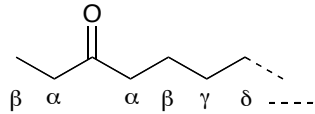


2 2章のまとめ&演習

カルボニルα置換反応

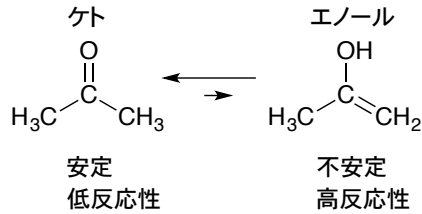
まず重要なのがα位



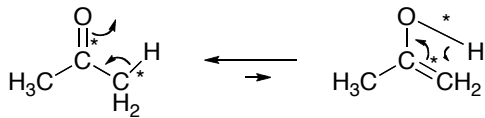
要は、αは隣

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



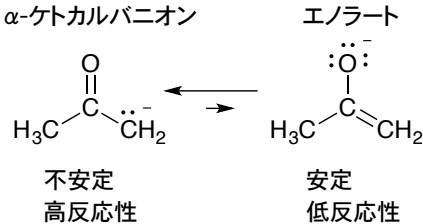
以下のように書き換えた方がわかりやすい



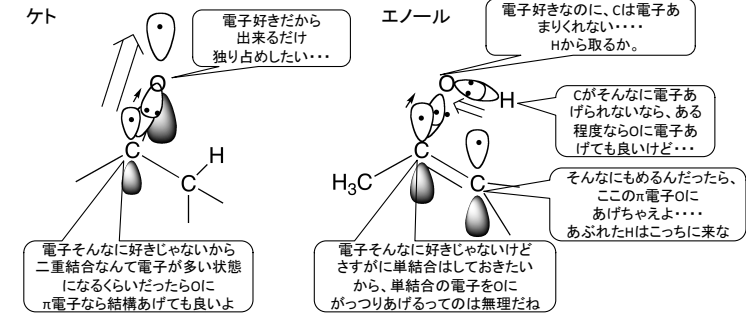
*をつけた結合のみが動いている (Cより電気陰性度が高いOがπ電子を持つようにした方が安定)。原子だけ紙に書いて、ペンとか爪楊枝を結合として置いて動かしてみると分かりやすい。

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)。

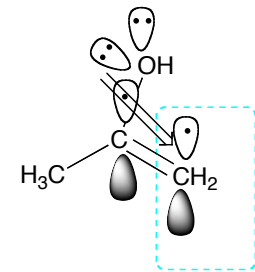


同じようにOから出ている結合が2本なのにC=Oになった方が安定なのはなぜ？



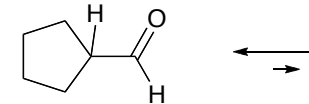
エノールの電子的性質

移動するα位の水素は解離しやすい (酸性度が高い)



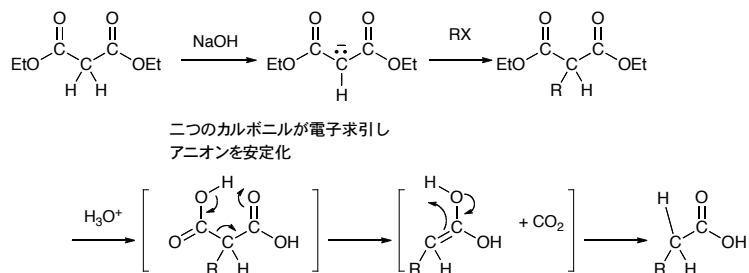
π電子を押し出す
→ C=Cが電子豊富
→ α位は求核的
→ αにE+が置換

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

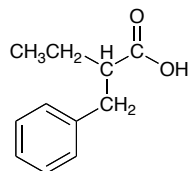
マロン酸エステル合成



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。

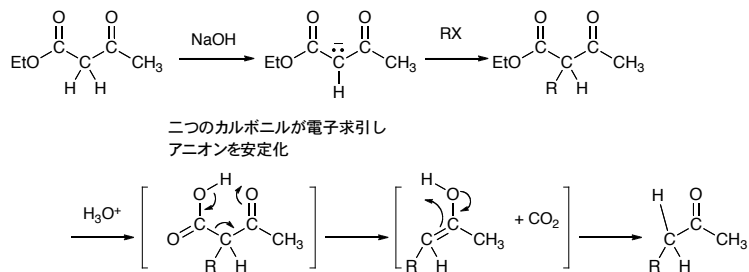
Rと同じ炭素についたHは、さらに引き抜かれて次の反応で置換できる。
最後の脱炭酸はこのように近いジカルボン酸で起きるが、モノカルボン酸では基本的に起きない。

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。



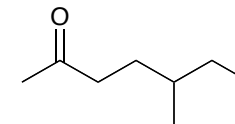
アセト酢酸エステル合成

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なだけ。



Rと同じ炭素についた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

8版：22.1, 5, 6, 7, 10, 13, 20, 21, 22, 25

9版：22.1, 5, 6, 7, 10, 13, 20, 37, 38, 39, 42

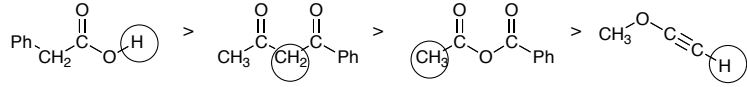
応用問題

8版：22.8, 9, 11, 14, 16, 23, 26, 27, 29

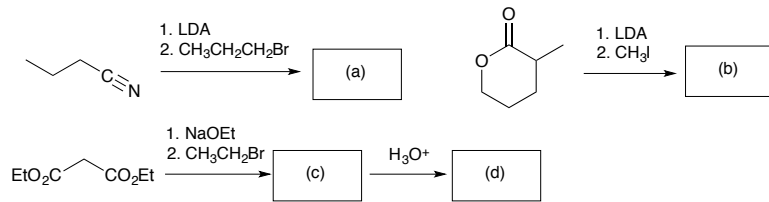
9版：22.8, 9, 11, 14, 16, 20, 21, 22, 43, 44, 45, 46

練習問題

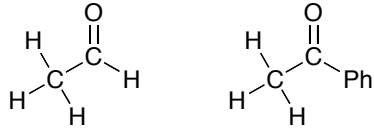
1 以下の化合物の中でそれぞれ酸性度が最も高い水素を示し、各化合物をその酸性度が高い順に並べよ。



2 以下の反応の空欄を埋めよ。

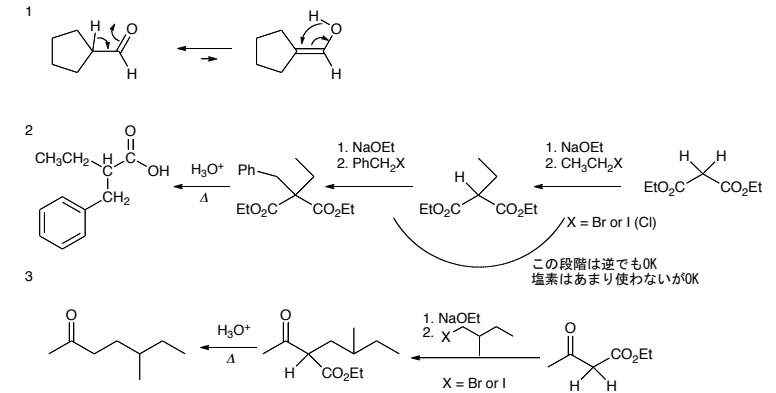


3 アセトアルデヒドとアセトフェノンが混在している中、アルドール反応を行うとどのようなアルドール化合物が生成するか？全て答えよ。



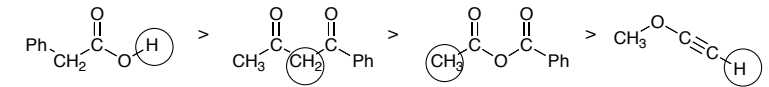
解答

例題

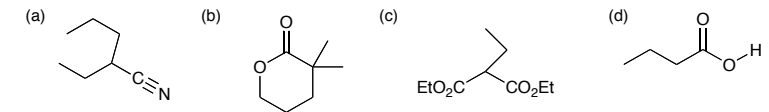


練習問題

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

