

# 有機反応化学

## 第10回

2019年6月28日

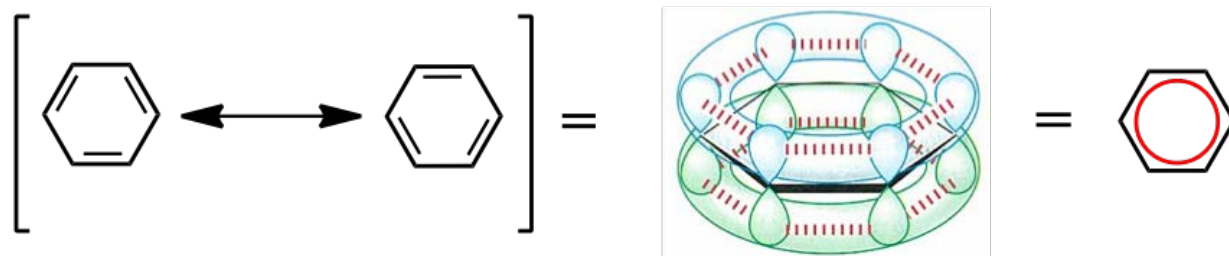
芳香族化合物 2 ・ カルボニル化合物

大学院理学系研究科化学専攻

後藤 佑樹



## 前は…ベンゼンは超安定



## ベンゼン以外にも芳香族化合物はある

1. 環状構造である。
2. 完全共役 (fully conjugated) している。
3. 平面構造をとる。
4. 一つの環状に  $(4n+2)$  個の  $\pi$ 電子 を含む (Hückel 則)。  
( $n$  は 0 以上の整数)

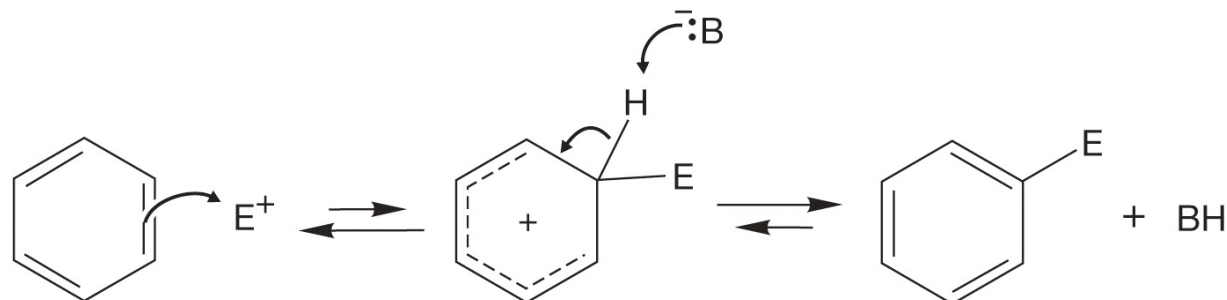


# 芳香族求電子置換反応のまとめ

ベンゼンは高い安定化を受けている

なので、ほとんどの付加反応試薬と反応しない。

ただし、強力な求電子剤が存在すれば、ベンゼンは求核剤として働く  
その後は、水素（もしくは他の官能基）が脱離し、芳香族性が復活する



## 1. 芳香族性は簡単には失えない (非常に反応性が高い試薬が必要)

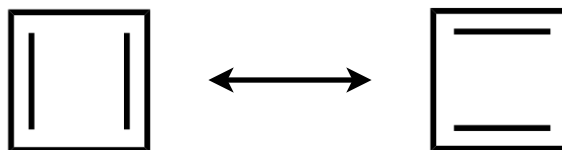
もし強力な反応剤で芳香族性が失われたとしても...

## 2. 芳香族性が復活するように次の反応が起こる

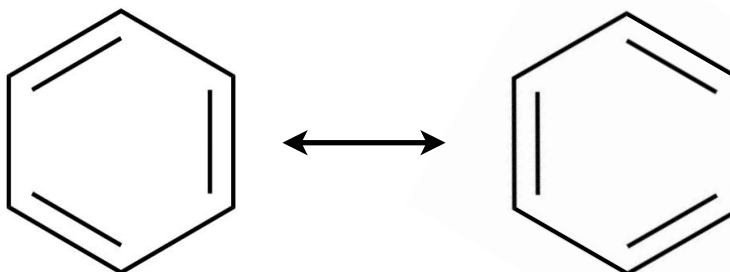
## 質問/コメント集 ～芳香族化合物～

- ・ 物性化学で「シクロブタジエンは完全共役しておらず、電子の非局在化が起こっていない」と教わった気がするのですが、ここでは完全共役といくことになっています。どうということでしょうか？

シクロブタジエン



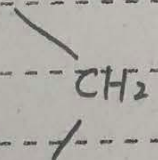
ベンゼン

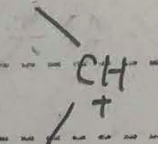


- ・ 分子が平面構造をしているかどうかの判断がわかりません

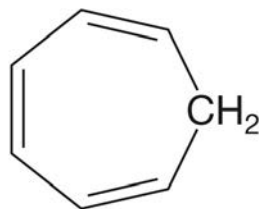
これは確かに紙の上で判断するのはむずい。

## 質問/コメント集 ～芳香族化合物～

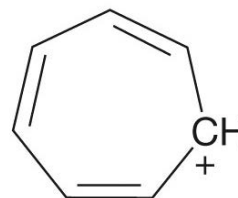
1,3,5-Cycloheptatriene の  の部分で共役しているのをはわかりますが、

どうしてトロピリニウムイオンの  が共役しているのかがよくわかりません。

**sp<sup>3</sup>だとダメ、sp<sup>2</sup>だと共役に参加できうる。**



**1,3,5-Cycloheptatriene**



トロピリニウムイオン

- ・完全共役のみわけ方が分かりません。

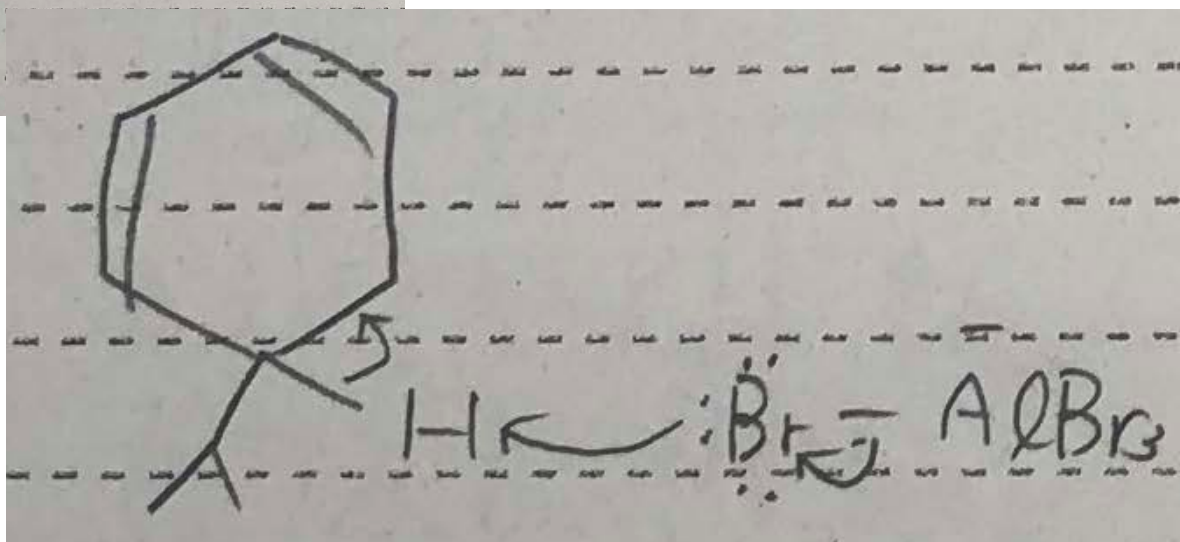
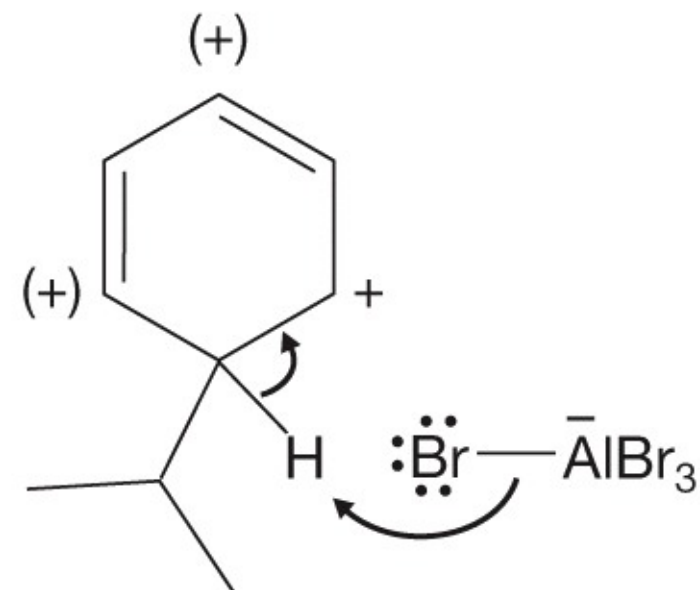
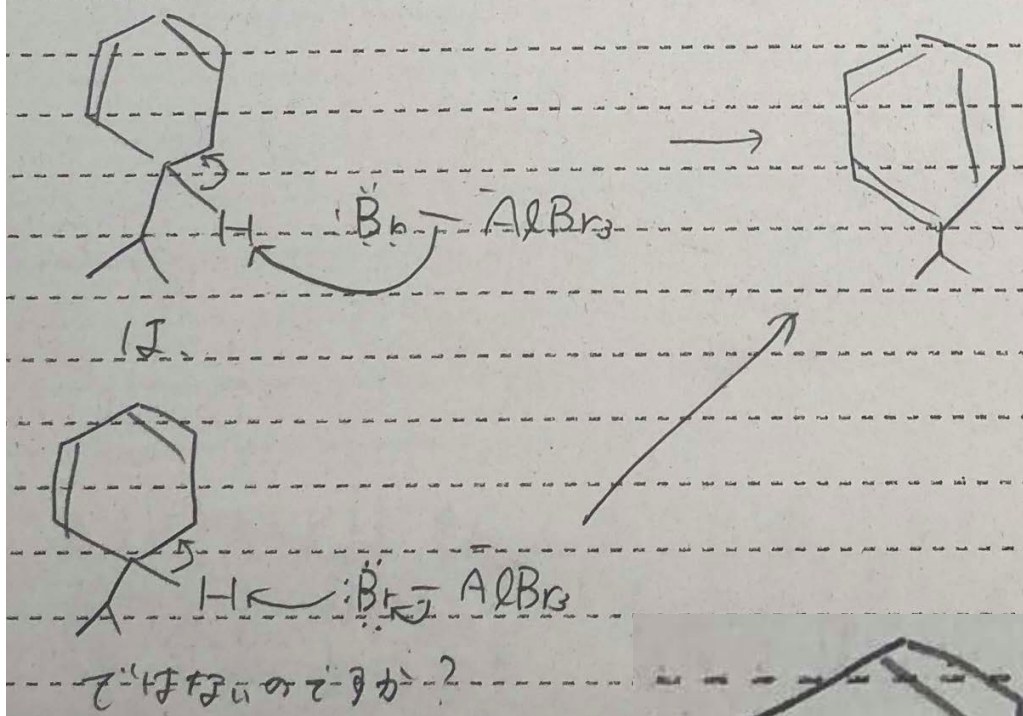
**(ちょっと語弊がある判断法だが) sp<sup>2</sup>混成かsp混成している原子だけで環を一周すると、完全共役してる(できうる)と判断しちゃって良い。**

## 質問/コメント集 ～芳香族化合物～

- ・ ちびくろさんぼ読んだことがあります。  
あのストーリーについては子供ながらに「は？」と思った覚えがあります。
- ・ 芳香族化合物って全部いいにおいするんですか？  
それとも安定化したものを芳香族化合物って呼んでるだけですか？
- ・ 7員環以降の上手な書き方ないですか...？

# 質問/コメント集 ～芳香族化合物～

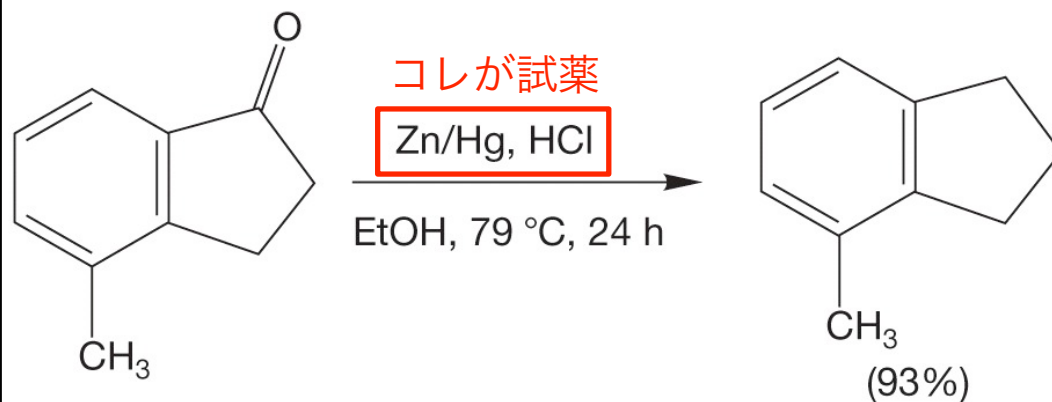
ベンゼンの Friedel-Crafts 化のところでどうして



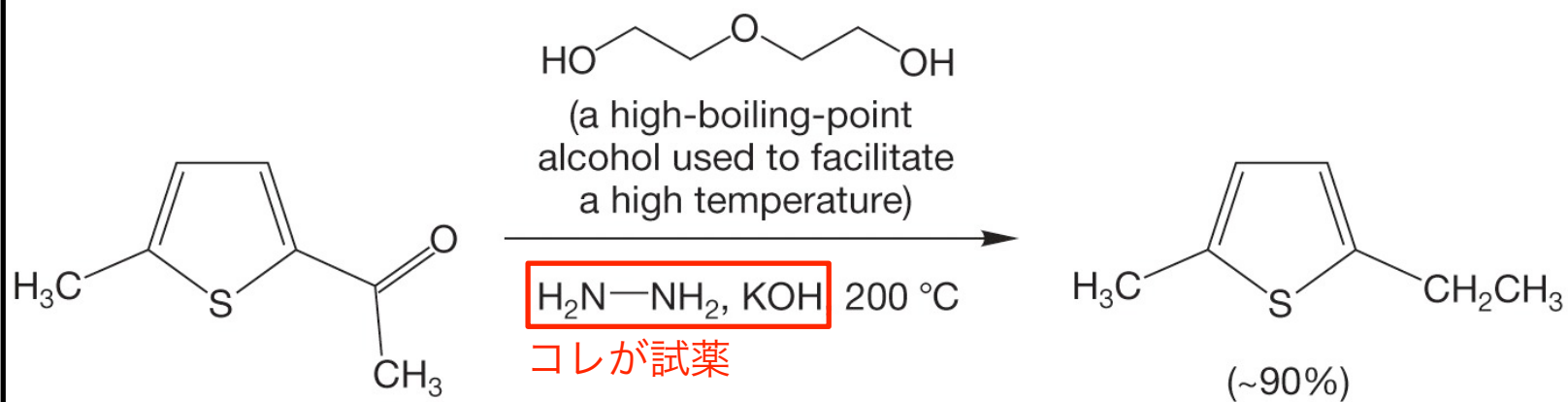
## 質問/コメント集 ～芳香族化合物～

- ・ ケトンからメチレンへ還元するときの試薬は分子によって違うのですか？

### Clemmensen reduction



### Wolff-Kishner reduction



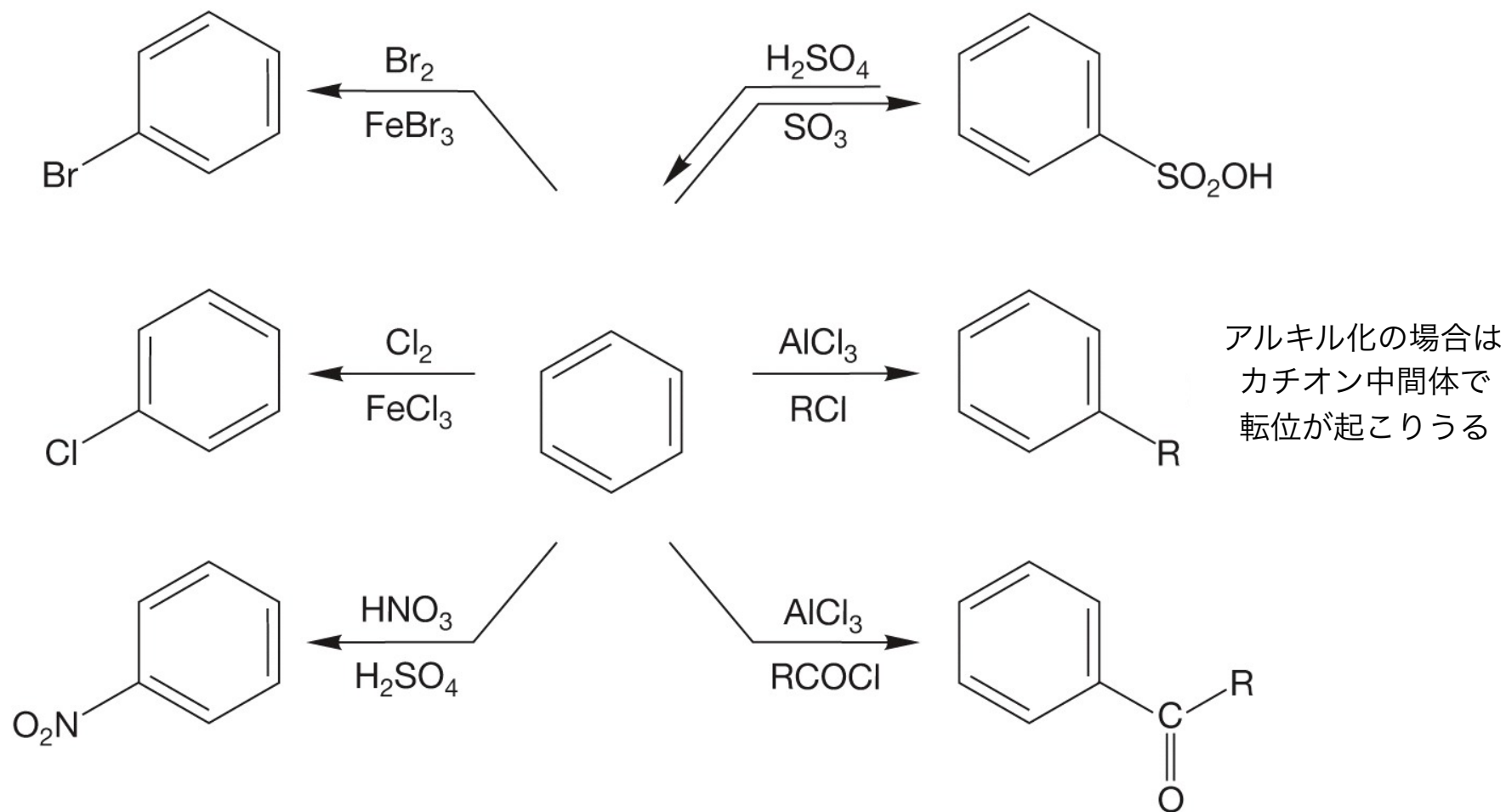
## 質問/コメント集 ～その他～

- ・ 去年、クラスの中の流行語は、  
1位 「それな！」  
2位 「卍（まんじ）」  
3位 「（マルコフニコフ則の）幸せになれる」  
でした。
- ・ いろいろな反応を勉強してきたので混乱しそうです。  
それぞれの反応を頭の中で整理できれば、合成方法を考えるのが楽しくなりそうです。
- ・ みなさん、すぐに疑問がうかぶのすごいなあといつも思っています
- ・ 全然分かっていなくてすみません。  
最近金曜日の起床ができずにいたら何も分からなくなってしまいました。  
来週までに自習して追いつけるようにがんばります。
- ・ 最近やたら眠いのですが、何故でしょうか？  
これが老いですかね。  
夜更かしやめてみなさい。

**今日は  
芳香族求電子置換反応を  
さらに掘り下げる**



# 前回紹介した芳香族求電子置換反応たち



今日は、

1. ベンゼン環上置換基の変換
2. 置換ベンゼンを使った芳香族求電子置換反応

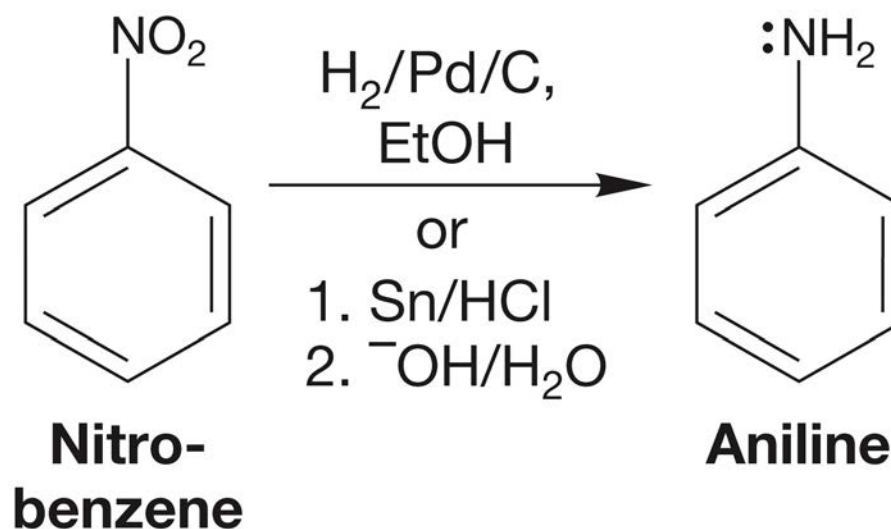
を学ぶ。



# ニトロベンゼンからアニリンの合成

( $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$ への還元)

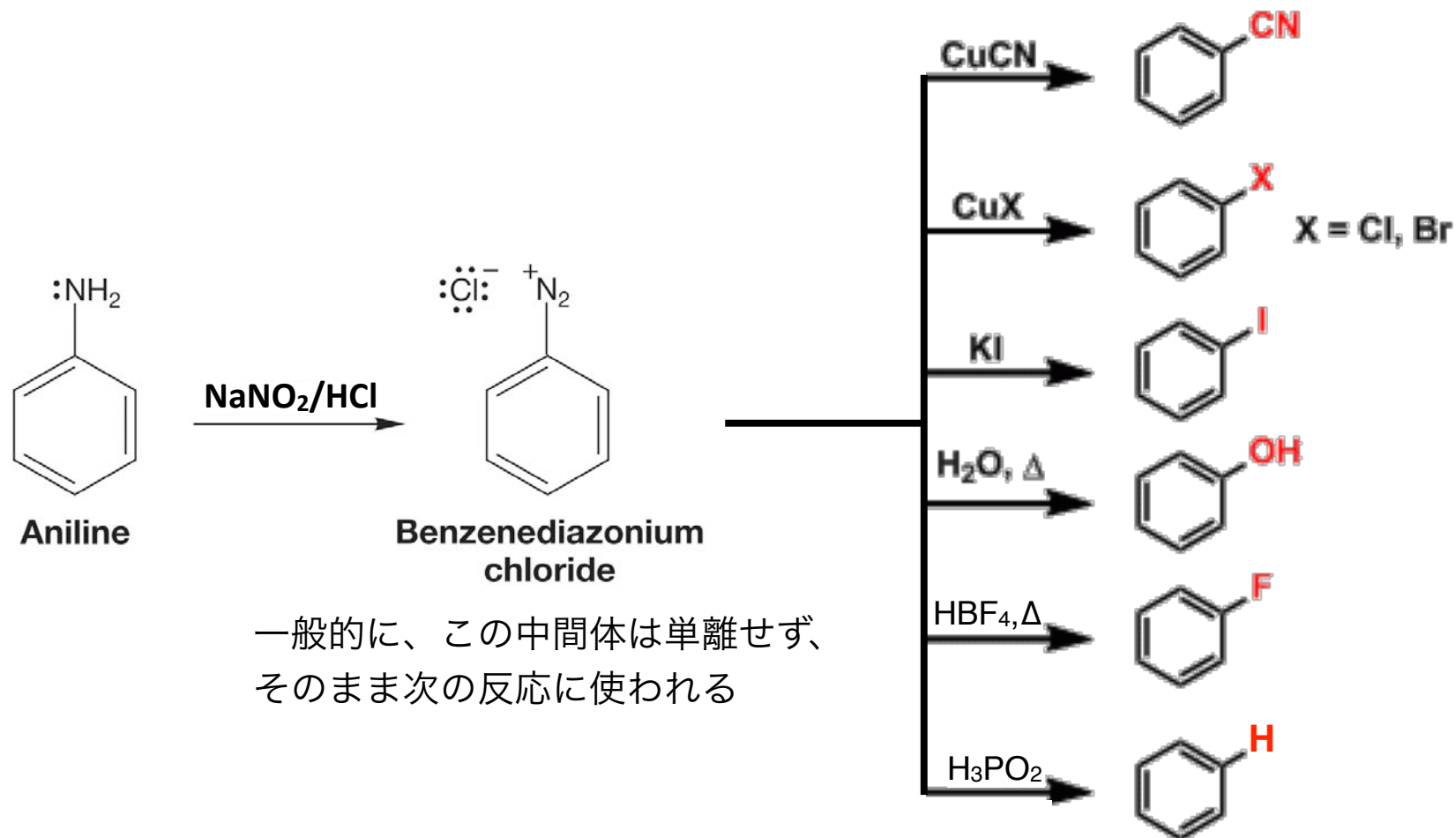
ベンゼン環上のニトロ基は、他の色々な官能基へ変換可能な重要出発物質  
変換の一段階目はニトロ基を還元して、アミノ基（アニリン）を作る



ベンゼン環上のアミノ基は、他の色々な官能基へ変換できる！（次ページ）

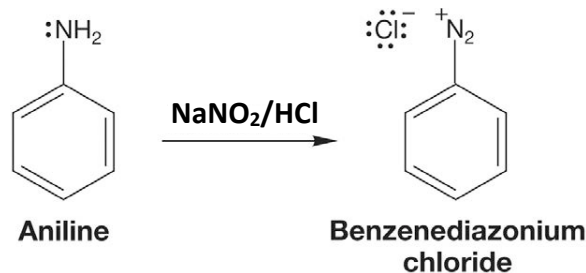
# ★★ ジアゾニウム生成とSandmeyer反応

ベンゼン環上のアミノ基は、ジアゾニウム経由で色々な官能基へ変換できる！

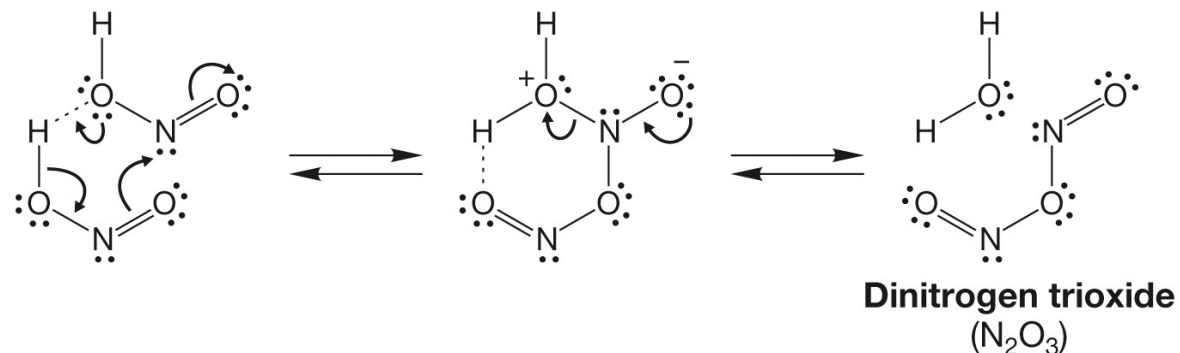




# 【参考】ジアゾニウム生成の反応機構

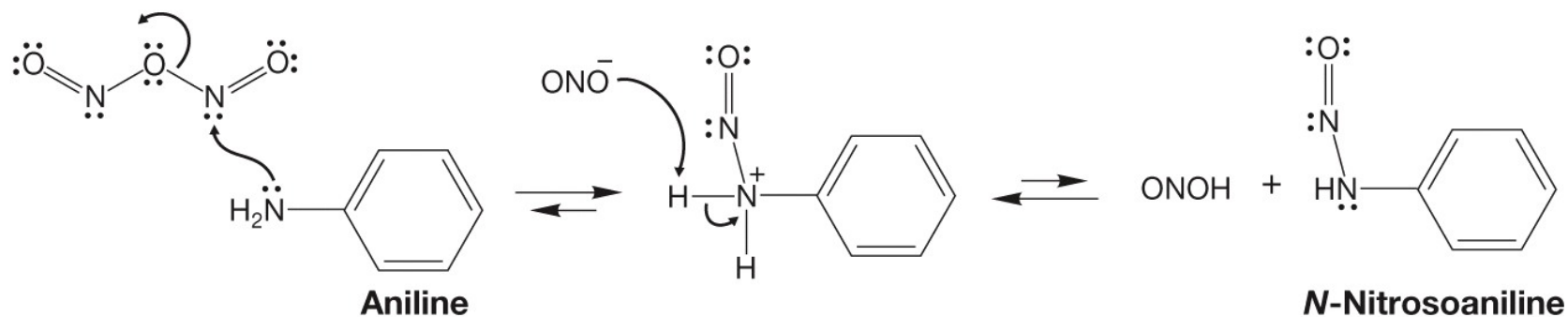


亜硝酸ナトリウムと塩酸の酸塩基反応により、亜硝酸が発生  
亜硝酸から、三酸化二窒素の生成



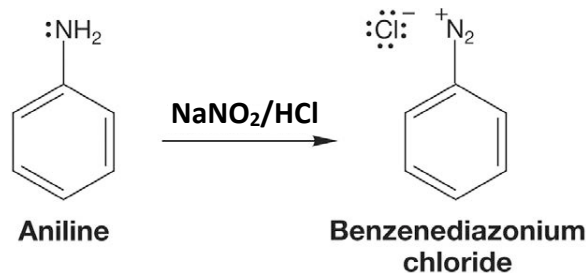
アニリンが三酸化二窒素を攻撃、亜硝酸イオンが脱離  
さらにプロトンが外れるとN-ニトロソアニリンが生成

復習ポイント！  
酸＝良い脱離基



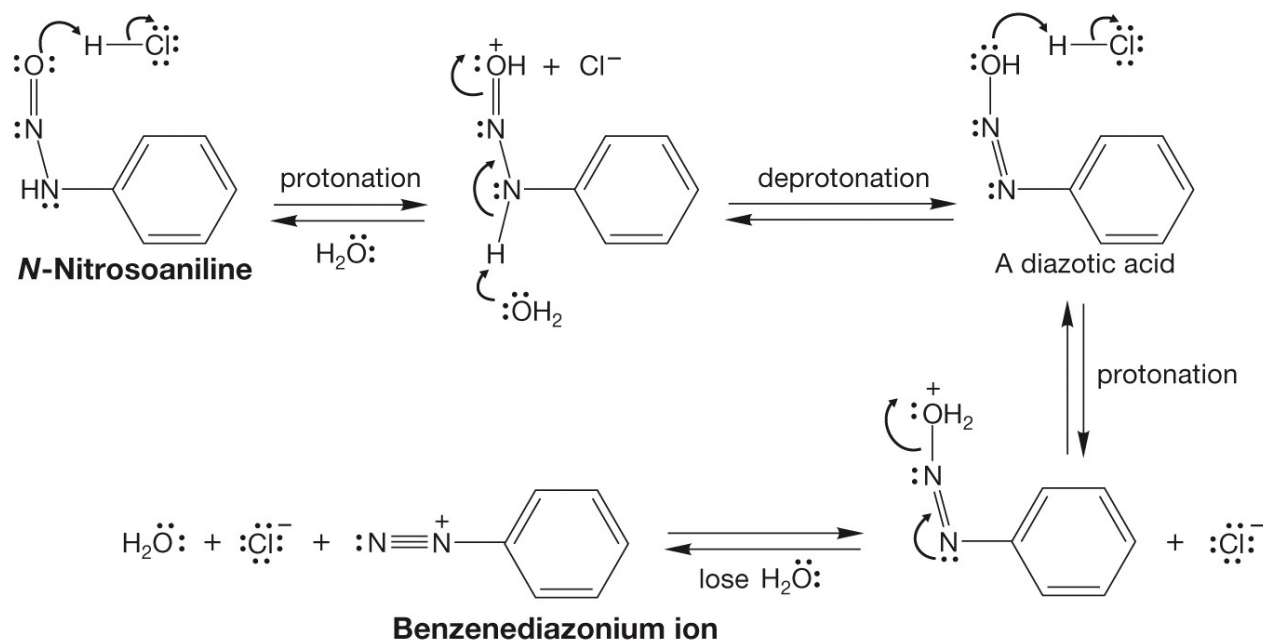


# 【参考】ジアゾニウム生成の反応機構



復習ポイント！  
アルコールを脱離させるには？

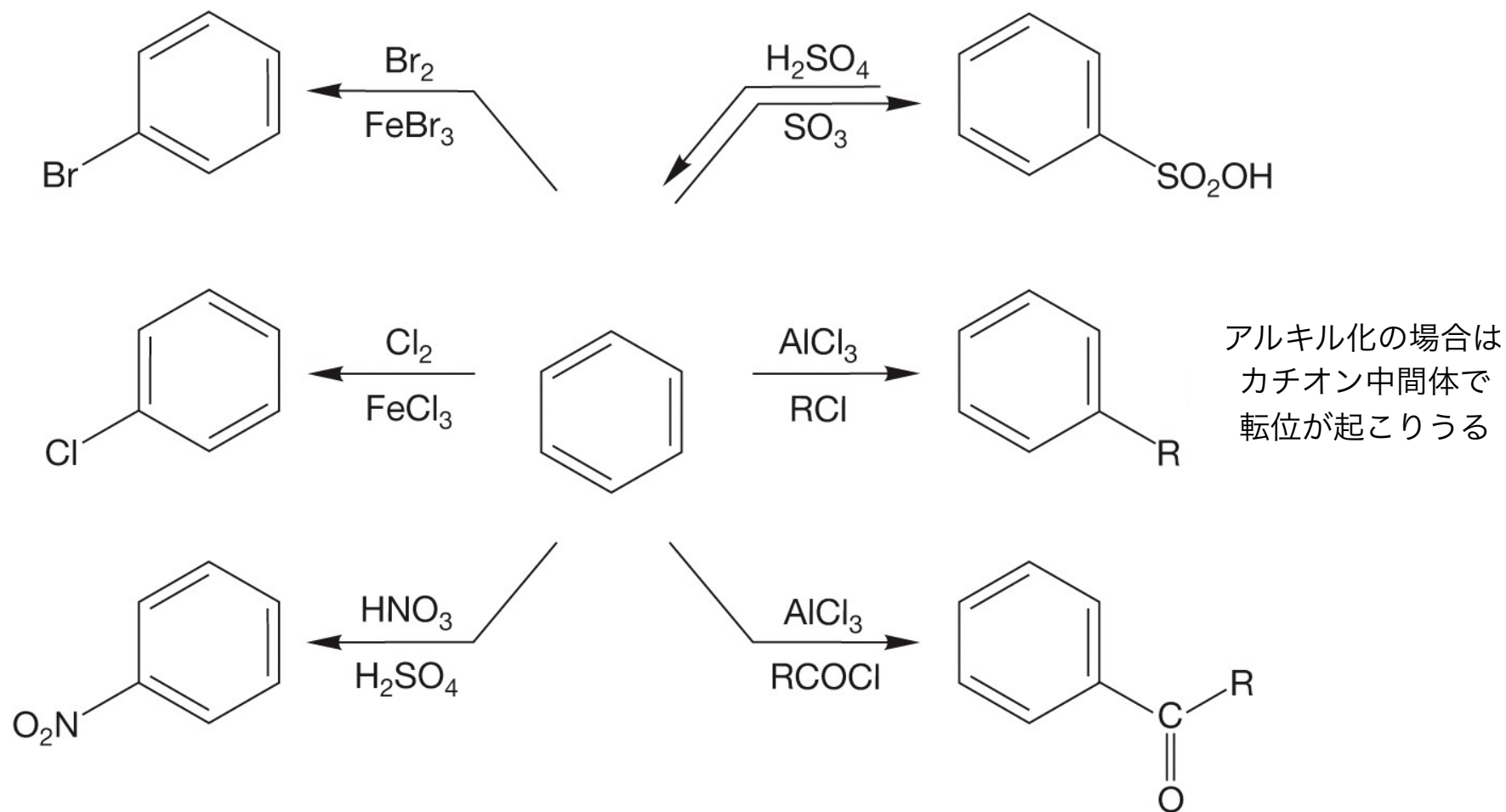
N-ニトロソアニリンは、OH体と平衡にある  
OHがプロトン化されると脱離能アップして脱離、ジアゾニウムができる



複雑に見えるかもしれないが、この三段階の反応機構は、  
すでに学んだシンプルな反応の組み合わせが順に起こっているだけ



# 前回紹介した芳香族求電子置換反応たち



今日は、

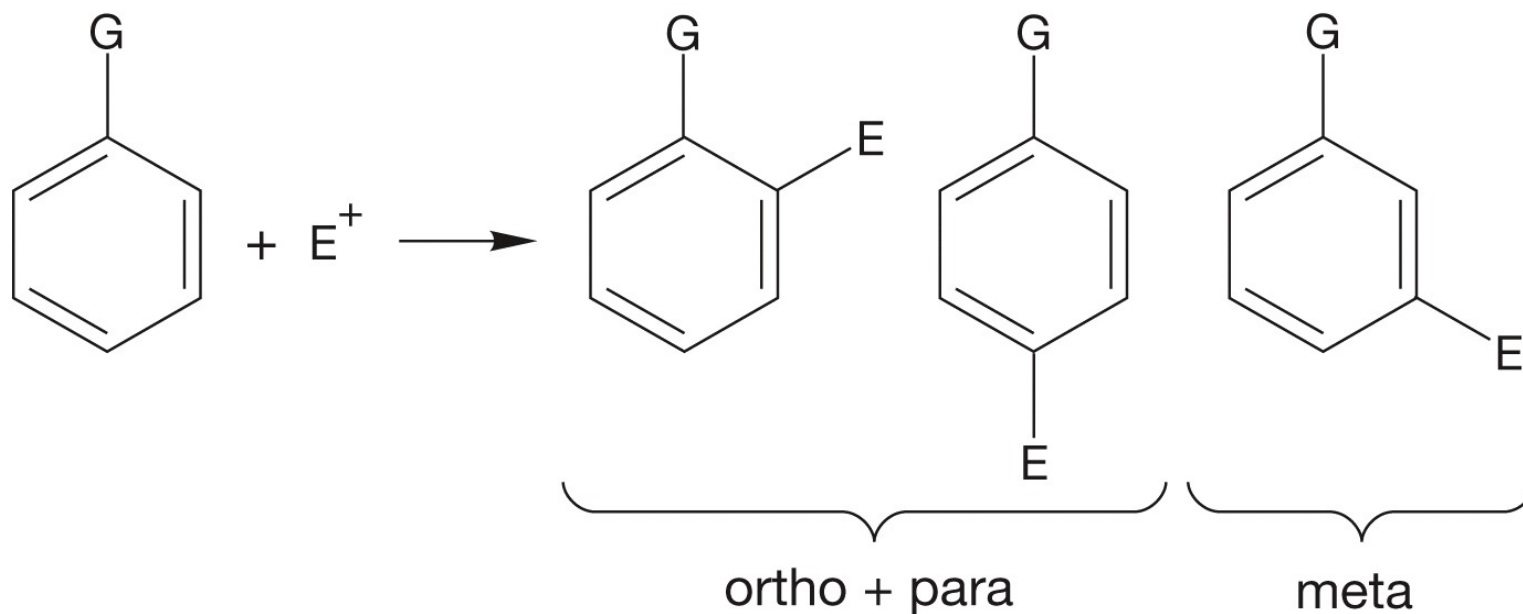
1. ベンゼン環上置換基の変換
2. 置換ベンゼンを使った芳香族求電子置換反応

を学ぶ。



# 置換ベンゼンで芳香族求電子置換反応を行うと…

ベンゼン環上の置換基 (G) の種類によって、オルト・メタ・パラの二置換体ができる



ベンゼン環上の置換基 (G) は、

オルト/パラの二置換体を与えるもの (オルト-パラ配向性) = 反応性が高い

メタの二置換体を与えるもの (メタ配向性) = 反応性が低い

に分類できる



# 置換ベンゼンで芳香族求電子置換反応を行うと…

置換基 (G) は、

オルト/パラの二置換体を与えるもの (オルト-パラ配向性) = 反応性が高い

メタの二置換体を与えるもの (メタ配向性) = 反応性が低い に分類できる

| —G                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Position                                                                  | Relative Rate                        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| —NH <sub>2</sub> , —NHR, —NR <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                | o/p                                                                       | Very fast                            |
| —OH                                                                                                                                                                                                                                                                                      | o/p                                                                       | Very fast                            |
| —OR                                                                                                                                                                                                                                                                                      | o/p                                                                       | Very fast                            |
| —R (alkyl)                                                                                                                                                                                                                                                                               | o/p                                                                       | Fast                                 |
| —H (benzene)                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                           | 1                                    |
| —I, —Cl, —Br, —F                                                                                                                                                                                                                                                                         | o/p                                                                       | Slow                                 |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—N}^+ \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{array}$ $\text{—C}\equiv\text{N}$ $\text{—}^+\text{NR}_3$ | (R' = OH, OR, NH <sub>2</sub> , Cl, alkyl, aryl)<br>m<br>m<br>m<br>m<br>m | Slow<br>Slow<br>Slow<br>Slow<br>Slow |

o, ortho; p, para; m, meta.

①なぜこれらは  
速くてo/p配向か？

②なぜアルキルは  
速くてo/p配向か？

④なぜハロゲンは  
遅くてo/p配向か？

③なぜこれらは  
遅くてm配向か？



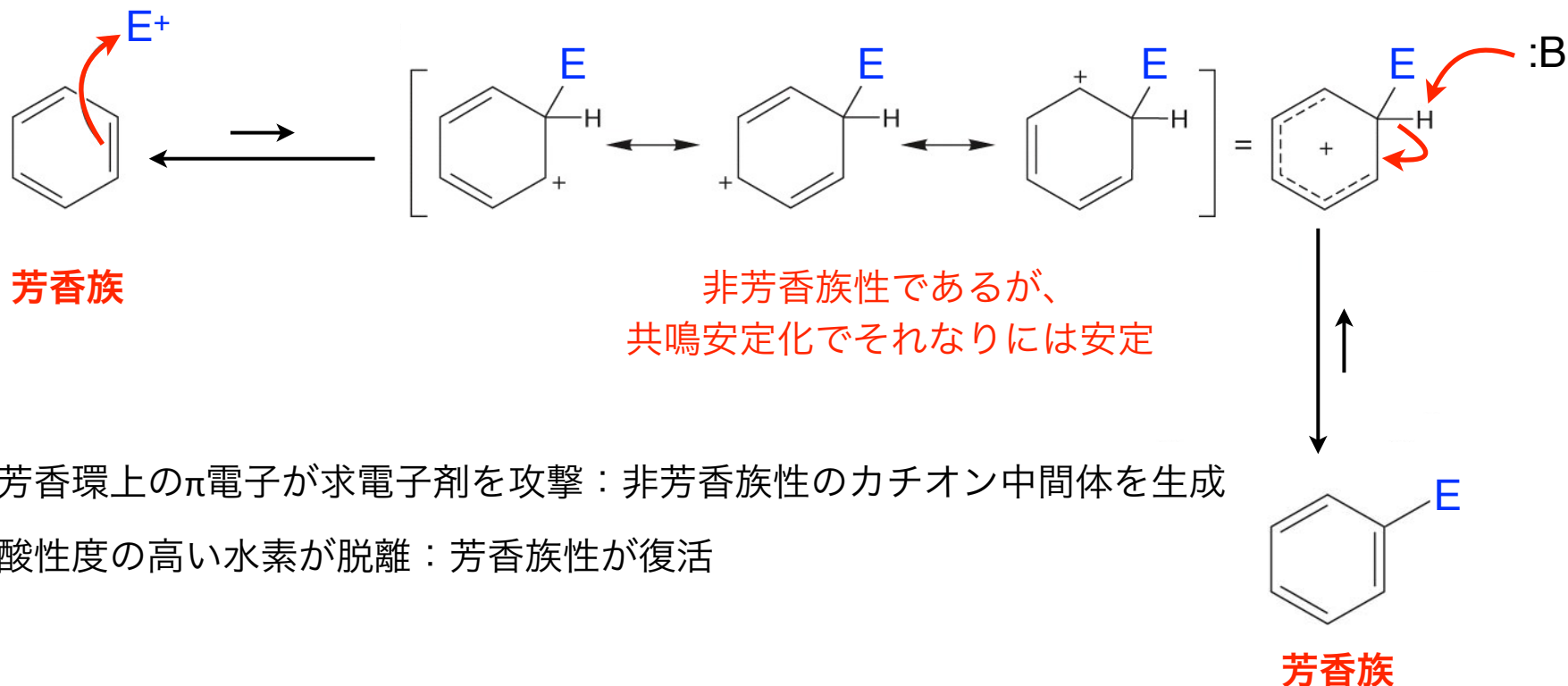
# -NH<sub>2</sub>/-OH/-OR基はo/p配向で高反応性

なぜか？

その前に、芳香族求電子置換反応の復習

反応試薬は、ベンゼン環と求電子剤 (electrophile)

ここでは、求電子剤の一般式としてE<sup>+</sup>で示す

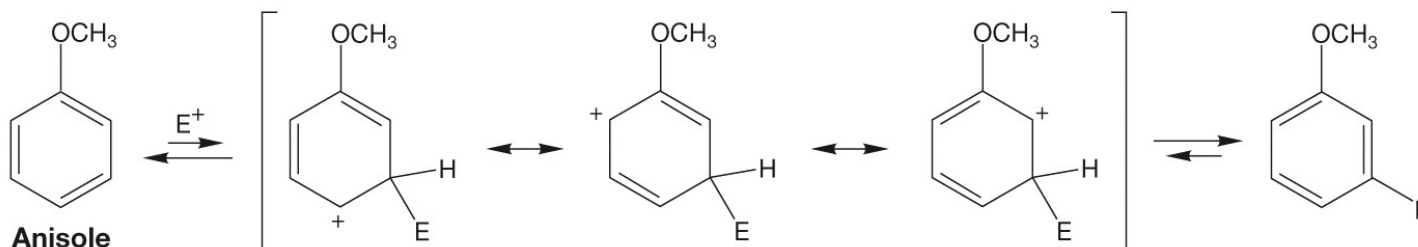




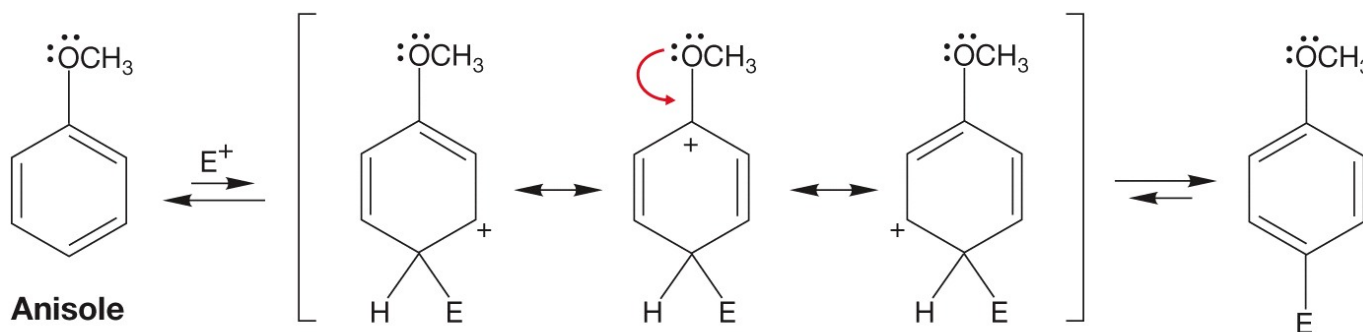
# -NH<sub>2</sub>/-OH/-OR基はo/p配向で高反応性

なぜか？

メタ位で反応が起こるとすると、特に変わったことなくフツのベンゼンと同じ



一方で、パラ位での反応だと...

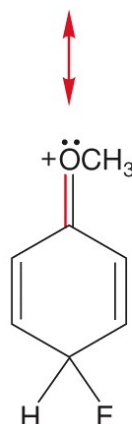


中間体のカチオンの共鳴構造式が多く、  
より大きな共鳴安定化を受ける

復習ポイント！  
共鳴構造と安定性の関係

オルト位では？：練習問題

オルト位での反応における中間体の  
共鳴構造式を書け



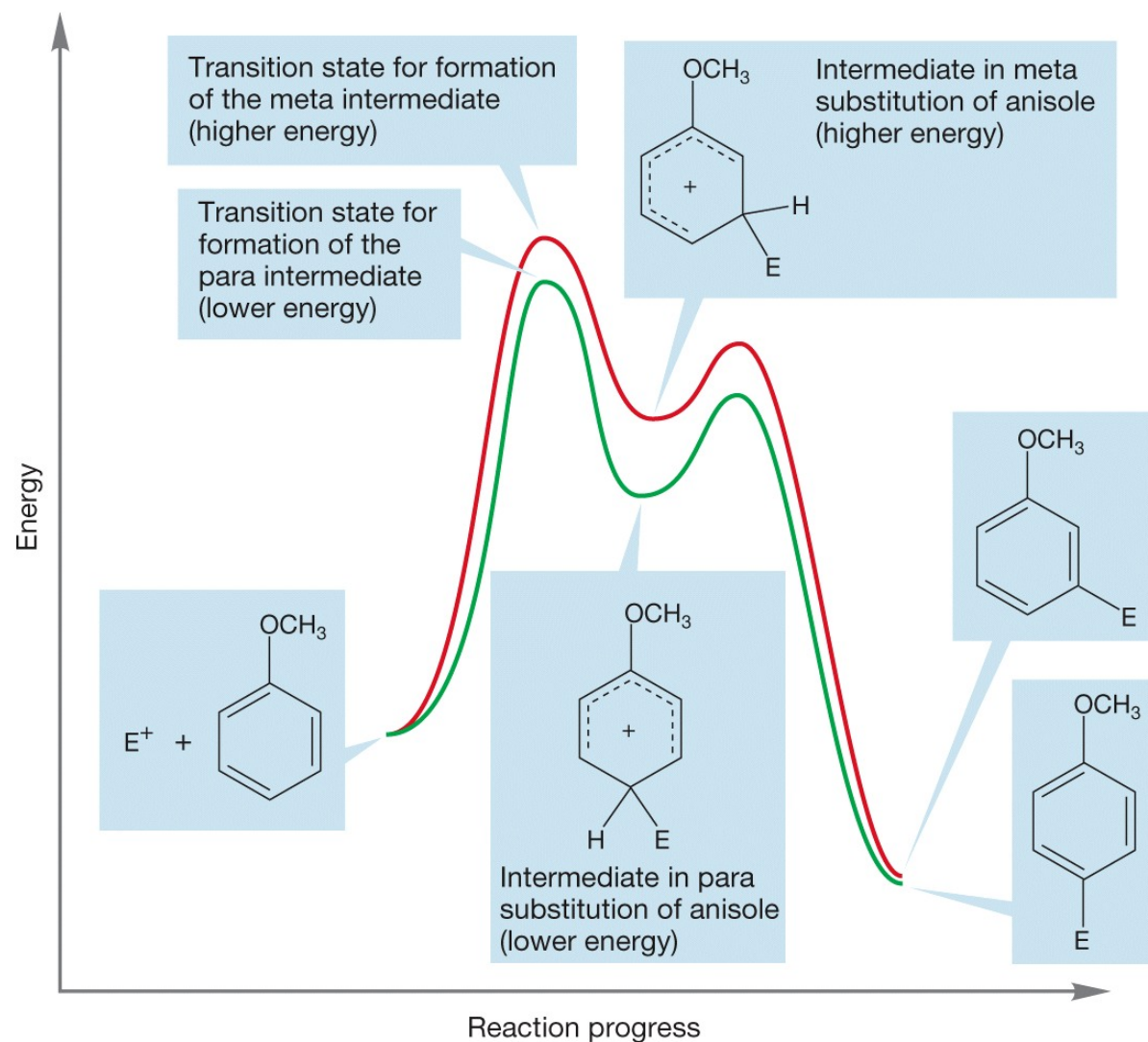
There is another resonance form  
for this intermediate; here it is!



# -NH<sub>2</sub>/-OH/-OR基はo/p配向で高反応性

その結果、

- o/p位での反応が有利
- フツアのベンゼンよりも速い速度で進行する



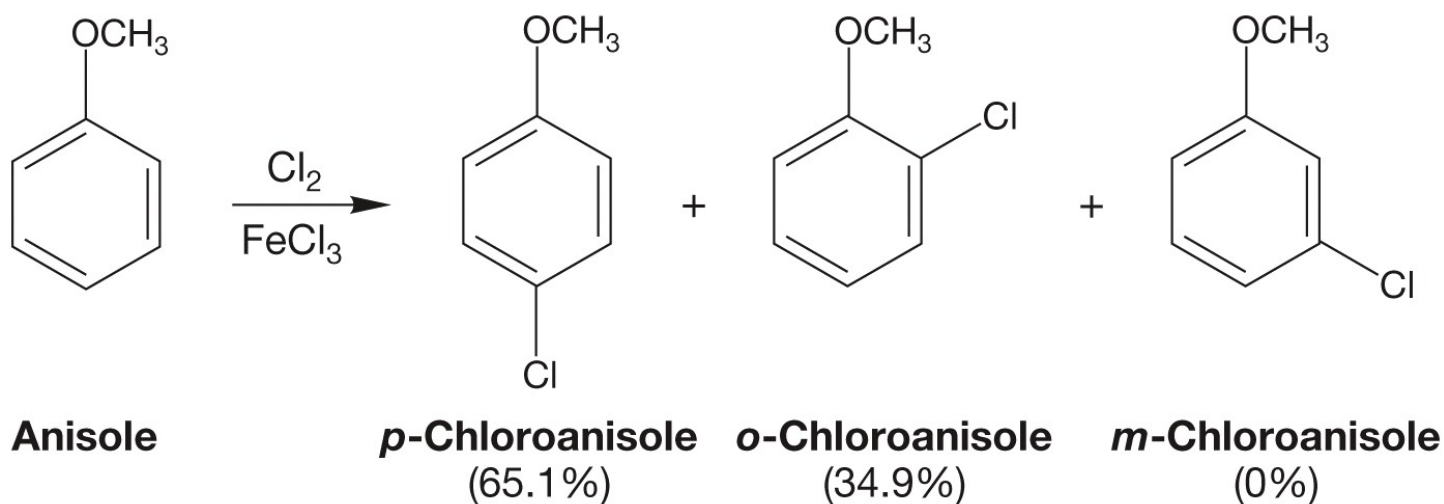


# -NH<sub>2</sub>/-OH/-OR基はo/p配向で高反応性

その結果、

- o/p位での反応が有利
- フツアのベンゼンよりも速い速度で進行する

実際に、

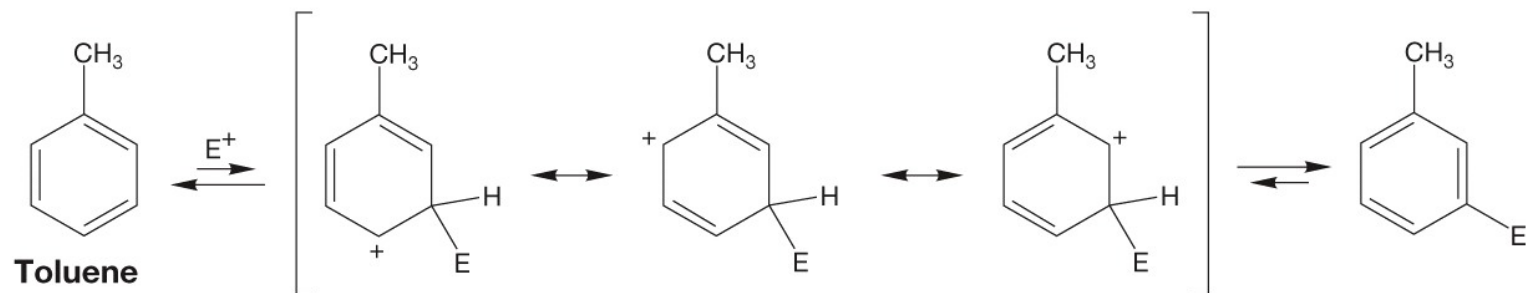




# アルキル基はo/p配向でちょっと高反応性

なぜか？

メタ位で反応が起こるとすると、特に変わったことなくフツアのベンゼンと同じ

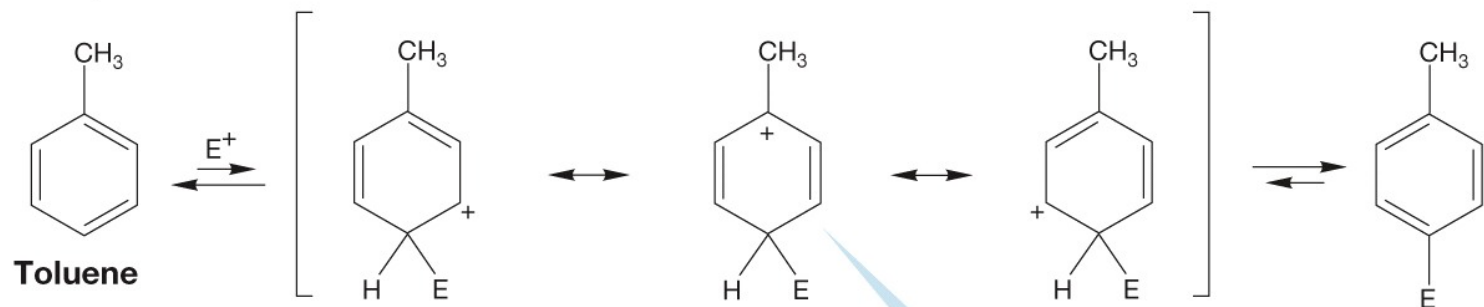


中間体の共鳴構造式は全て第二級のカルボカチオン

一方で、パラ位での反応だと...

復習ポイント！

カルボカチオンの安定性



この共鳴構造式は  
第三級のカルボカチオン

オルト位では？：練習問題

オルト位での反応における中間体の  
共鳴構造式を書け

より安定な中間体を経る反応（オルト位/パラ位）が優先

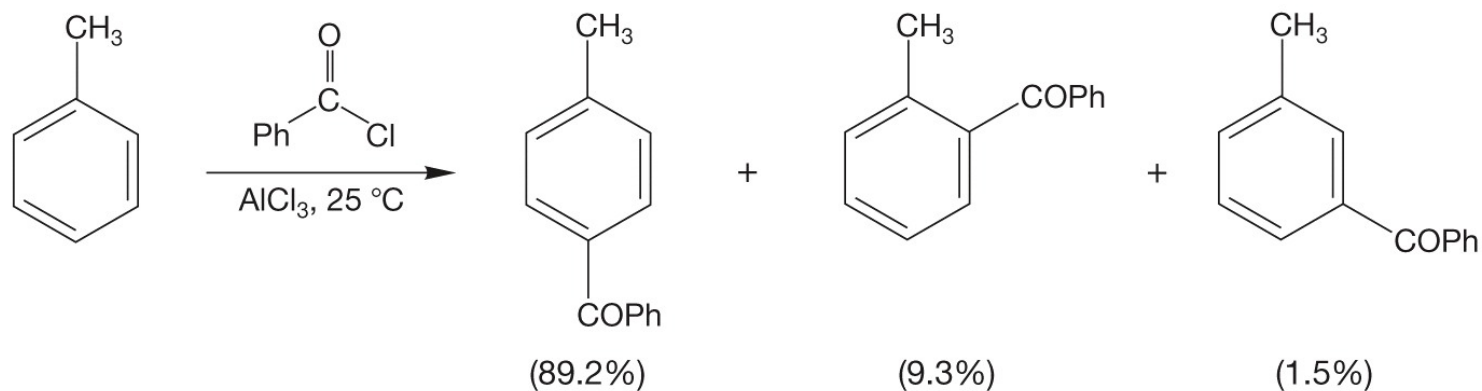
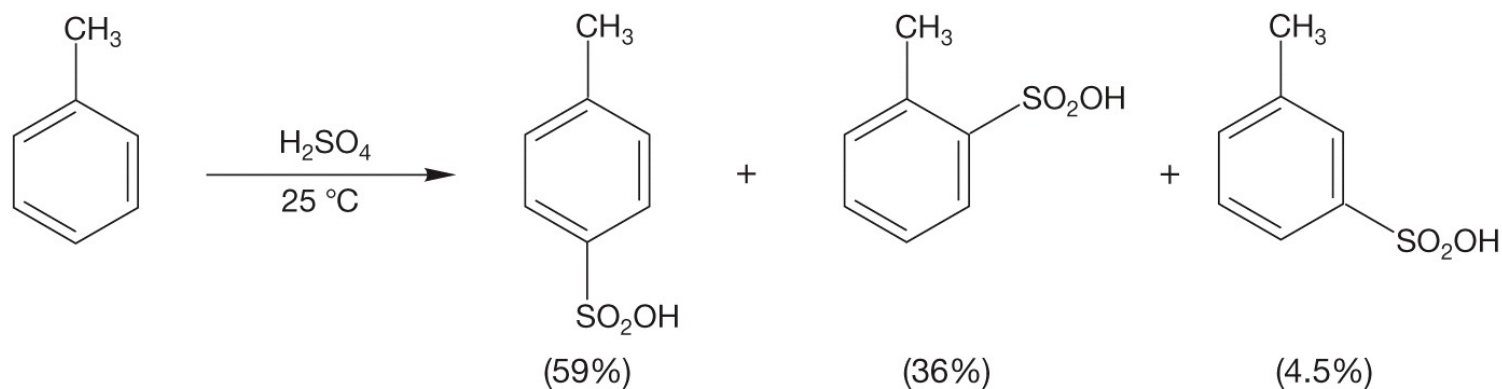


# アルキル基はo/p配向でちょっと高反応性

その結果、

- ・ o/p位での反応が有利
- ・ フツアのベンゼンよりも多少は速い速度で進行する

実際に、



# ★★ 電子供与性官能基は芳香環を活性化する

ここまで見てきた、

- $-\text{NH}_2$

- $-\text{OH}$

- $-\text{OR}$

- アルキル基

は電子を押し出す性質を持つ官能基

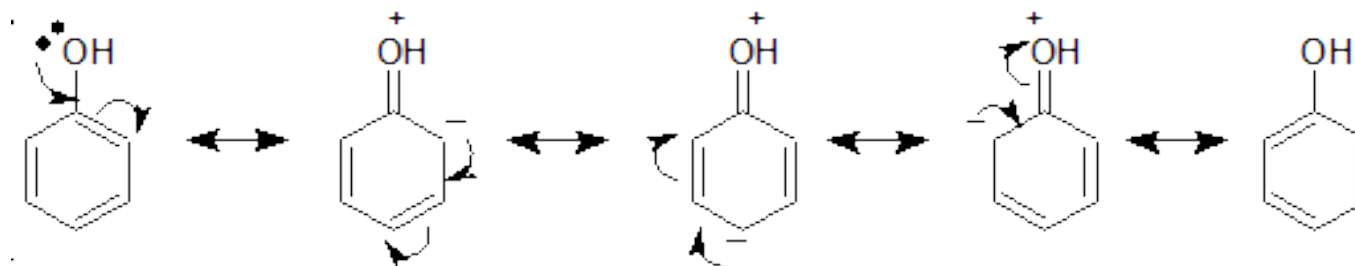
## 電子供与性

その結果、ベンゼン環の電子密度が上昇 = ベンゼン環の求核性アップ

= 芳香族求電子反応の反応性アップ

電子供与性を有する芳香環は、「**活性化された芳香環**」と呼ばれる

フェノールを例に、電子の流れ込みを矢印と共鳴構造式で図示すると...



(この共鳴構造式からも、o/p配向が説明できる)

逆に、電子を引き寄せる性質を持つ官能基を持つ芳香環は、反応性が低い

## 電子吸引性



# 置換ベンゼンで芳香族求電子置換反応を行うと…

置換基 (G) は、

オルト/パラの二置換体を与えるもの (オルト-パラ配向性) = 反応性が高い

メタの二置換体を与えるもの (メタ配向性) = 反応性が低い に分類できる

| —G                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Position                                                                  | Relative Rate                        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| —NH <sub>2</sub> , —NHR, —NR <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                | o/p                                                                       | Very fast                            |
| —OH                                                                                                                                                                                                                                                                                      | o/p                                                                       | Very fast                            |
| —OR                                                                                                                                                                                                                                                                                      | o/p                                                                       | Very fast                            |
| —R (alkyl)                                                                                                                                                                                                                                                                               | o/p                                                                       | Fast                                 |
| —H (benzene)                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                           | 1                                    |
| —I, —Cl, —Br, —F                                                                                                                                                                                                                                                                         | o/p                                                                       | Slow                                 |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—N}^+ \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{array}$ $\text{—C}\equiv\text{N}$ $\text{—}^+\text{NR}_3$ | (R' = OH, OR, NH <sub>2</sub> , Cl, alkyl, aryl)<br>m<br>m<br>m<br>m<br>m | Slow<br>Slow<br>Slow<br>Slow<br>Slow |

o, ortho; p, para; m, meta.

①なぜこれらは  
速くてo/p配向か？

②なぜアルキルは  
速くてo/p配向か？

④なぜハロゲンは  
遅くてo/p配向か？

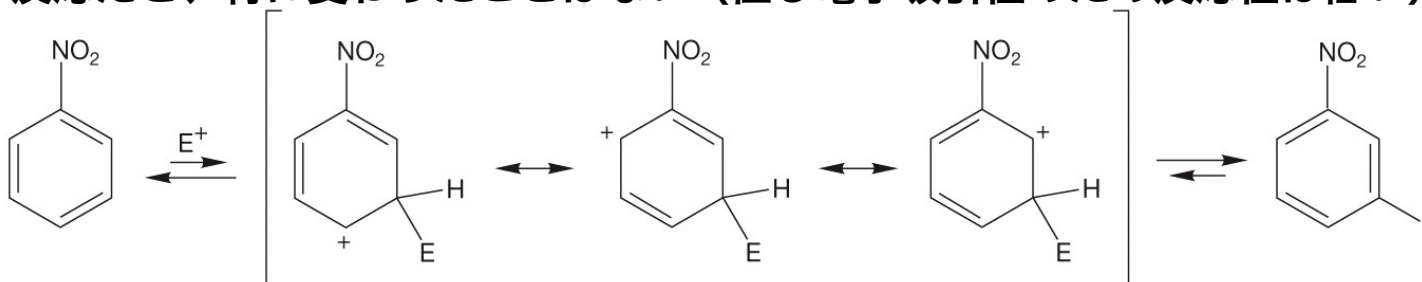
③なぜこれらは  
遅くてm配向か？



# 電子吸引性官能基はm配向で低い反応性

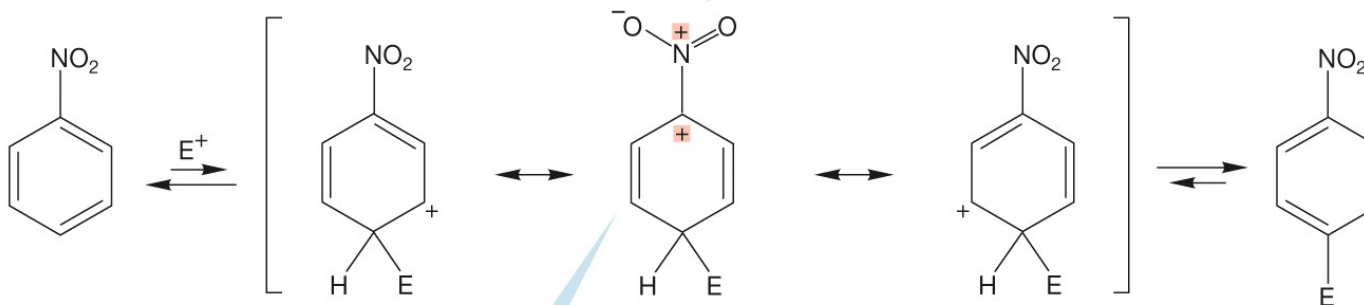
なぜか？

メタ位での反応だと、特に変わったことはない（但し電子吸引性のため反応性は低い）



一方で、パラ位での反応が起こったとすると...

NO<sub>2</sub>をきちんと書くとこうなる



この共鳴構造式は二つの正電荷が隣り合う原子に存在不安定なため、共鳴安定化にはほとんど寄与しない

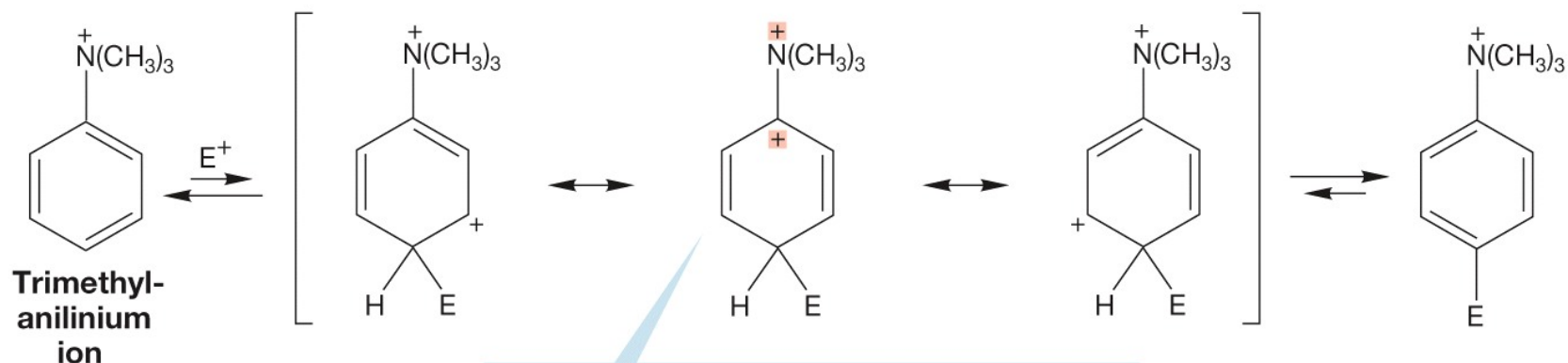
まだマシな中間体を経る反応（メタ位）が優先



# 電子吸引性官能基はm配向で低い反応性

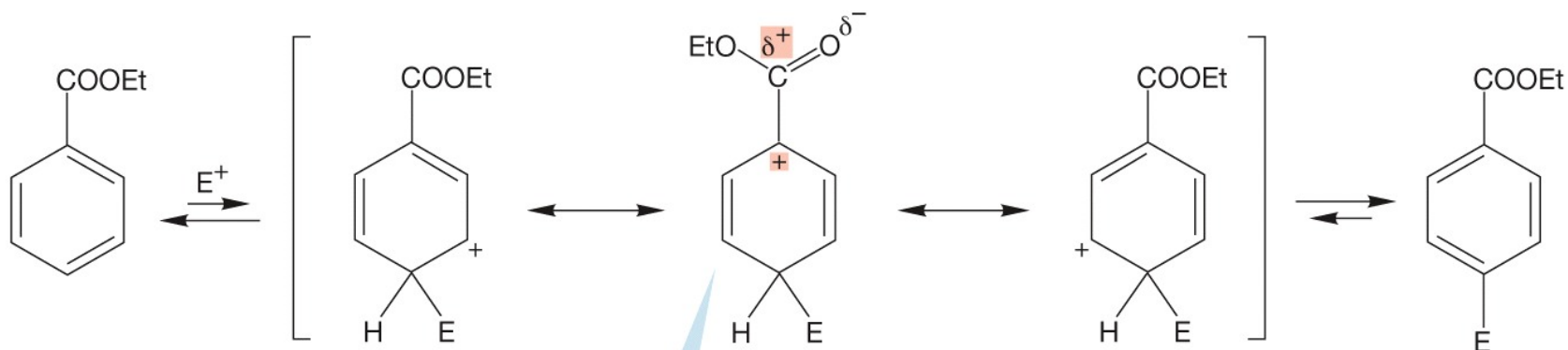
他の電子吸引性官能基（m配向）の中間体も紹介

アンモニウム基を置換基にベンゼン環がパラ位で置換反応を起こすとすると...



In this resonance form, two positive charges are very close; this form will contribute little

エステル基を置換基にベンゼン環がパラ位で置換反応を起こすとすると...



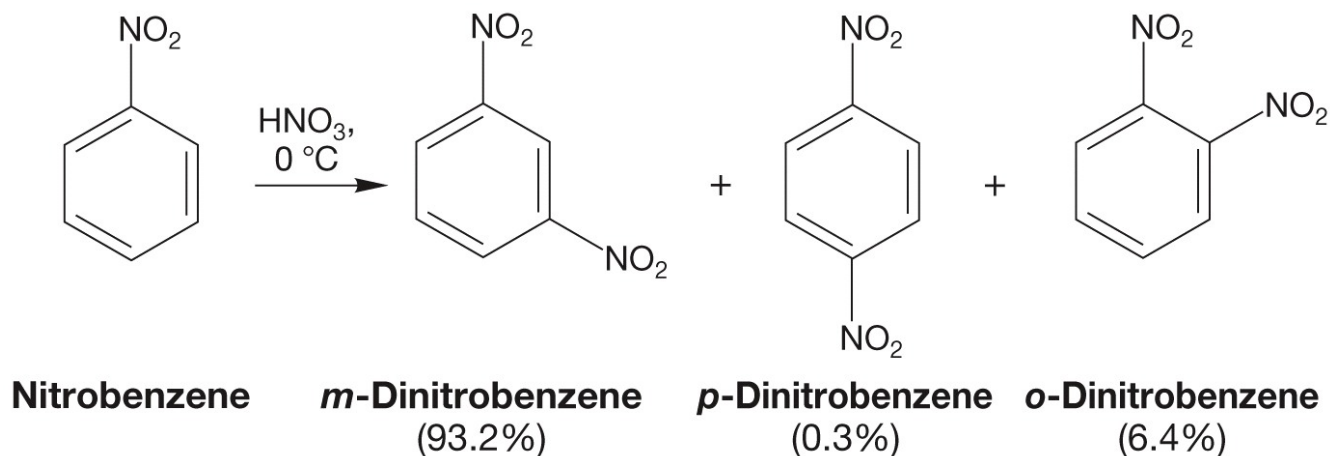
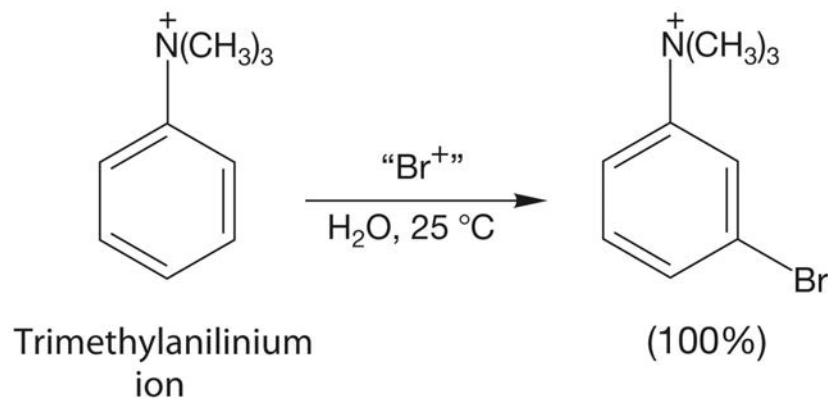
In this resonance form, a positive charge and a partial positive charge are very close; this form will contribute little



# 電子吸引性官能基はm配向で低い反応性

まだマシな中間体を経る反応（メタ位）が優先

実際に、





# 置換ベンゼンで芳香族求電子置換反応を行うと…

置換基 (G) は、

オルト/パラの二置換体を与えるもの (オルト-パラ配向性) = 反応性が高い

メタの二置換体を与えるもの (メタ配向性) = 反応性が低い に分類できる

| —G                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Position                                                                     | Relative Rate                        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| —NH <sub>2</sub> , —NHR, —NR <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                | o/p                                                                          | Very fast                            |
| —OH                                                                                                                                                                                                                                                                                      | o/p                                                                          | Very fast                            |
| —OR                                                                                                                                                                                                                                                                                      | o/p                                                                          | Very fast                            |
| —R (alkyl)                                                                                                                                                                                                                                                                               | o/p                                                                          | Fast                                 |
| —H (benzene)                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                              | 1                                    |
| —I, —Cl, —Br, —F                                                                                                                                                                                                                                                                         | o/p                                                                          | Slow                                 |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—N}^+ \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{array}$ $\text{—C}\equiv\text{N}$ $\text{—}^+\text{NR}_3$ | (R' = OH, OR, NH <sub>2</sub> ,<br>Cl, alkyl, aryl)<br>m<br>m<br>m<br>m<br>m | Slow<br>Slow<br>Slow<br>Slow<br>Slow |

o, ortho; p, para; m, meta.

①なぜこれらは  
速くてo/p配向か？

②なぜアルキルは  
速くてo/p配向か？

④なぜハロゲンは  
遅くてo/p配向か？

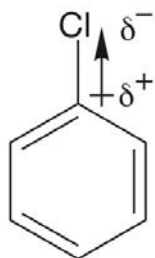
③なぜこれらは  
遅くてm配向か？



# ハロゲン基はo/p配向なのに低い反応性

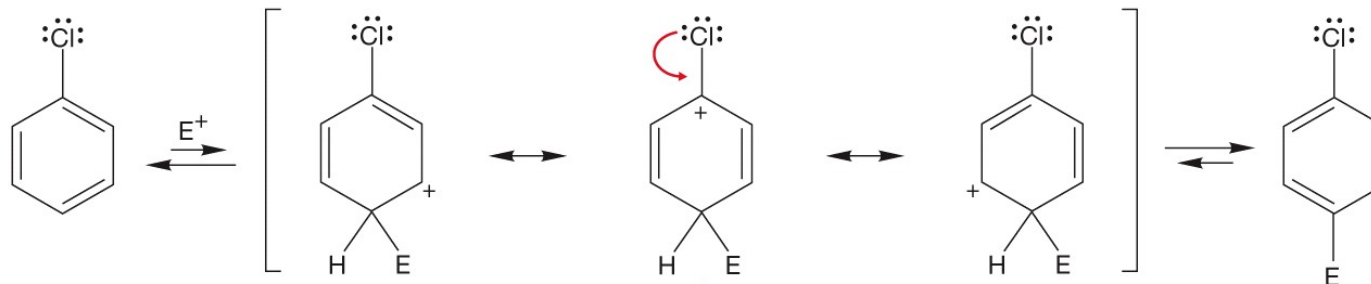
なぜか？

ハロゲンは電子吸引性基として働き、ベンゼン環を不活性化する → なので低い反応性

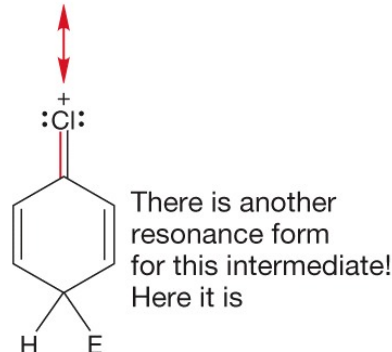


「誘起効果」

一方で、中間体はオルト/パラが有利



「共鳴効果」



There is another resonance form for this intermediate! Here it is

復習ポイント！

単純ではないアルケンの付加反応  
(塩素置換カルボカチオンの安定性)

共鳴効果的には活性化だが、誘起効果的には不活性化



# 多置換ベンゼンの合成

多置換ベンゼンの合成では、官能基の配向性を考えると生成物を予測できる

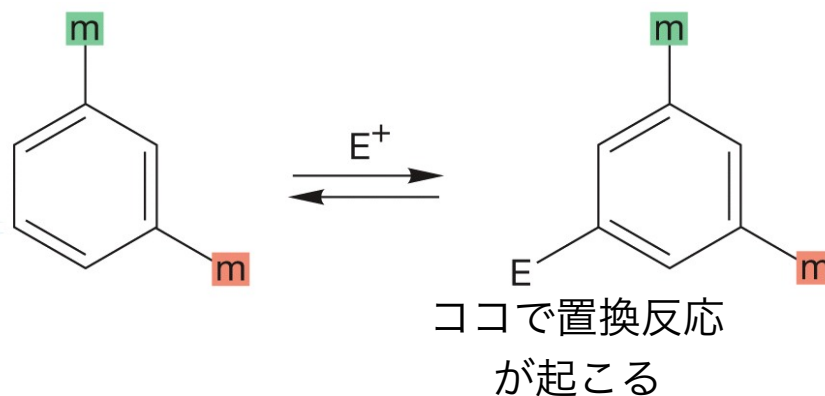
例えば...

二つのメタ配向基が、メタの関係で存在する場合

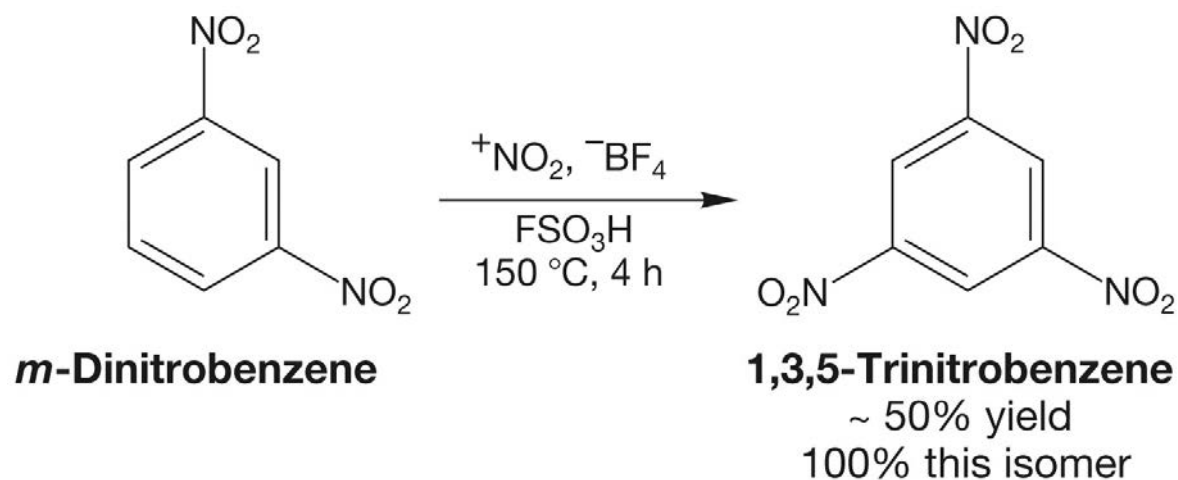
**m** = メタ配向基  
**m** = 別のメタ配向基

**m** directs here

**m** directs here



実際に



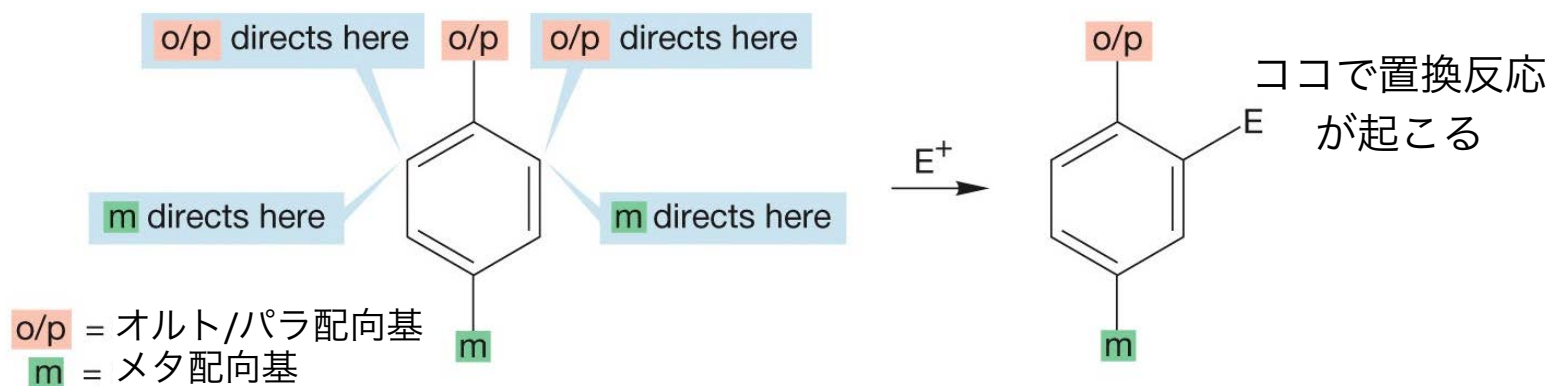


# 多置換ベンゼンの合成

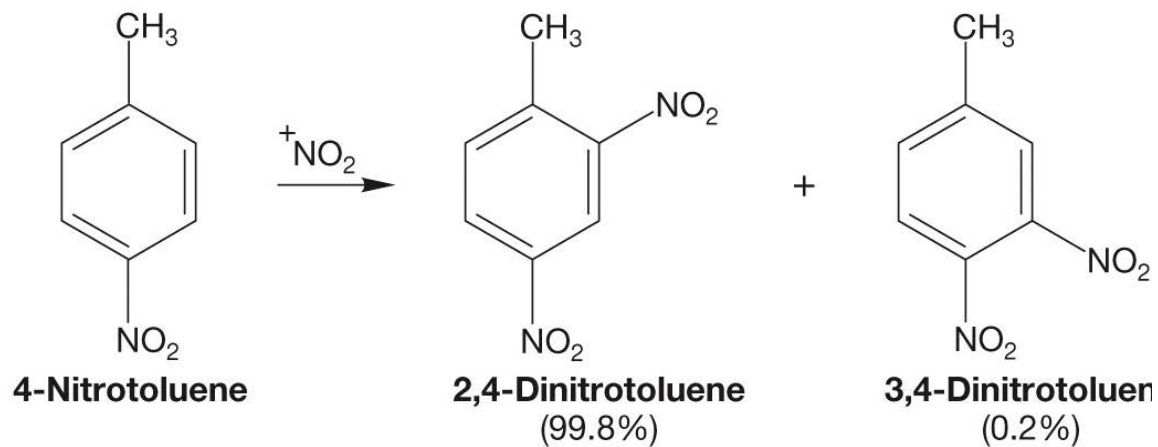
多置換ベンゼンの合成では、官能基の配向性を考えると生成物を予測できる

例えば...

オルト/パラ配向基とメタ配向基が、パラの関係で存在する場合



実際に

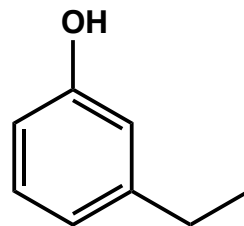


# ★★置換ベンゼンの選択的な合成ルート開発

今日学んだ官能基変換と置換配向性を組み合わせれば、様々な置換ベンゼンを作れる

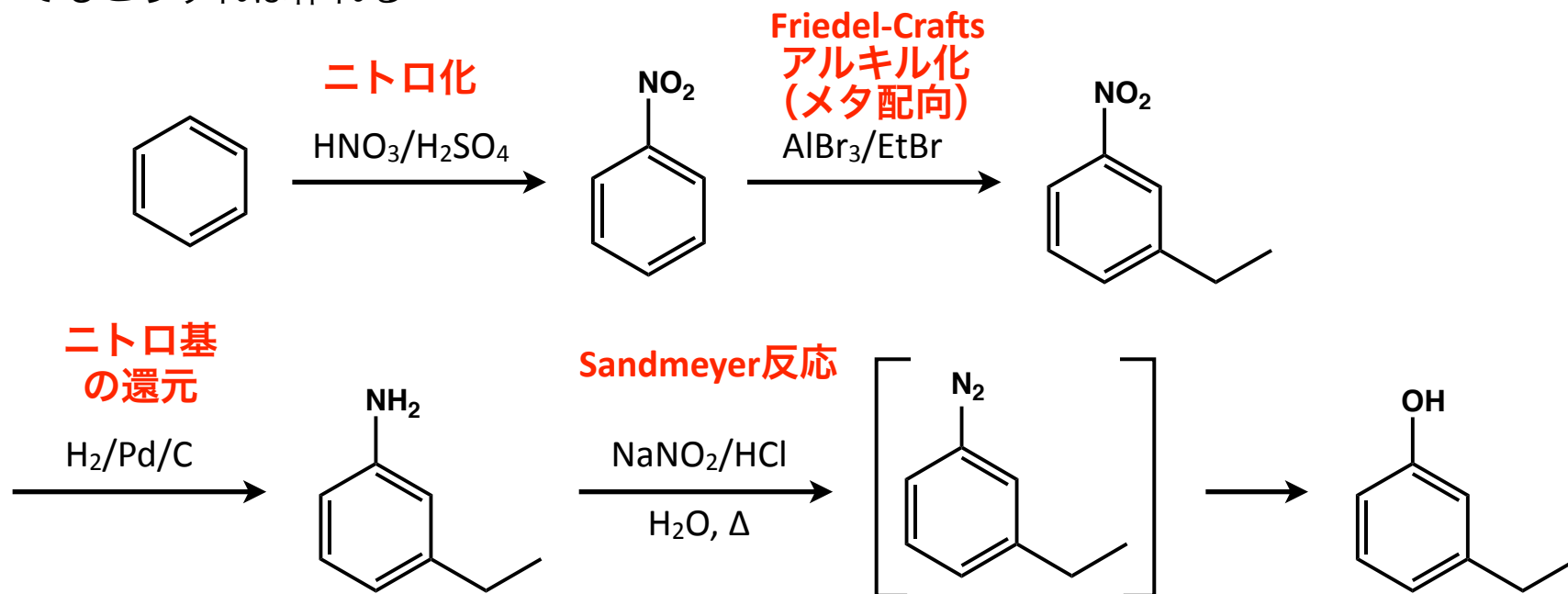
例えば...

-OH基もアルキル基もo/p配向性なので、



は単純な置換反応のみでは作れない

でもこうすれば作れる



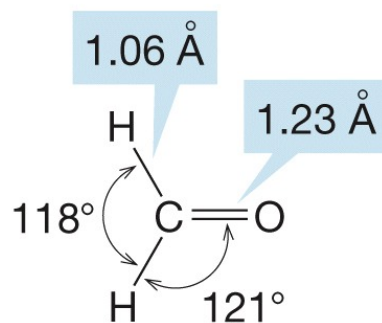
# カルボニル化合物



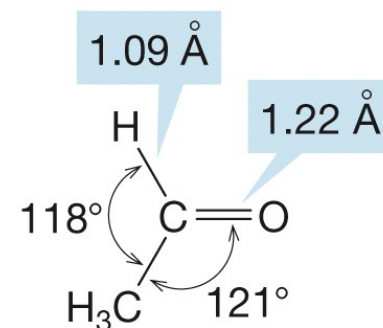
# 炭素-酸素二重結合の構造

アルデヒド・ケトンなどの炭素-酸素二重結合を含む化合物をカルボニル化合物と呼ぶ

炭素はsp<sup>2</sup>混成、平面で結合角はほぼ120°

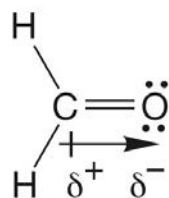
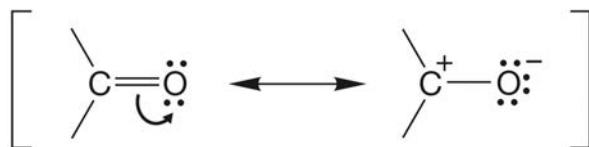


**Methanal**  
(formaldehyde)



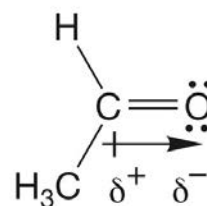
**Ethanal**  
(acetaldehyde)

C=O結合は大きく分極



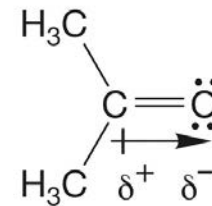
2.33 D

**Methanal**  
(formaldehyde)



2.69 D

**Ethanal**  
(acetaldehyde)



2.88 D

**Propanone**  
(acetone)



# カルボニル化合物の物理的性質

分極している = 極性がある程度高い = 水溶性が比較的高い

例えば、アセトンやアセトアルデヒドは水と任意の割合で混じり合う

分極している = 極性がある程度高い = 沸点が高い

TABLE 16.1 Some Physical Properties of Carbonyl Compounds

| Compound                 | bp (°C) | mp (°C) | Density (g/mL) | Dipole Moment (D) |
|--------------------------|---------|---------|----------------|-------------------|
| Formaldehyde             | -21     | -92     | 0.815          | 2.33              |
| Acetaldehyde             | 20.8    | -121    | 0.783          | 2.69              |
| Propionaldehyde          | 48.8    | -81     | 0.806          | 2.52              |
| (Propane) <sup>a</sup>   | -42.1   |         |                |                   |
| (Propene) <sup>a</sup>   | -47.4   |         |                |                   |
| Benzaldehyde             | 178.6   | -26     | 1.04           |                   |
| Acetone                  | 56.2    | -95.4   | 0.789          | 2.88              |
| (Isobutene) <sup>a</sup> | -6.9    |         |                |                   |
| Ethyl methyl ketone      | 79.6    | -86.3   | 0.805          |                   |
| Cyclohexanone            | 155.6   | -16.4   | 0.948          |                   |
| Methyl phenyl ketone     | 202.6   | 20.5    | 1.03           |                   |
| Diphenyl ketone          | 305.9   | 48.1    | 1.15           | 2.98              |

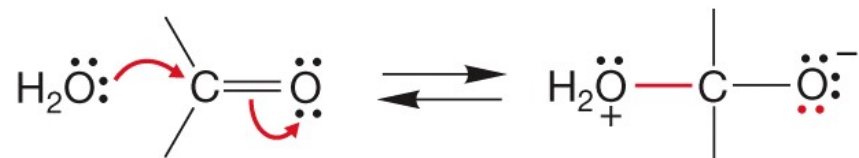
bp, boiling point; mp, melting point.

<sup>a</sup>Hydrocarbons for comparison purposes.



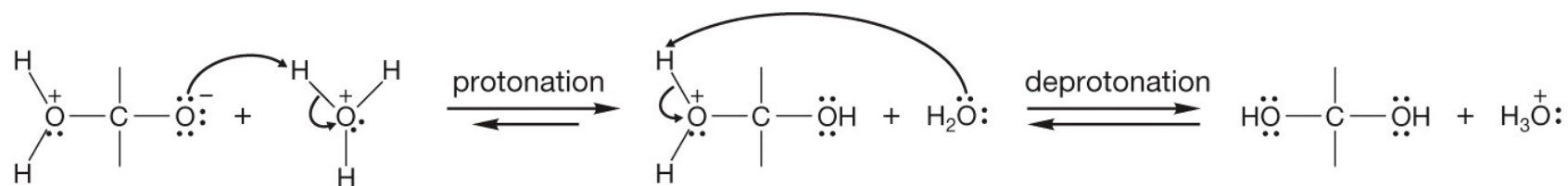
# カルボニル化合物の付加反応：水和反応

カルボニルに対する水の付加反応（水和）



★★ カルボニル炭素は $\delta^+$ であり、求電子剤である！（求核剤と反応しやすい）

その後、二段階のプロトン移動を経て水和物が生成する

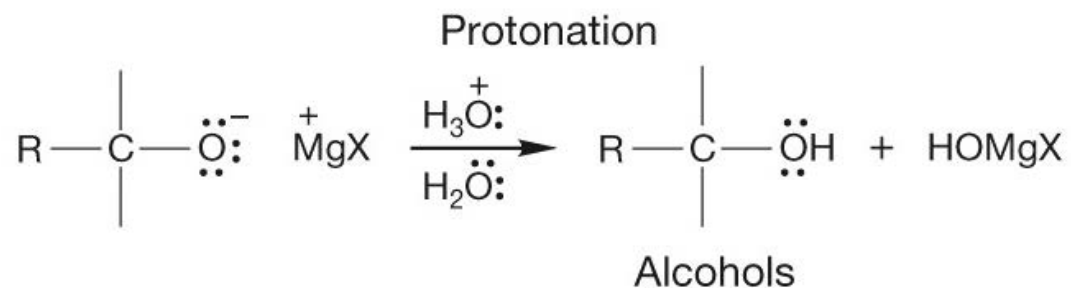
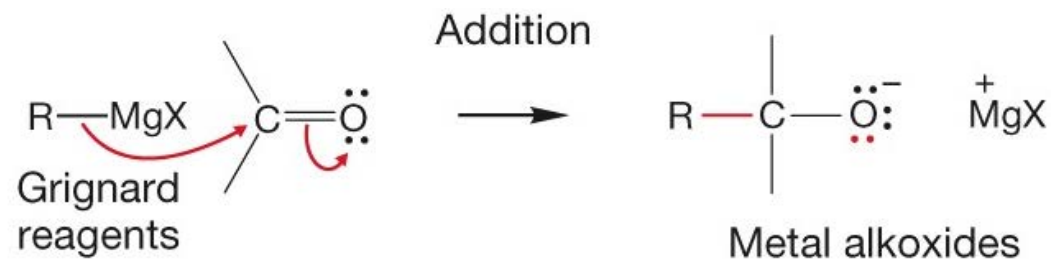


（この二つのプロトン移動の順序は逆でも可）



# 有機金属試薬との反応

グリニャール試薬と反応することで、置換されたアルコールを与える



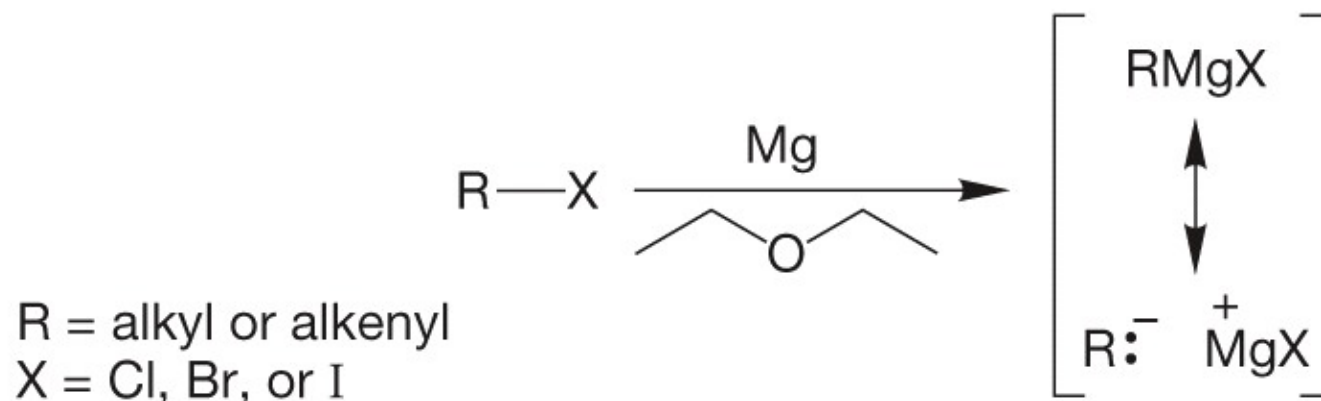


# グリニャール試薬 R- 等価体試薬

そもそも、グリニャール試薬って？

ハロゲン化アルキルと金属マグネシウムの反応で生成

Grignard reagent synthesis



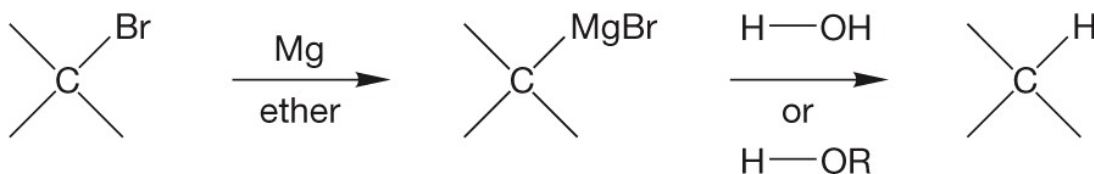
グリニャール試薬は、R<sup>-</sup>が求核剤及び塩基として働く



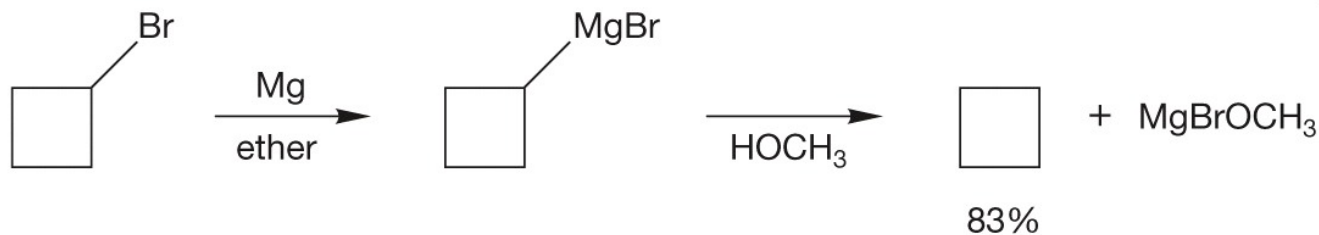
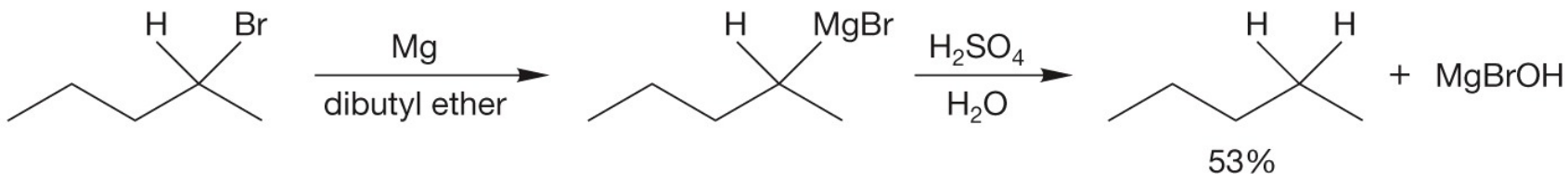
# グリニャール試薬 R-等価体試薬

塩基としてのグリニャール試薬の使用例

## THE GENERAL CASE



## SOME SPECIFIC EXAMPLES





# 酸の強さの指標：pKa値

## 代表的な化合物のpKa値

| 化合物                            | pK <sub>a</sub> | 化合物                                       | pK <sub>a</sub> |
|--------------------------------|-----------------|-------------------------------------------|-----------------|
| HI                             | -10             | H <sub>4</sub> N <sup>+</sup>             | 9.2             |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | -3              | CH <sub>3</sub> OH                        | 15.5            |
| HBr                            | -9              | H <sub>2</sub> O                          | 15.7            |
| HCl                            | -8              | ROH                                       | 16~18           |
| ROH <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | -2              | HC≡CH                                     | 24              |
| H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>  | -1.7            | NH <sub>3</sub>                           | 38              |
| HNO <sub>3</sub>               | -1.3            | H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>          | 44              |
| HF                             | 3.2             | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (シクロプロパン) | 46              |
| RCOOH                          | 4~5             | CH <sub>4</sub>                           | 50~60           |
| H <sub>2</sub> S               | 7.0             | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH        | 50~70           |

異なる種類の H がある場合、H が酸として解離する。

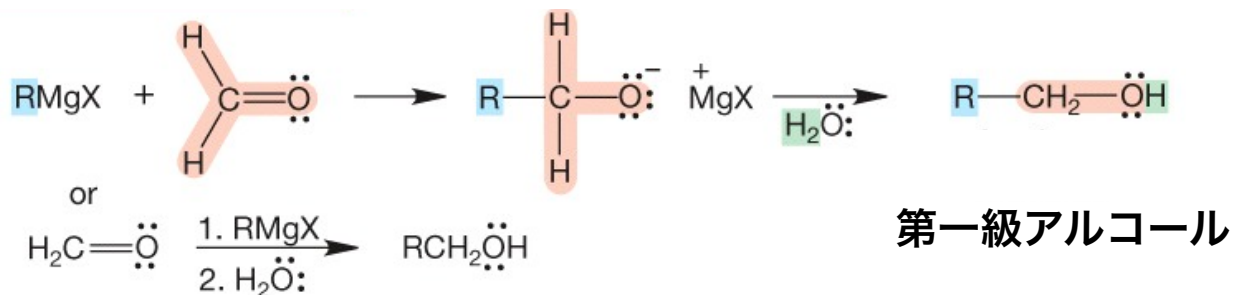
酸や塩基というのは、絶対的なものではなく、相対的なもの  
一般的な「酸」であっても、より強い酸がいれば塩基として働く



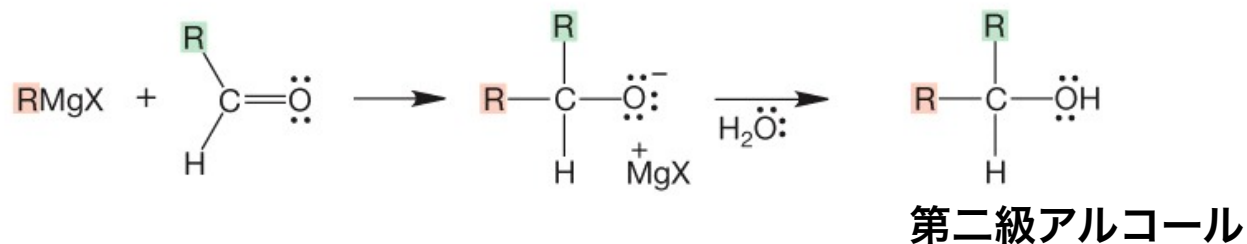
# 有機金属試薬との反応

グリニャール試薬との反応は色々なアルコールの合成に便利

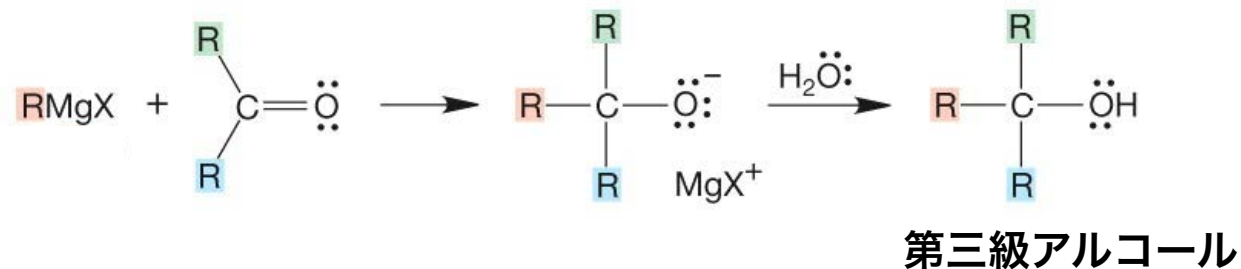
ホルムアルデヒドとの反応



アルデヒドとの反応



ケトンとの反応

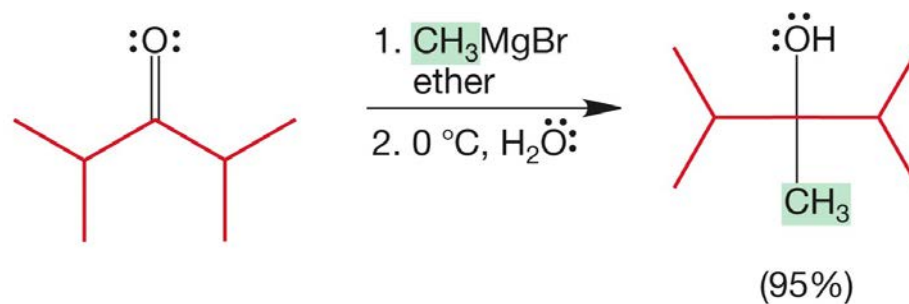
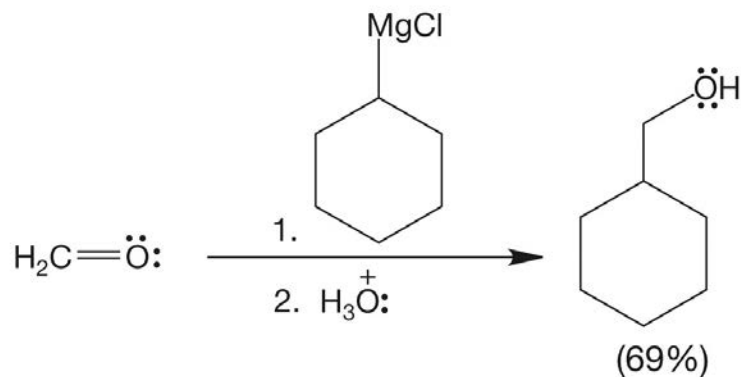
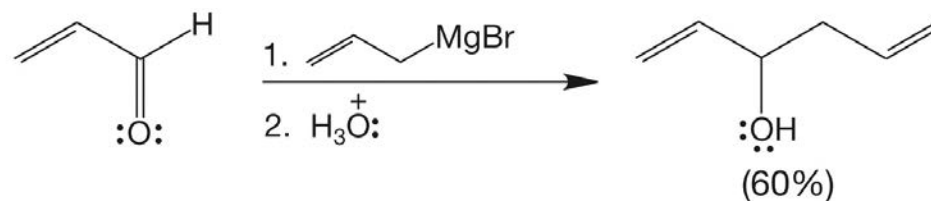




# 有機金属試薬との反応

グリニャール試薬との反応は色々なアルコールの合成に便利

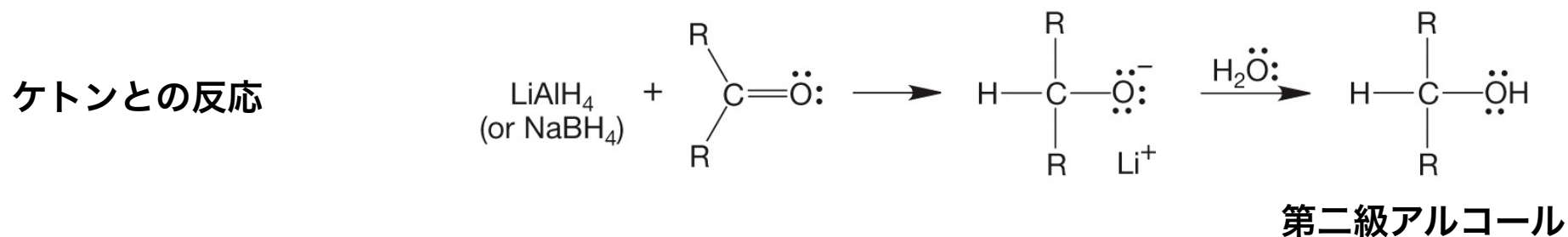
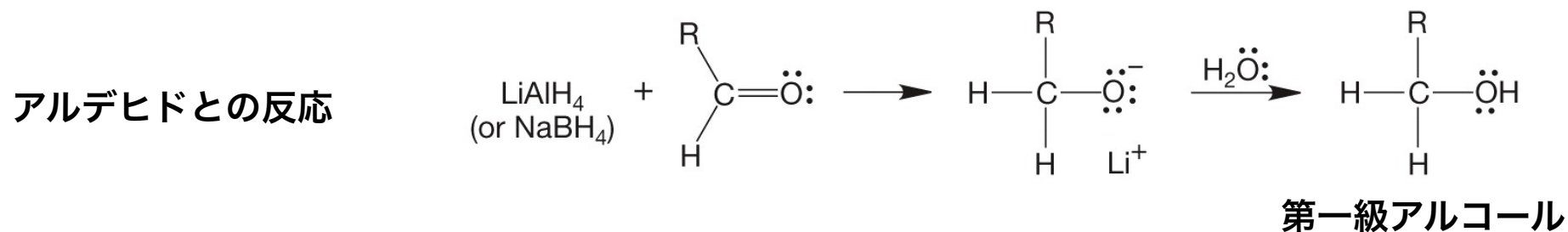
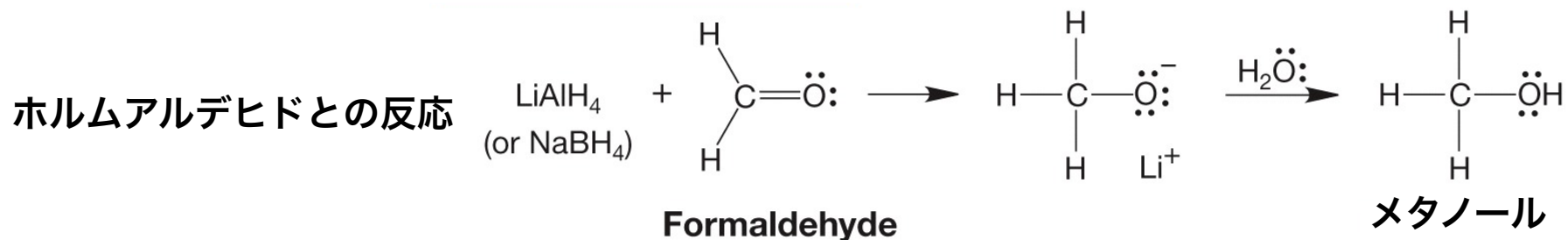
実例たち



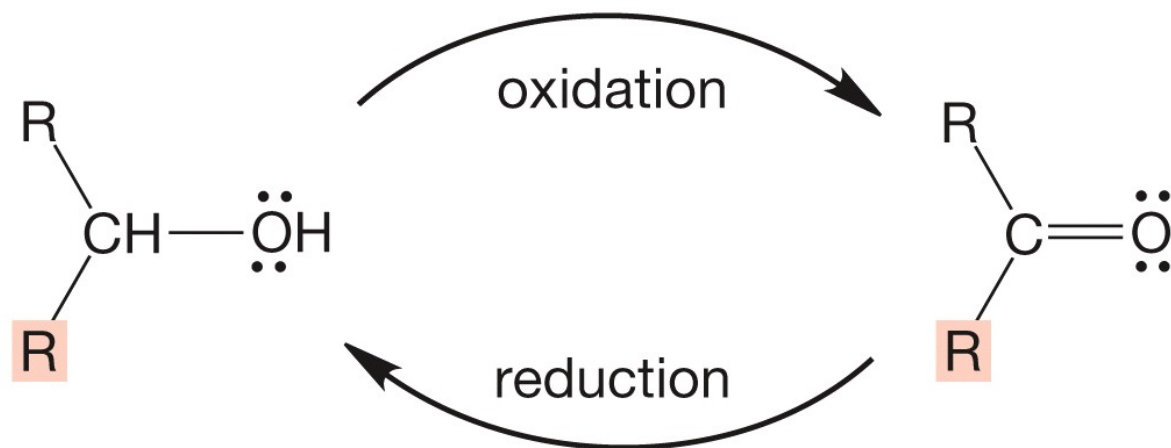
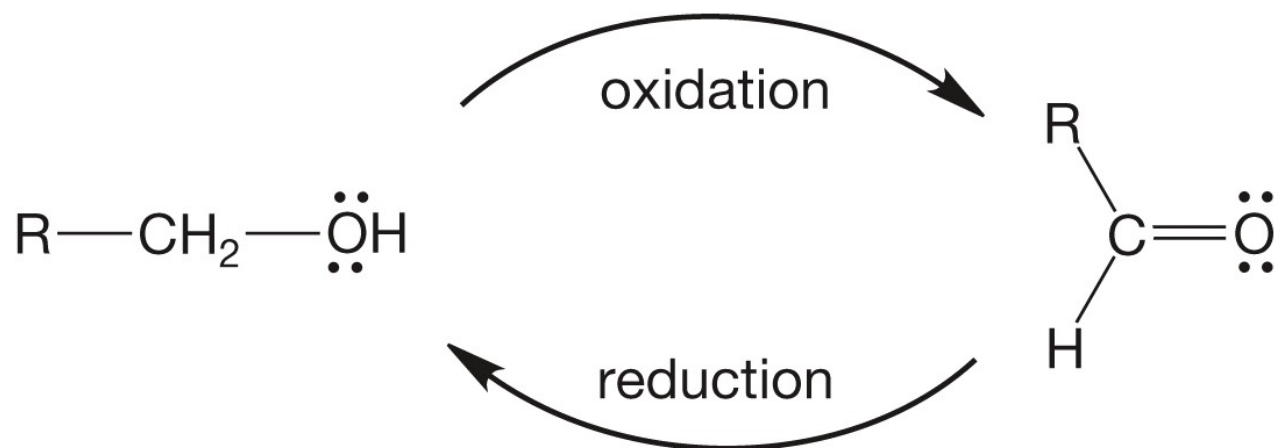


# 金属水素化試薬との反応（還元）

金属水素化試薬との反応でもアルコールを生成（こちらは置換基導入を伴わない還元）



# ★★ アルコールのカルボニル化合物への酸化



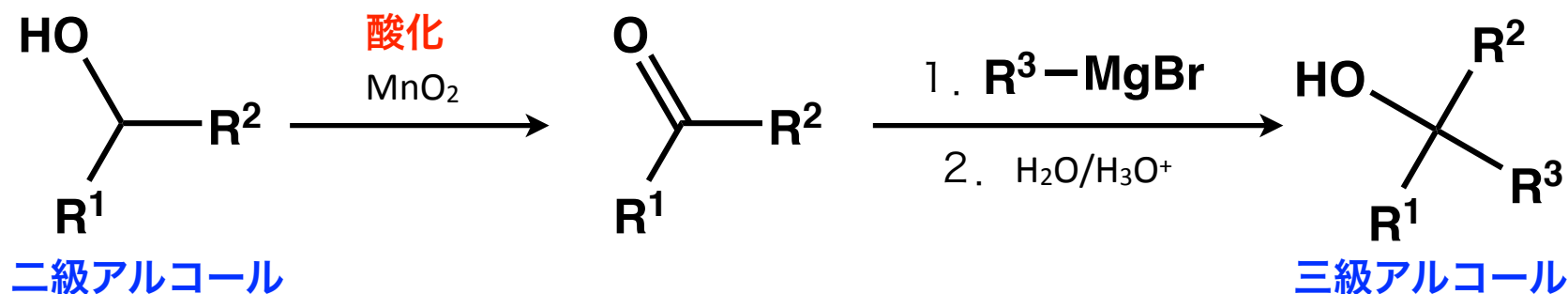
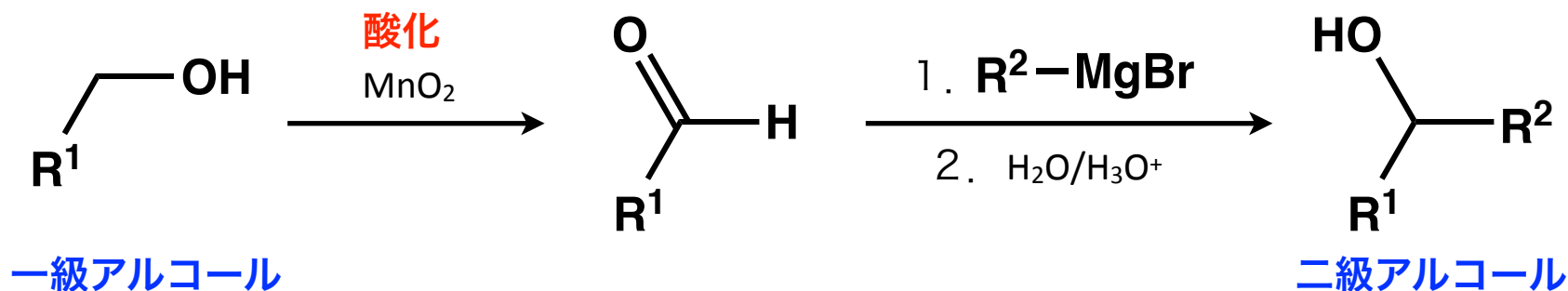
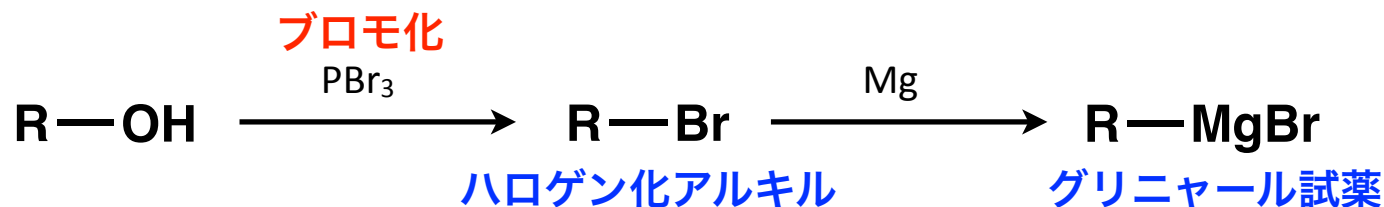
Reduction conditions: 1.  $\text{LiAlH}_4$  (or  $\text{NaBH}_4$ )  
2.  $\text{H}_2\text{O}$

# ★★ アルコールのカルボニル化合物への酸化

用いる酸化剤いろいろ

- Chromium trioxide ( $\text{CrO}_3$ ) in pyridine - **aldehydes**
- Sodium chromate ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ) or sodium dichromate ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - **carboxylic acids**
- $\text{MnO}_2$  - **aldehydes**
- $\text{HNO}_3$  and  $\text{KMnO}_4$  - **carboxylic acids**
- DMSO / oxalyl chloride,  $(\text{COCl})_2$ , "Swern oxidation" - **aldehydes**

# ★★ いろんなアルコール作れるようになったね

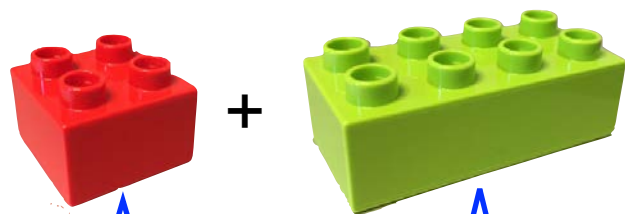


# 次回予告

# 有機（反応）化学の醍醐味

必要な化合物を、より小さく基本的なパーツ同士を、つなぎ合わせて構築する

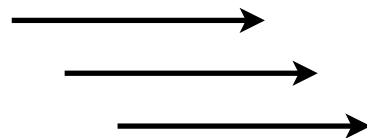
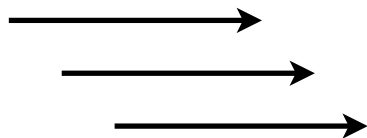
この講義で何を学ぶか？



用いるパーツの特性は？  
(化合物・官能基の特性)



どうやって（なぜ）くっつくか？  
(有機化学反応の原理・機構)



どんなパーツを、どんな順番で、どんなくっつけ方でくみ上げればよいか？  
(合成ルート的设计)