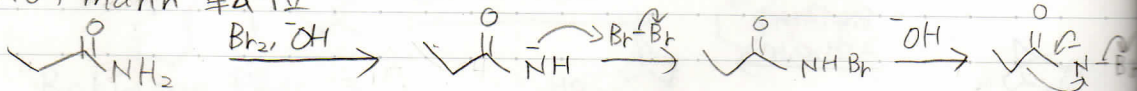
### アミノ酸の合成



↑ 酸性度大きい → アミダートイオン

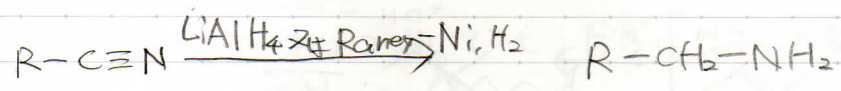
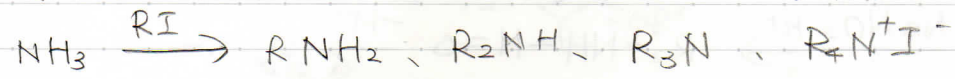
アミドイノラートイオンは第三級アミドのときだけできる

### Hofmann 転位

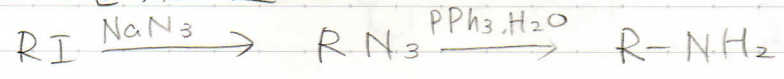


アミン

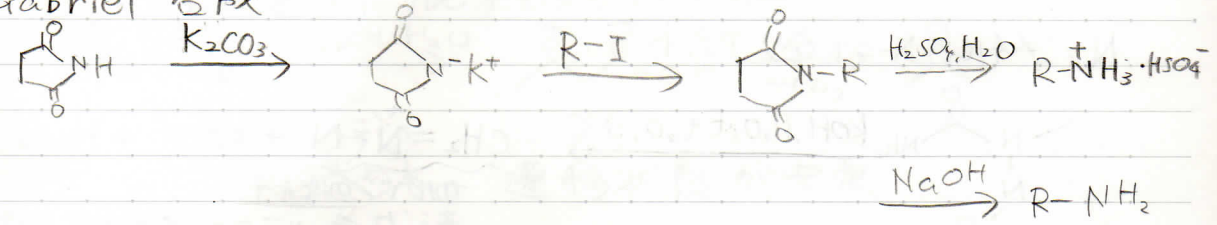
水素結合は弱くアルコールより沸点が低く水への溶解度も小さい



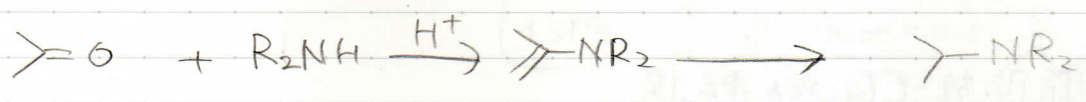
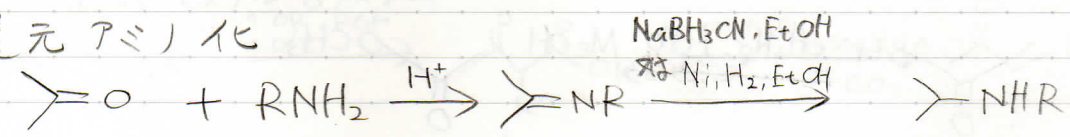
アゾト置換-還元法



Gabriel 合成

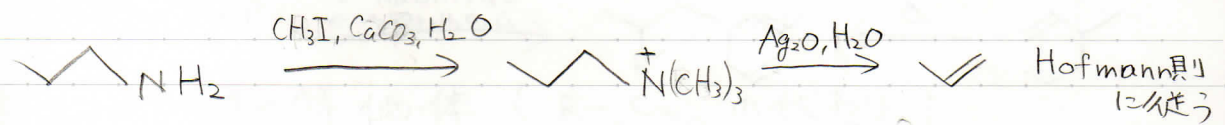


還元アミノ化

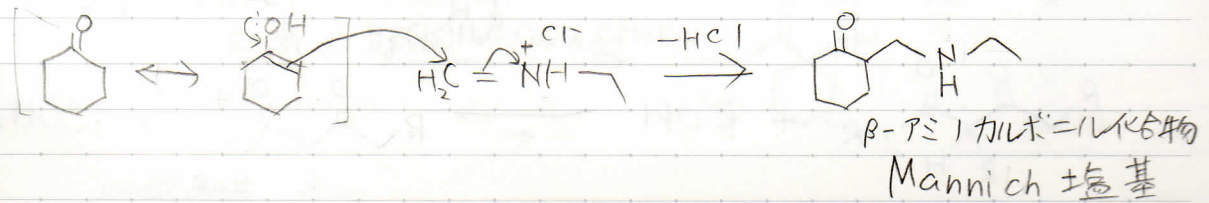
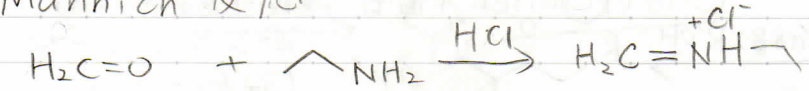


NaBH<sub>3</sub>CN や H<sub>2</sub> (Ni 共存) にアミンへの選択性がある

Hofmann 脱離



Mannich 反応

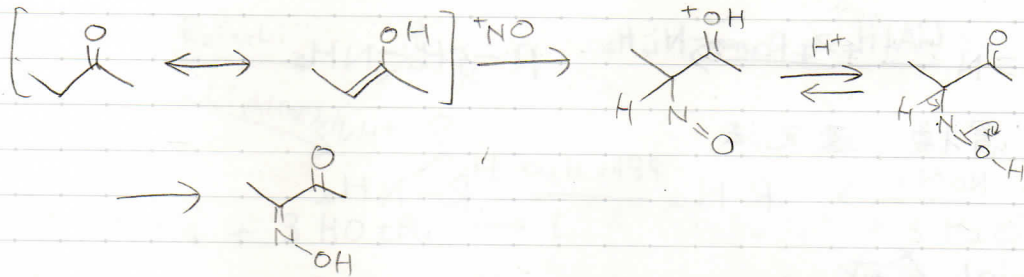
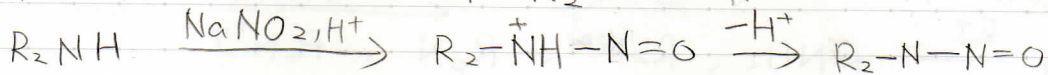




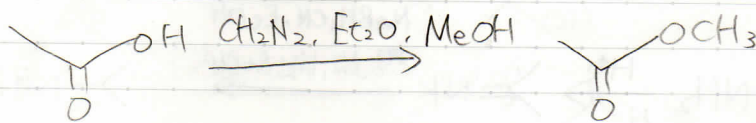
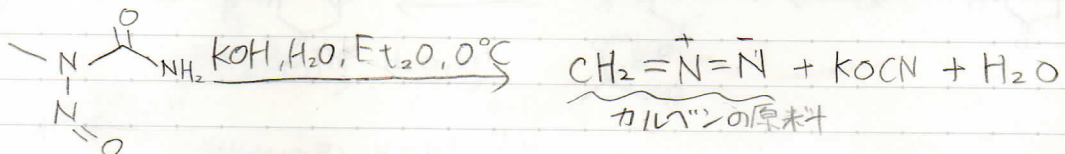
No.

Date

・ニトロ化



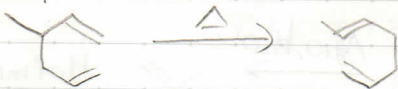
N-アシル-N-ニトロアミド



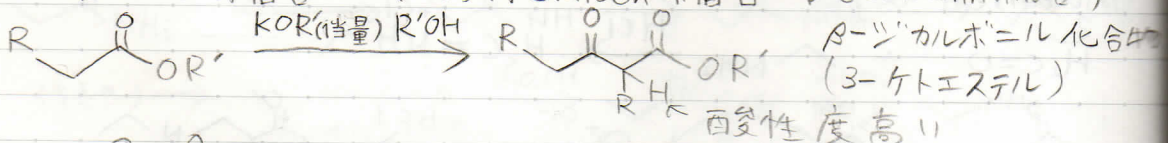
・脂肪族 Claisen 転位



・Cope 転位

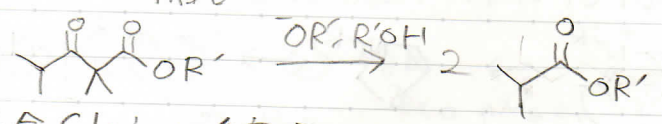


・Claisen 系縮合 (分子内 Claisen 系縮合 = Dieckmann 系縮合)



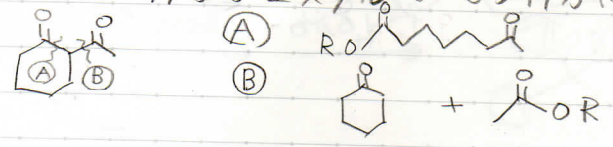
α水素があるとこの平衡が右へ偏るため、反応が進行する。

・逆 Claisen 縮合



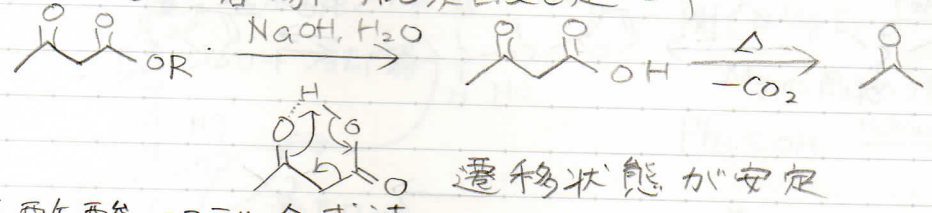
・混合 Claisen 縮合

少なくとも片方はエステルでもう片方にはα水素がある

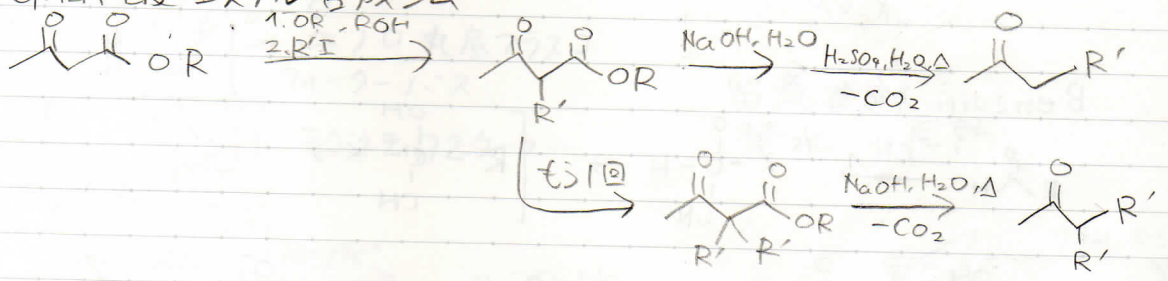


・脱炭酸

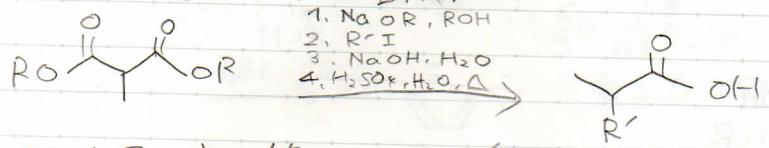
3-ケト酸は容易に脱炭酸を起こす



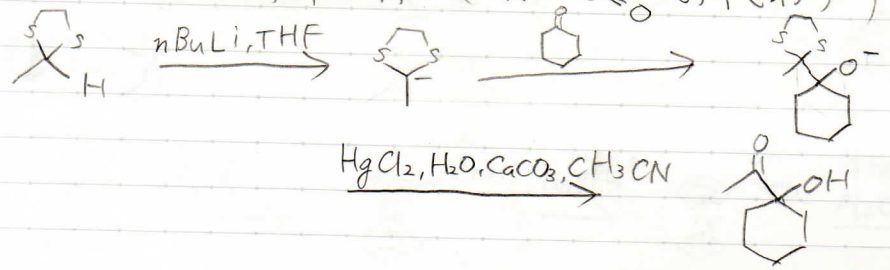
・アキ酸エステル合成法



・マロン酸エステル合成法

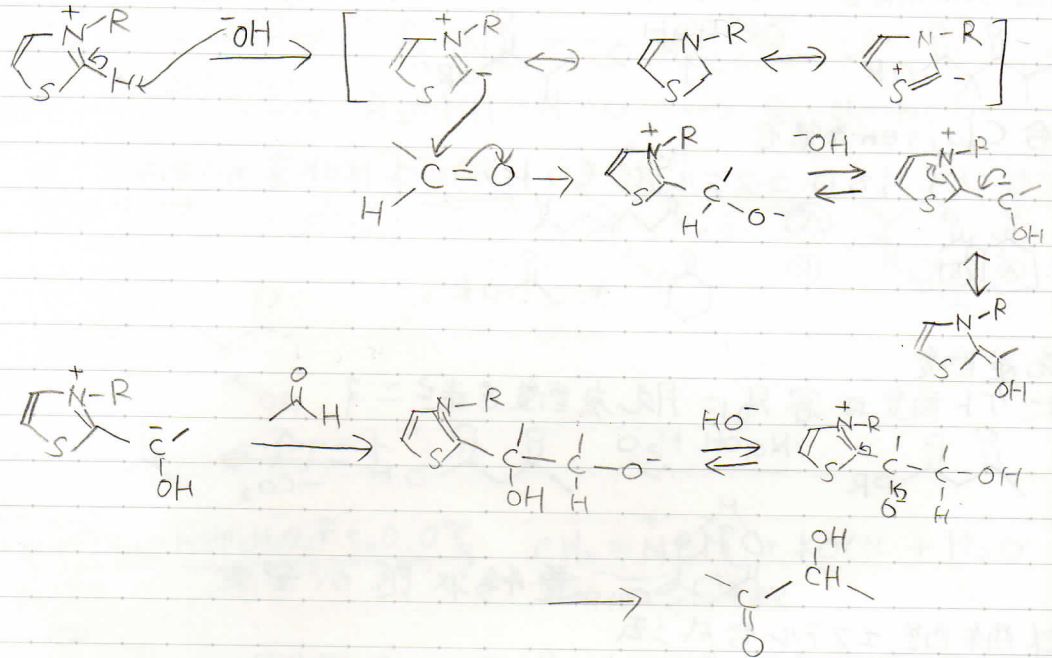


・アシルアニオン等価体 (R-C=O の代わり)

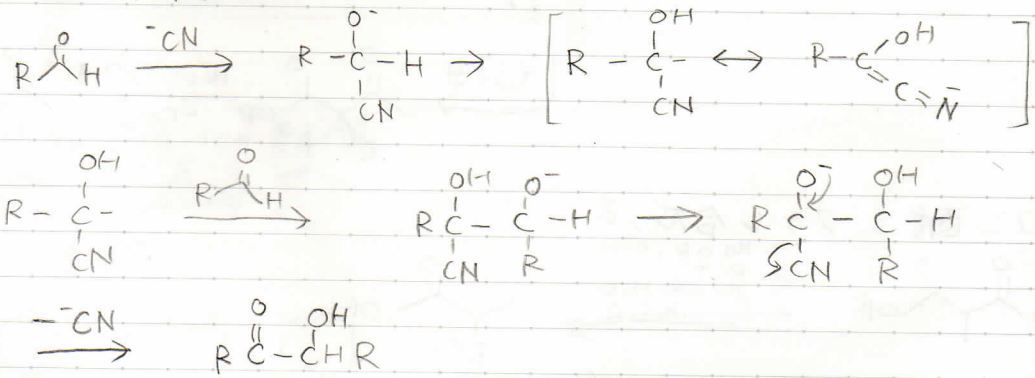




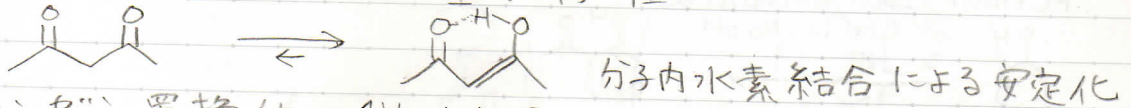
4アソリウム塩を用いたアルデヒドのカップリング反応



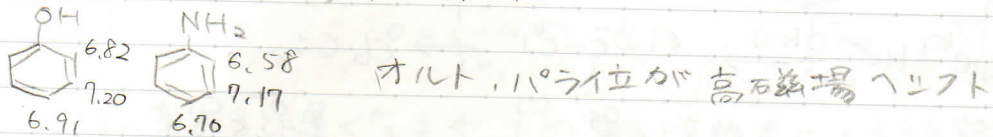
Benzoin 縮合



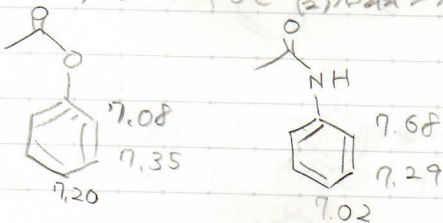
- 1,3-ジカルボニル化合物はエノール型で存在



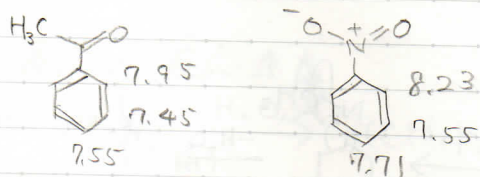
- ベンゼン置換体の<sup>1</sup>H-NMR



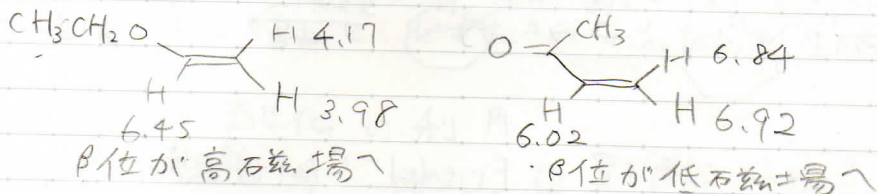
アセチル化すると高磁場シフトを示さない



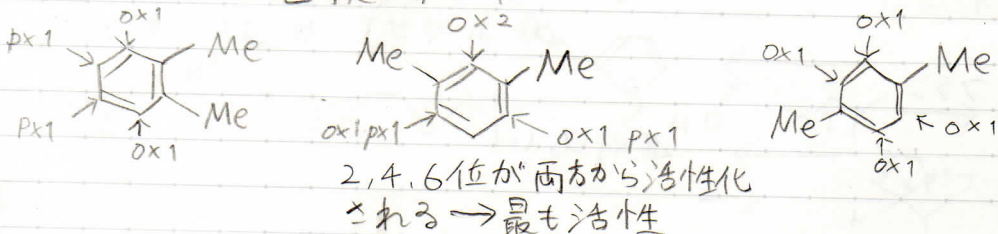
電子求引基は全体的に低磁場シフト、特にオルト位



- オレフィン
- ベンゼン同様

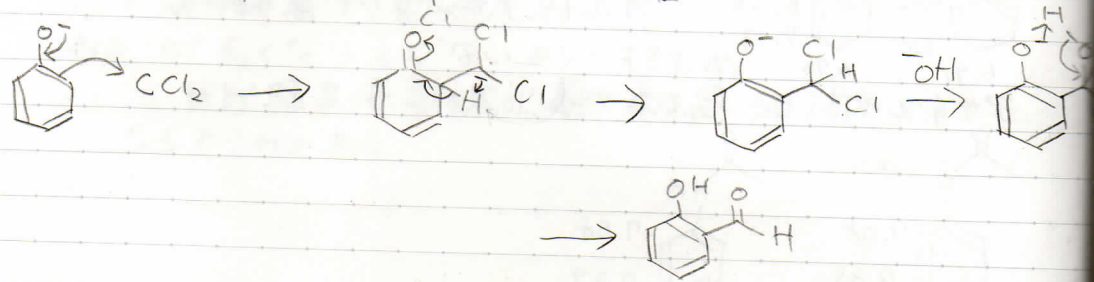
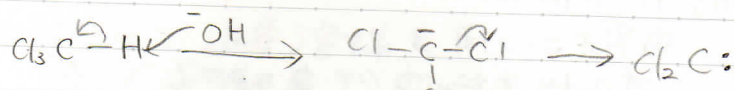
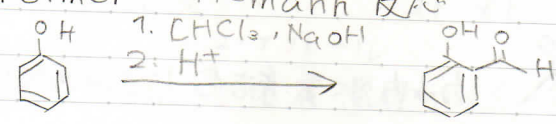


- キシレンの置換反応性

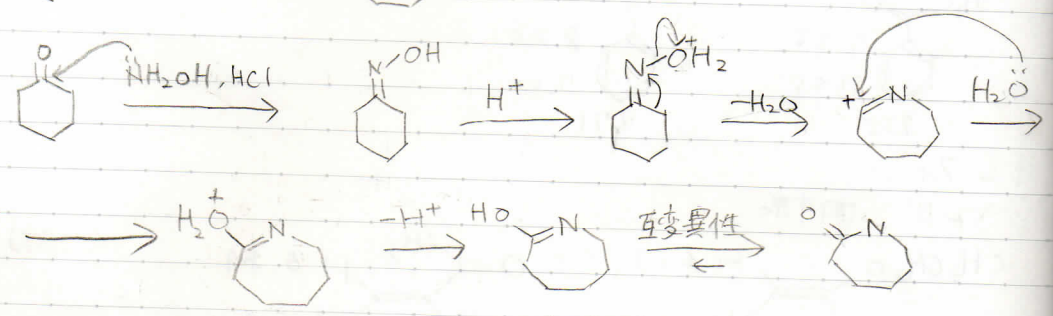
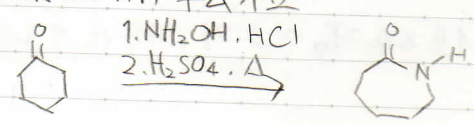




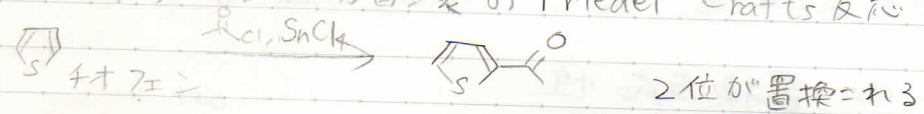
• Reimer-Tiemann 反応



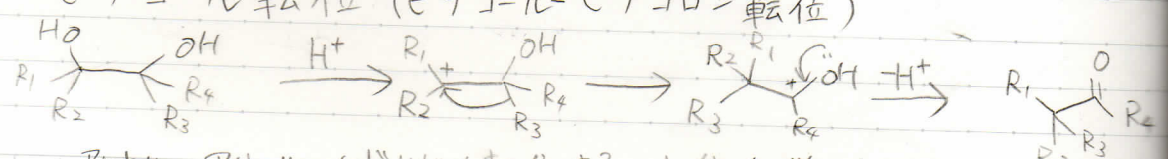
• Beckmann 転位



• 170原子を含む芳香環の Friedel-Crafts 反応

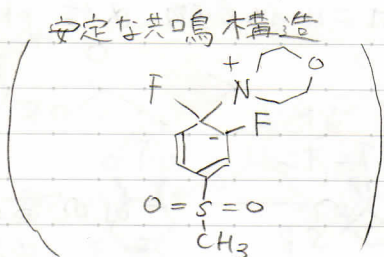
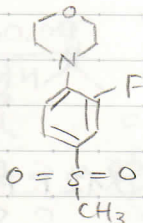
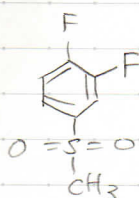


• ヒタコール転位 (ヒタコール-ヒタコロン転位)



アリール、アリール、ヒドリドも転位する、立体化学は未知なところが多し

芳香族求核置換反応

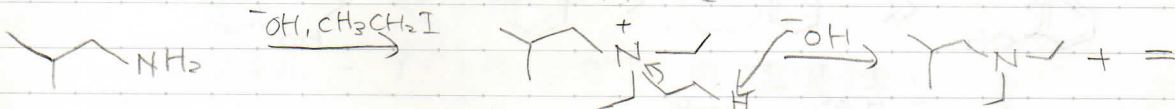


FがClに変わると遅くなる ← Fの電気陰性度による誘起効果で求核攻撃しやすい(遷移状態)

+  
より安定な共鳴構造(中間体)

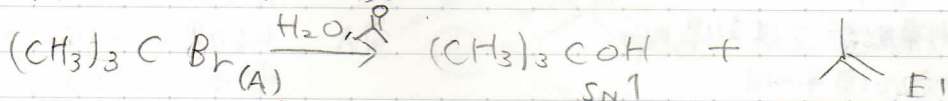
Hofmann脱離の反応剤

CH<sub>3</sub>Iの代わりに CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I を用いると



混合物が得られる

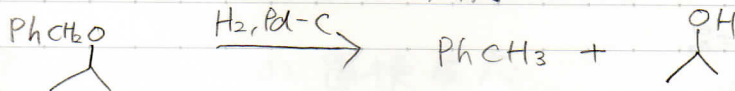
S<sub>N</sub>1反応の反応速度



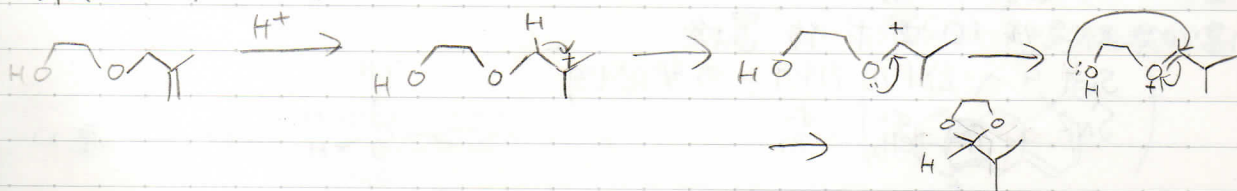
$$v = k[A]$$

溶媒を水にすると、そのプロトン性により Br<sup>-</sup> の脱離が加速。kは増大し、vも大きくなる。ただし、生成物の比は変わらない。

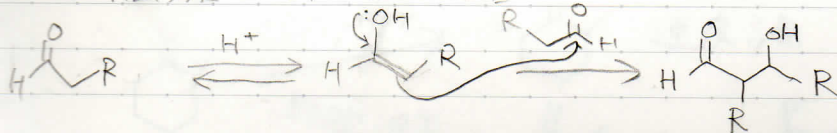
ベンジル位酸化の利用



転位を伴う環状アセタール化

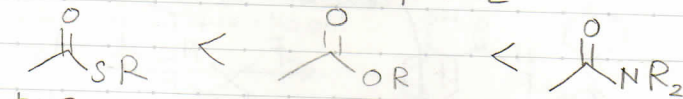


酸触媒アルドール縮合

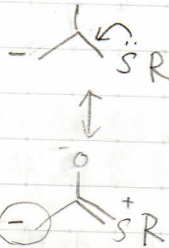




・カルボニル化合物  $\alpha$ 位 pKa値

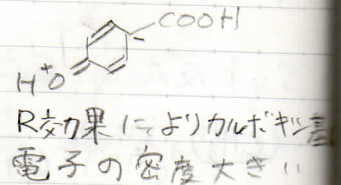
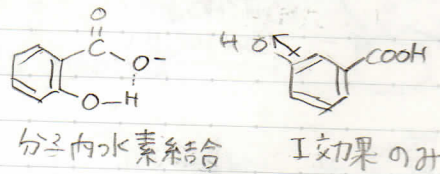
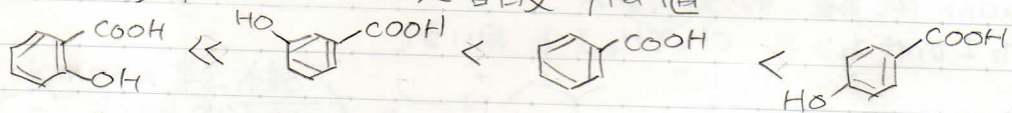


対アニオン

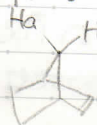


一部の電子が $\alpha$ 位に局在化して不安定になる  
電子供与性  $S < O < N$

・安息香酸、ヒドロキシア安息香酸 pKa値

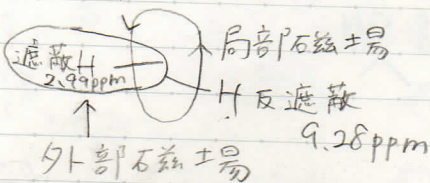


・1,1-ホルネンの  $^1\text{H-NMR}$



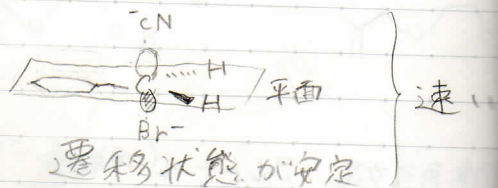
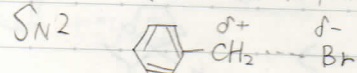
より二重結合に近いHbは異方性効果によりHaより低磁場側になる

・[1,8]-アヌレンの  $^1\text{H-NMR}$



・ベンジル位の求核置換

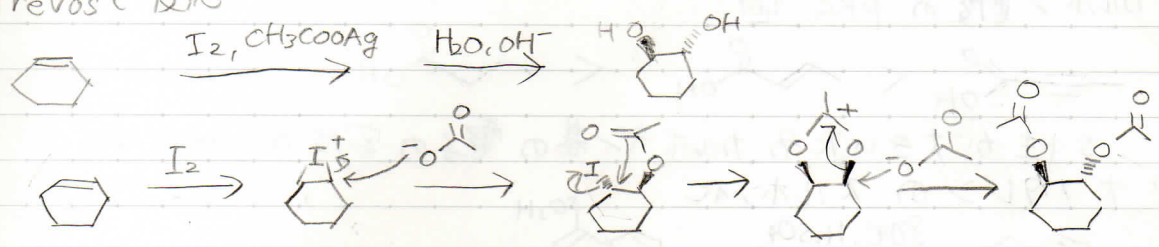
$\text{S}_{\text{N}}1$  ベンジルカチオンの安定性



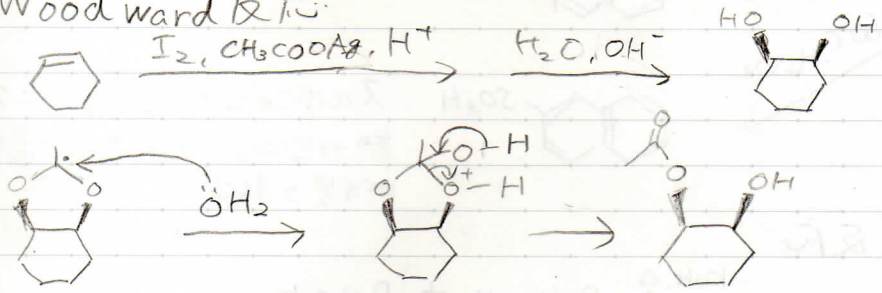
ベンジル位の求電子性大きい

速い

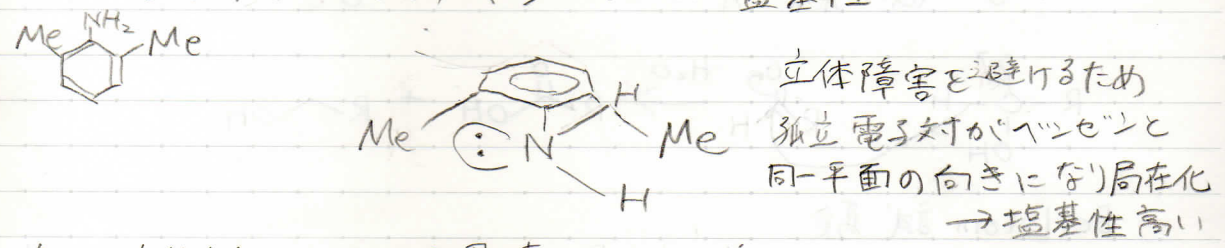
• Prevost 反応



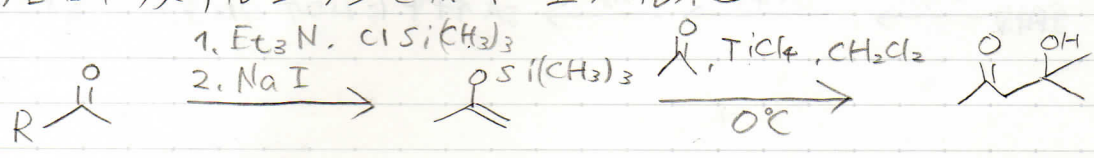
• Woodward 反応



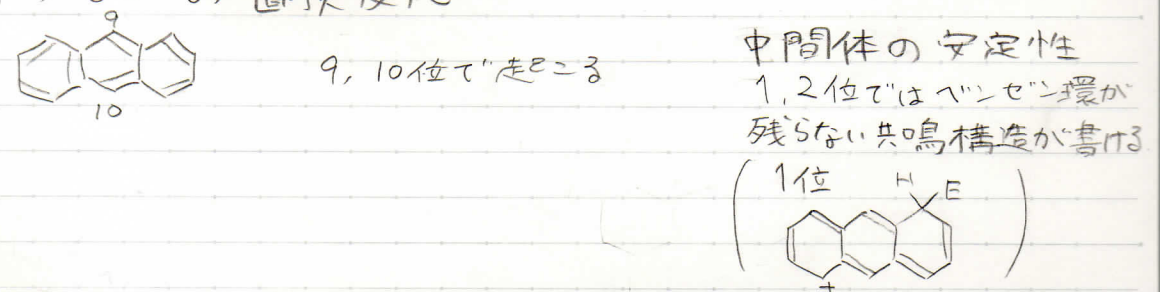
• 2,6-ジメチル-ピリジンセンの塩基性



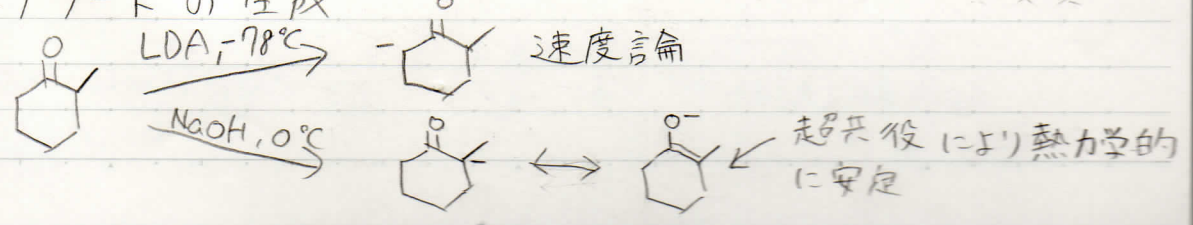
• クロトリメチルツランを用いたエーテル化



• アントラセンの置換反応



• エノラートの生成

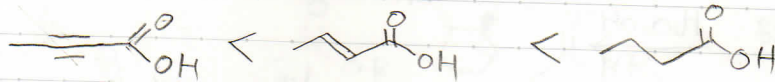




No.

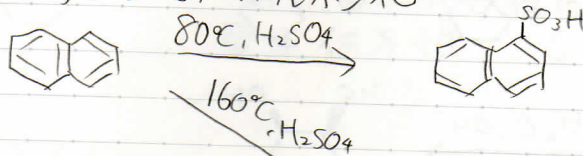
Date

・カルボン酸の pKa 値



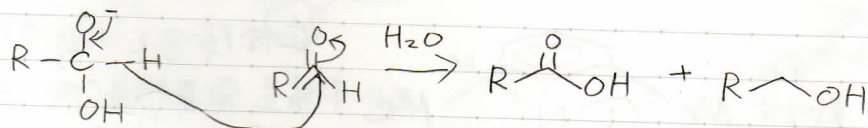
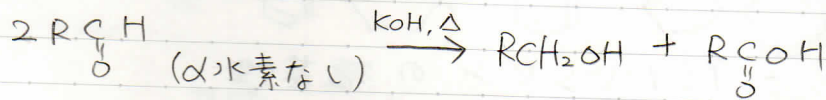
s 性が大きいいためカルボキシル基の電子の密度が小さくなる。

・ナフタレンのスルホン化



スルホン化が可逆反応と熱力学的に安定な2-置換が得られる

・Cannizzaro 反応



・Beilstein 試験

銅線  $\xrightarrow{\text{加熱}}$  試料  $\xrightarrow{\text{加熱}}$  試料中にハロゲンがあれば青緑の