

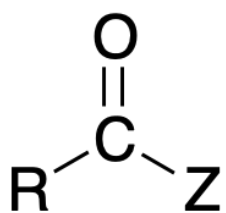
# アルデヒド・ケトンの特徴

アルデヒド・ケトンの命名法

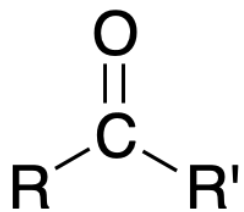
アルデヒド・ケトンと求核剤の反応：  
「求核付加反応」



# カルボニル化合物には2つのタイプがある



タイプ1



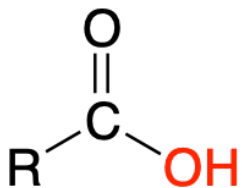
タイプ2

R, R' : アルキル基または水素

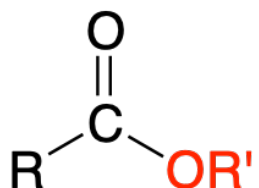
Z : 電気陰性度の高い原子

(※ カルボニル炭素に直接  
Zが結合していること)

## タイプ1

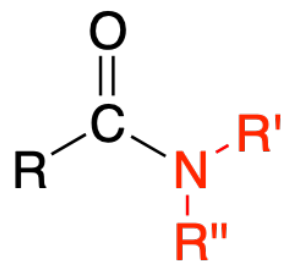


カルボン酸

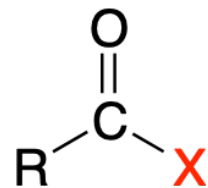


(R' ≠ H)

エステル

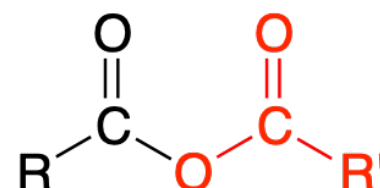


アミド



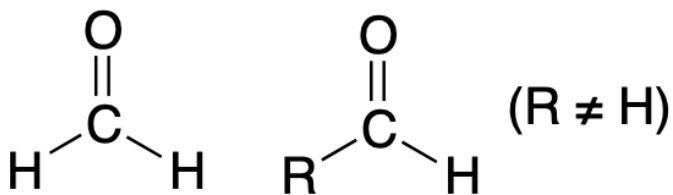
(X = F, Cl, Br, I)

ハロゲン化アシル

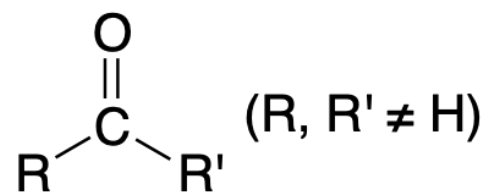


酸無水物

## タイプ2

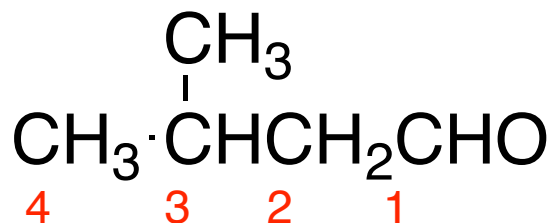


アルデヒド



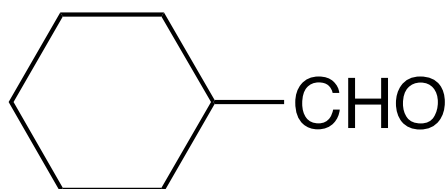
ケトン

# アルデヒドの命名法

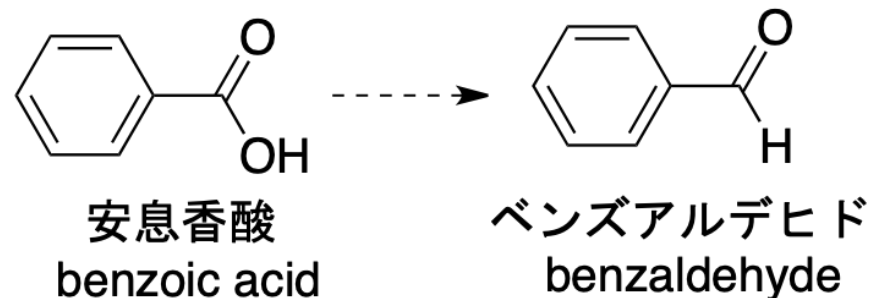
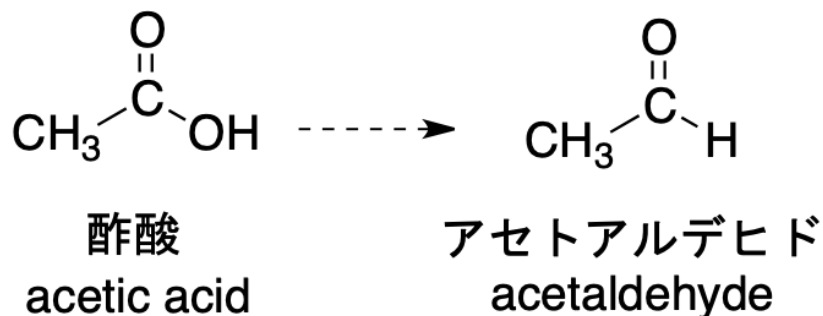


3-メチルブタナール

3-methylbutanal

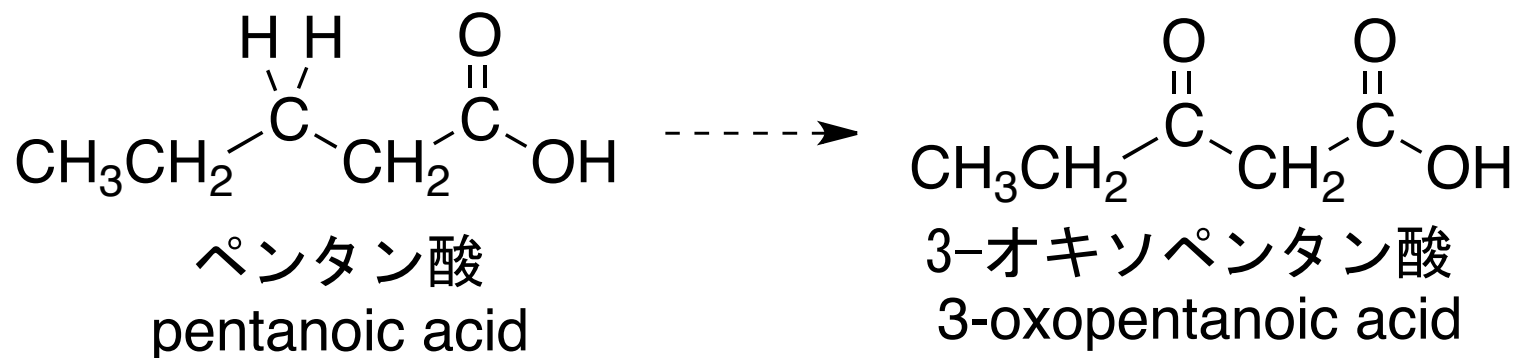


シクロヘキサンカルバルデヒド  
cyclohexanecarbaldehyde

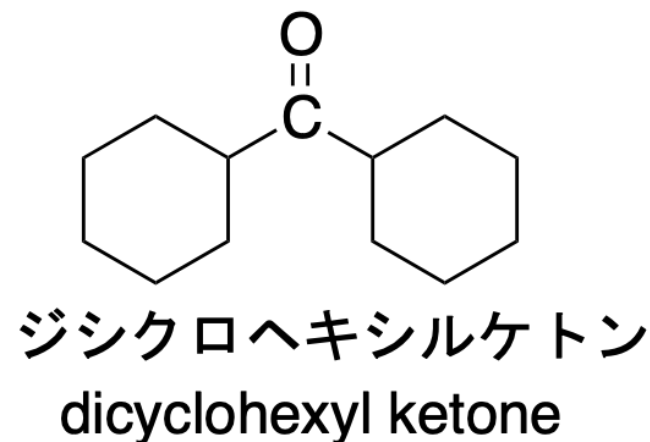
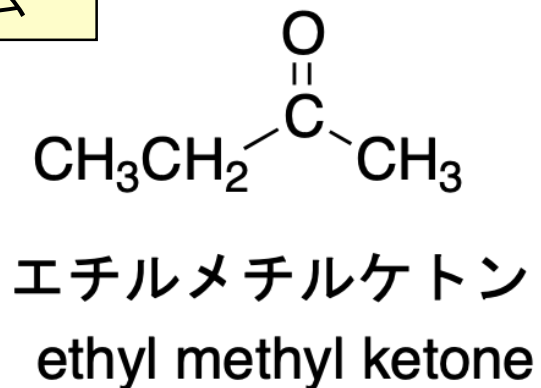


# ケトンの命名法

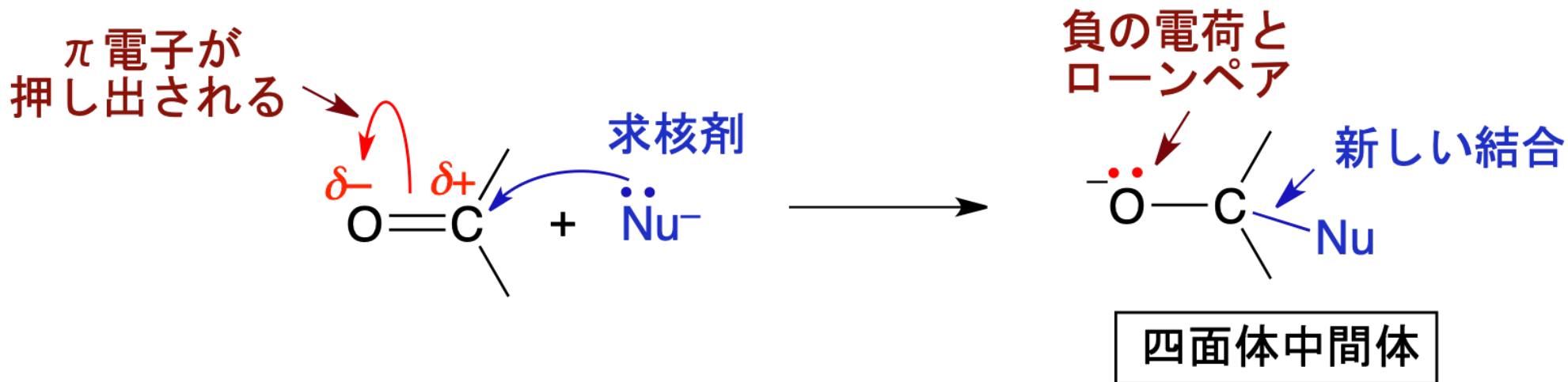
## 置換命名法



## 官能種類命名法



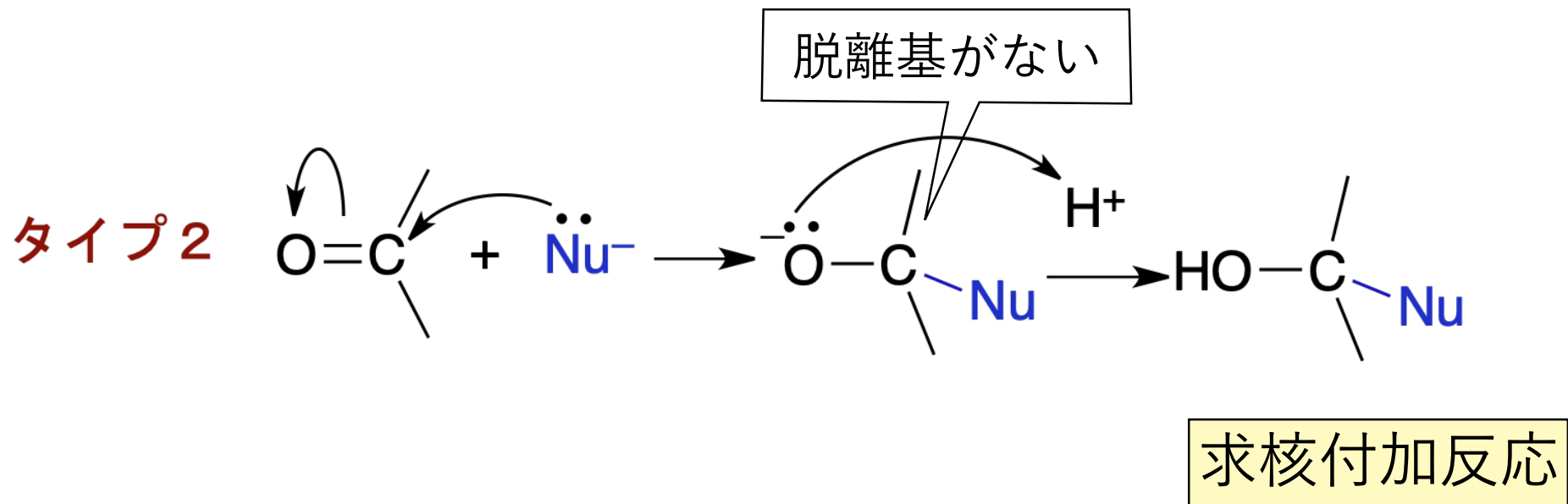
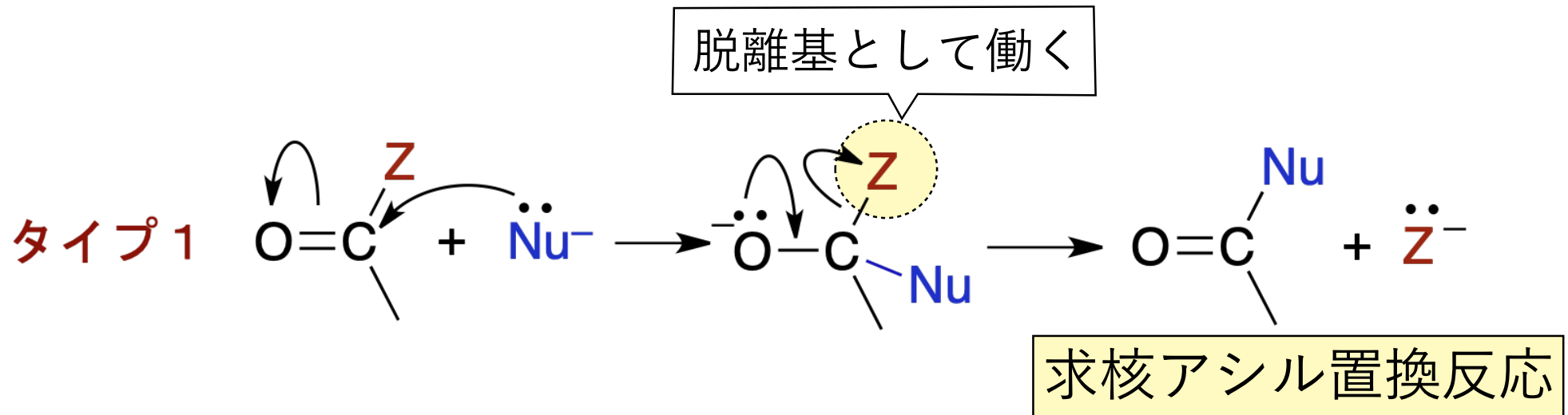
# カルボニル化合物と求核剤の反応：四面体中間体



カルボニル化合物と求核剤の反応は必ず四面体中間体を通る

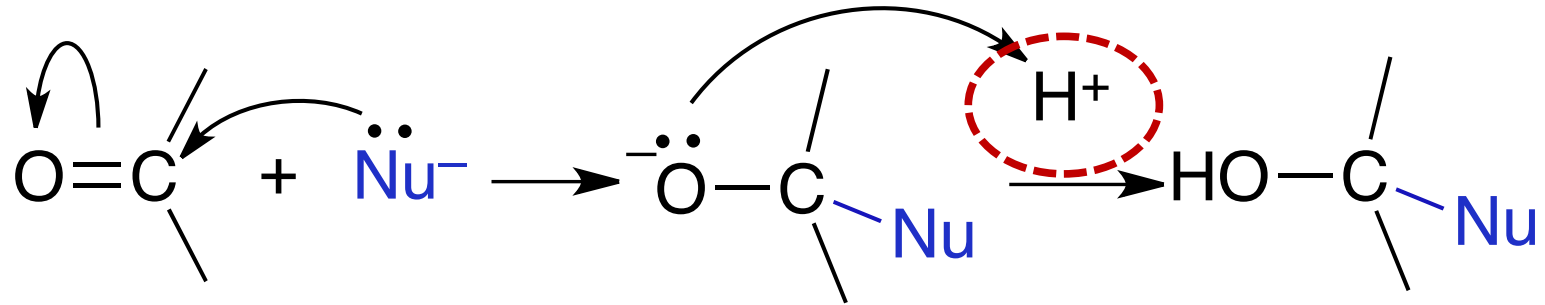


# タイプ1とタイプ2のカルボニル化合物の反応

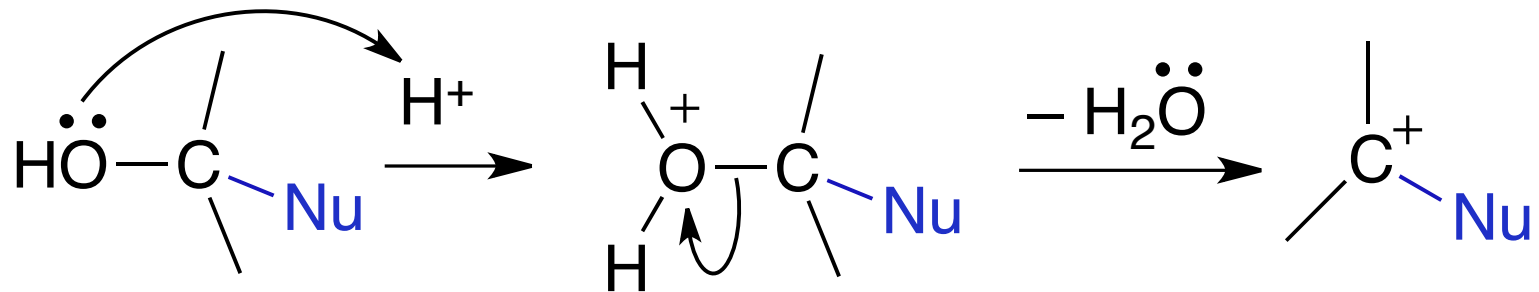


# 求核付加反応についての注意

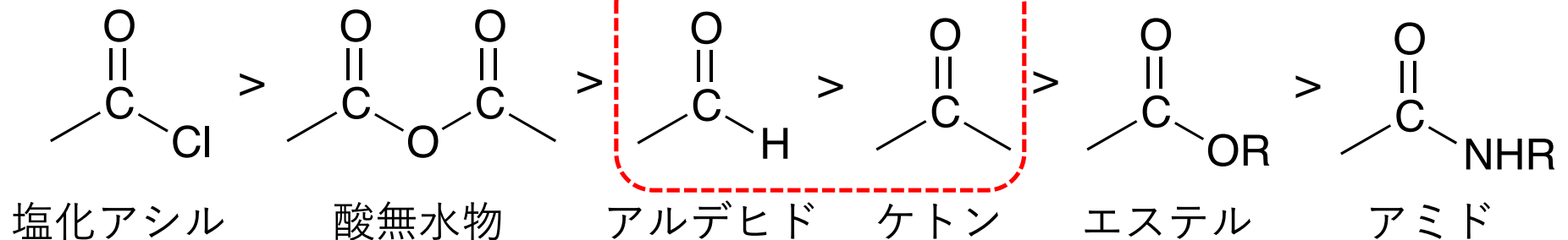
① 「H<sup>+</sup> をもらうタイミング」は反応ごとに違う



② 後続反応で H<sub>2</sub>O が外れることがある



③ 反応性の順序



# アルデヒド・ケトンと炭素求核剤の反応

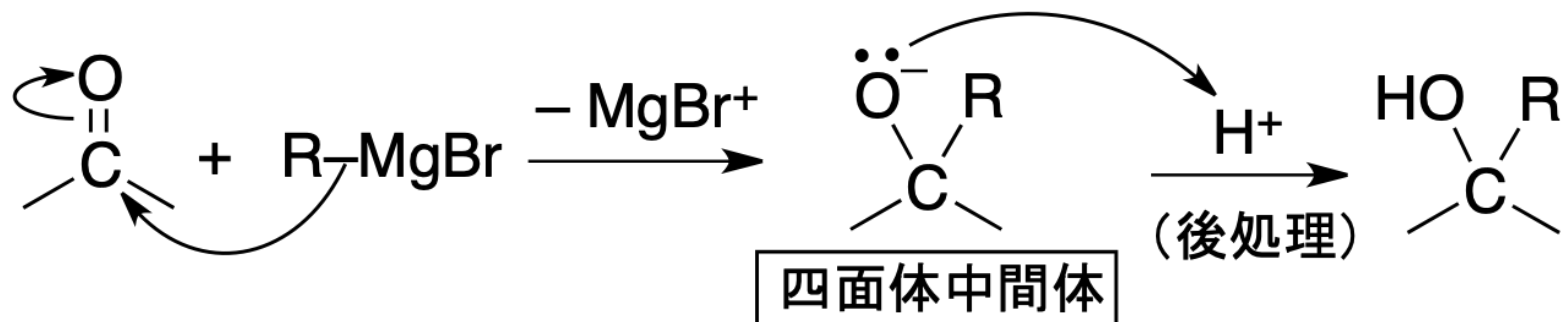
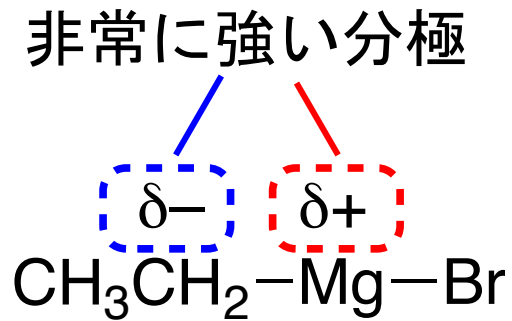
Grignard 試薬・有機リチウム試薬・アセチリドの反応

シアニドの反応





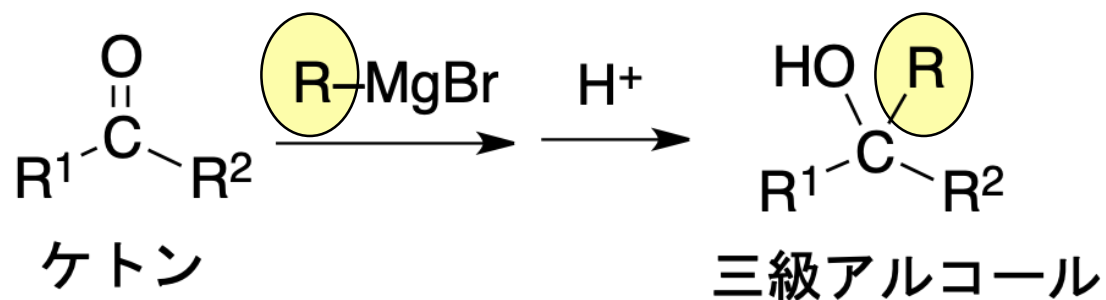
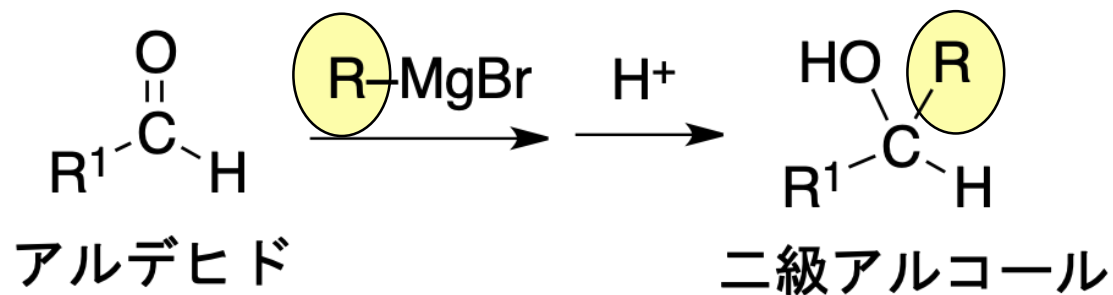
# アルデヒド・ケトンとGrignard試薬の反応



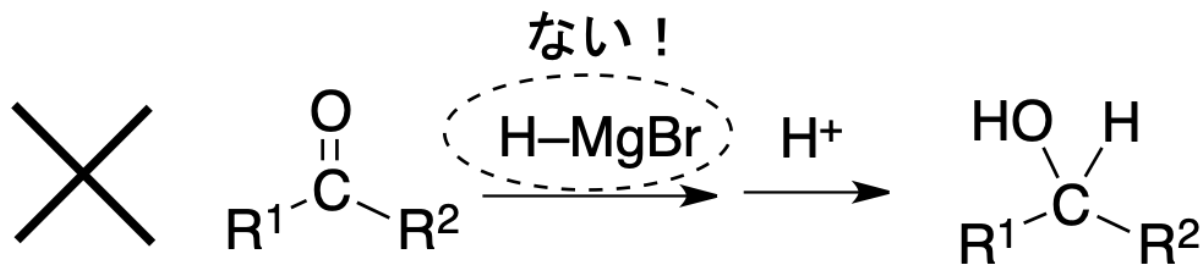
- R = 炭素置換基 (アルキル基・フェニル基など)
- 有機リチウム化合物、アセチリドも同様の反応が可能



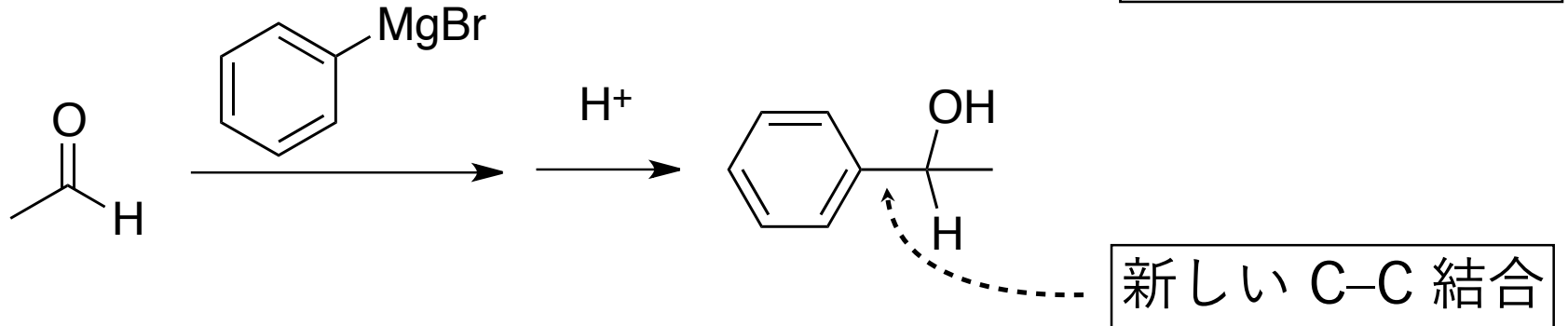
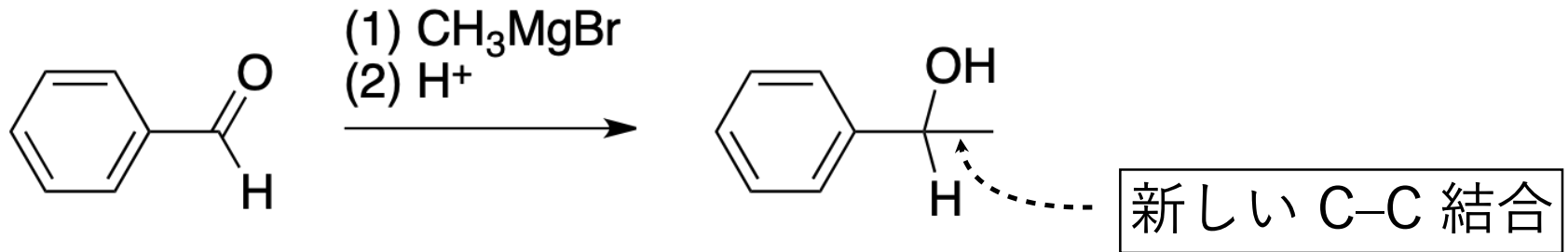
# Grignard 試薬 (など) の反応



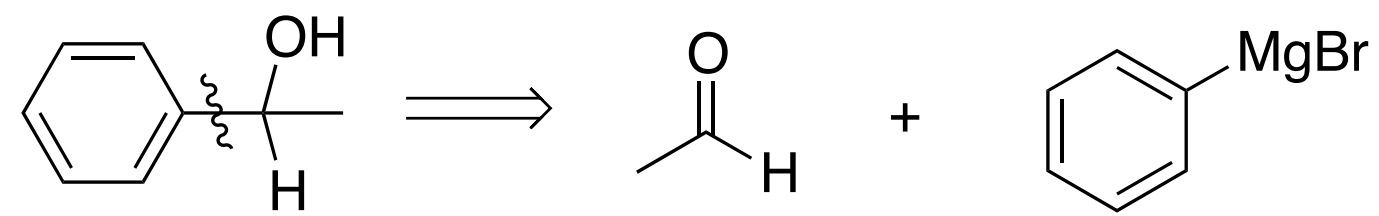
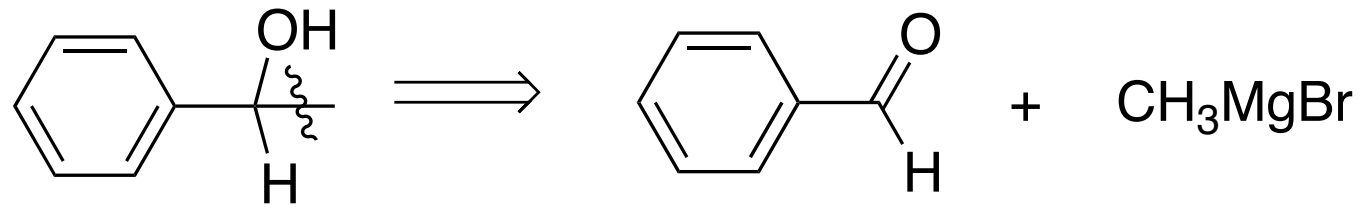
【注意】 "H-MgBr" という物質は存在しない



# Grignard試薬の反応 = 炭素 - 炭素結合生成反応

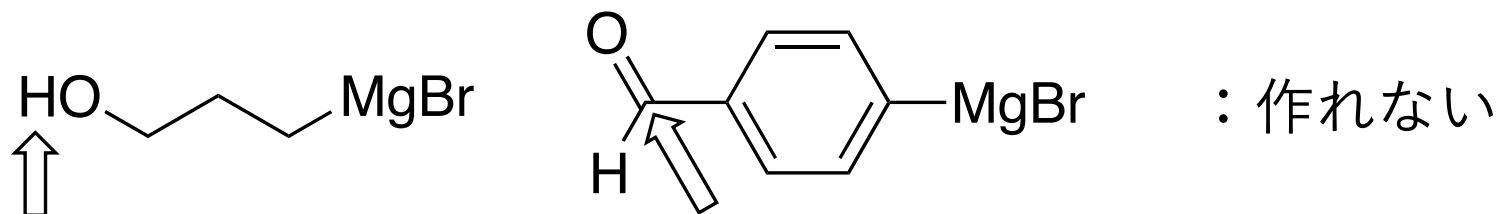


逆合成

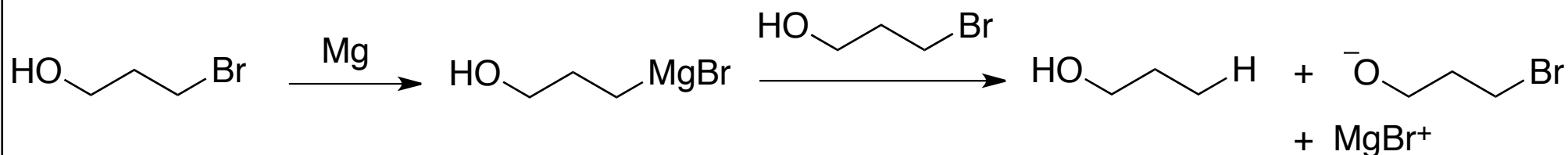


# Grignard試薬の反応：注意点

- 求核剤の攻撃を受ける置換基があると Grignard 試薬は作れない



こうなってしまう



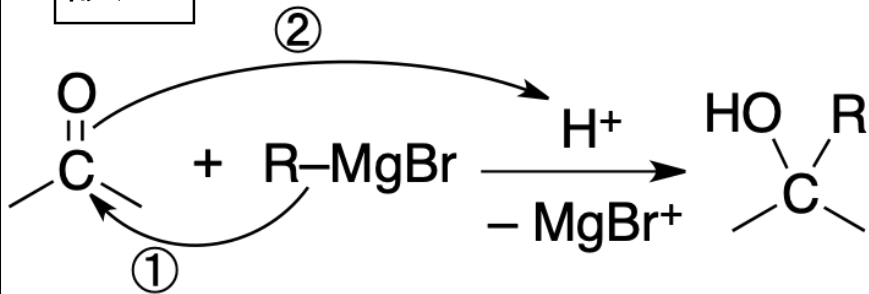
- 四面体中間体に「後処理」として  $\text{H}^+$  を付加させる

(最初から  $\text{H}^+$  を入れておいてはいけない)



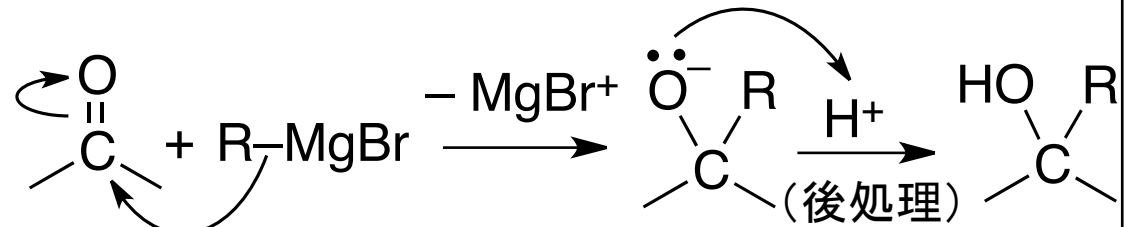
# 巻き矢印、反応式の書き方

誤り



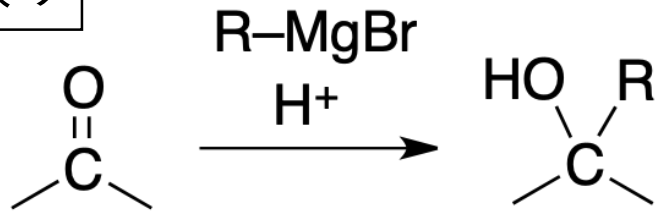
求核剤の付加 (①) と  
H<sup>+</sup> の付加 (②) は  
同時に書かない

正しい

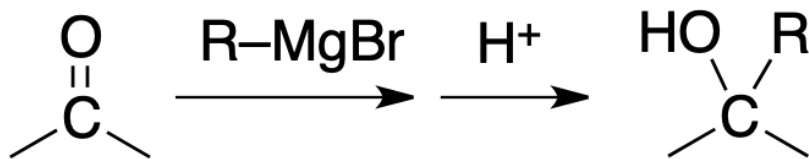


(2段階に分けるべき)

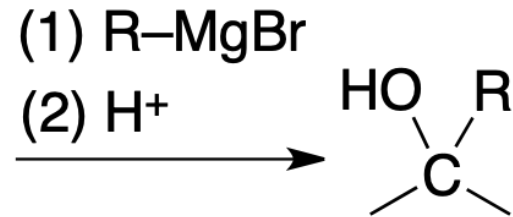
誤り



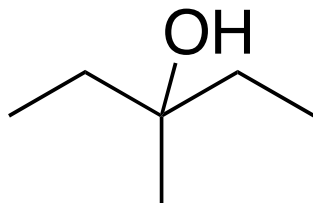
正しい



正しい

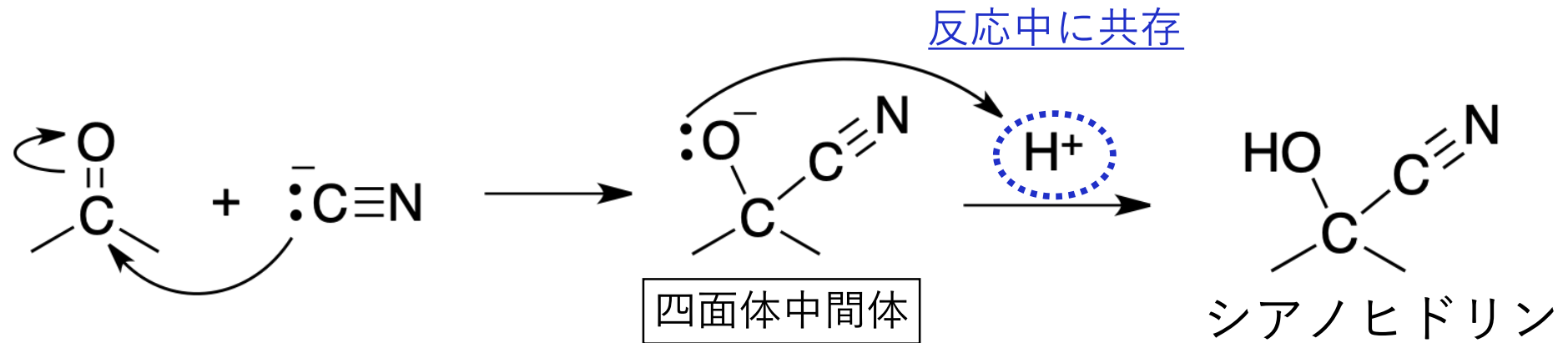


【練習問題】 下の化合物を Grignard試薬を用いて合成する反応を提案し、反応機構を巻き矢印で書きなさい。



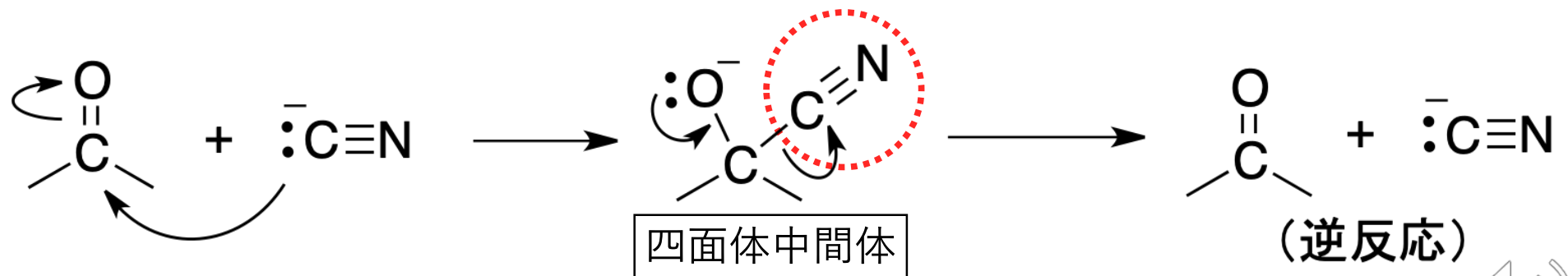
# シアニドの反応

シアニド (-CN) : 中程度の強さの求核剤

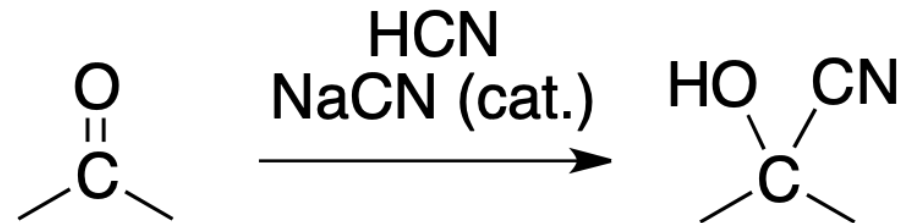


H<sup>+</sup> がないと、「-CN」が脱離基として追い出される

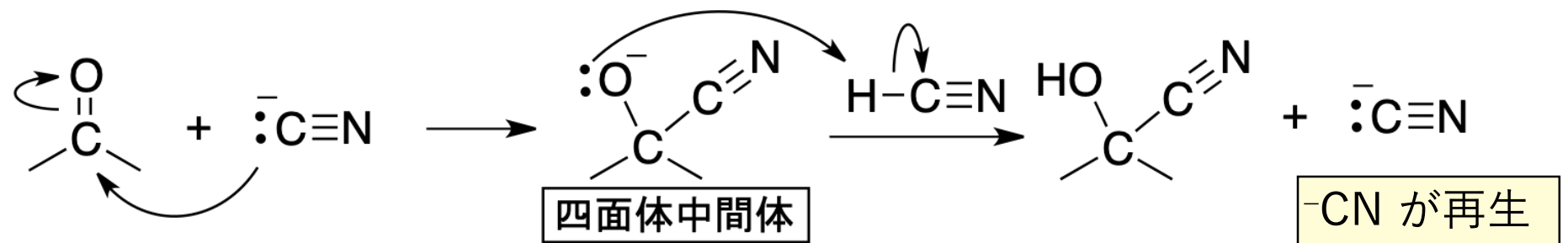
強くない求核剤  
= 良い脱離基



# シアノヒドリンの合成



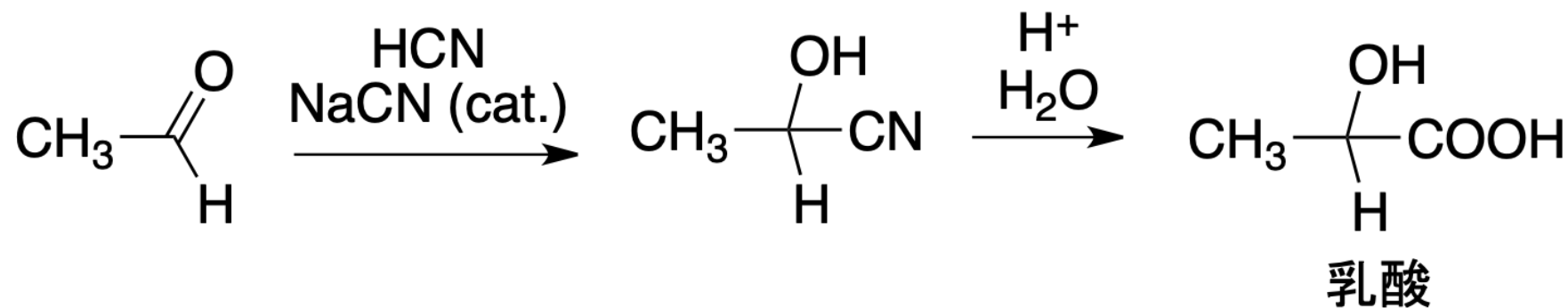
- ・ 反応物は HCN または 「NaCN + 当量の酸」
- ・  $\text{-CN}^-$  を少量共存させる





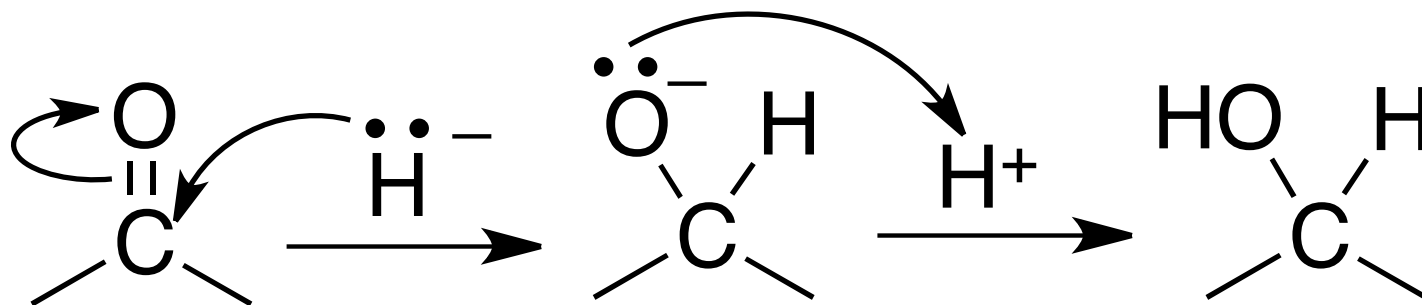
# 合成の中間生成物としてのシアノヒドリン

シアノ基は加水分解するとカルボン酸になる



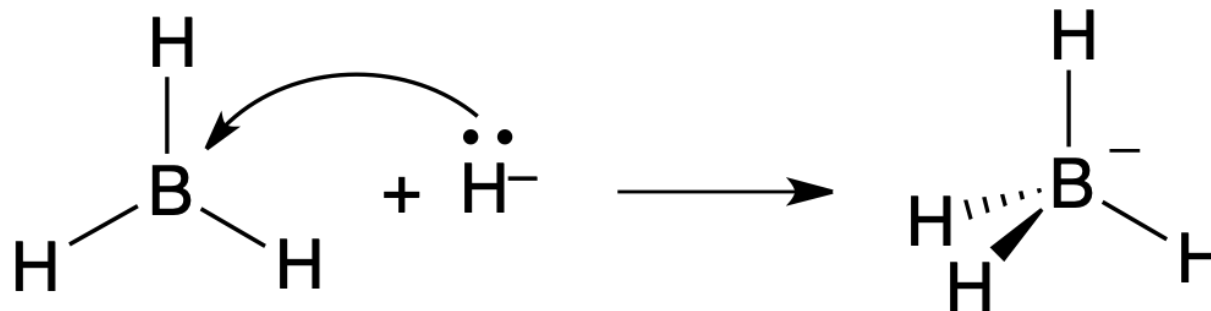
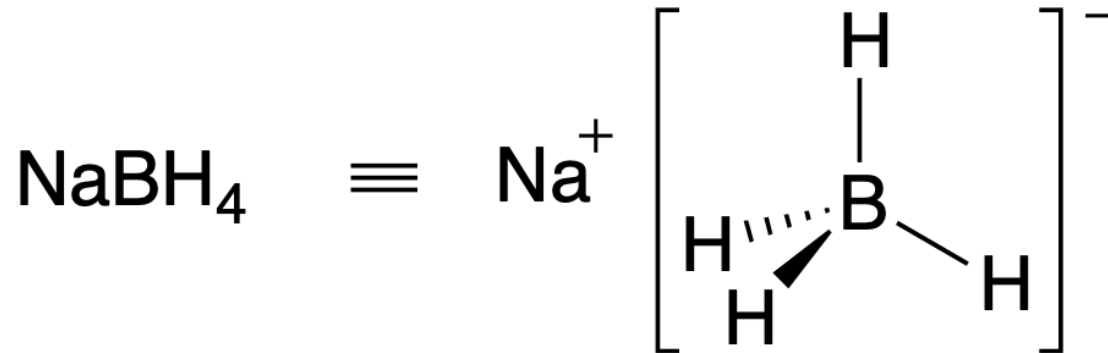
# アルデヒド・ケトンとヒドリド試薬の反応

ヒドリド = 「水素陰イオン」



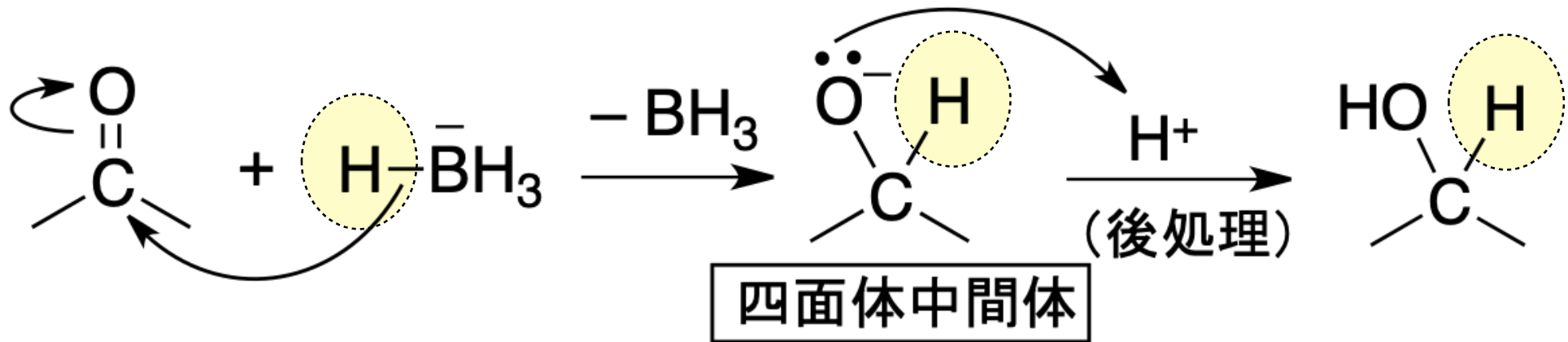
# 水素化ホウ素ナトリウムの反応

水素化ホウ素ナトリウム sodium borohydride



電荷を持たないルイス酸 + 負電荷を持つルイス塩基  
→ アート錯体 (ate complex)

# 水素化ホウ素ナトリウムはヒドリド等価体として働く

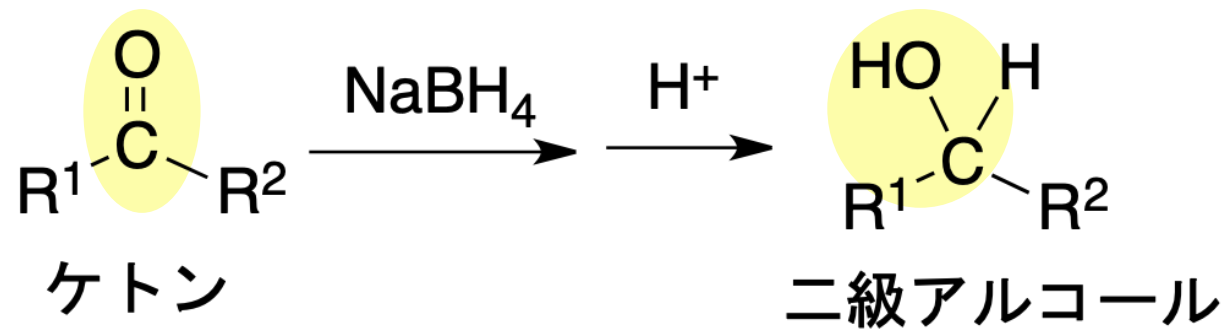
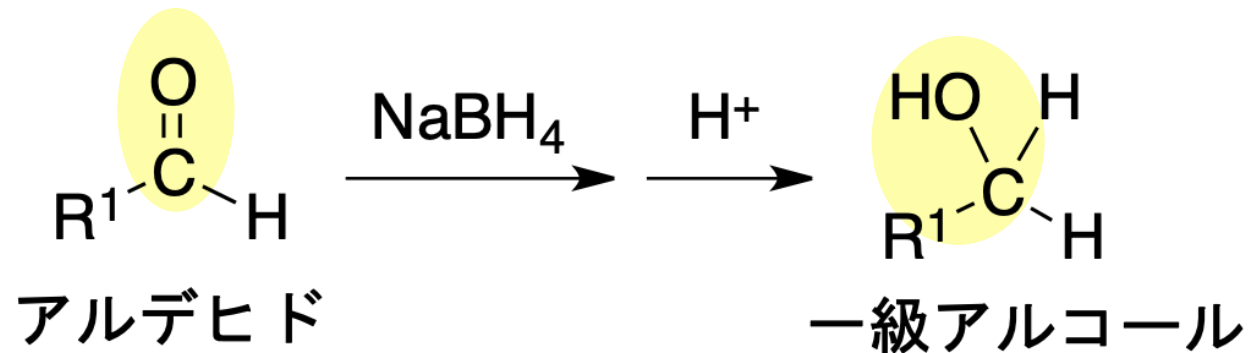


「H<sup>-</sup> (ヒドリド)」が付加したと考えることができる

(CH<sub>3</sub>MgBr の反応を「CH<sub>3</sub><sup>-</sup>が付加した」と考えるのと同じ)



# 水素化ホウ素ナトリウムの反応：官能基変換反応



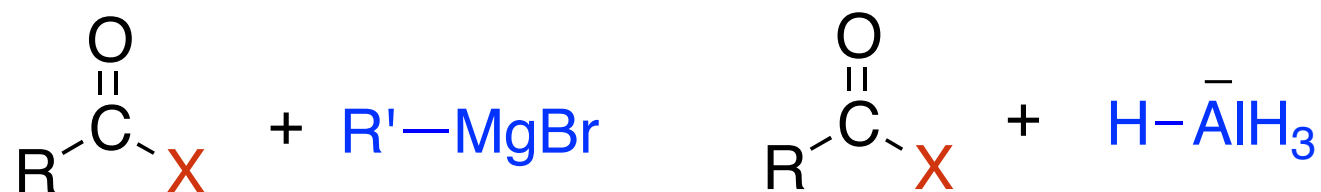
カルボニル基を「CH(OH)」に変換する反応



# カルボン酸誘導体と有機金属化合物・ ヒドリドの反応

カルボン酸誘導体と Grignard 試薬の反応

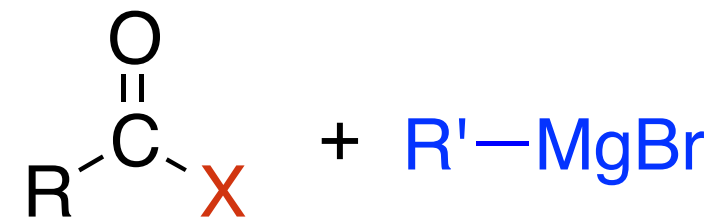
カルボン酸誘導体とヒドリド試薬の反応



(※ 「カルボン酸 (X = OH)」 については要注意)



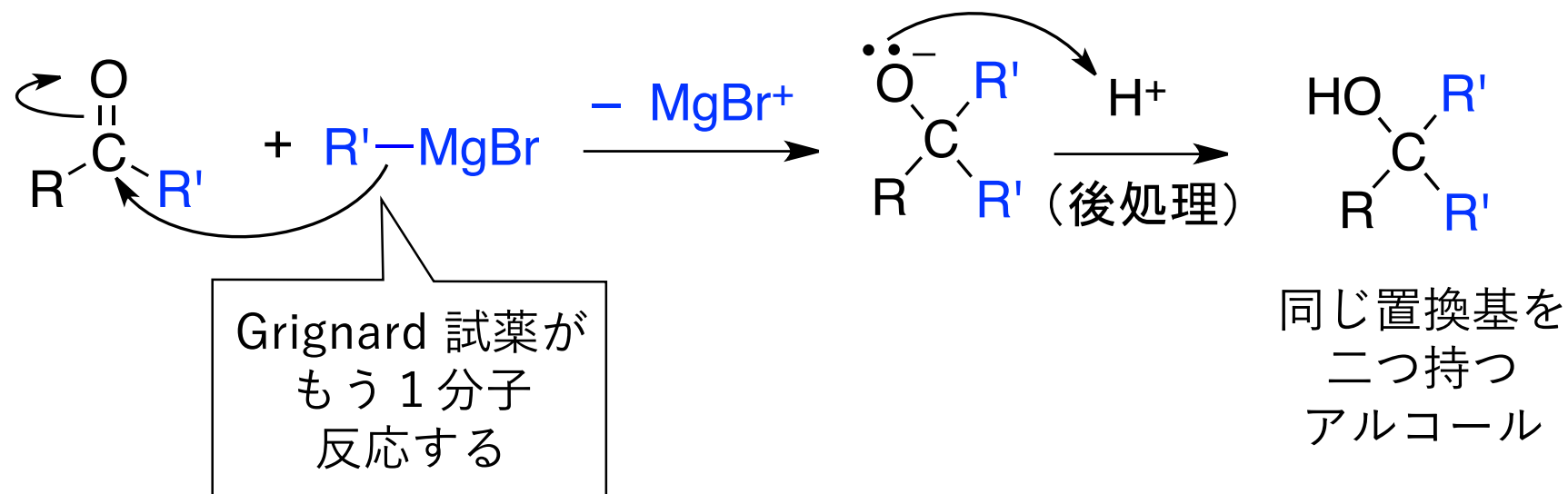
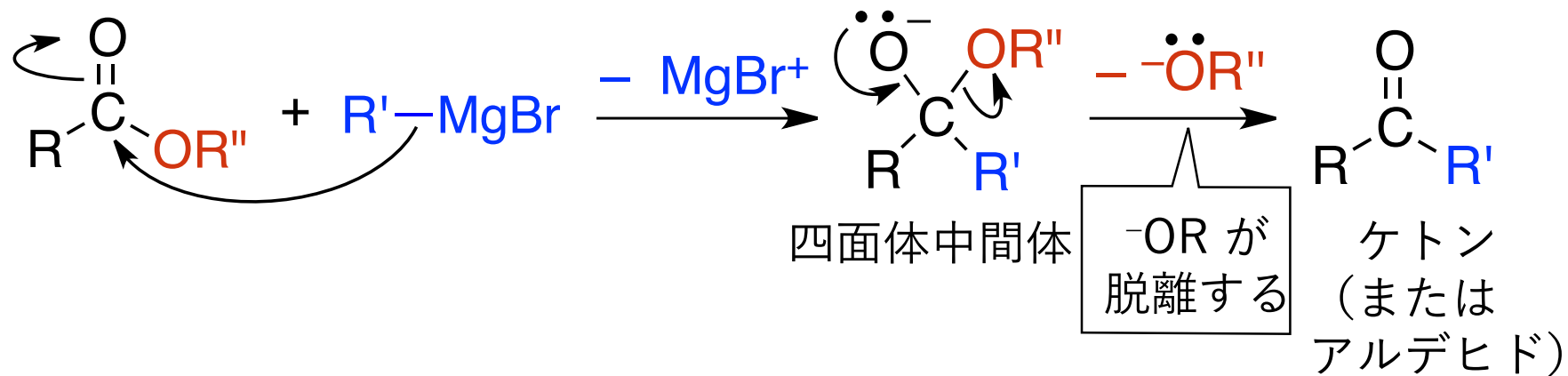
# カルボン酸誘導体と Grignard 試薬の反応



- 新しい C-C 結合を作るのに有用
- 「R」は脱離能が極めて低いので、Xは何でもよい
- ただし、OH, NH<sub>2</sub> など正に分極した H がないこと  
(酸塩基反応が優先してしまう)



# エステルと Grignard 試薬の反応

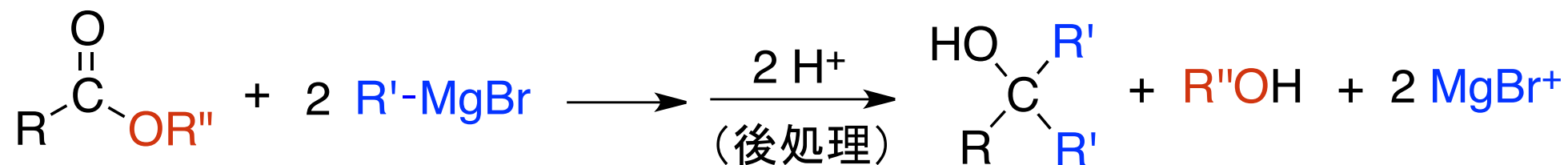


- 第二段階の方が反応しやすい  
(エステルよりケトンの方が反応性が高いから)





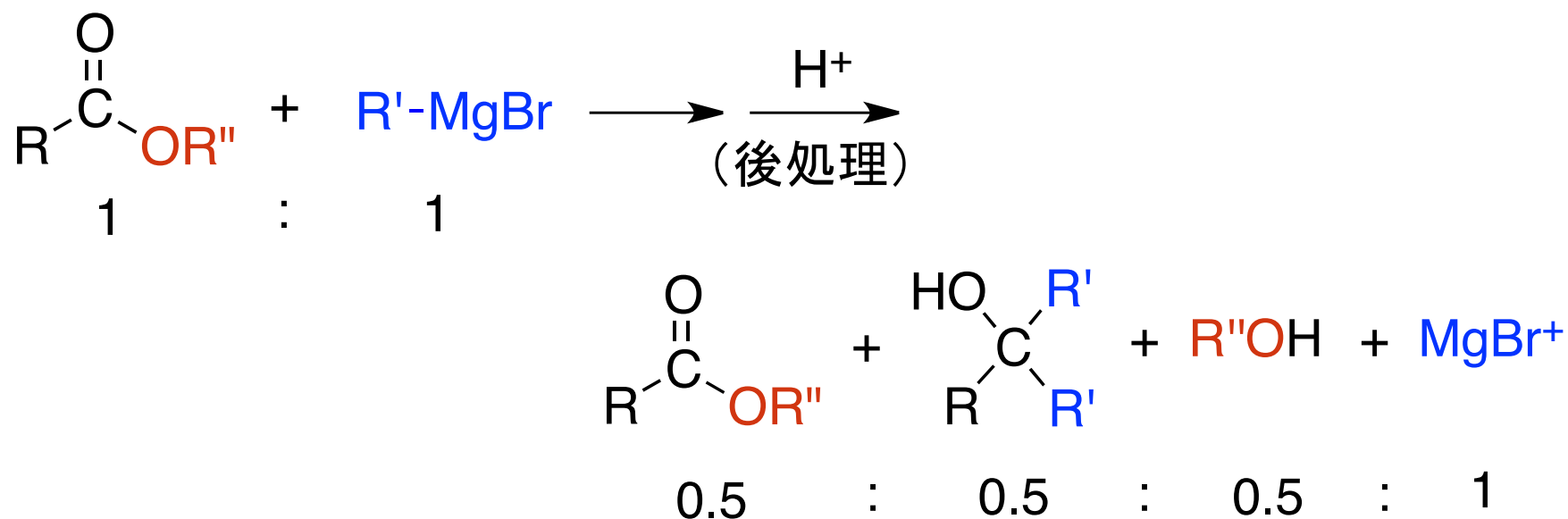
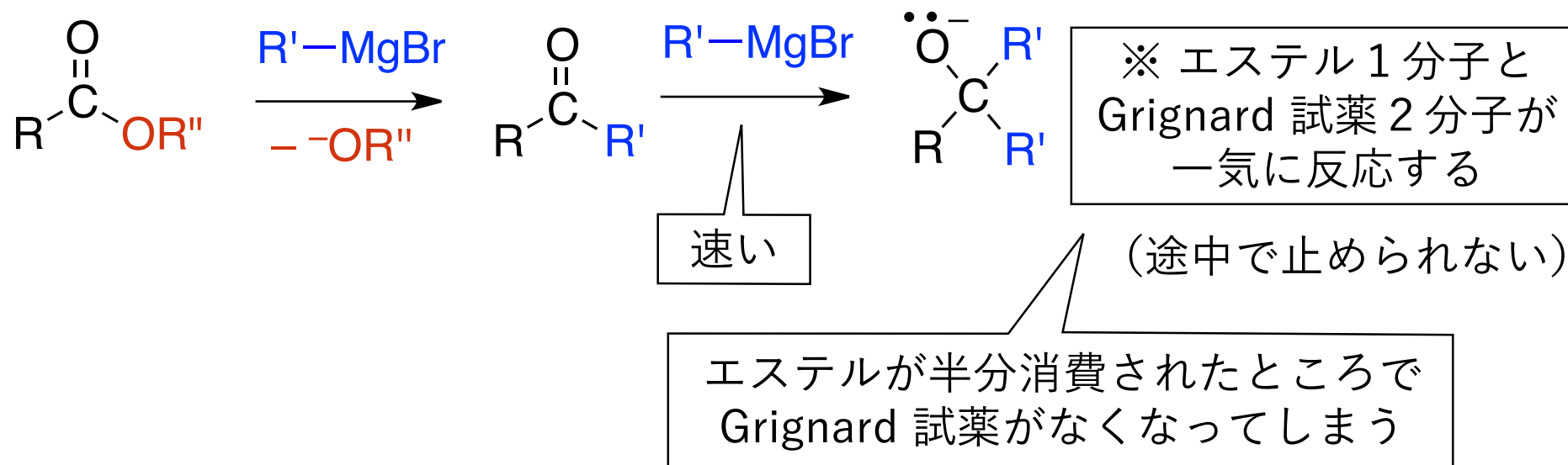
# エステルと Grignard 試薬の反応



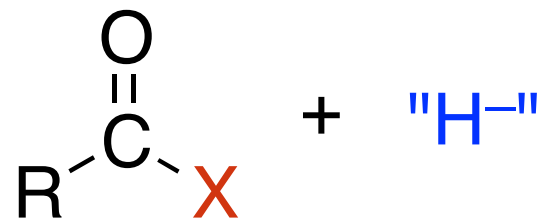
- Grignard 試薬は 2 回反応する (2 当量必要)
- 同じ R' を 2 個持つ三級アルコールが生成
- 脂肪酸エステル (R = H) から始めれば二級アルコールが生成



# エステルと Grignard 試薬の反応：1 当量では？



# カルボン酸誘導体とヒドリド試薬の反応

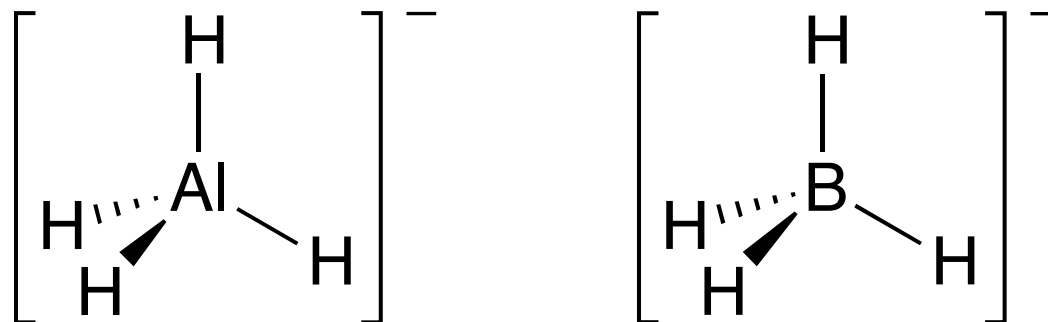
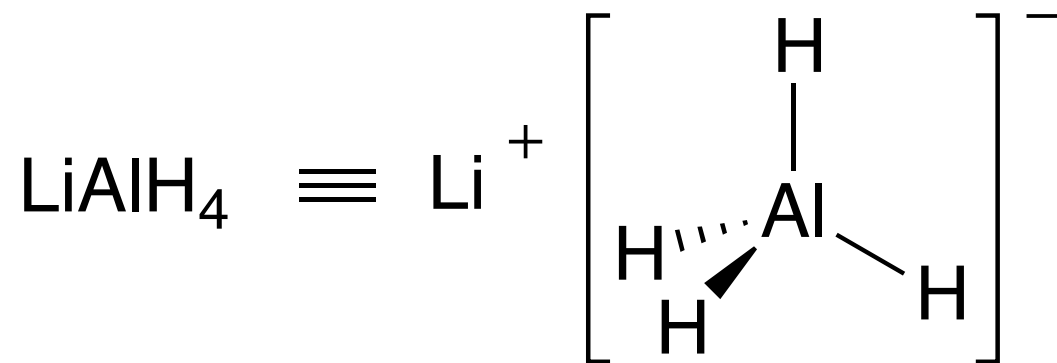


- 「H<sup>-</sup>」は脱離能が極めて低いので、Xは何でもよい
- ただし、OH, NH<sub>2</sub> など正に分極した H がないこと  
(酸塩基反応が優先してしまう)
- ヒドリド試薬の選択は重要  
NaBH<sub>4</sub> : エステルと反応しない  
塩化アシル、酸無水物とは反応する



# 水素化アルミニウムリチウム

水素化アルミニウムリチウム lithium aluminum hydride

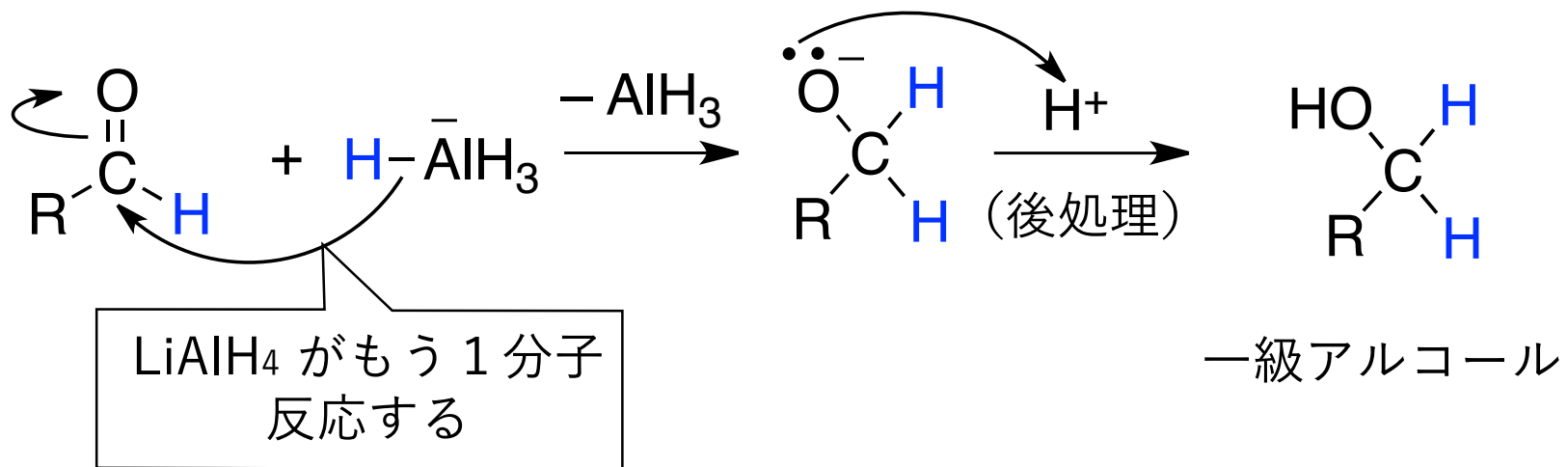
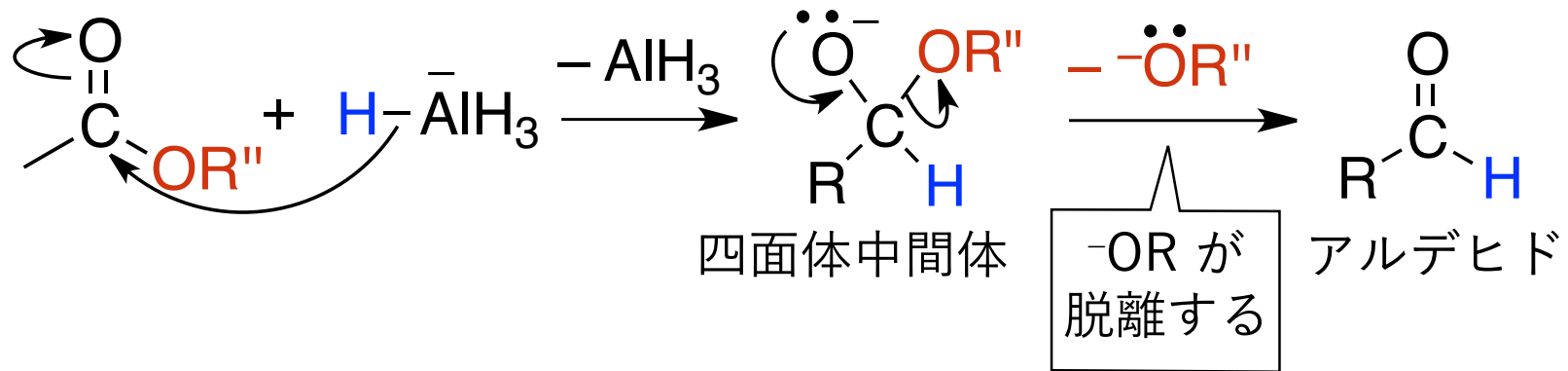


Al-H の分極 > B-H の分極

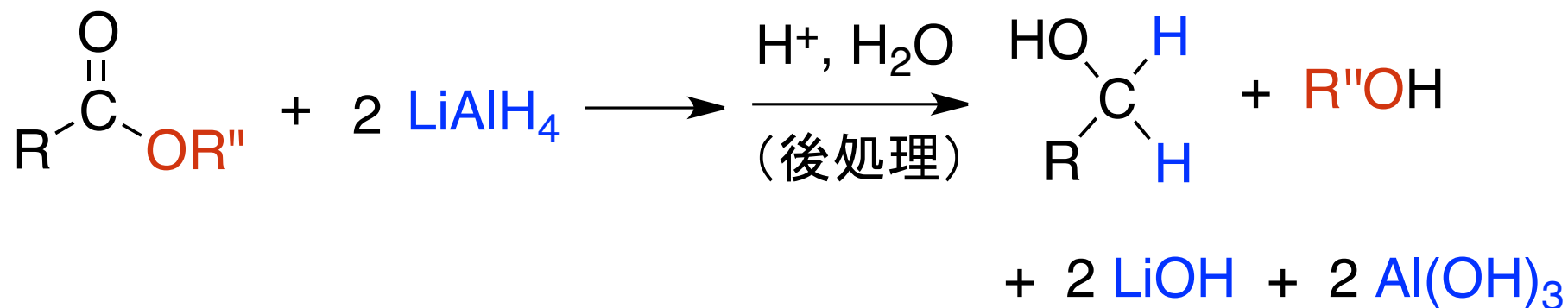
LiAlH<sub>4</sub> の方が NaBH<sub>4</sub> よりも求核性が高い



# エステルと水素化アルミニウムリチウムの反応



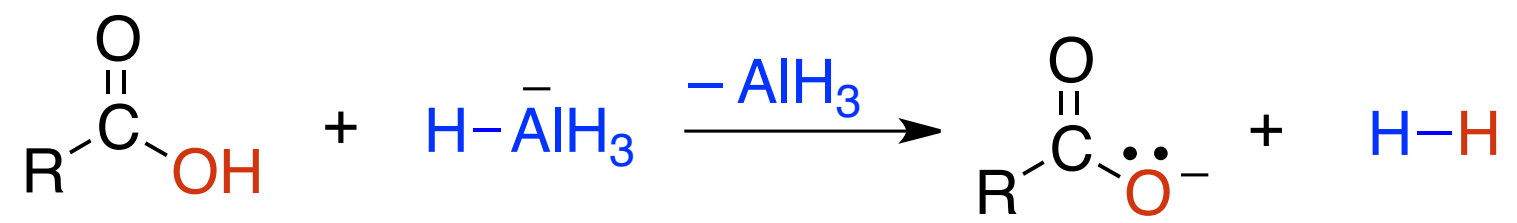
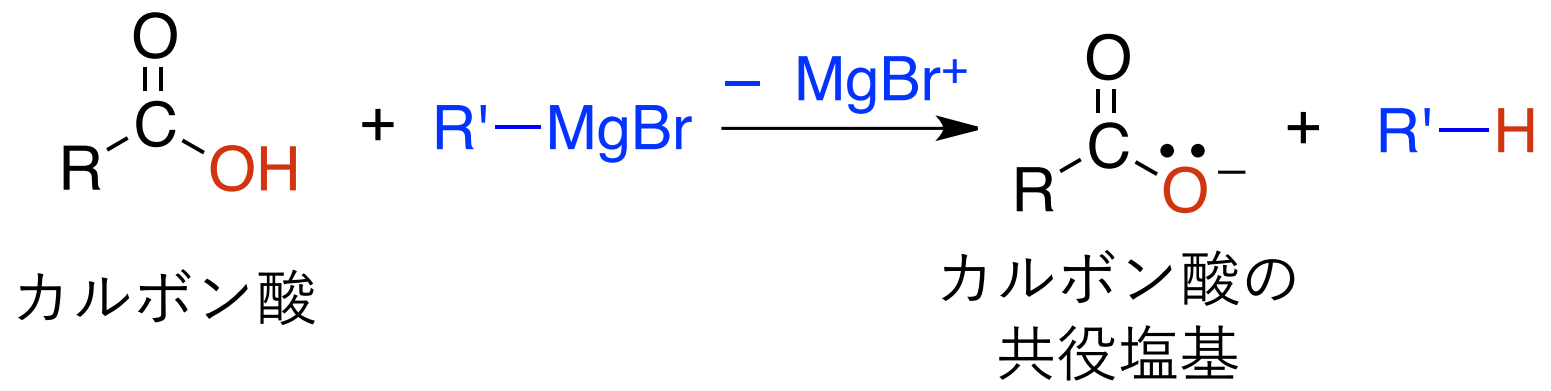
# エステルと水素化アルミニウムリチウムの反応



- LiAlH<sub>4</sub> は 2 回反応する (2 当量必要)
- 一級アルコールが生成
- H が 1 個付加した段階で止めることはできない



# カルボン酸と Grignard 試薬・ヒドリド試薬の反応



「カルボン酸の共役塩基」は求核攻撃を受けづらい

-Oのローンペアでカルボニル炭素の求電子性が低下

負電荷の反発のため不安定化

