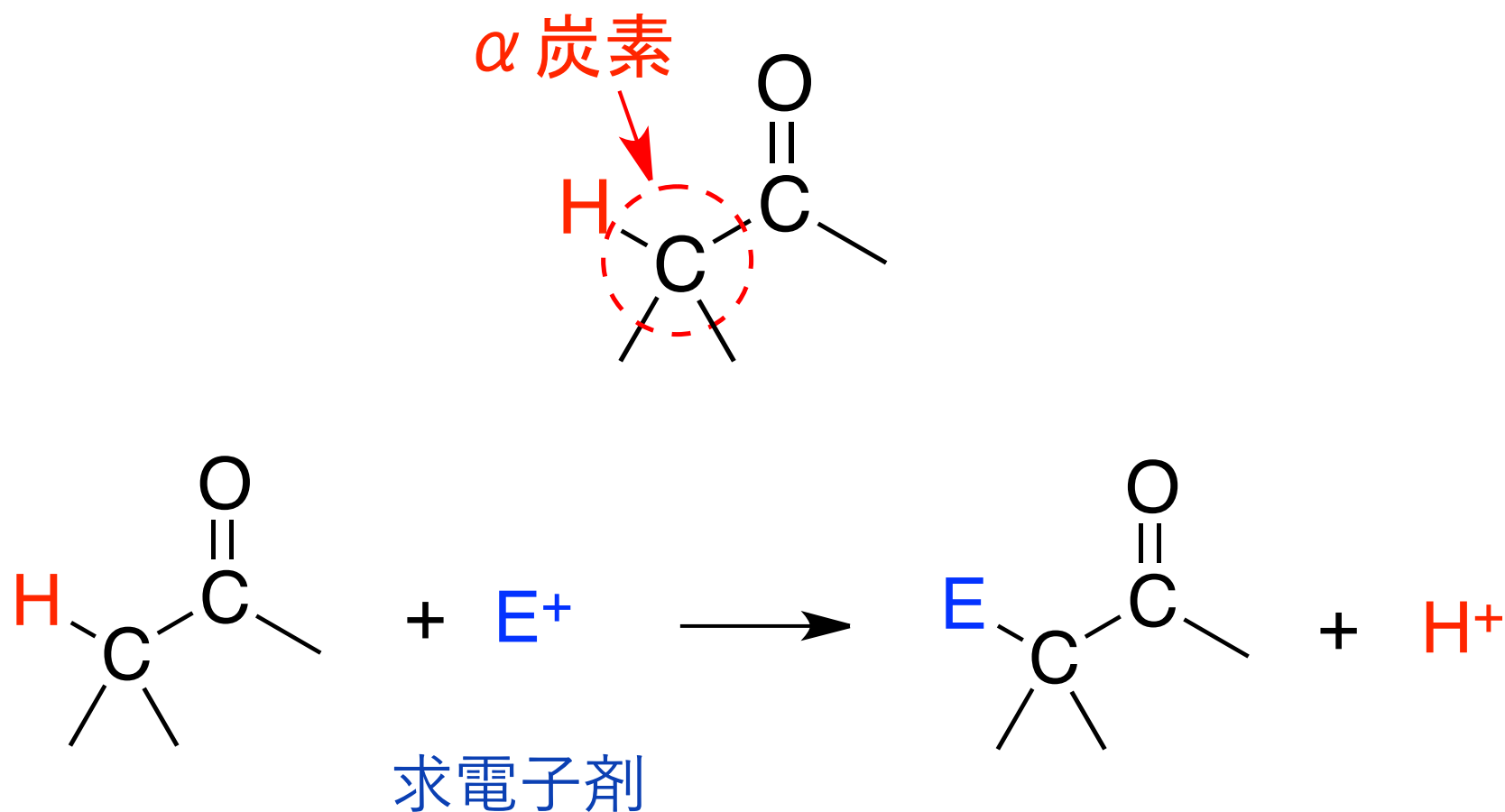
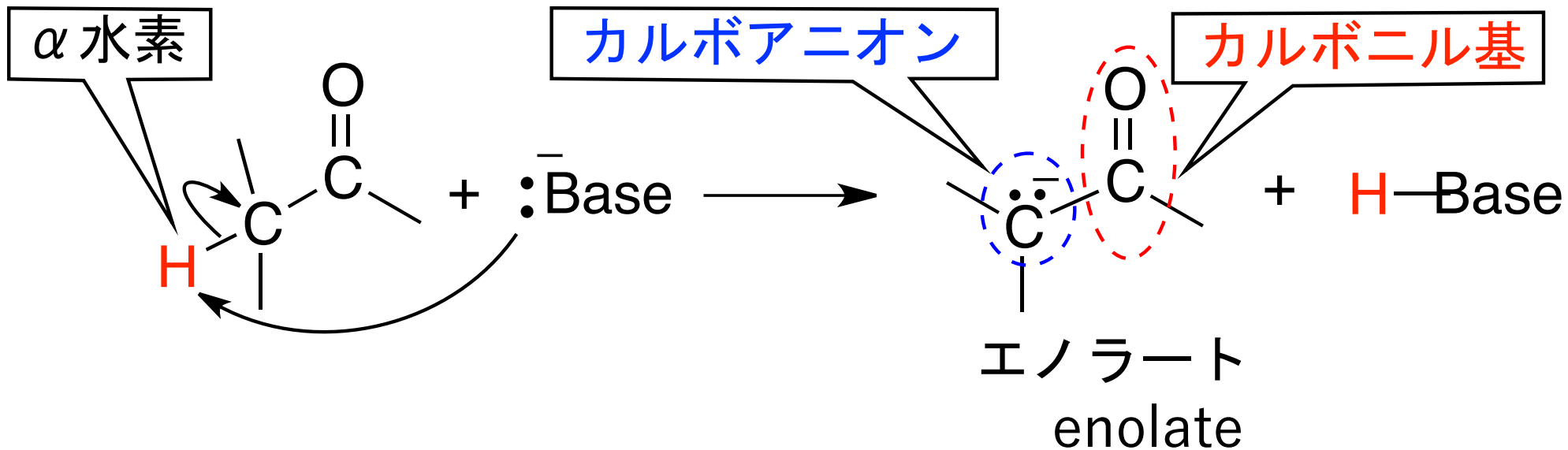


カルボニル化合物の α 炭素の反応



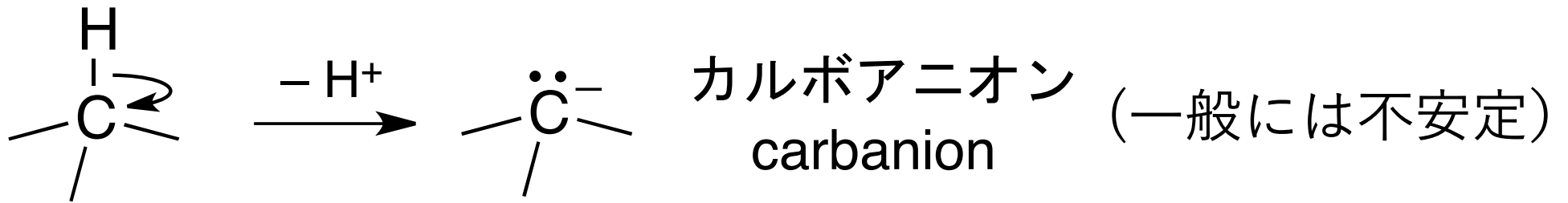
「 α 炭素上の水素原子が求電子剤で置き換わる」

エノラート

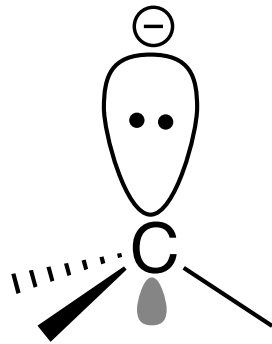


カルボニル基の α 炭素上のカルボアニオン

カルボアニオンの安定化



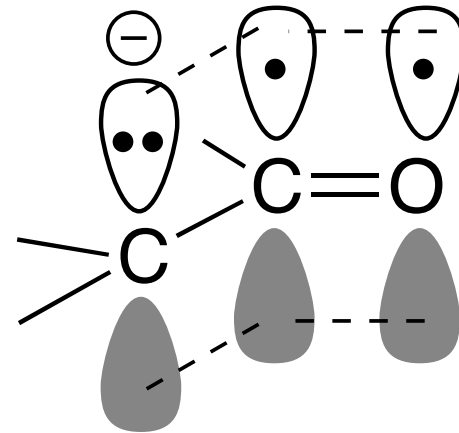
カルボアニオンの電子配置



(sp^3 混成)

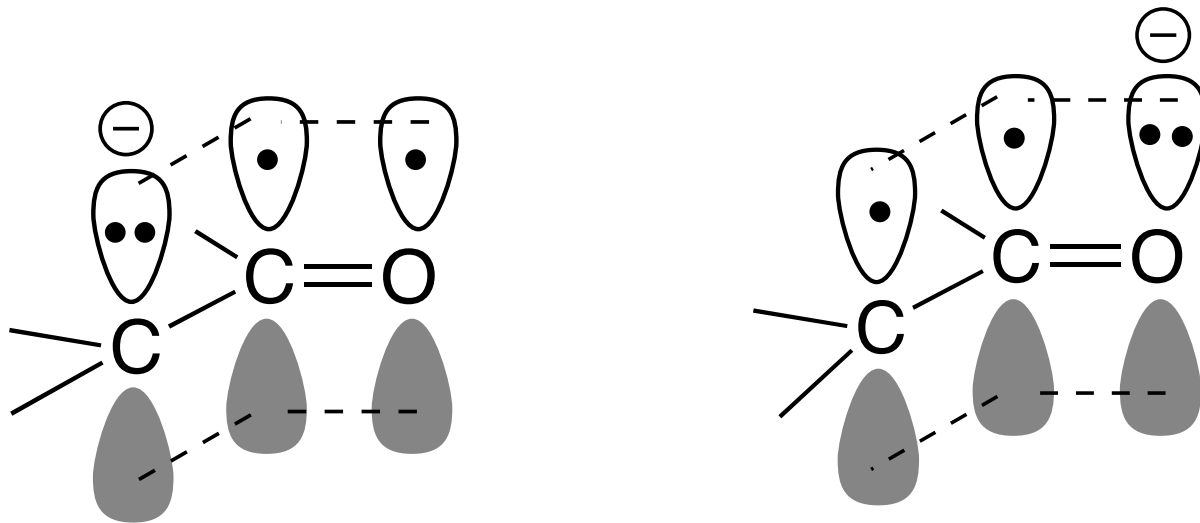
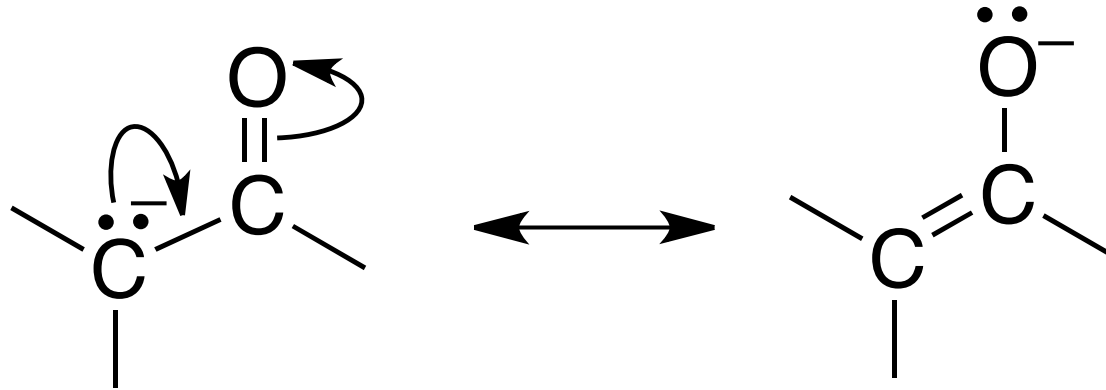
エノラート

ローンペアが非局在化

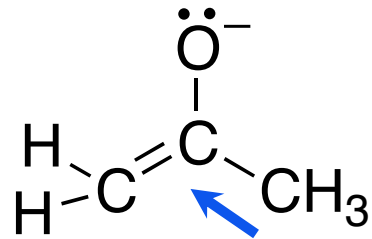
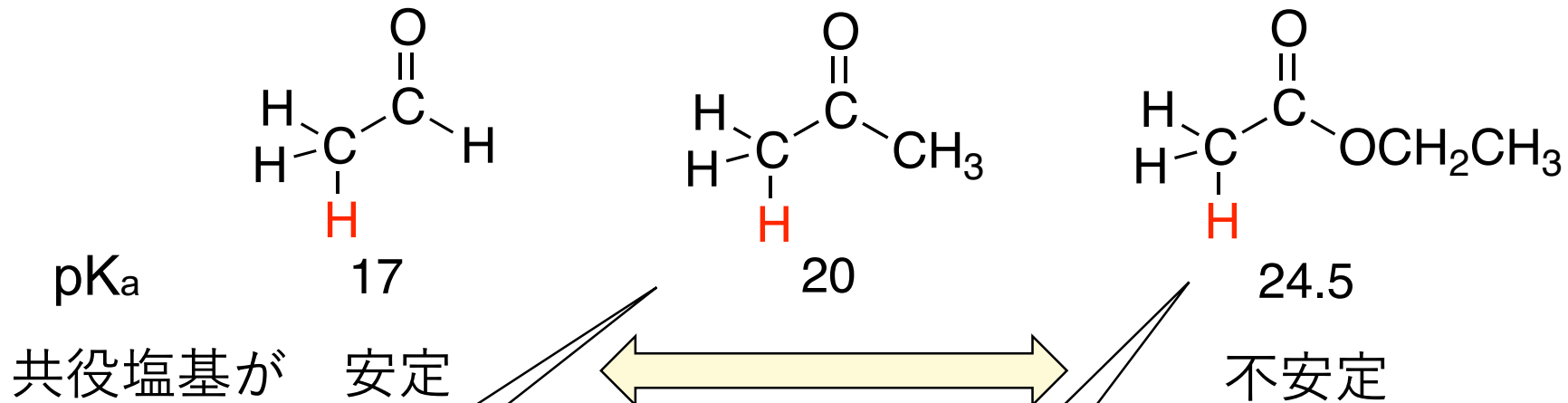


(sp^2 混成)

エノラートの共鳴構造

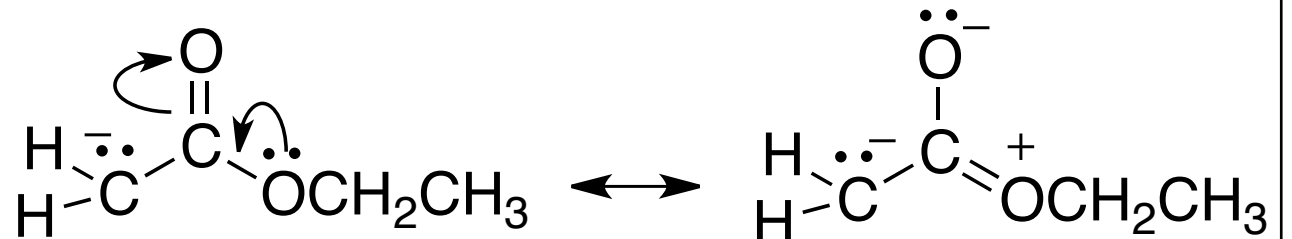


エノラートの安定性の比較



電子を押し出す
(超共役)

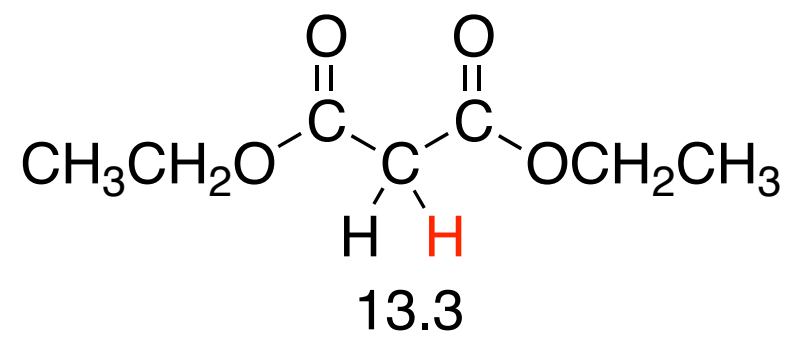
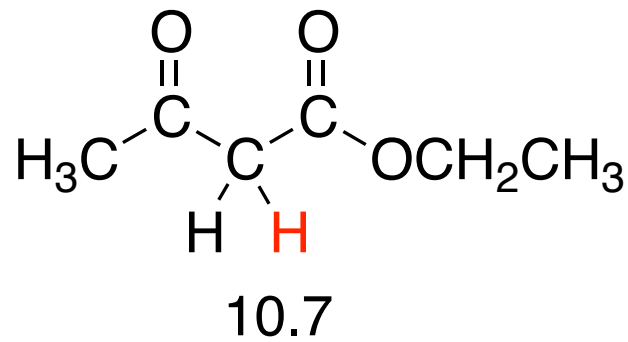
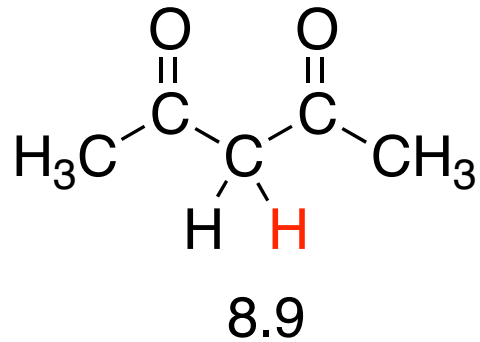
→不安定化



Oのローンペアが
カルボニル炭素に流れ込む

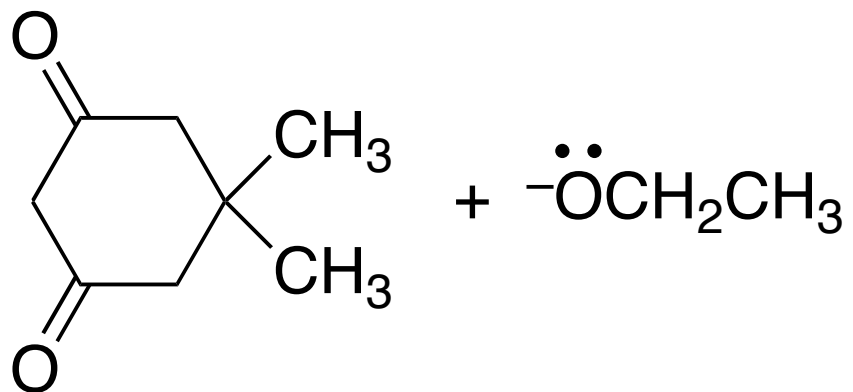
→不安定化

二つのカルボニル基が結合した α 炭素

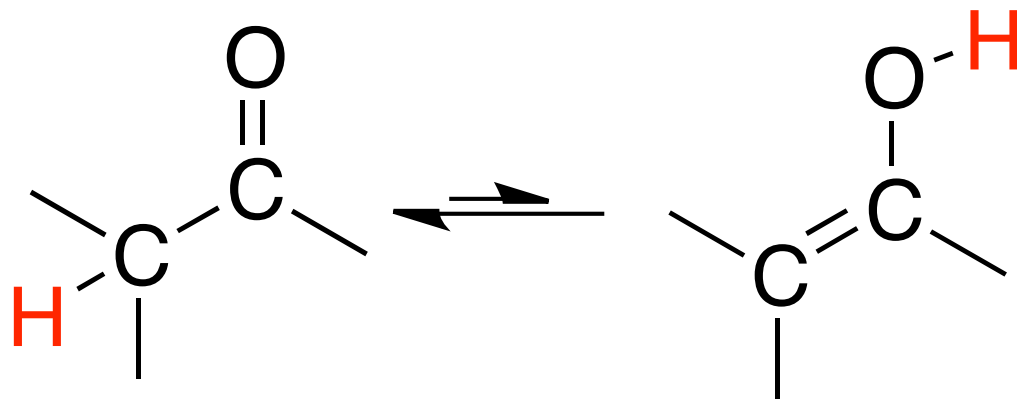


- ・カルボニル基 1 個の化合物よりも酸性が強い
(水・アルコールよりも酸性が強い)

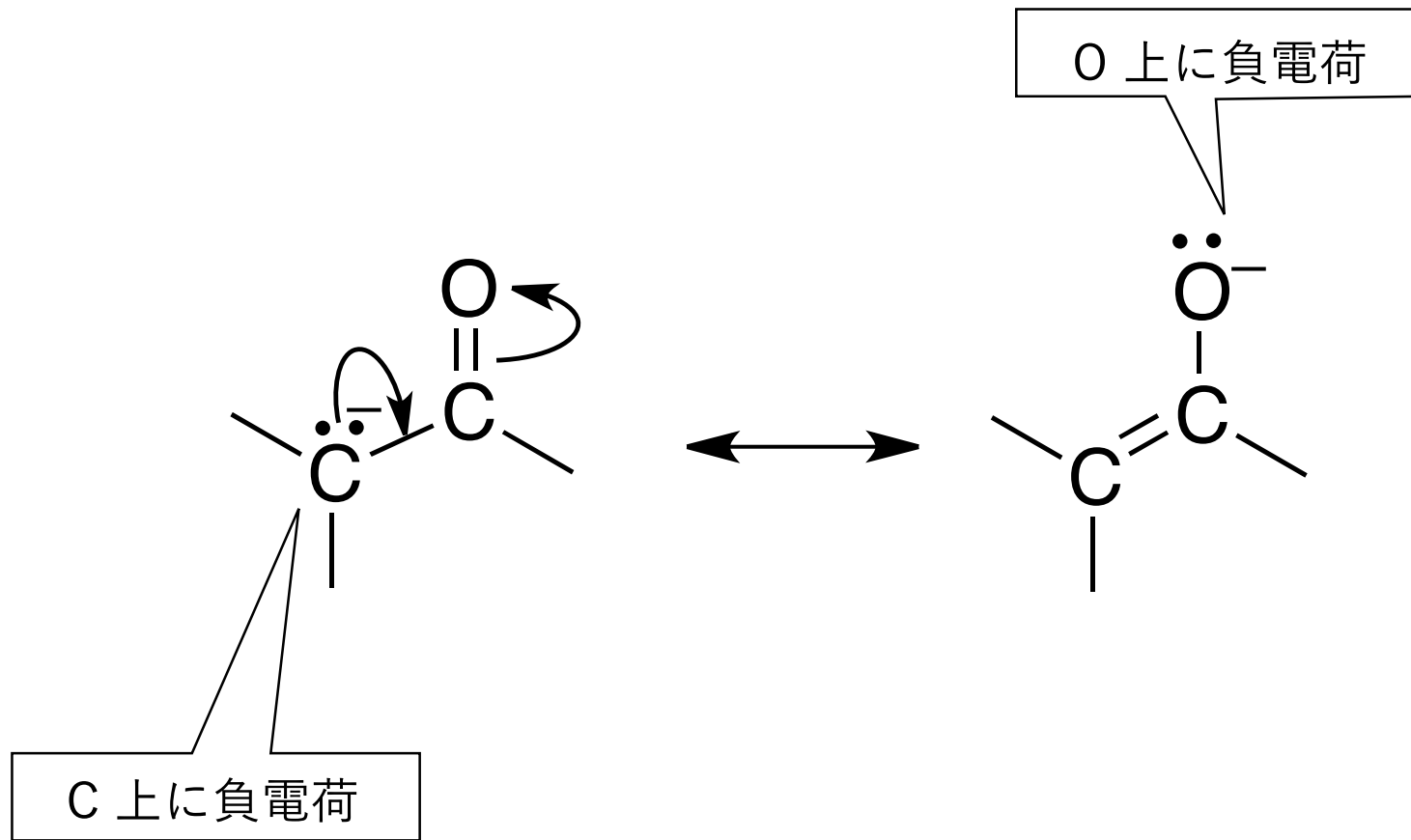
【練習問題】 次の反応の機構を巻き矢印で書きなさい。



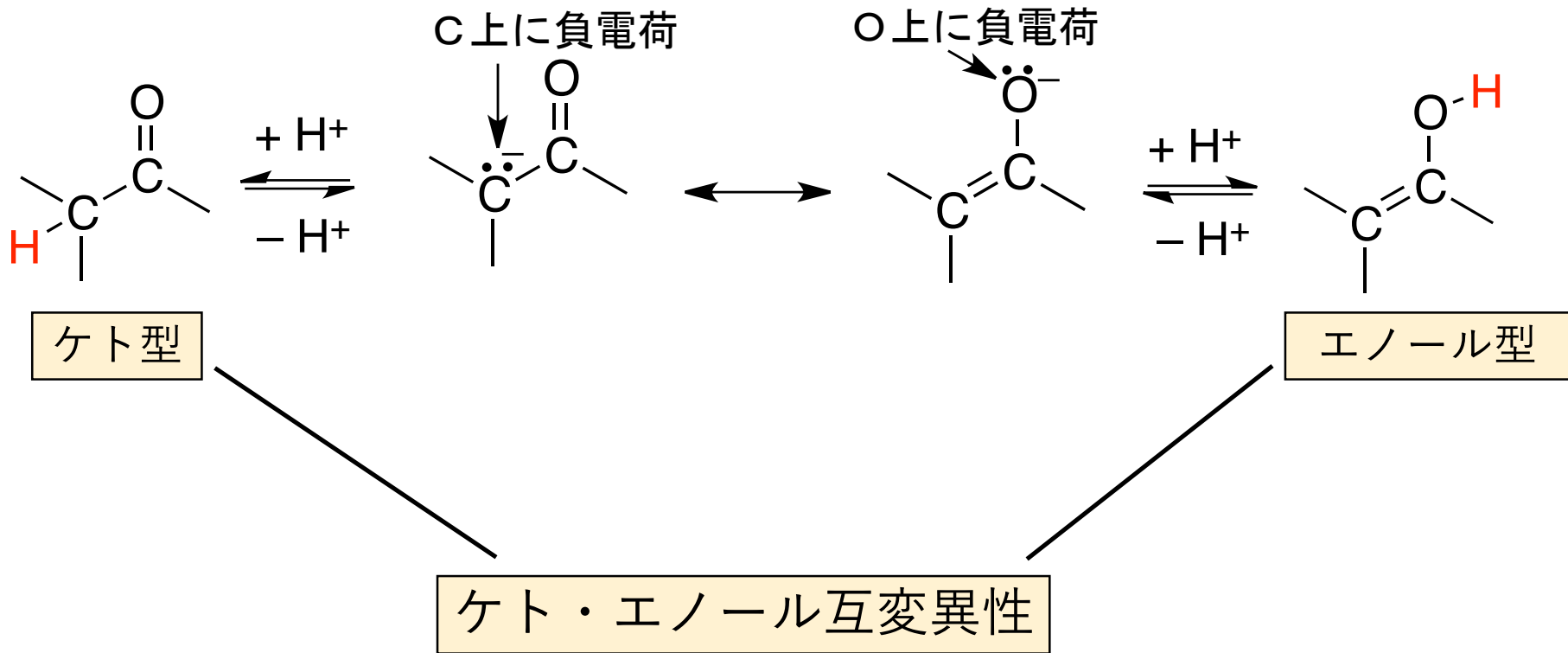
ケト・エノール互変異性



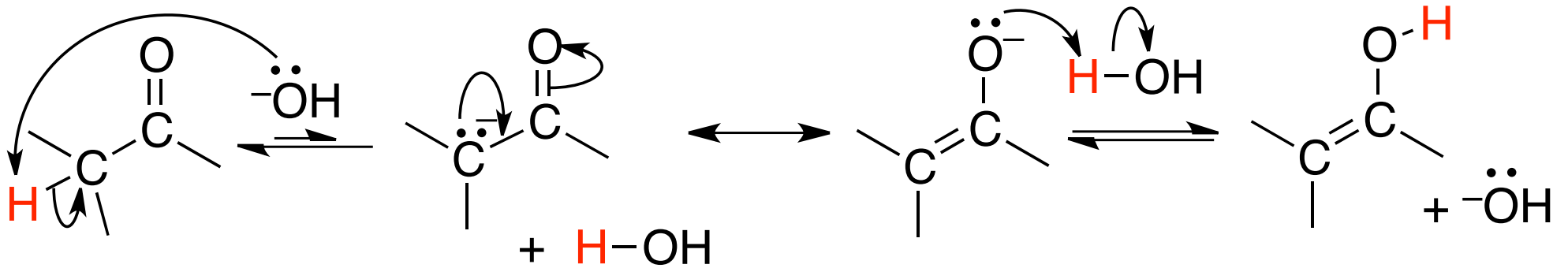
エノラートのプロトン化はどこに起きるか



エノラートのプロトン化はどこに起きるか

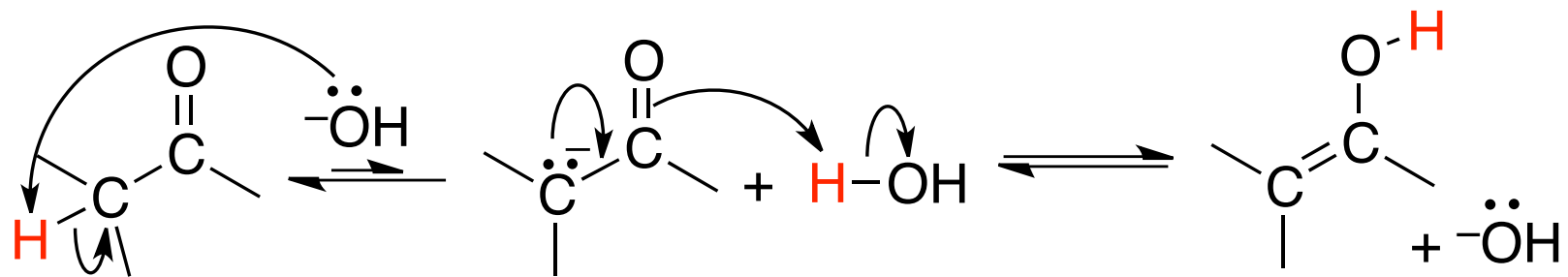


塩基触媒でのケト・エノール互変異性

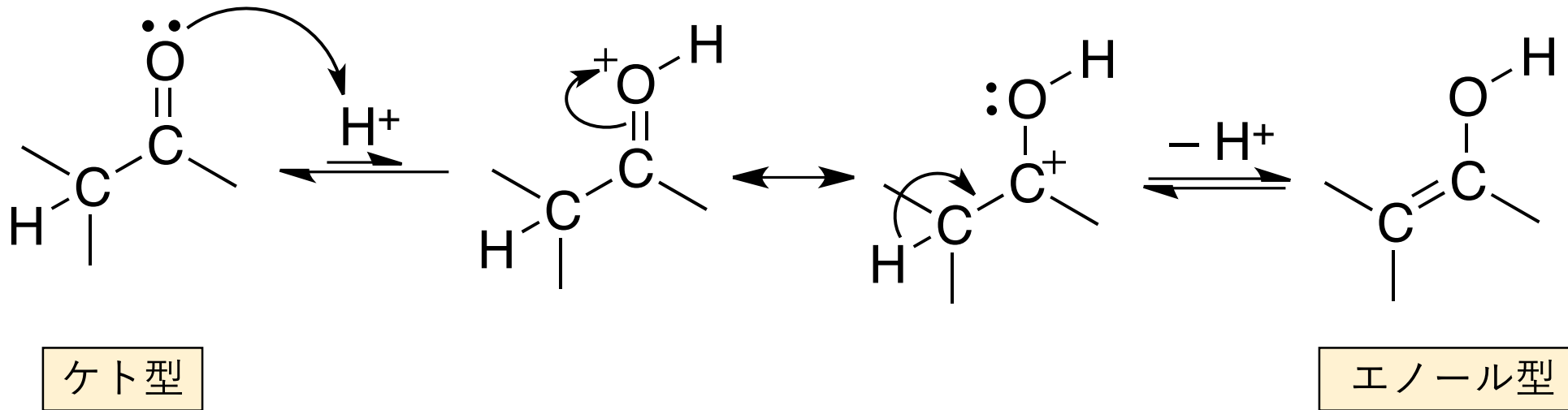


ケト型

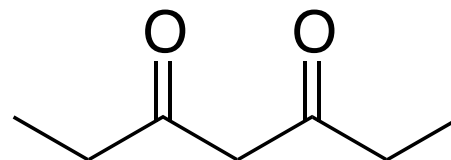
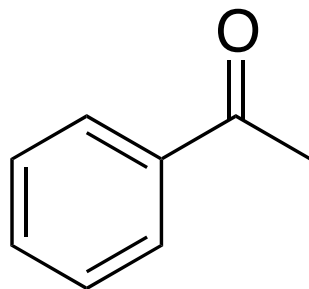
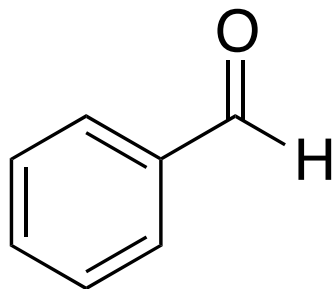
エノール型



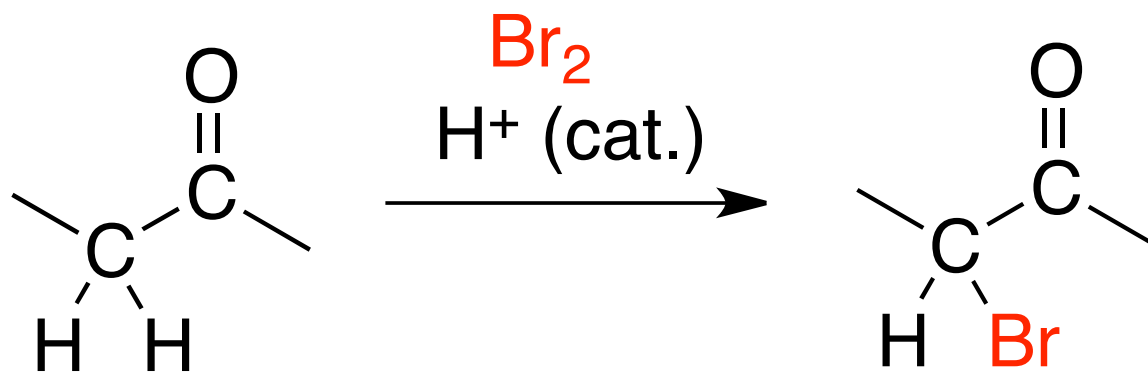
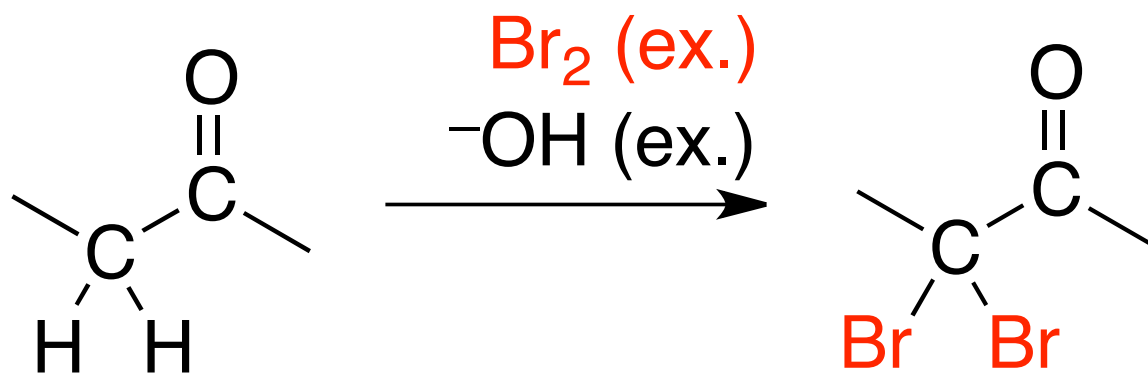
酸触媒でのケト・エノール互変異性



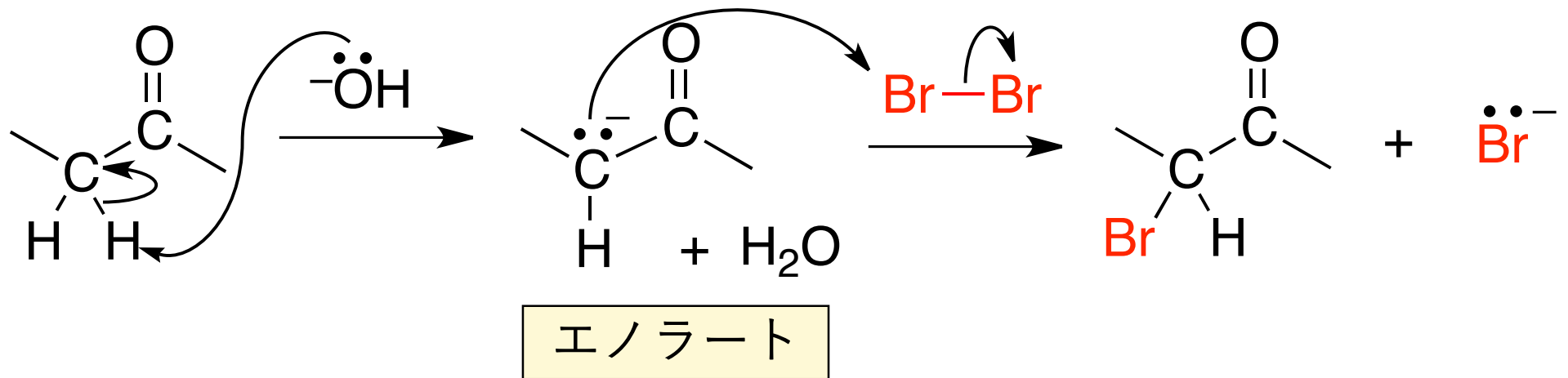
【練習問題】 下の化合物について、エノール型があればそれを書きなさい。2つ以上考えられる場合は、最も安定なものを書きなさい。



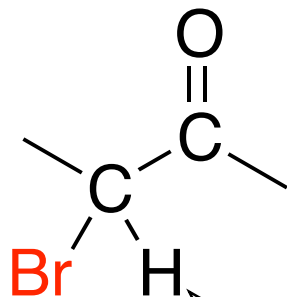
アルデヒド・ケトンの α 炭素のハロゲン化



塩基で促進されるアルデヒド・ケトンのハロゲン化 (1)



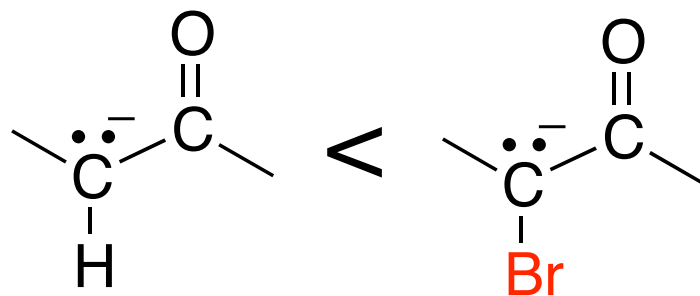
塩基で促進されるアルデヒド・ケトンのハロゲン化 (2)



もう 1 個 α 水素がある場合

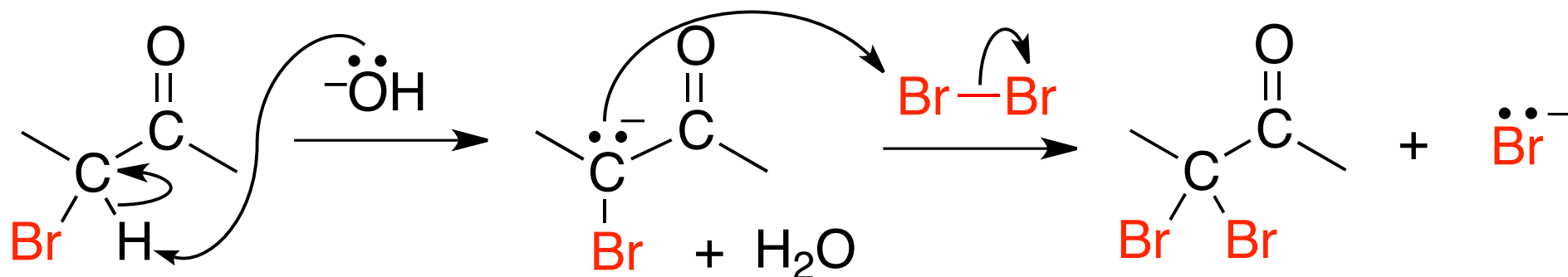
→ 2 個目は 1 個目と比べて反応しやすい？しにくい？

エノラートの安定性

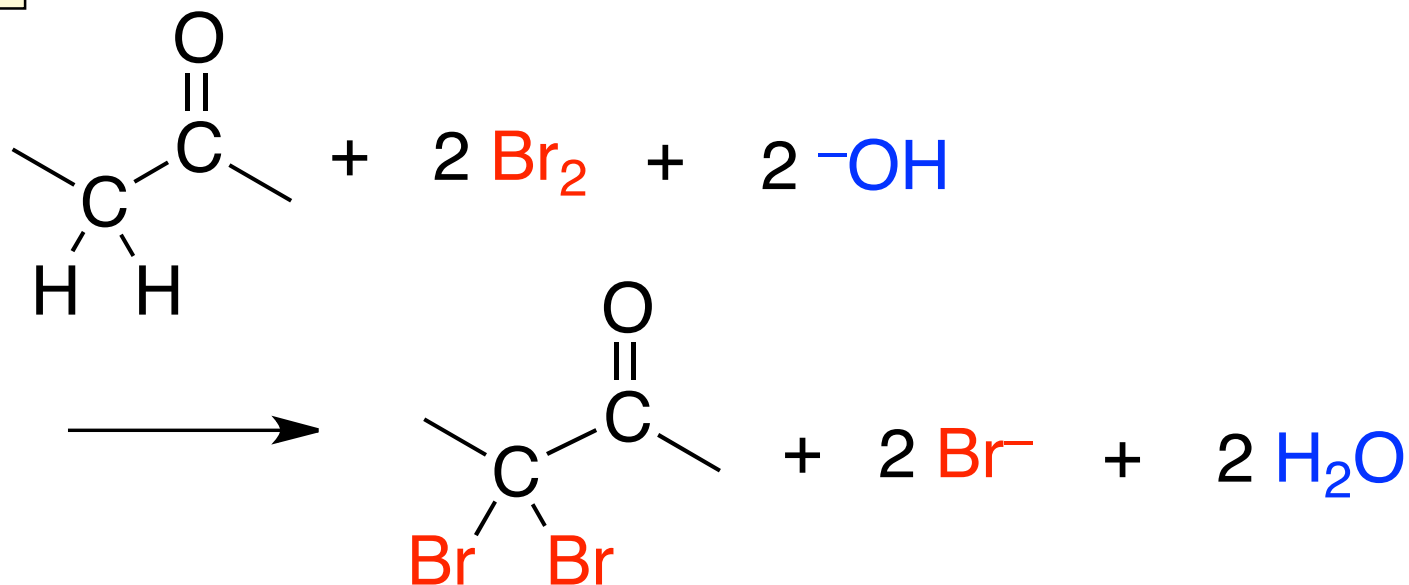


2 個目の置換は起こりやすくなるはず

塩基で促進されるカルボニル化合物のハロゲン化 (3)



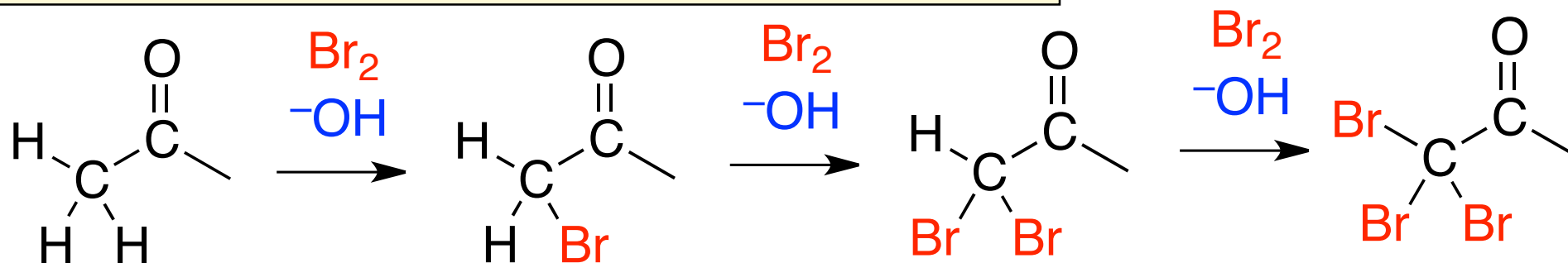
全反応式



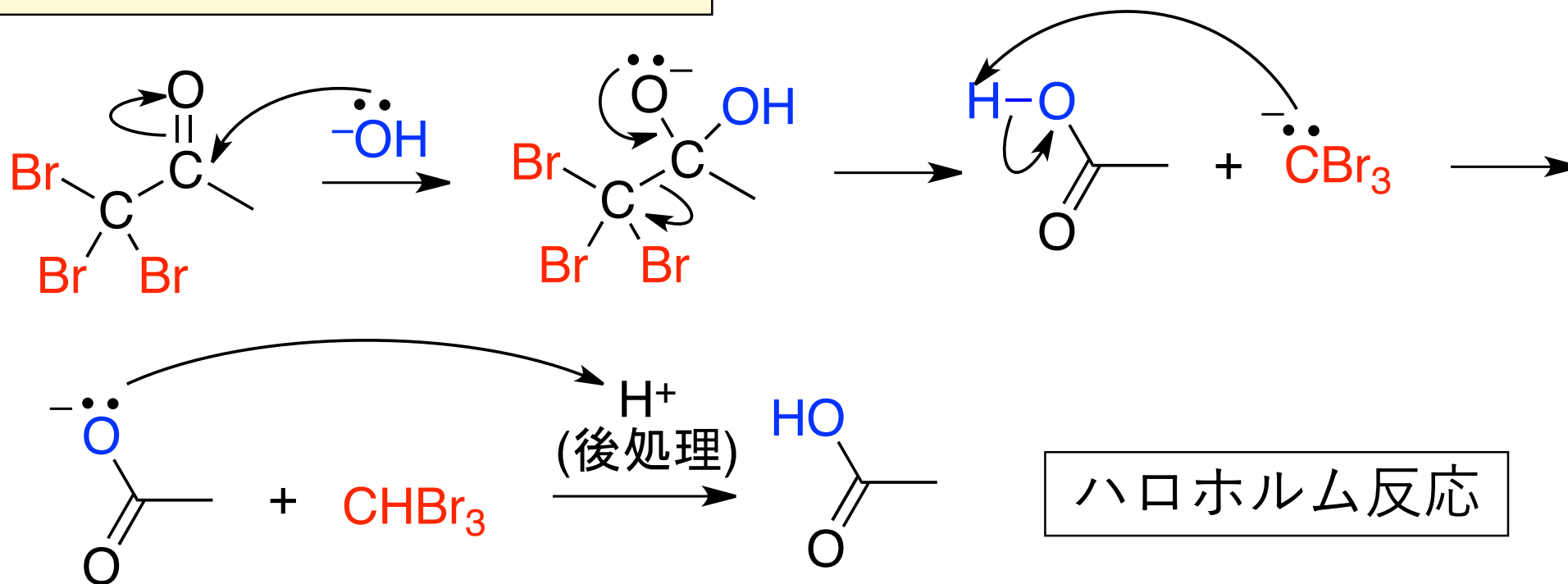
OH^- は消費されて H_2O になる：当量必要
（「塩基触媒」ではない）

塩基で促進されるアルデヒド・ケトンのハロゲン化 (4)

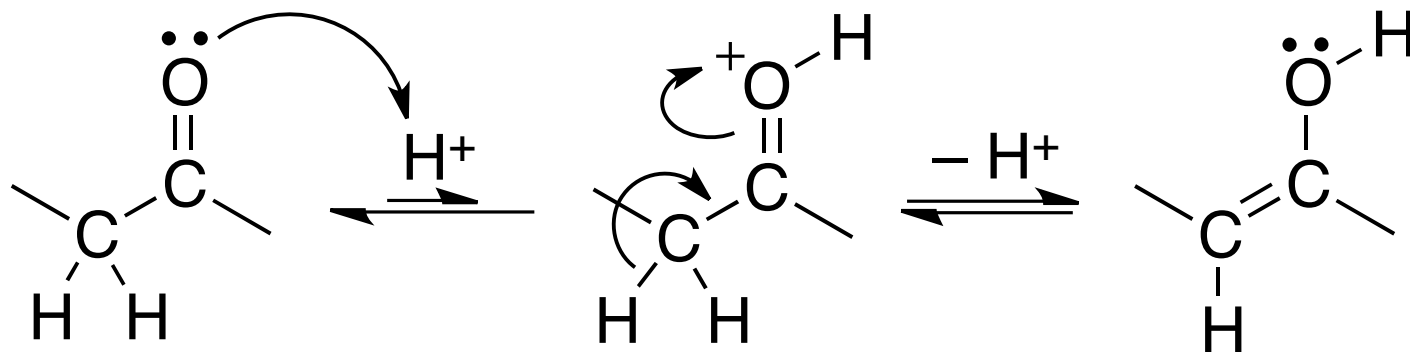
α 水素が 3 個ある場合 (アセチル基)



この反応には続きがある

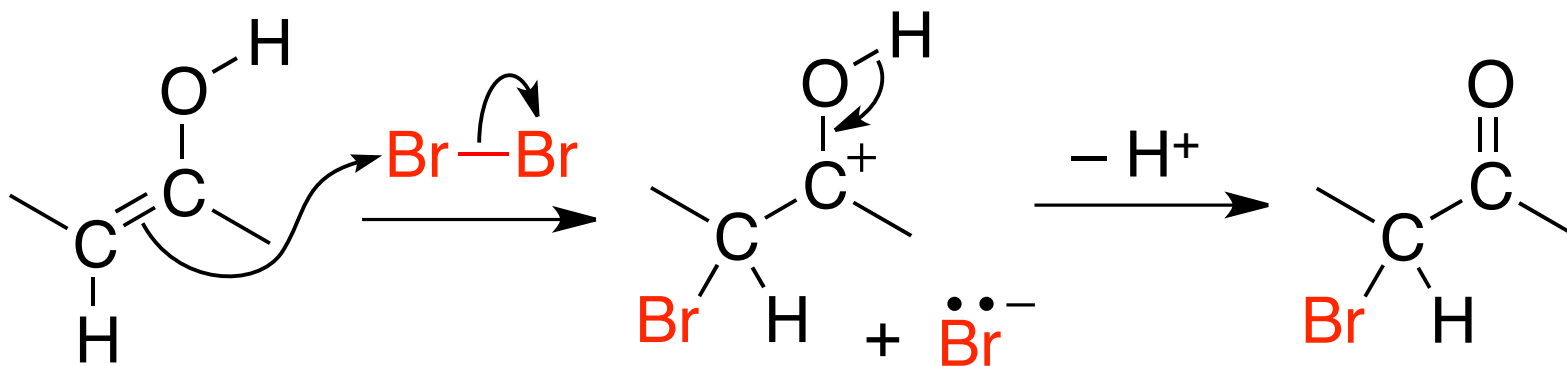


酸で触媒されるアルデヒド・ケトンのハロゲン化 (1)

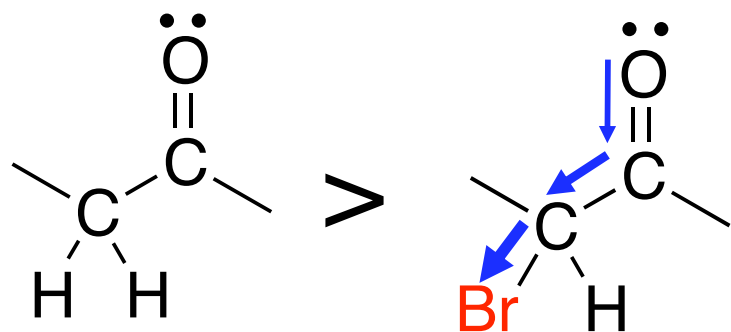


エノール型の生成

エノールとハロゲンの反応



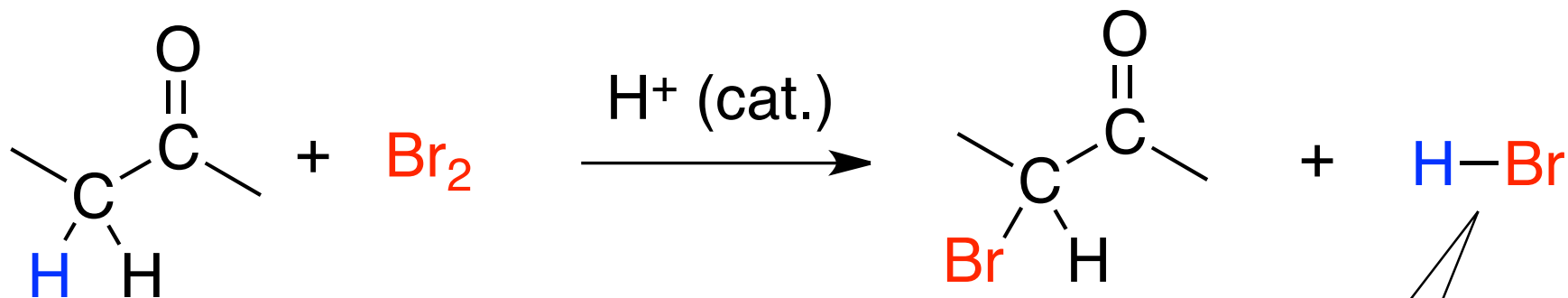
酸で触媒されるアルデヒド・ケトンのハロゲン化 (2)



プロトン化の受けやすさ

ハロゲンの電子求引性によって
ローンペアの塩基性が下がる

全反応式

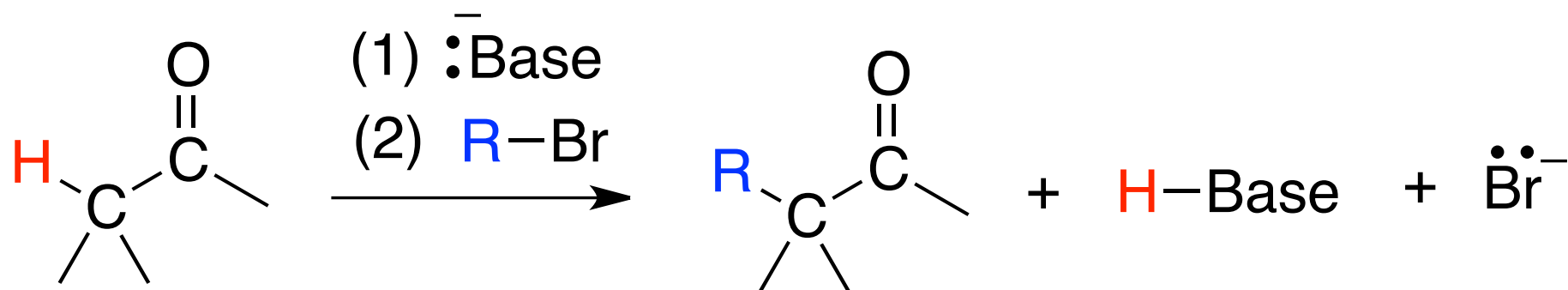


自己触媒反応

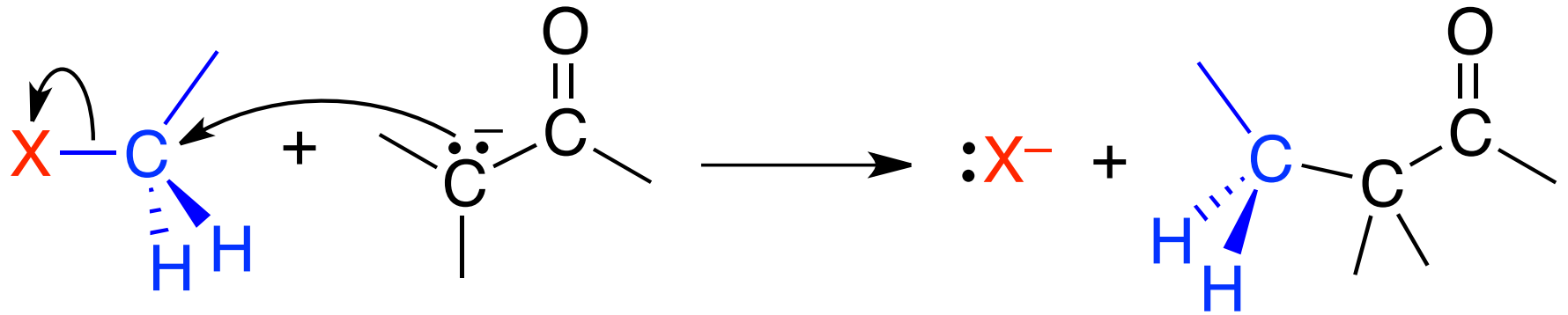
【練習問題】 酢酸とブロモ酢酸では、どちらが酸性が強い
か。理由をつけて答えなさい。



カルボニル化合物の α 炭素のアルキル化



エノラートによる S_N2 反応

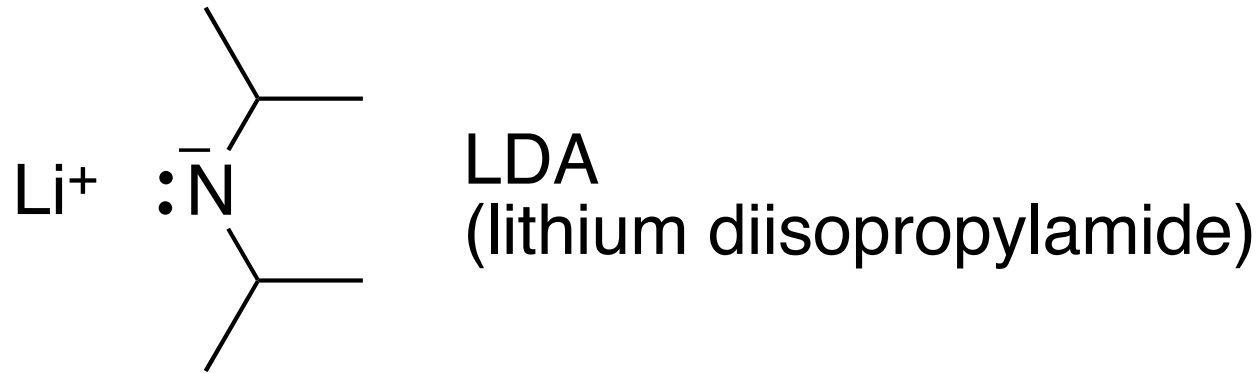


ハロゲン化アルキル エノラート

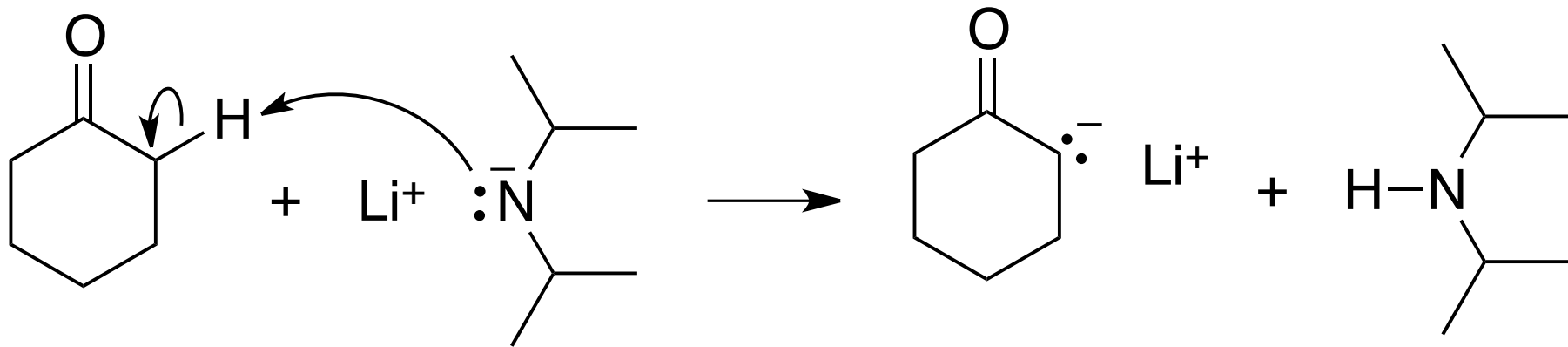
エノラートのアルキル化

「カルボニル基の α 炭素に
アルキル基を入れたい」
時に有用な反応

強塩基 LDA でエノラートを作る



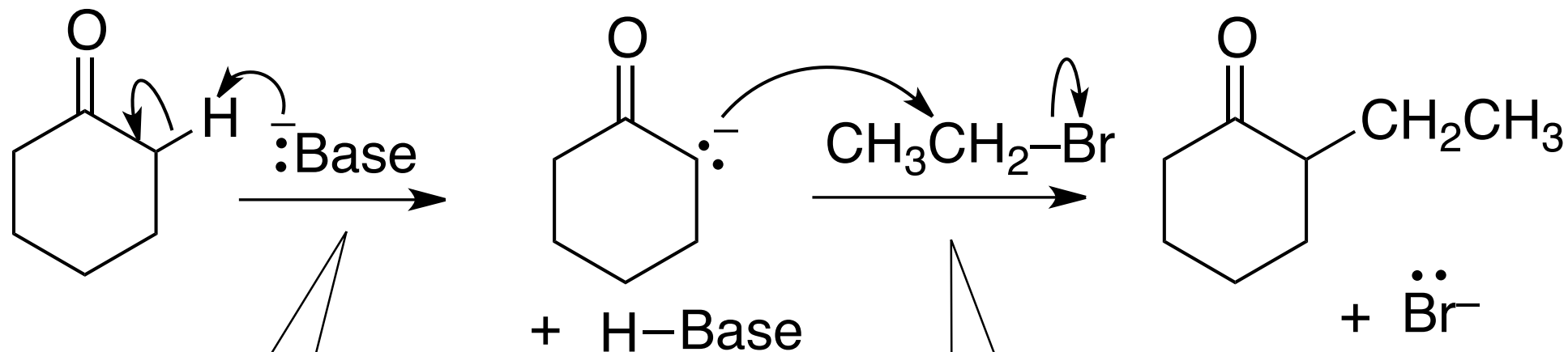
- 強塩基である (共役酸の $\text{pK}_a = 40$)
- 求核性が低い (立体障害のため)



カルボニル基と反応しない

ハロゲン化アルキルと反応しない

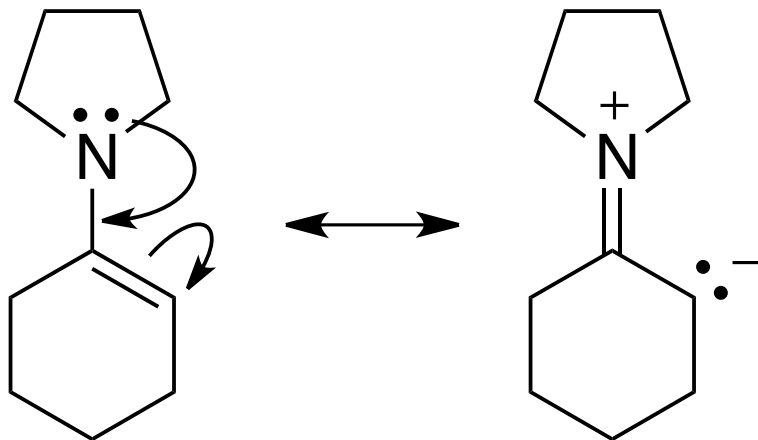
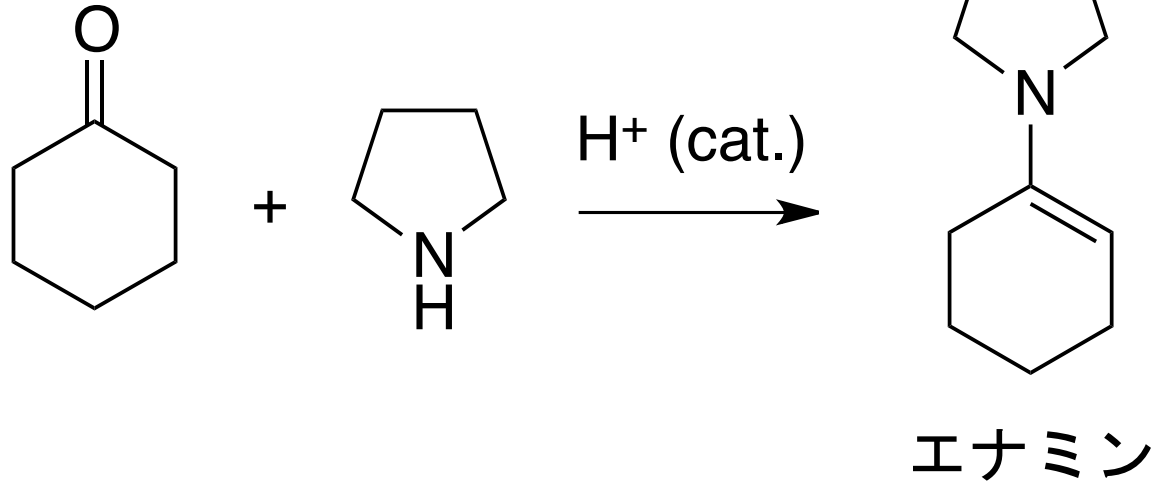
エノラートのアルキル化



塩基を1当量使って
エノラートを作る

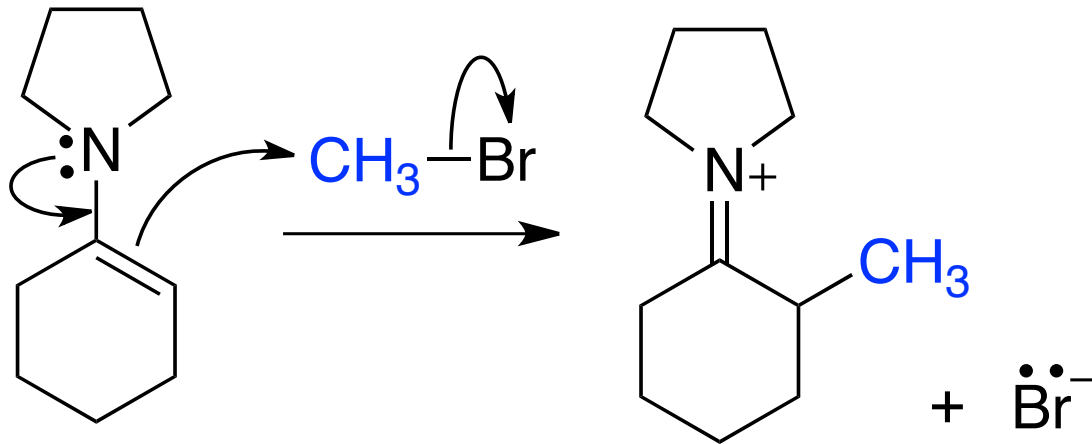
エノラートが完全にできてから
ハロゲン化アルキルと反応させる

エナミンを経由するカルボニル化合物のアルキル化



エナミンのC=C結合は
強く分極している

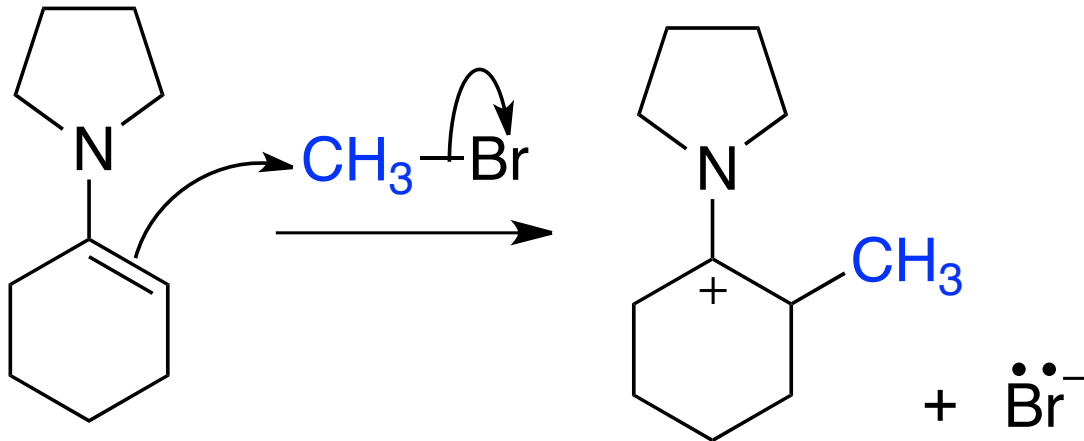
エナミンのアルキル化



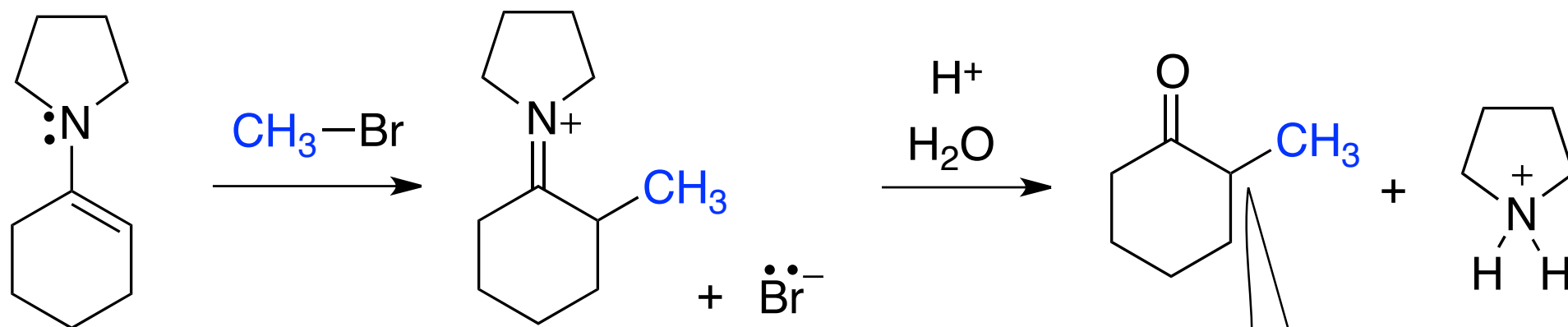
イミニウムイオン

こう書いてもよい

同じ (共鳴寄与体)



エナミンのアルキル化・加水分解



イミニウムイオン

α 炭素がアルキル化された生成物

エナミンはエノラートの代わりに使える

【練習問題】エノラートのアルキル化を用いて、下の化合物を合成しなさい。

