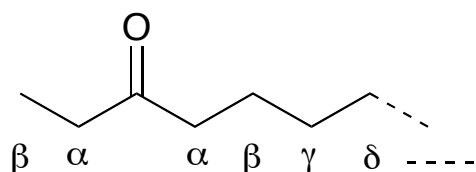


2 2 章のまとめ&演習

カルボニル α 置換反応

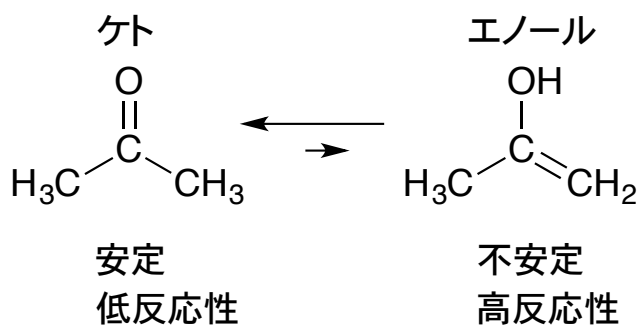
まず重要なのが α 位



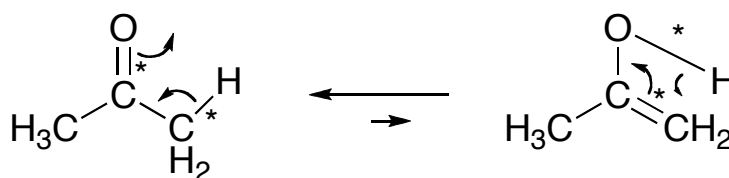
要は、 α は隣

ケト-エノール互変異性

アセトン为例とするとケト型とエノール型の平衡は以下の通り



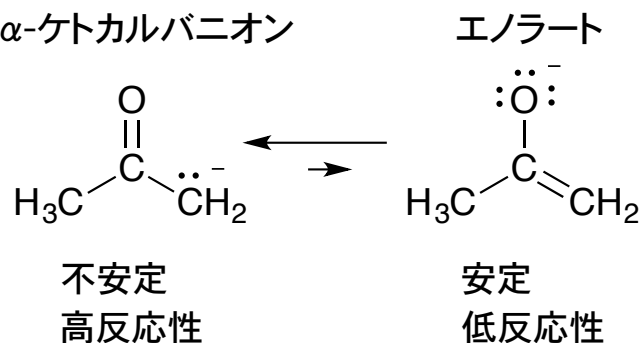
以下のように書き換えた方がわかりやすい



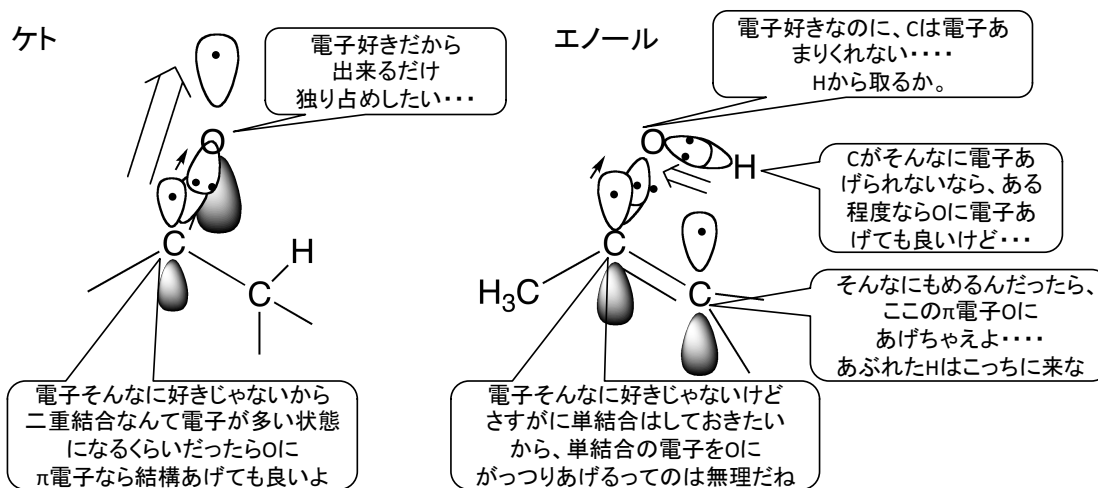
*をつけた結合のみが動いている (C より電気陰性度が高い O が π 電子を持つようにした方が安定)。

イオンになると話が逆になる。エノラートが安定かつ低反応性で、ケトカルバニオンが不安定かつ高反応性。

要は、どちらの場合も O に電子をできるだけ寄せた方が安定 (つまり、その状態に文句があまり無いから、反応性が低い)。

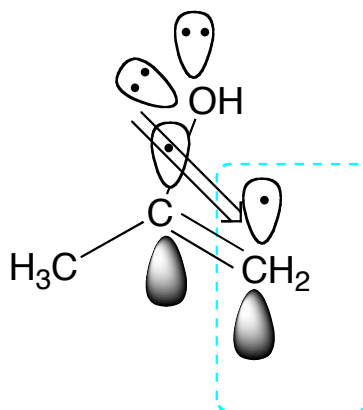


同じように O から出ている結合が 2 本なのに C=O になった方が安定なのはなぜ？



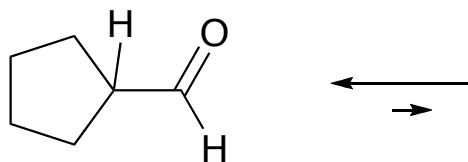
エノールの電子的性質

移動する α 位の水素は解離しやすい (酸性度が高い)



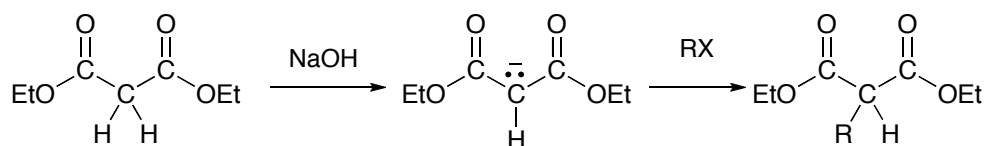
π 電子を押し出す
 \rightarrow C=Cが電子豊富
 \rightarrow α 位は求核的
 \rightarrow α にE⁺が置換

例題：上の例を参考にシクロペンタンカルバルデヒドのケト-エノール互変異における電子の動きを曲がった矢印を用いて示せ。

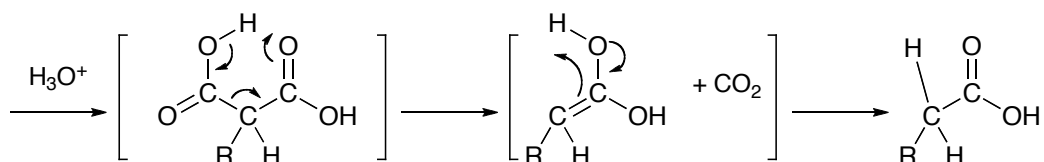


ちなみに酸性、塩基性で触媒される互変異については、それぞれ機構が違うので、教科書で確認しておくこと

マロン酸エステル合成



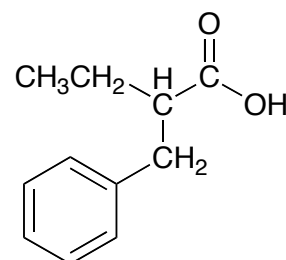
二つのカルボニルが電子求引し
アニオンを安定化



ハロゲン化アルキルから見て2炭素（CH₂COOH分）増える増炭反応。

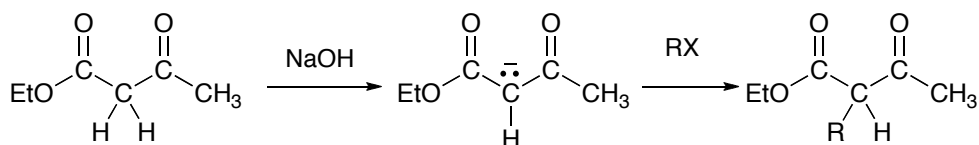
Rと同じ炭素についてのHは、さらに引き抜かれて次の反応で置換できる。最後の脱炭酸はこのように近いジカルボン酸で起きるが、モノカルボン酸では基本的に起きない。

例題：右の目的物をマロン酸エステル合成により
得る手法を考えよ。

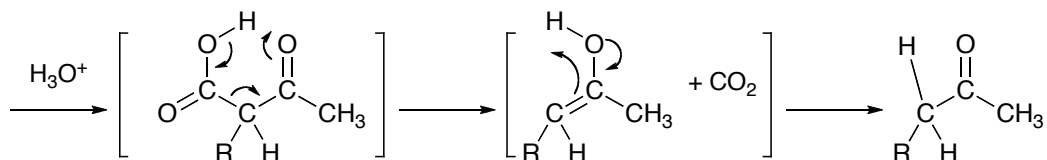


アセト酢酸エステル合成

基本はマロン酸エステル合成と同じ。生成物がカルボン酸ではなくメチルケトンだけ。

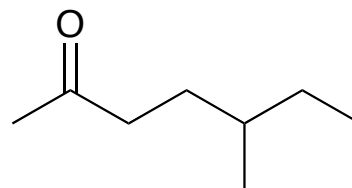


二つのカルボニルが電子求引し
アニオンを安定化



Rと同じ炭素についてのHは、さらに引き抜かれて次の反応で置換できる（要は上と同じ。反応式の差もほとんど無い）。

例題：右の目的物をアセト酢酸エステル合成により得る手法を考えよ。



ケトン、エステル、ニトリルの直接アルキル化

水素を引き抜く試薬が違うだけで、あとは上の二反応の水素引き抜きから RX との反応と全く同じ。

22章の重要問題（補充問題まで）

基本的な問題

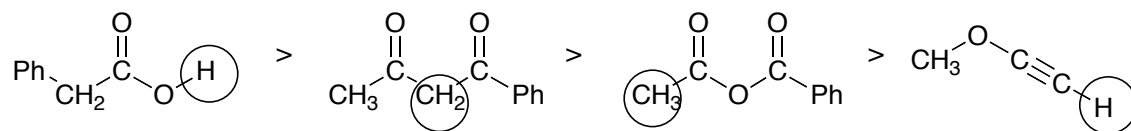
22.1, 22.5, 22.7, 22.10, 22.11

応用問題

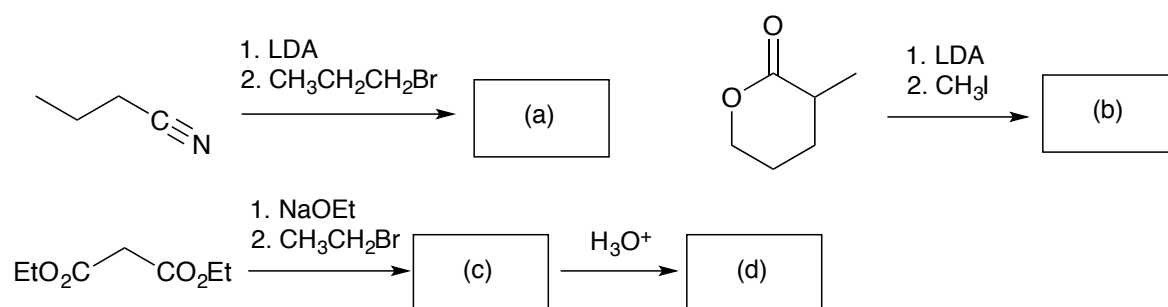
22.9, 22.16, 22.26, 22.27

練習問題

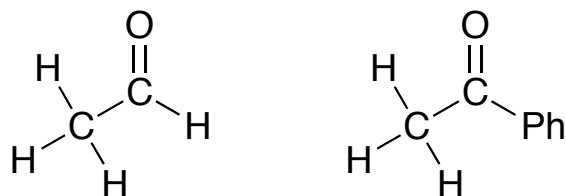
1 以下の化合物の中でそれぞれ酸性度が最も高い水素を示し、各化合物をその酸性度が高い順に並べよ。



2 以下の反応の空欄を埋めよ。

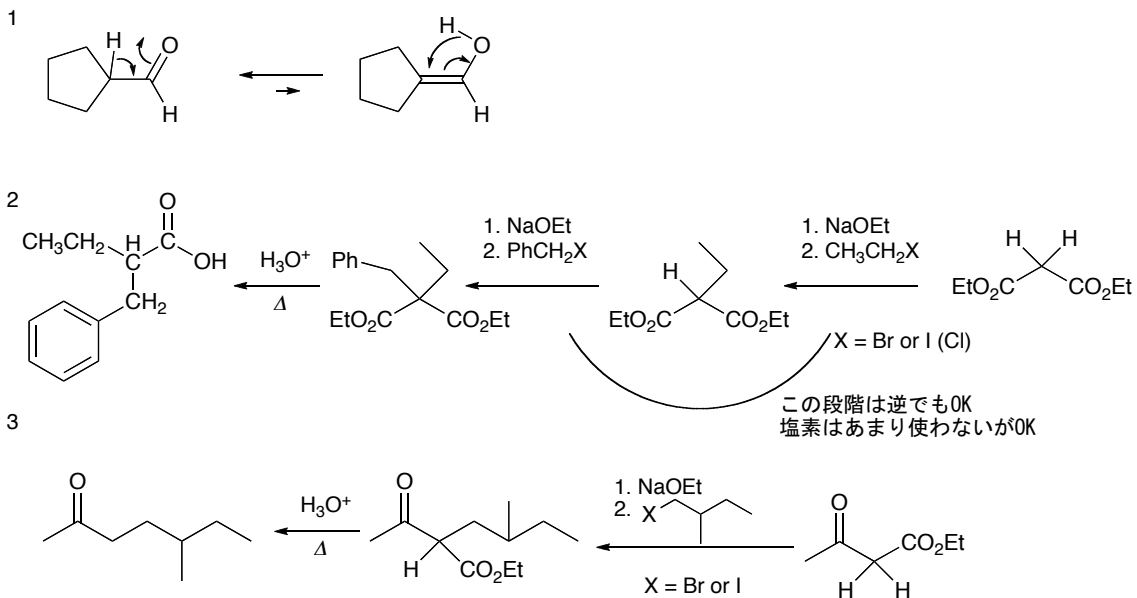


3 アセトアルデヒドとアセトフェノンが混在している中、アルドール反応を行うとどのようなアルドール化合物が生成するか？全て答えよ。



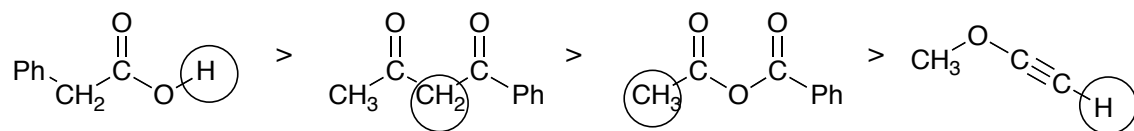
解答

例題

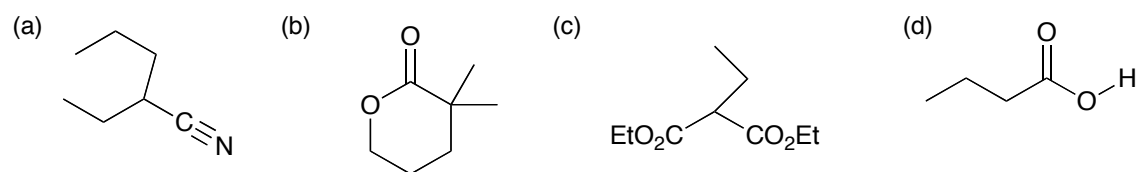


練習問題

1



2



3

混合アルドール縮合と呼ばれる。生成物が複数有るので避けたい反応

