

# アルデヒド・ケトンへの水の付加

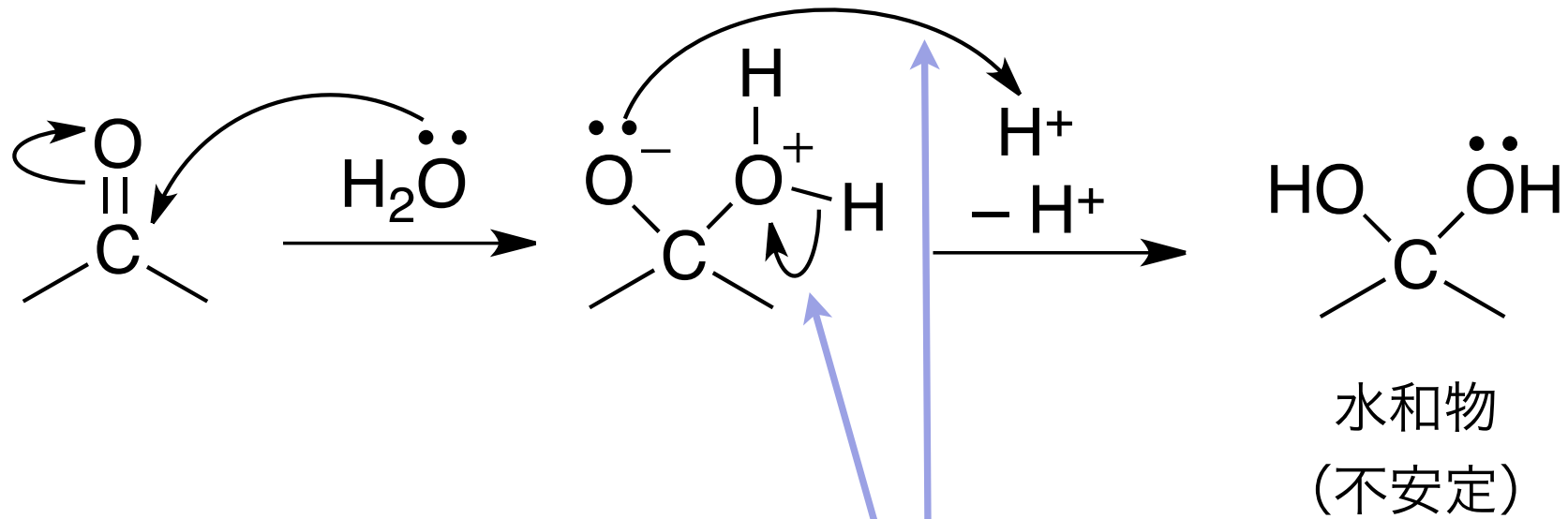
水和物の生成

酸触媒・塩基触媒

逆反応

水和物の安定性

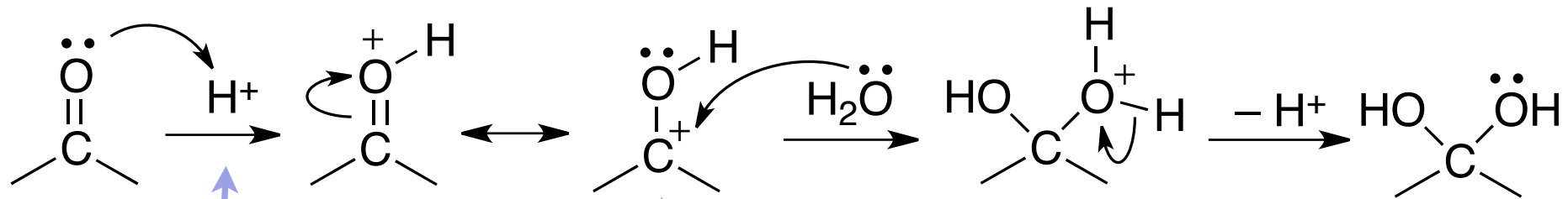
# 水の付加



中性条件では  $\text{H}^+$  の結合と脱離は  
どちらが先か特定できないので  
同時に書いている

# 水の付加：酸触媒

酸触媒



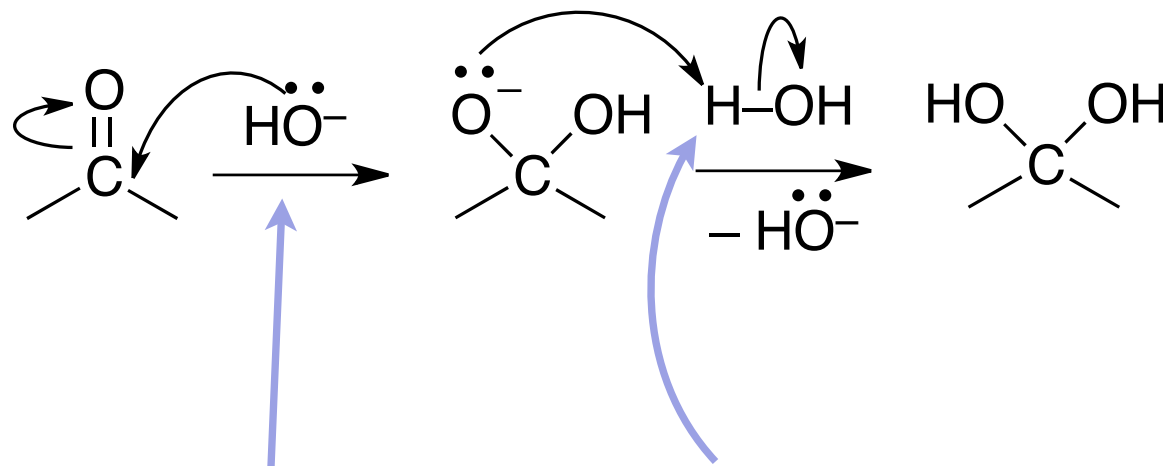
強酸が必要  
( $pK_a \sim -3$ )

求電子性が増す

求核剤（水）が弱いから強酸が使える  
（強い求核剤は塩基性が強いので、強酸を加えても求核剤が全部食ってしまう）

# 水の付加：塩基触媒

塩基触媒

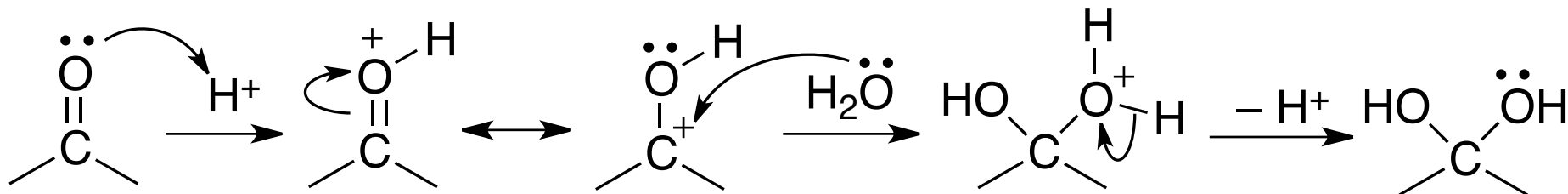


水が共役塩基になって  
求核性を増す

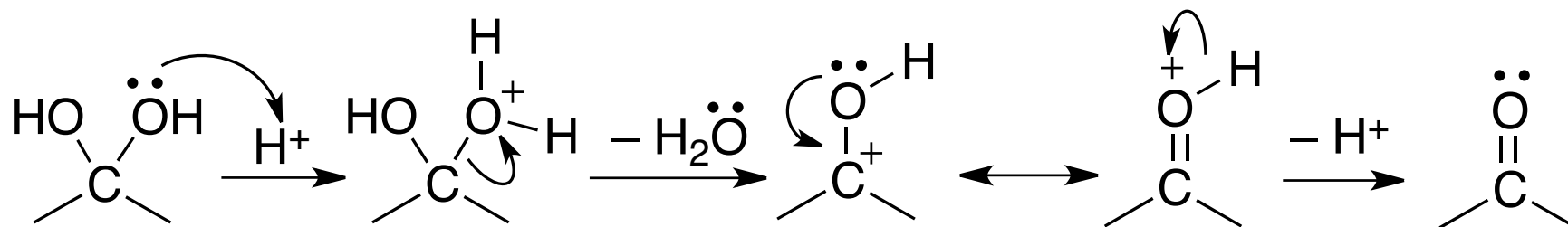
「 $\text{H}^+$ 」と書かないほうがいい  
(塩基性条件で「 $\text{H}^+$ 」がある  
のは不自然)

# 水和物の生成は可逆反応

## 水和物の生成 (酸触媒)



## 水和物の分解 (酸触媒)

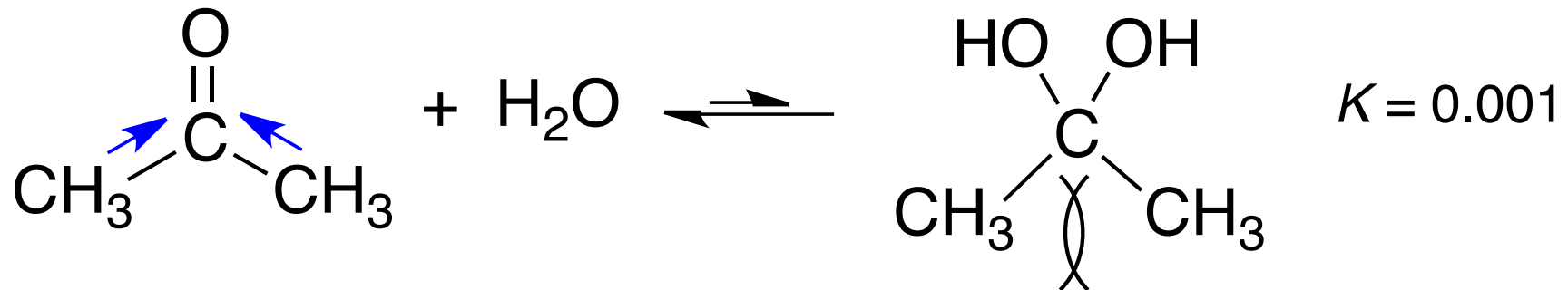
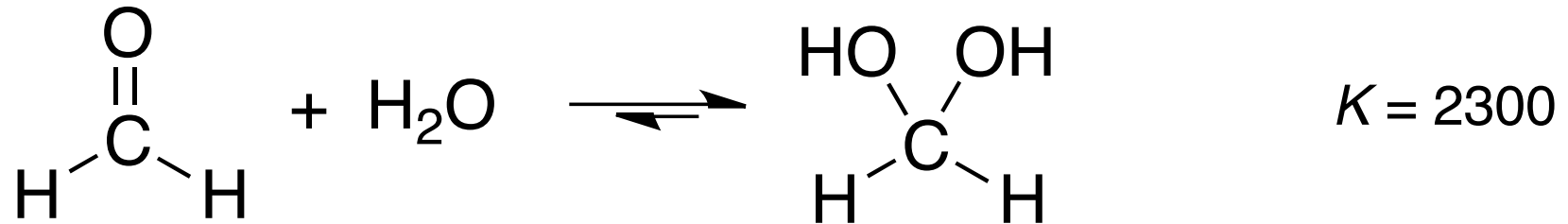


※ 可逆反応の逆反応も巻き矢印で書けるように！

(前回のイミン・エナミンの合成の逆反応もやっておくこと)

【練習問題】 アルデヒド・ケトンの塩基触媒水和反応の逆反応を巻き矢印で書きなさい。

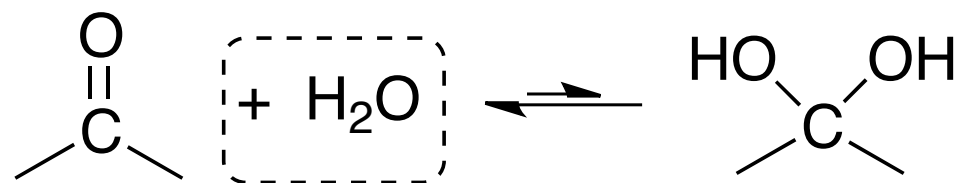
# カルボニル化合物と水和物の平衡



超共役による電子供与  
(左辺の安定化)

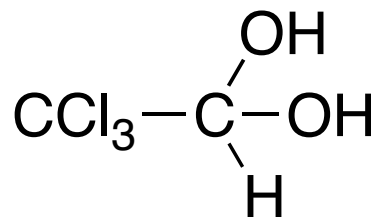
立体ひずみ  
(右辺の不安定化)

# アルデヒド・ケトンの水和物は通常単離できない

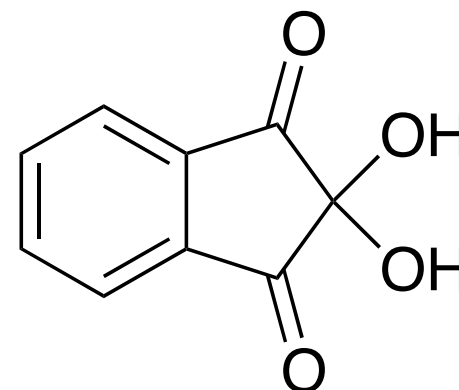


水を除くと  
平衡が左に移動する  
(カルボニル化合物に  
戻ってしまう)

【例外的に安定な水和物】



トリクロロアセトアルデヒド  
水和物



ニンヒドリン

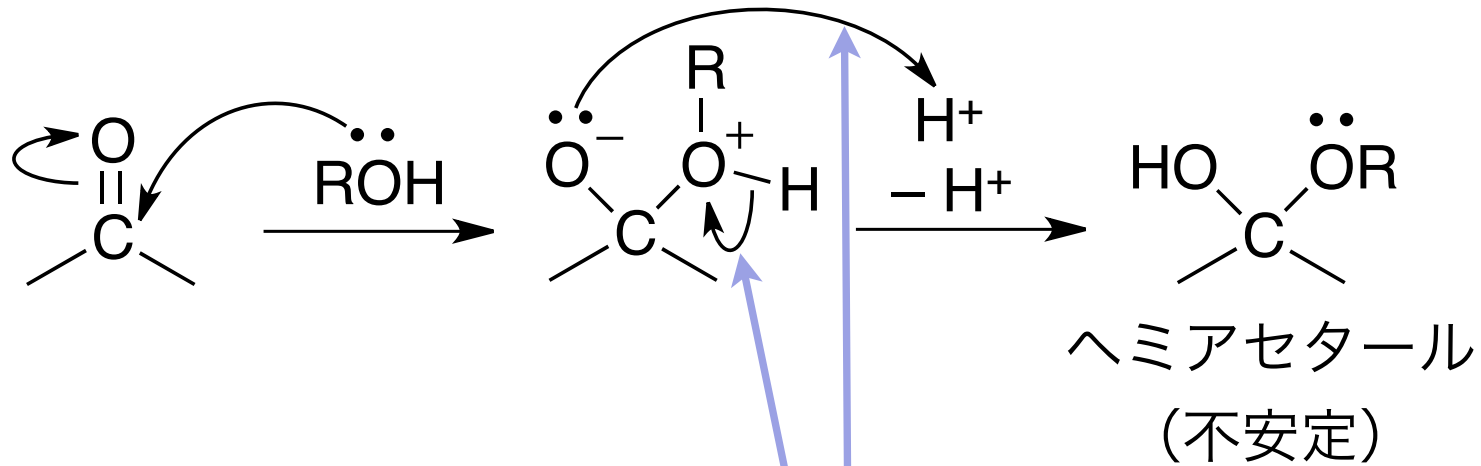


# アルデヒド・ケトンへのアルコールの付加

ヘミアセタールの生成

アセタールの生成

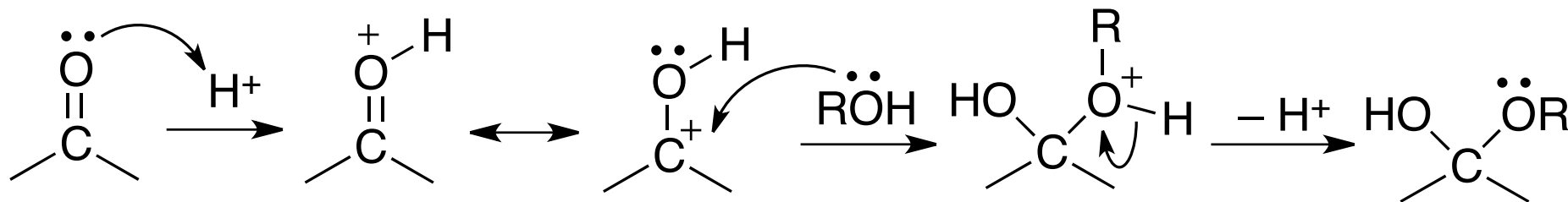
# ヘミアセタールの生成



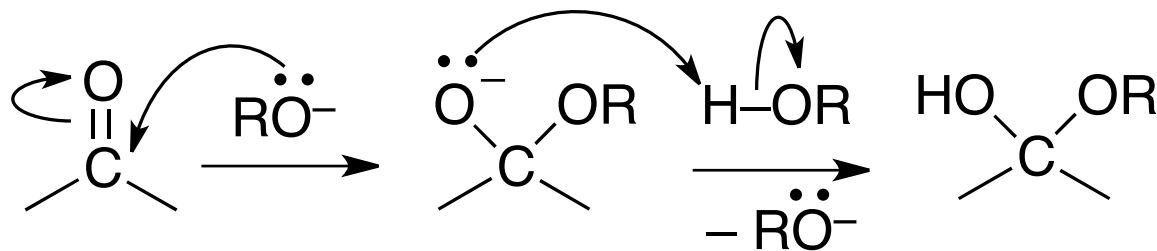
中性条件では  $H^+$  の結合と脱離は  
どちらが先か特定できないので  
同時に書いている

# へミアセタールの生成：酸触媒・塩基触媒

## 酸触媒



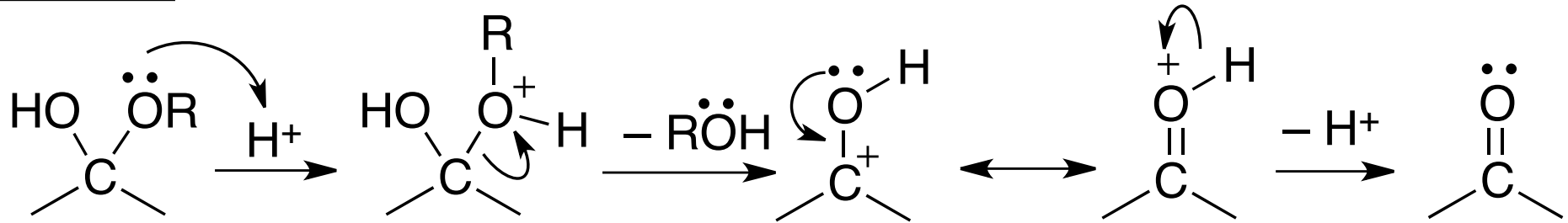
## 塩基触媒



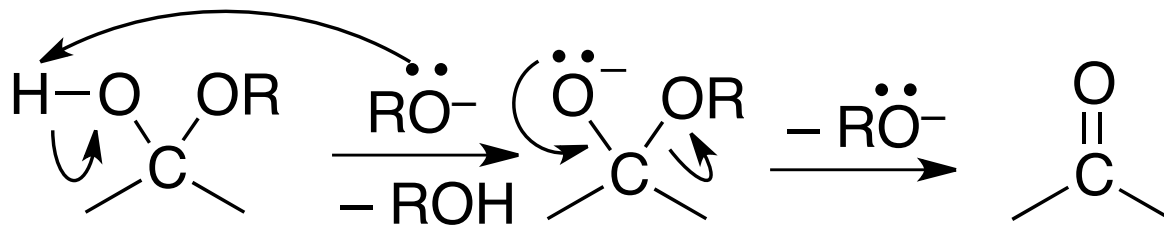
水和物の生成と同じ

# へミアセタールの生成は可逆反応

酸触媒

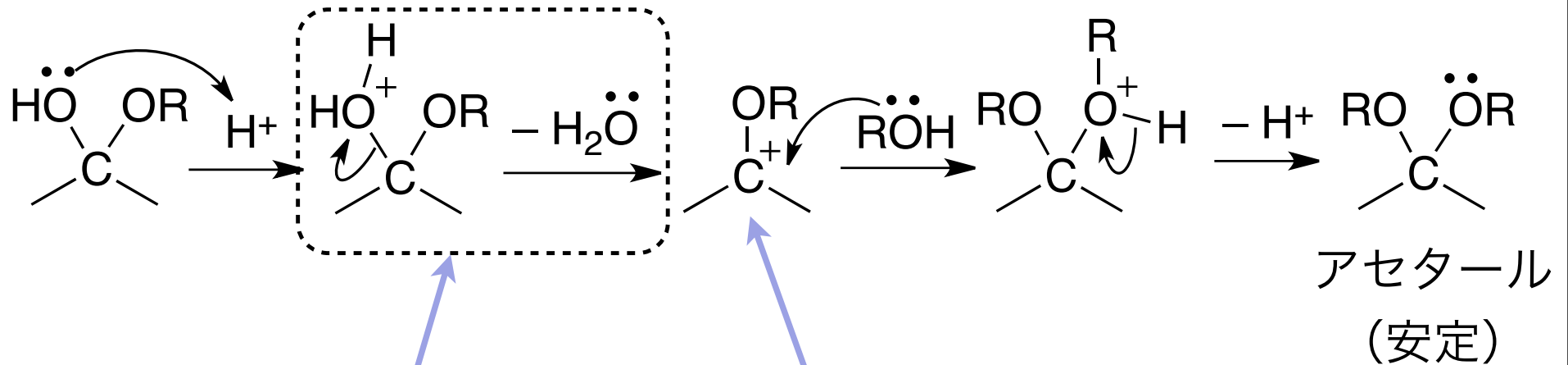


塩基触媒



水和物の分解と同じ

# アセタールの生成 (酸触媒)

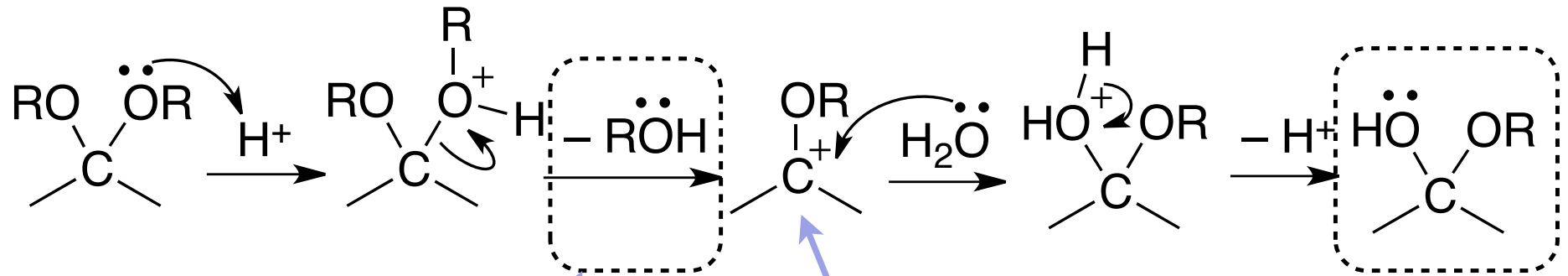


この段階がポイント  
(水が脱離する)

ローンペアで安定化  
されたカルボカチオン

酸触媒が必須

# アセタールの生成は可逆反応



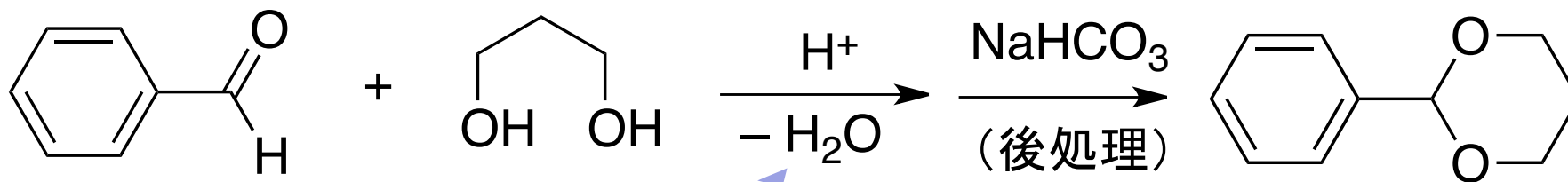
この段階がポイント  
(アルコールが脱離する)

ローンペアで安定化  
されたカルボカチオン

ヘミアセタール  
(この後、ヘミアセタールの  
酸触媒分解反応に続く)

最終生成物はカルボニル化合物と  
アルコール2分子

# アセタールは単離可能な化合物である



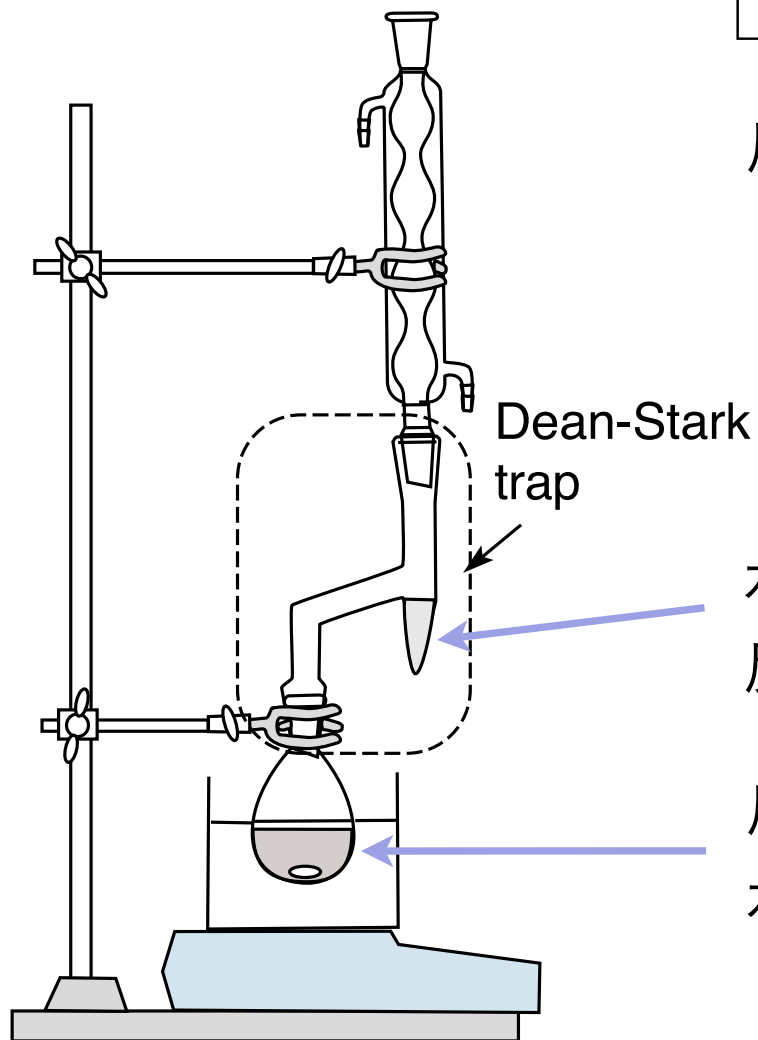
水を除いて  
平衡をアセタール側に  
偏らせる

酸を中和すると  
逆反応が遅くなり  
アセタールが単離できる

# 平衡を偏らせる工夫

## ディーン・スターク管

反応中に生成した水を除去する装置

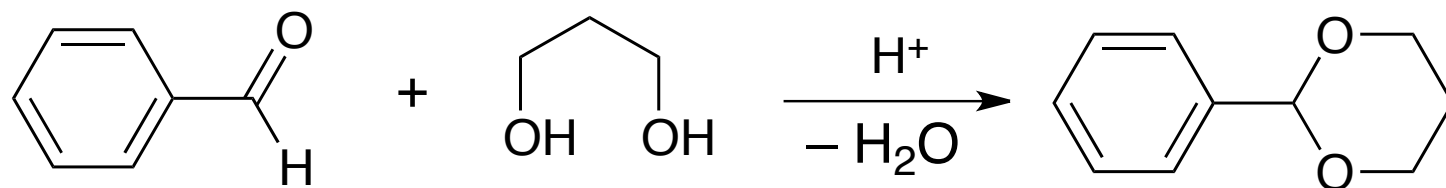


水と溶媒を分離して、溶媒だけを  
反応容器に戻す

反応溶液を沸騰させて、共沸により  
水を蒸発させる



【練習問題】 下の反応の機構を巻き矢印で示しなさい。



# 保護基としてのアセタールの利用

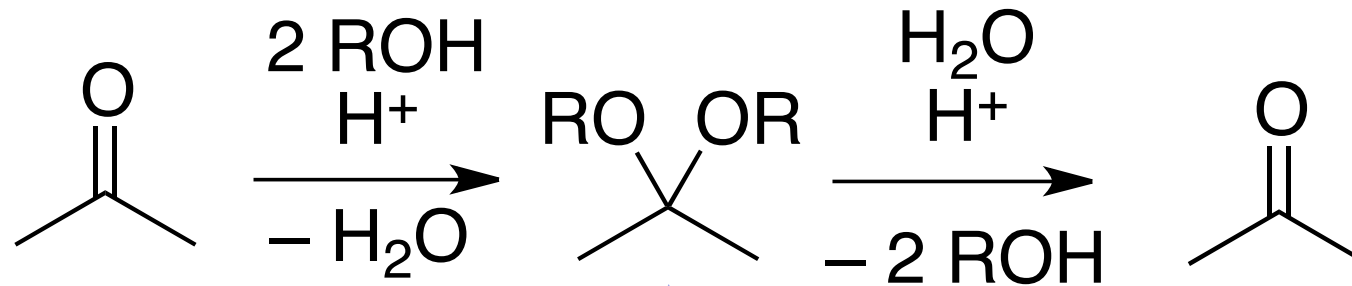
保護基・脱保護

カルボニル基の保護

ヒドロキシ基の保護

# 保護基とは何か

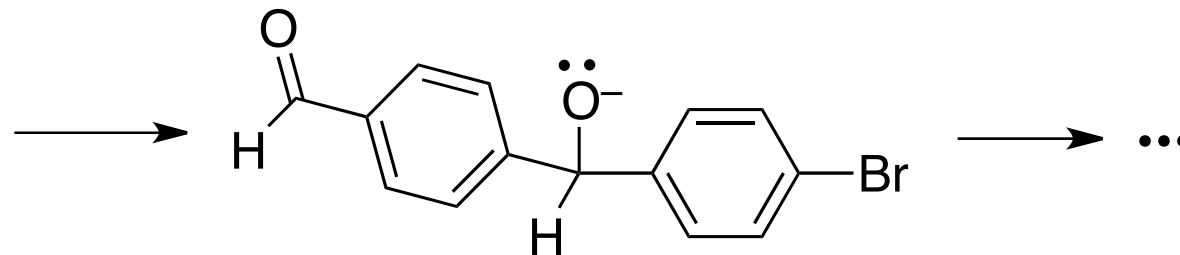
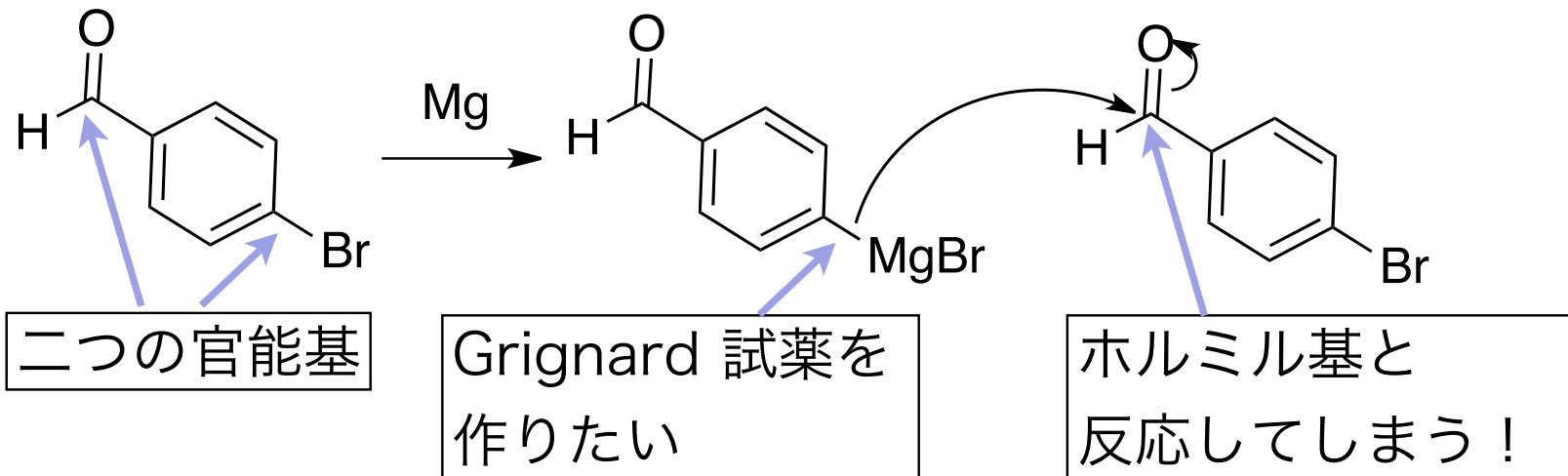
カルボニル化合物とアセタールは相互変換が可能



↑  
求核剤の攻撃を  
受けにくい

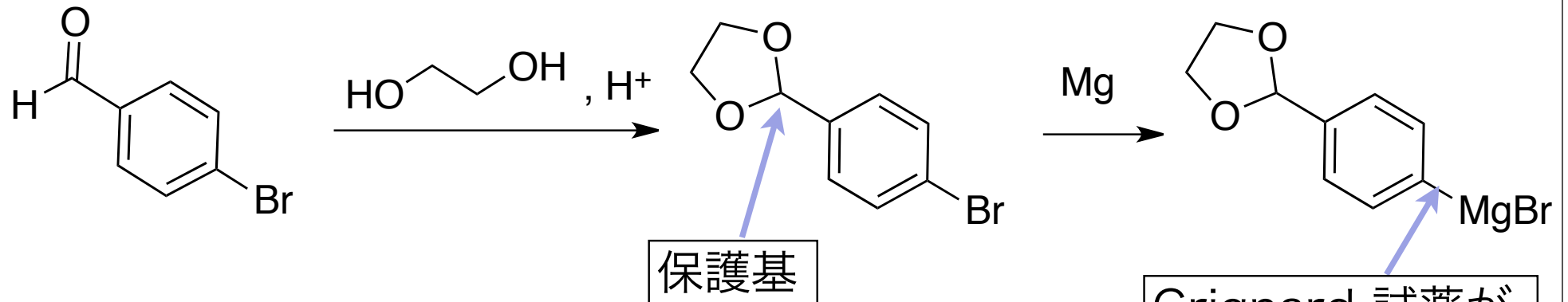
反応性の高い官能基を一時的に別の官能基に変えて  
反応を抑制する → **保護基**

# 保護基の利用例

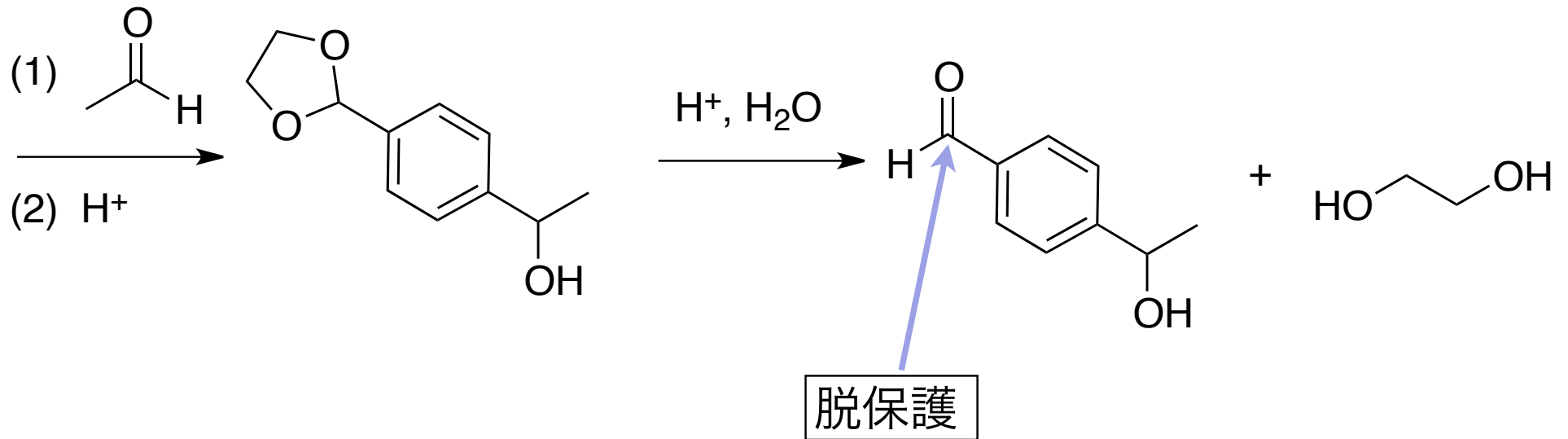


さらに Br が Grignard 試薬に変換され、CHO と反応し… (複雑化)

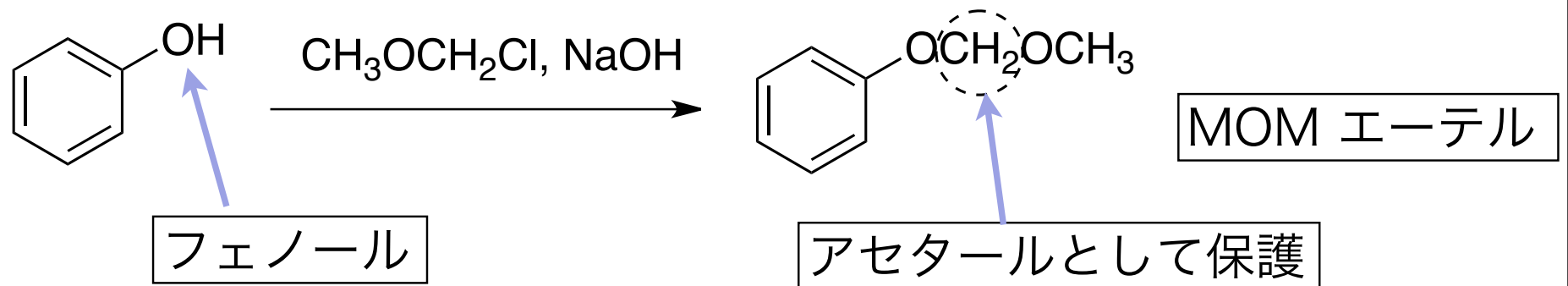
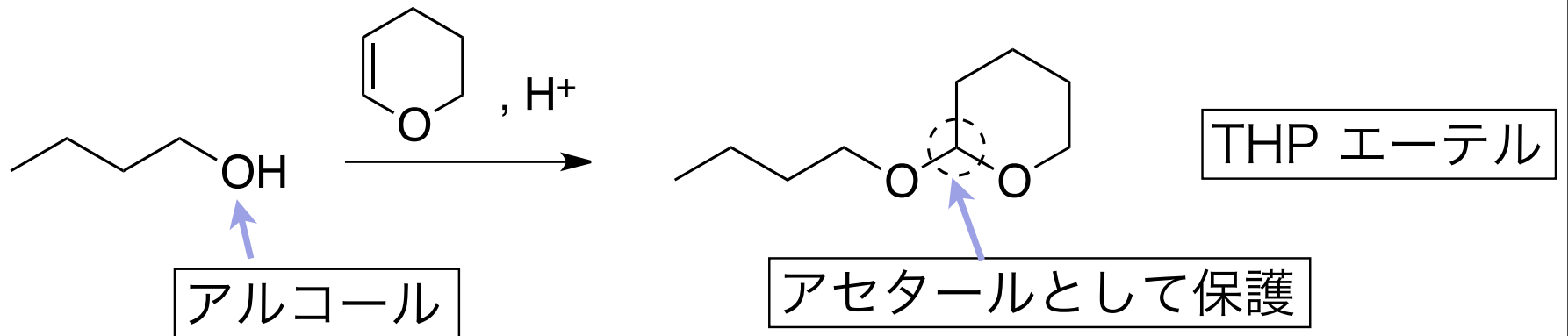
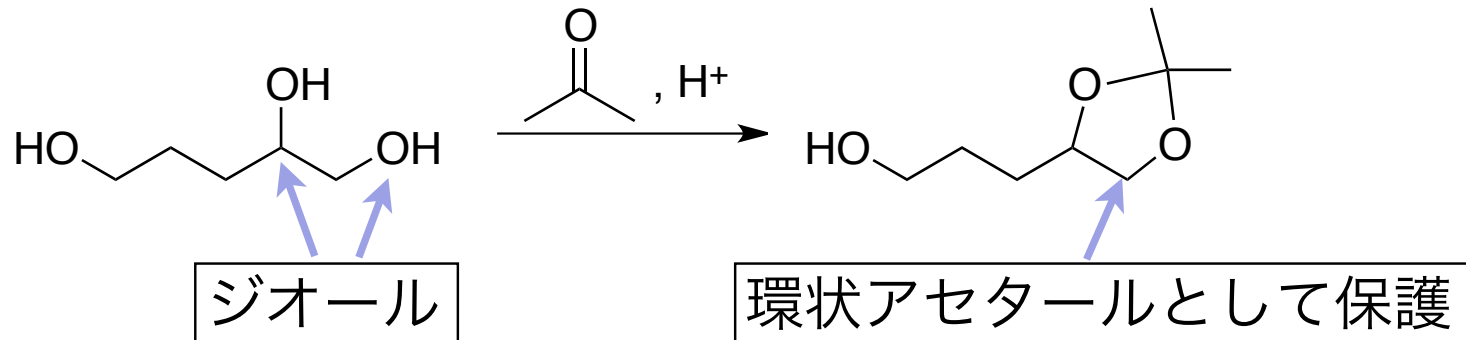
# 保護基の利用例



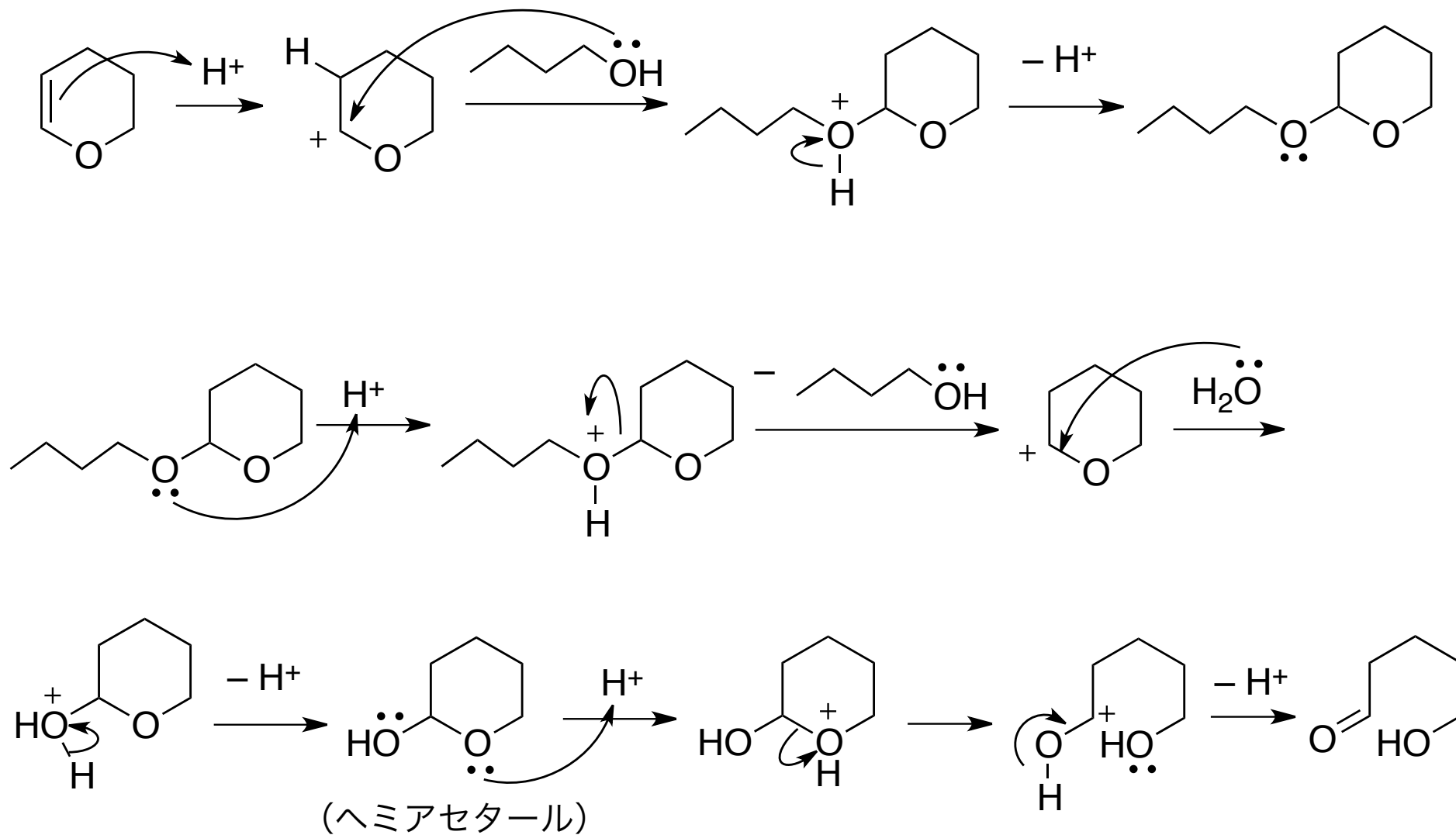
Grignard 試薬が生成できる



# ヒドロキシ基の保護



# THP エーテルの生成と脱保護反応



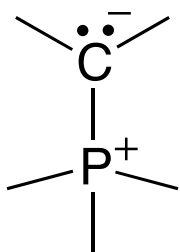
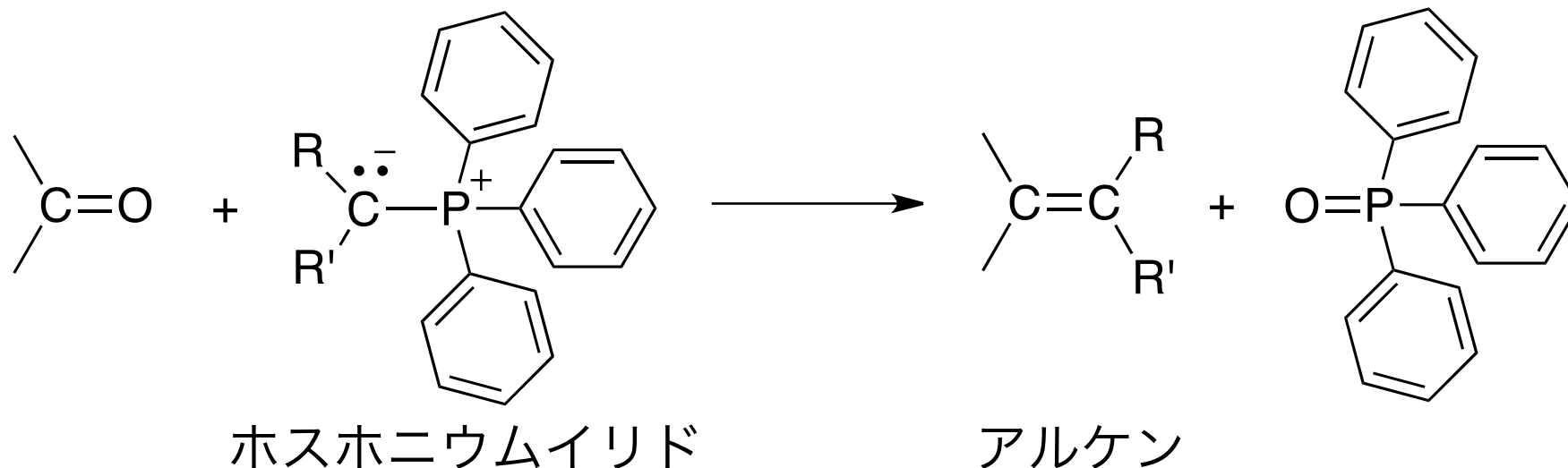
【練習問題】 MOM エーテルの生成と脱保護反応の機構を巻き矢印で書きなさい。



# ウィットティヒ反応

# アルデヒド・ケトンとホスホニウムイリドの反応

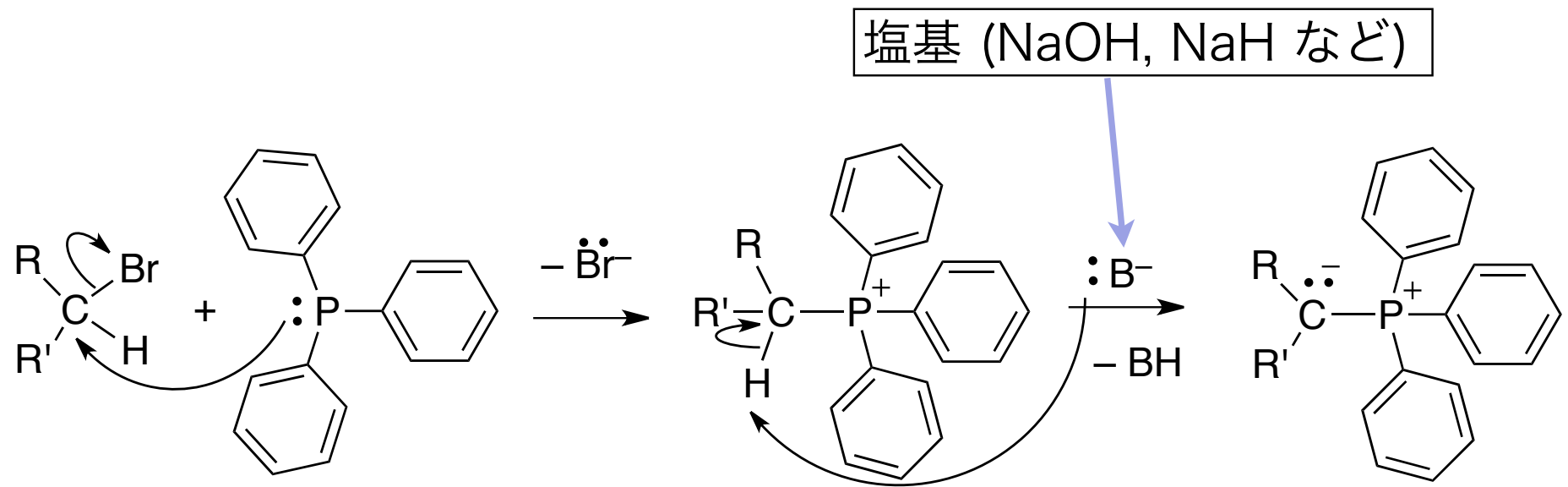
## ウィッティヒ (Wittig) 反応



イリド (ylide : -yl + -ide)

正の形式電荷を持つ原子 (N, P, Sなど) と  
負の形式電荷を持つ原子 (通常はC) が  
直接結合した化合物

# ホスホニウムイリドの生成反応



ハロゲン化  
アルキル

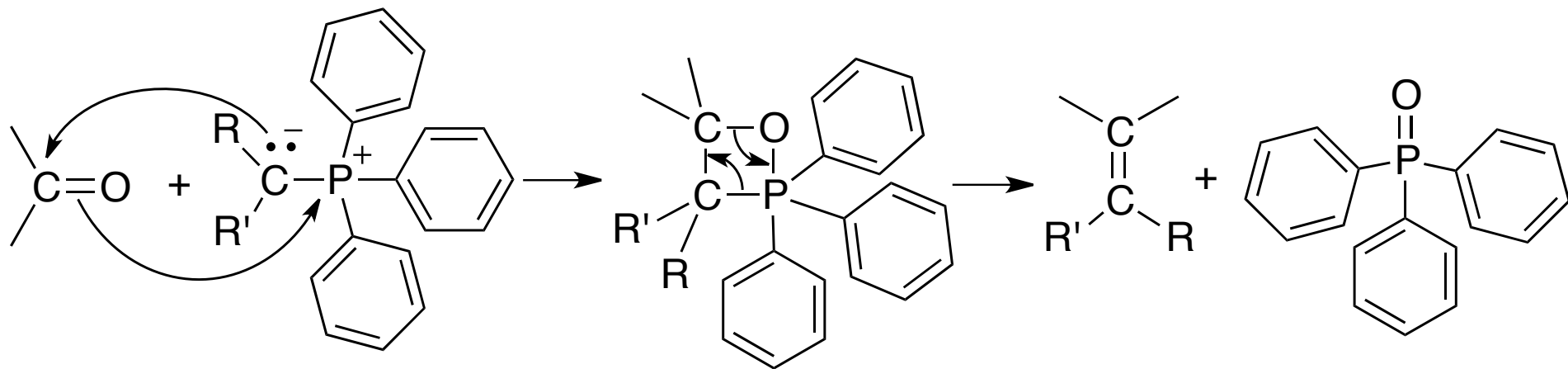
トリフェニル  
ホスフィン

ホスホニウム塩

ホスホニウム  
イリド

# ウィットティヒ反応の機構

リン原子：酸素と強い結合を作る性質がある



オキサ  
ホスフェタン

アルケン

トリフェニル  
ホスフィン  
オキシド

【練習問題】 下の化合物 A (Ph = フェニル基) とベンズアルデヒドを用いて、化合物 B を合成する経路を示しなさい。

