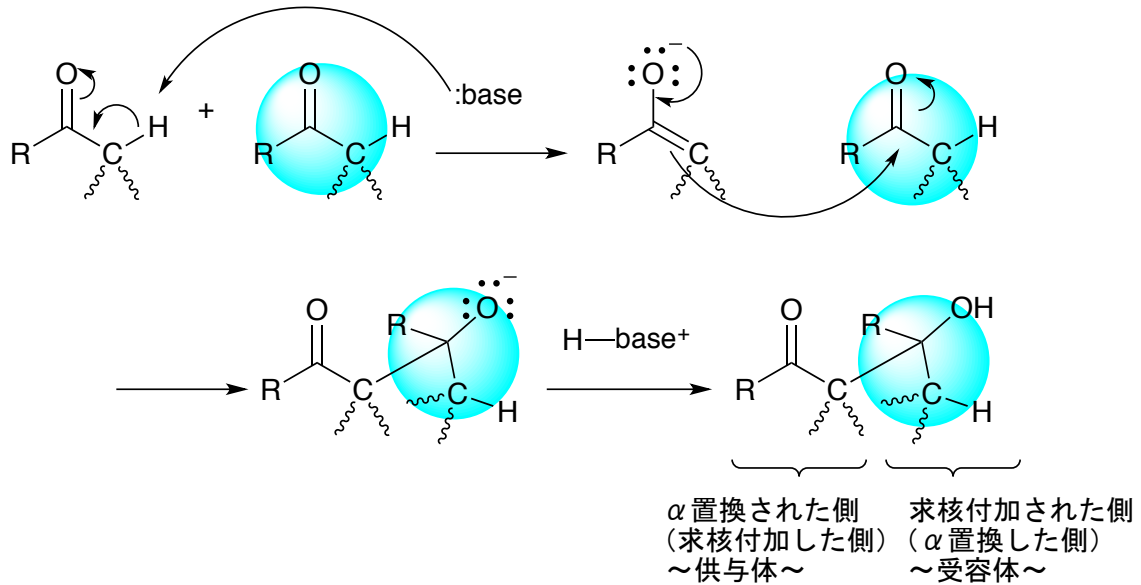


23章のポイント（反応は章末のまとめ参照）

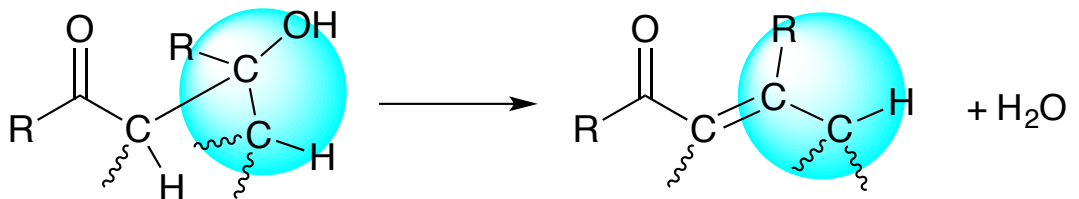
カルボニル縮合反応

「求核付加」と「 α 置換」が組み合わさった反応で、優れた増炭反応

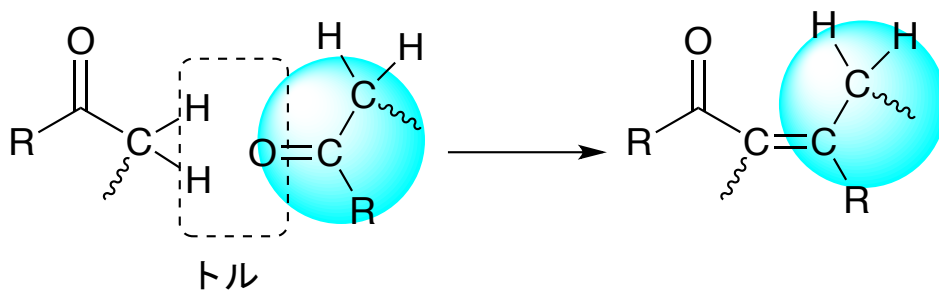
○アルドール反応の場合



得られた付加体からは容易に脱水が起きる（アルドール縮合）



あまり良くない覚え方だが、反応の結果としては以下のように考えられる。

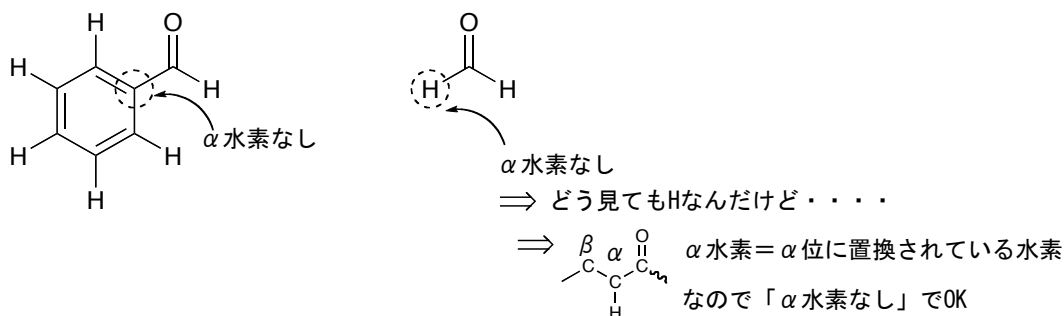


混合アルドール縮合

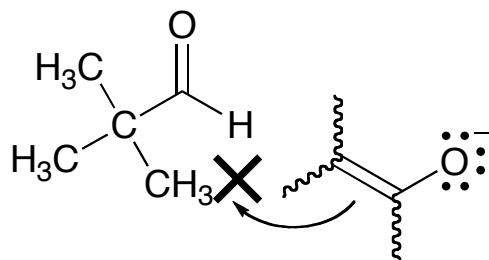
難しい反応の一つ。注目するのは α 水素。

- α 水素がない \rightarrow 受容体にしかならない (供与体になれない)

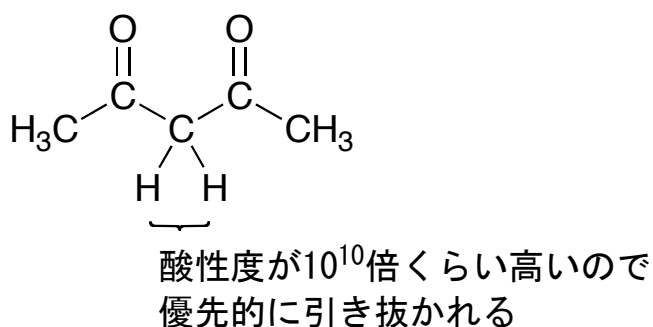
例



ただし、立体障害が小さく優れた求電子性受容体である必要があるため、右のアルデヒドなどは混合アルドール縮合に適さない (t -Bu 基の立体障害が大きすぎて、供与体が反応できない \rightarrow 供与体の単独アルドール縮合が進む)



- α 水素の酸性度が高い \rightarrow 供与体になりやすい (受容体になる前に反応)



Claisen 縮合

例題 23.3 の表記が色も付いていて分かりやすい。

混合 Claisen 縮合の考え方は、混合アルドール縮合と同じ。

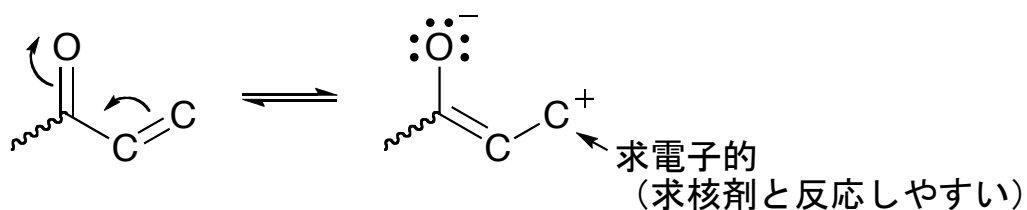
Michael 反応

α, β -不飽和カルボニル化合物への共役付加

α, β -不飽和カルボニル化合物はなぜ求核付加を受けやすいの？

($C=C$ は電子がいっぱいあるんだから、求核剤より求電子剤と反応するって習ったのに・・・)

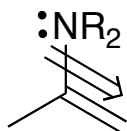
Oは電子を好む



$C=O$ の電子求引性により $C=C$ の電子密度が下がり、本来求核付加を受けにくい $C=C$ 結合への求核攻撃が可能となる

Stork エナミン反応

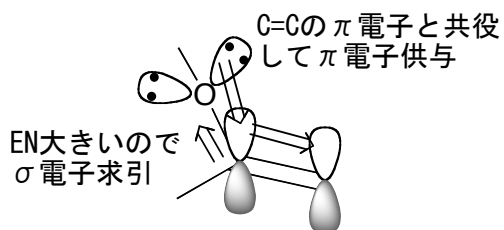
エナミンは、N上の孤立電子対の影響で非常に電子密度が高い $C=C$ 二重結合をもつ。このため、Michael 反応における Michael 供与体のように働く。



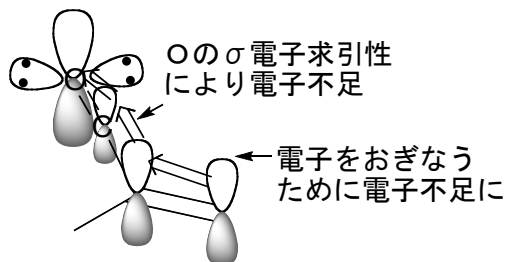
※ 研究室ホームページに動画があります

ちなみにビニルエーテルもエナミンほどではないが、電子密度が高い C=C 結合をもつが、 α, β -不飽和カルボニルと逆である理由が分かりにくいかも。理由は以下 (Oは σ 電子求引性と π 電子供与性を持っている)。

Oの孤立電子対はC=Cの
 π 電子と直交していて
影響を及ぼさない



ビニルエーテル

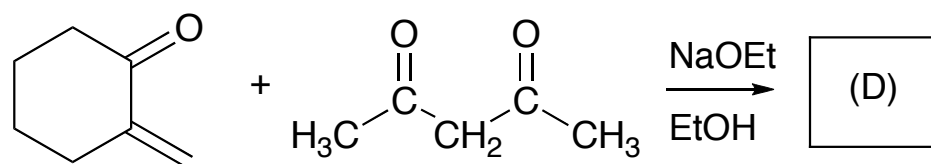
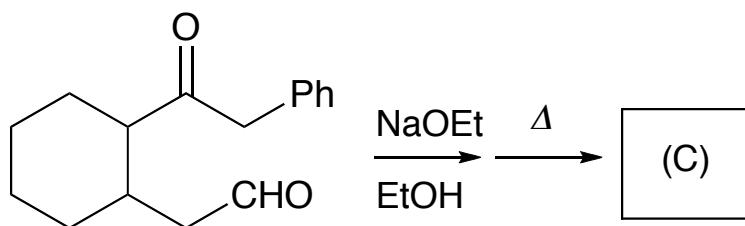
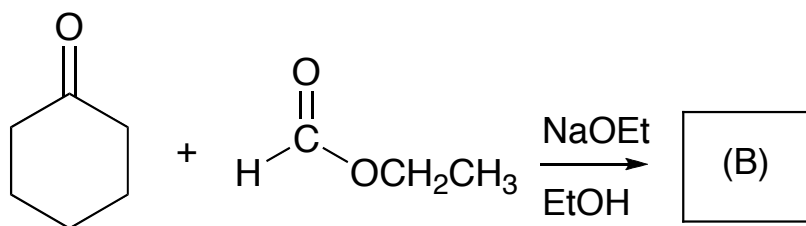
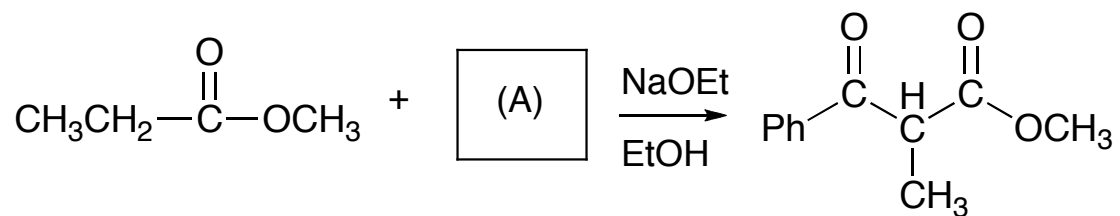


α, β -不飽和カルボニル

練習問題

1 アルドール縮合を行う際には、大量の塩基を用いると反応が進行しない。
この理由を述べよ。

2 以下の反応の空欄を埋めよ。



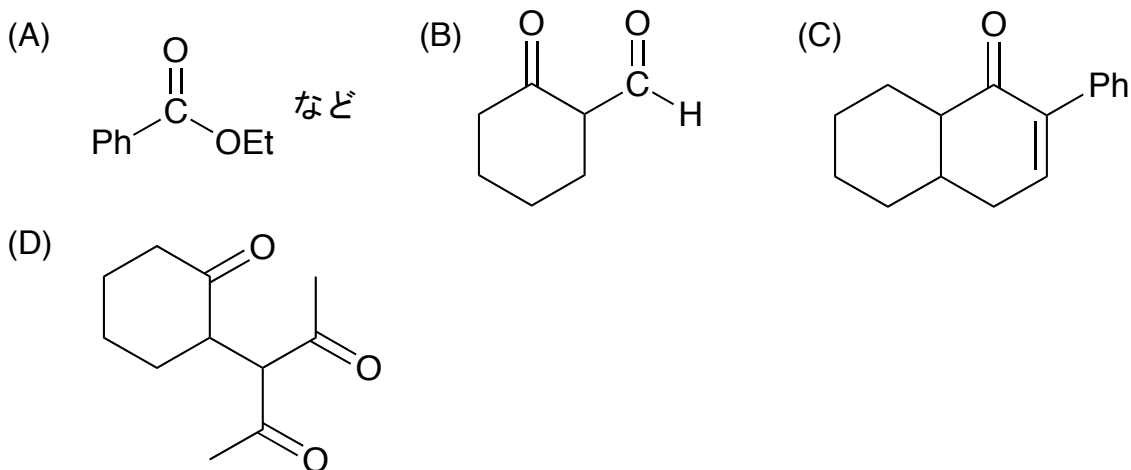
解答

1

大量の塩基を用いると、全てのカルボニル化合物が供与体であるエノラートアニオンとなってしまふ。従って、受容体であるカルボニル化合物が無くなってしまふと反応が進行しなくなる。(Claisen 縮合は塩基が等量必要だが)

※この理由のため、一般にアルドール縮合は希薄な塩基存在下低温でアルドール反応を行ったあとに、温度を上げて縮合反応を進める。

2



教科書の特に関連する反応

基本問題 23.1, 23.2, 23.3, 23.8, 23.11, 23.12, 23.14, 23.16, 23.20

応用問題 23.6, 23.18, 23.21

23.9 は難しいので以下参照 (あえて構造は記載していない)

最も酸性度が高い3-位のプロトンを引き抜いて生じたエノラート(つまり生じやすい)は安定すぎて反応できない。一方、酸性度が低い1-もしくは5-位のプロトンを引き抜いて生じたエノラートは、分子内反応してシクロブテノン環を形成し得るが、この間はひずみが大きいため逆反応でエノラートに戻る。この平衡において、有利なエノラートは3-位のプロトンを引き抜いて生じたものであるため、そのまま反応せずに残る。(分子間だとひずみは関係ないが、やはり安定なエノラートになることが優先する)