

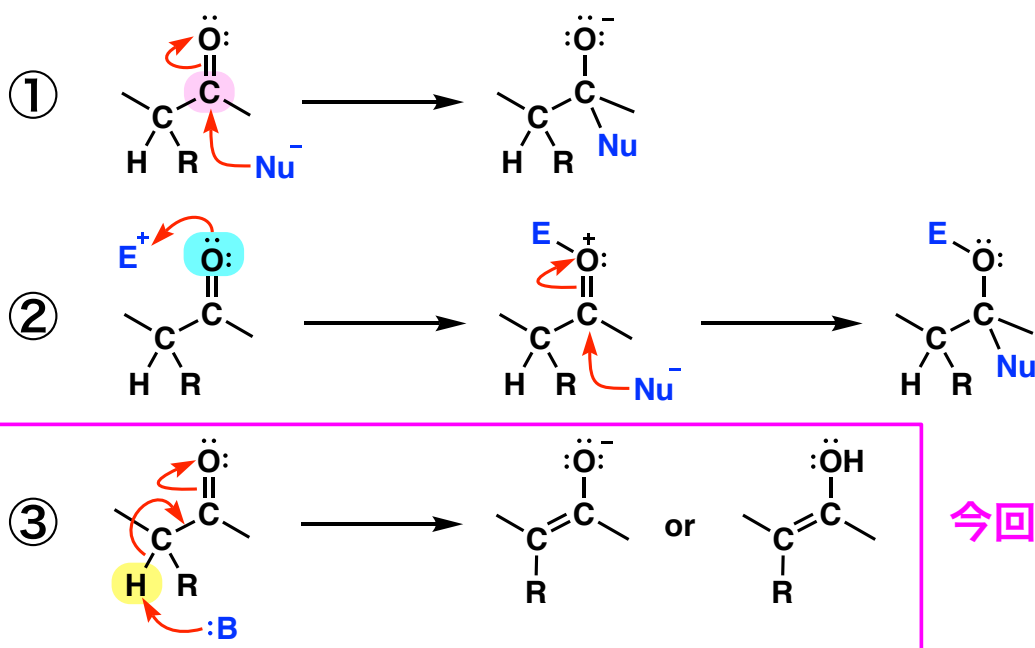
18章：今回の要点

18章 エノール、エノラートとアルドール縮合： p1073-1083

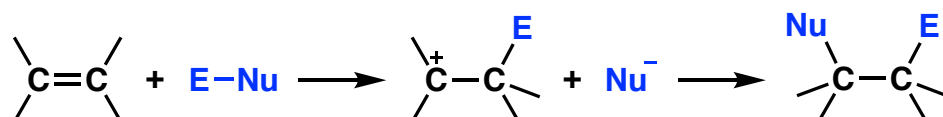
- (1) カルボニル基 α 水素の酸性度
- (2) エノラートの生成法
 - ・ 速度論支配と熱力学支配
- (3) ケト-エノール平衡
 - ・ 酸触媒および塩基触媒での平衡
 - ・ エノール化を経る α 水素の異性化

エノラートとエノールは超重要

復習：17章 カルボニル基の反応様式 p1023



アルケンの π 結合は塩基として反応し、求電子付加を受ける(12章)

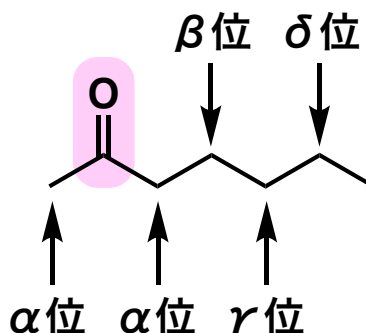


18章：ギリシャ文字を用いる位置表記 p1074

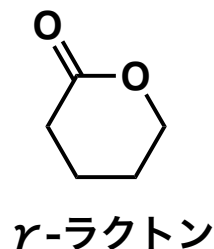
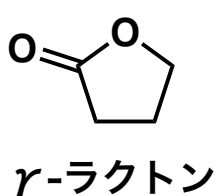
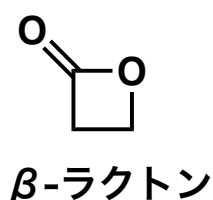
慣用的命名法では、位置を示すため小文字のギリシャ文字が使われる

α : 1番目
 β : 2番目
 γ : 3番目
 δ : 4番目
.
.

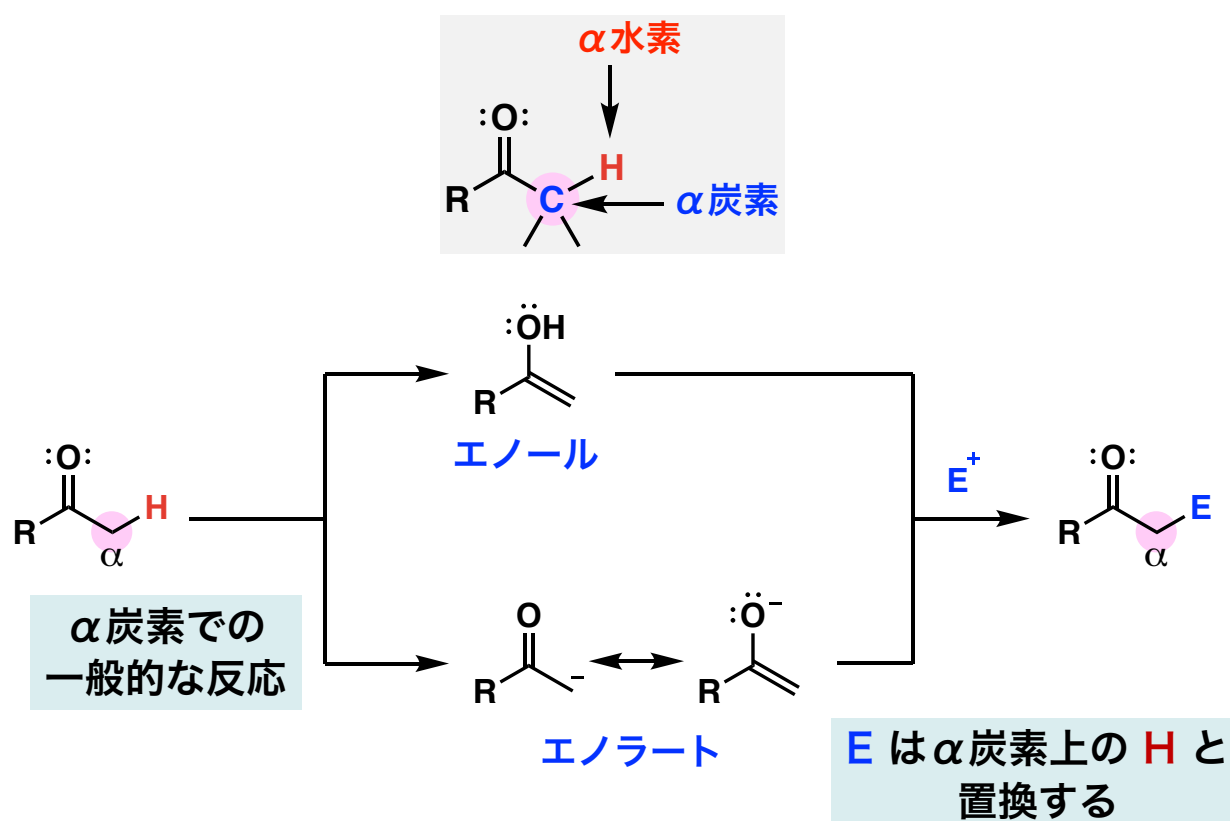
例：



参考：環状化合物の環の大きさを示すためにも使われる(20章)

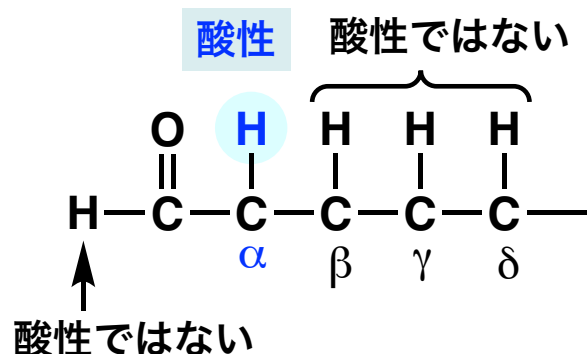


18章： α 炭素での反応(総論)



18-1 : α 水素の酸性度 p1074

炭素に結合した水素の酸性度



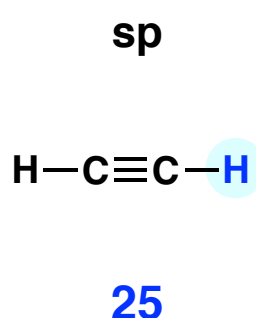
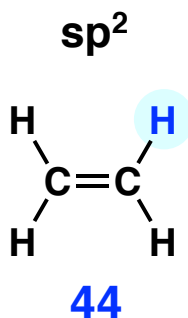
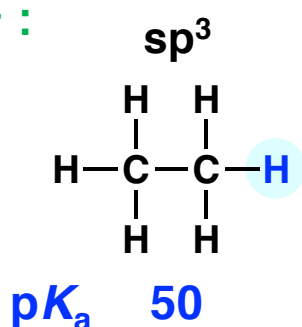
α 位水素 :

$pK_a \approx 16\sim 18$ (アルデヒド)

19~21 (ケトン)

重要 : α 水素は酸性度が高い
(理由は次のスライド)

参考 :

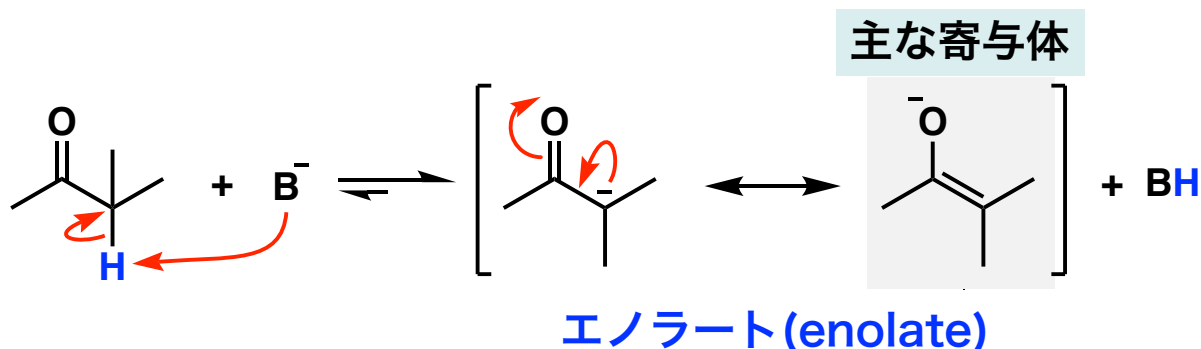


18-1 α 水素の酸性度 : エノラート p1074

カルボニル基の α 位水素の酸性度が高いのは、
共役塩基が共鳴により安定化されるため



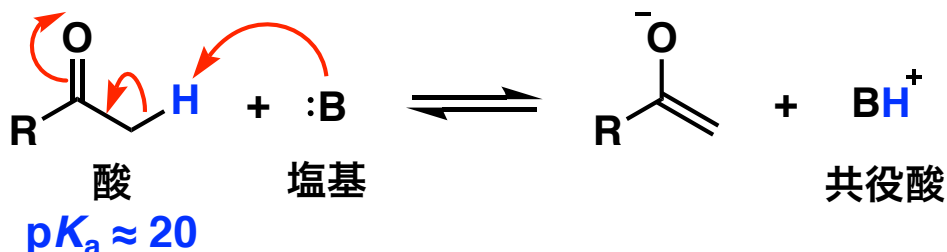
重要 : 強い塩基は α 水素を引き抜く
(=脱プロトン化)できる



電荷はより電気陰性な酸素上に存在し安定化

18-1 : エノラート生成のための塩基 p1075

重要 : エノラート生成は酸-塩基平衡なので
塩基性が強いほどエノラートが生成しやすい

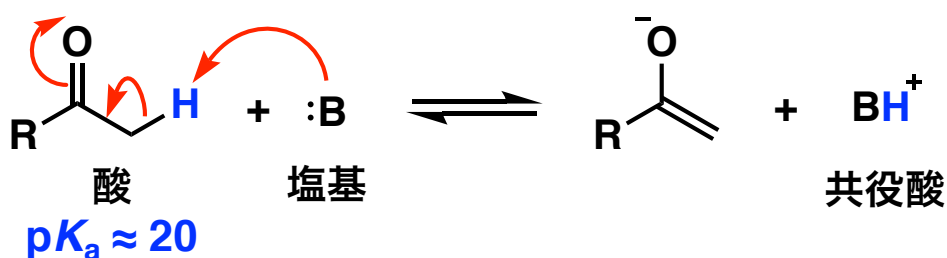


平衡はより弱い酸(= pK_a 値がより大きな酸)が生成する側に傾く



カルボニル化合物の pK_a は20程度なので、
共役酸の pK_a が20以上の場合、多量のエノラートが生成

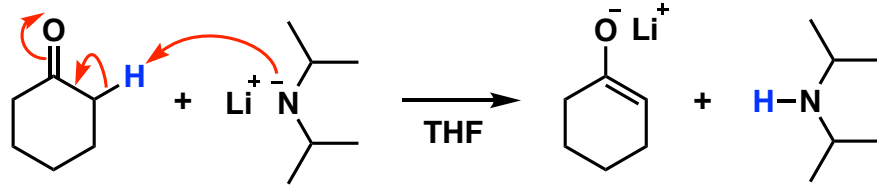
18-1 : エノラート生成のための塩基 p1075



塩基(B)	共役酸(BH ⁺)	BH ⁺ の pK_a	エノラート
Na ⁺ -OH	H ₂ O	15.7	< 1%
Na ⁺ -OEt	EtOH	16	< 1%
K ⁺ -OC(CH ₃) ₃	(CH ₃) ₃ COH	18	1 ~ 10%
Na ⁺ -H	H ₂	38	100%
Li ⁺ -N[CH(CH ₃) ₂] ₂ (LDA)	HN[CH(CH ₃) ₂] ₂	36	100%

18-1：定量的なエノラートの調製 p1075

具体例：

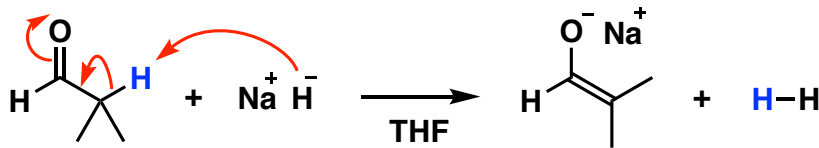


$pK_a \approx 19$

LDA

$pK_a \approx 36$

LDAの特徴：立体障害の大きい非求核性の強塩基
→カルボニル基に付加しない



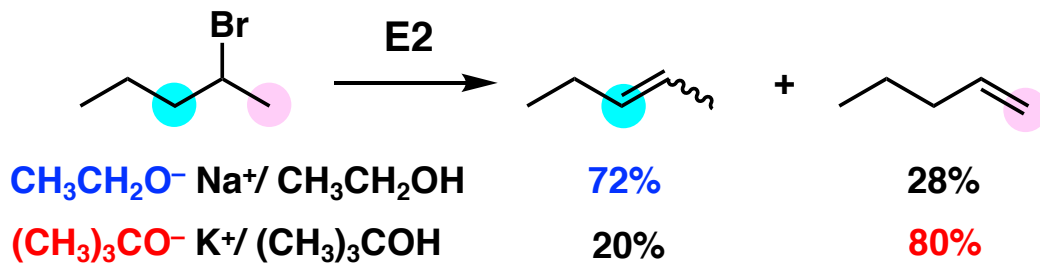
$pK_a \approx 17$

$pK_a \approx 35$

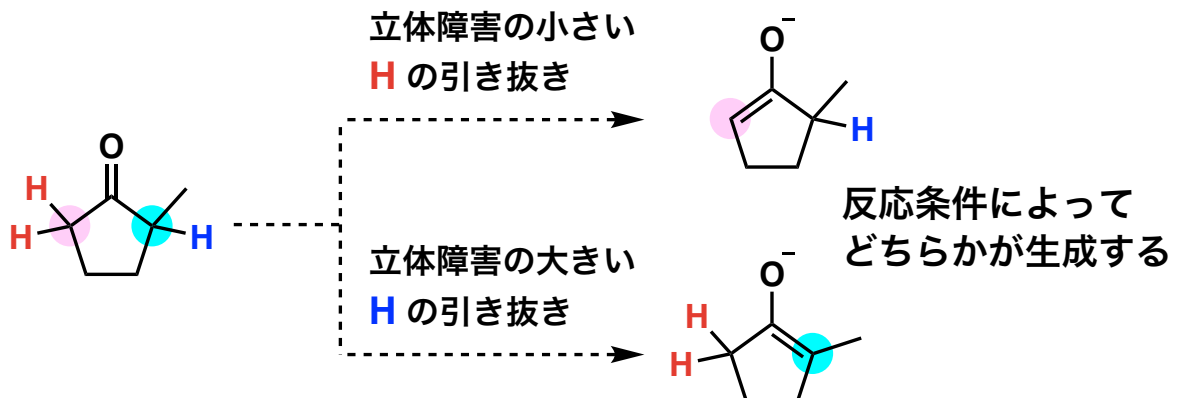
LDAまたはNaHを用いると定量的にエノラートが調製できる
(重要：強塩基かつ求核性が低い)

18-1：位置選択的なエノラートの調製 p1077

復習：E2反応の位置選択性(7章-7)

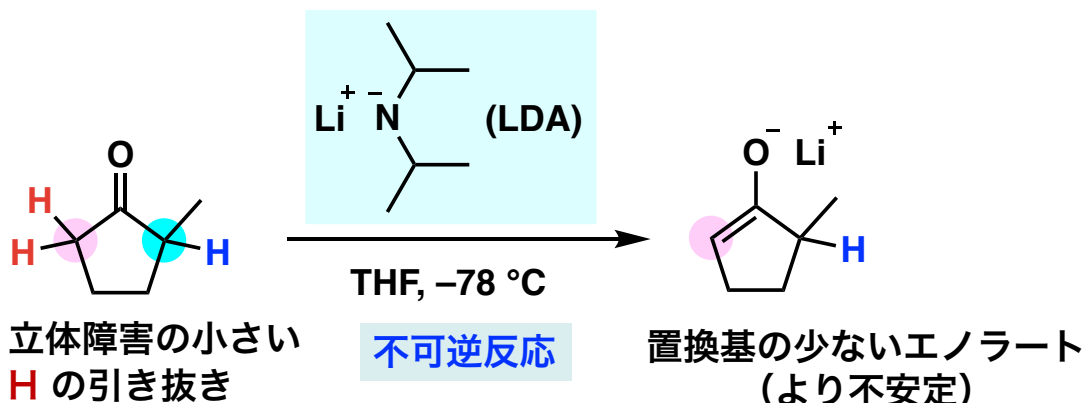


非対称カルボニル化合物のエノラート



重要：18-1 位置選択的なエノラートの調製 p1077

速度論支配エノラート より速く生成

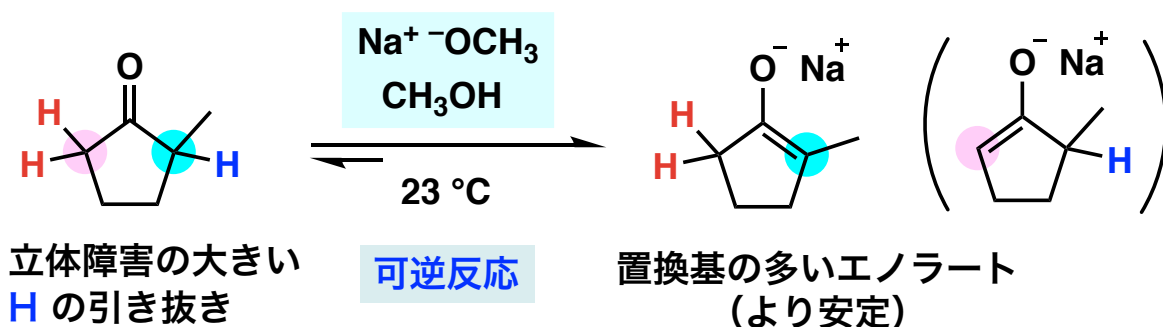


速度論支配エノラートの生成条件：

- 1) 非求核性のかさ高い強塩基(LDAなど)
- 2) 非プロトン性溶媒(THF)
- 3) 低温(平衡を防ぐため)

重要：18-1 位置選択的なエノラートの調製 p1077

熱力学支配エノラート より安定



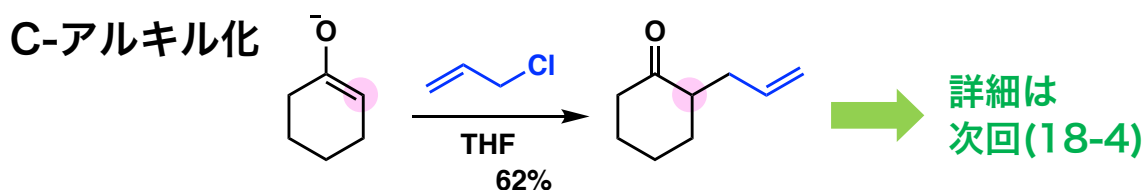
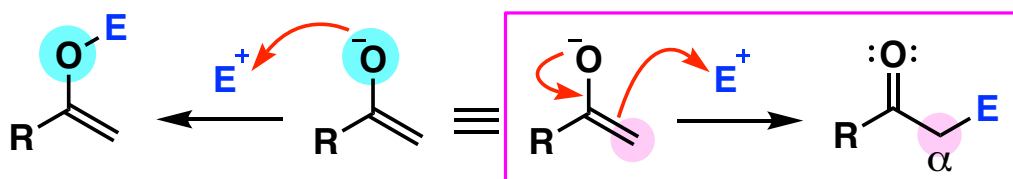
プロトン源(=アルコール)があると反応は可逆的になり、最終的により安定な熱力学支配の異性体になる

熱力学支配エノラートの生成条件：

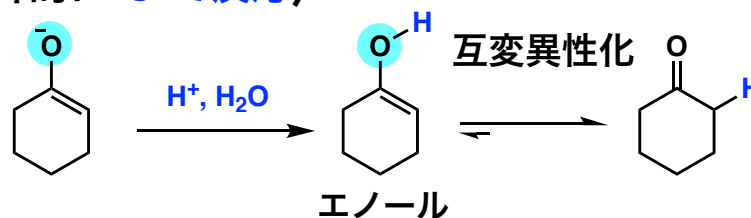
- 1) 強塩基(アルコキシドが一般的)
- 2) プロトン性溶媒(アルコール)
- 3) 室温(平衡状態)

18-1 : エノラートの反応 p1078

重要 : エノラートは**求核剤**であり、2つの反応部位をもつ (= **アンビデント**)。一般に**求電子剤**と **α 炭素**で反応する

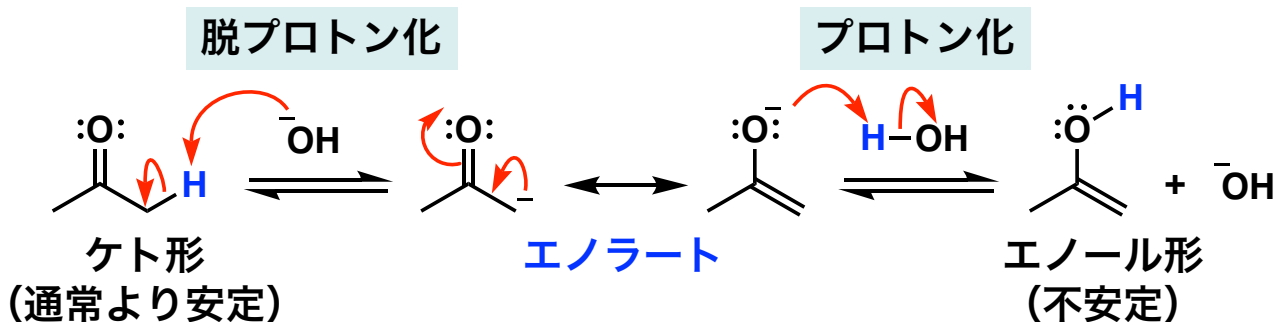


プロトン化(例外的に **O** で反応)

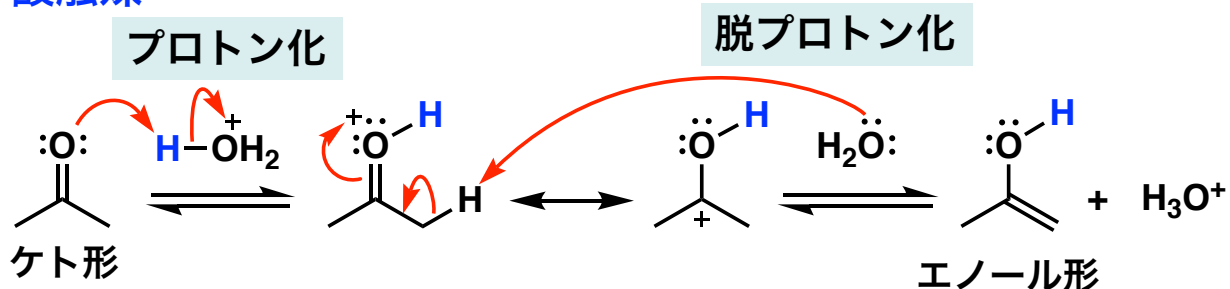


18-2 : ケト-エノール平衡 p1079

塩基触媒



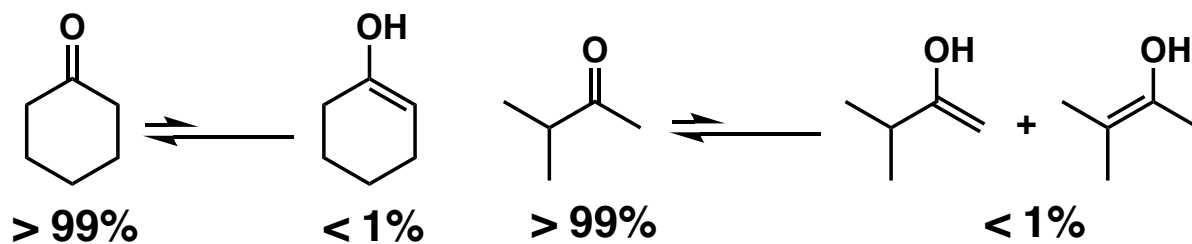
酸触媒



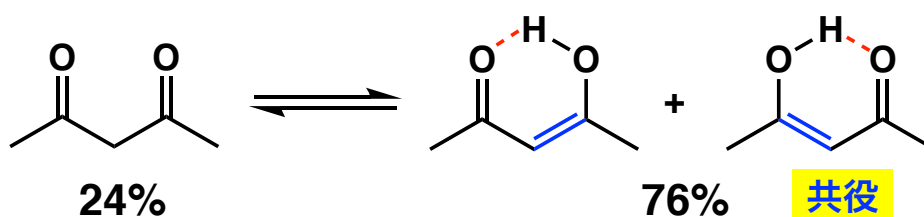
互変異性化はプロトン化と脱プロトン化の2段階からなる

18-2 : ケト-エノール平衡 p1080

C=O 結合は C=C 結合よりも強いので、通常ケト形が安定



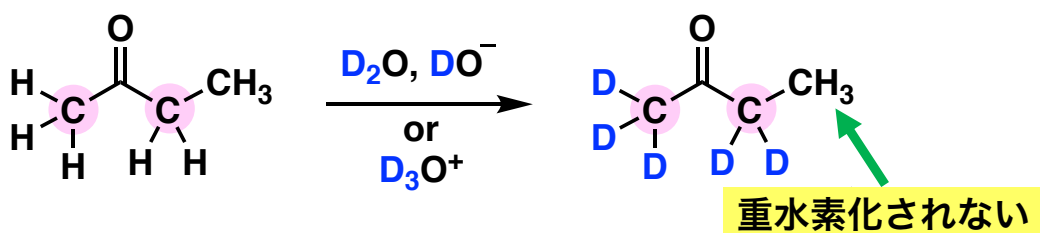
分子内水素結合



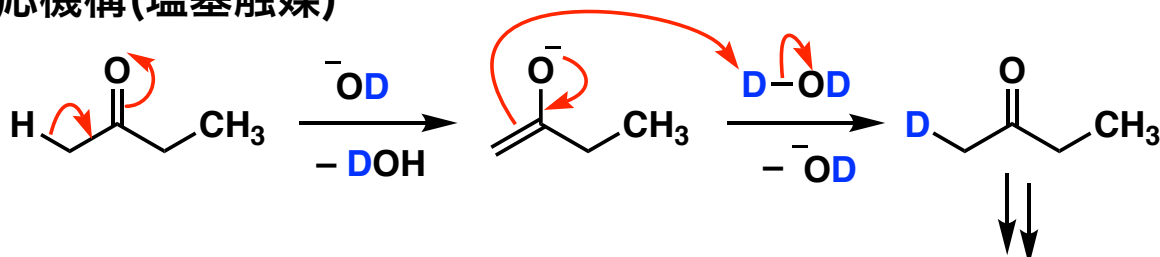
分子内水素結合や共役でエノール形が安定化

発展 : 18-2 水素-重水素交換 p1079

エノール化する水素は重水素(D)に置換される



反応機構(塩基触媒)

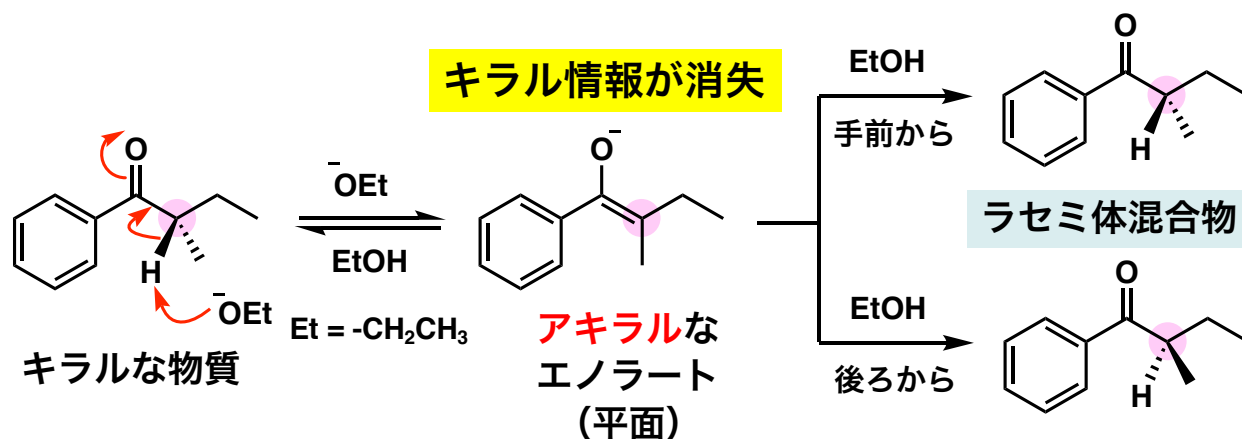


残りのエノール化できる水素も
同様の反応機構で重水素置換される

注意 :

C-D 結合は C-H 結合よりも強いので、重水素から軽水素へは置換されない

18-2 : エノラート経由の α 炭素でのラセミ化 p1079



塩基性条件では光学活性を保持することが困難な場合がある

練習問題

次の化合物から生成しうるエノールおよびエノラートの構造をすべて書け

