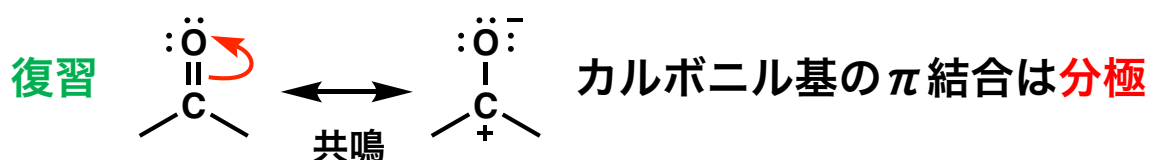


## 17章：今回の要点

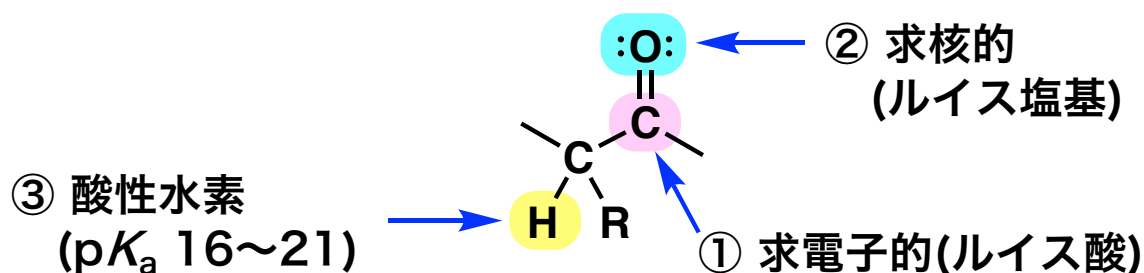
### 17章 アルデヒドとケトン：p1022-1036

- (1) アルデヒドとケトンの**反応性と反応様式**
- (2) カルボニル基の**付加反応**
- (3) 水和物および**アセタール**の生成
  - ・ **反応機構**と生成物の安定性
- (4) **保護基**としてのアセタール
  - ・ 性質と**使い方**
- (5) ジチオセタールの生成

### 超重要：17-5 カルボニル基の反応性 p1023

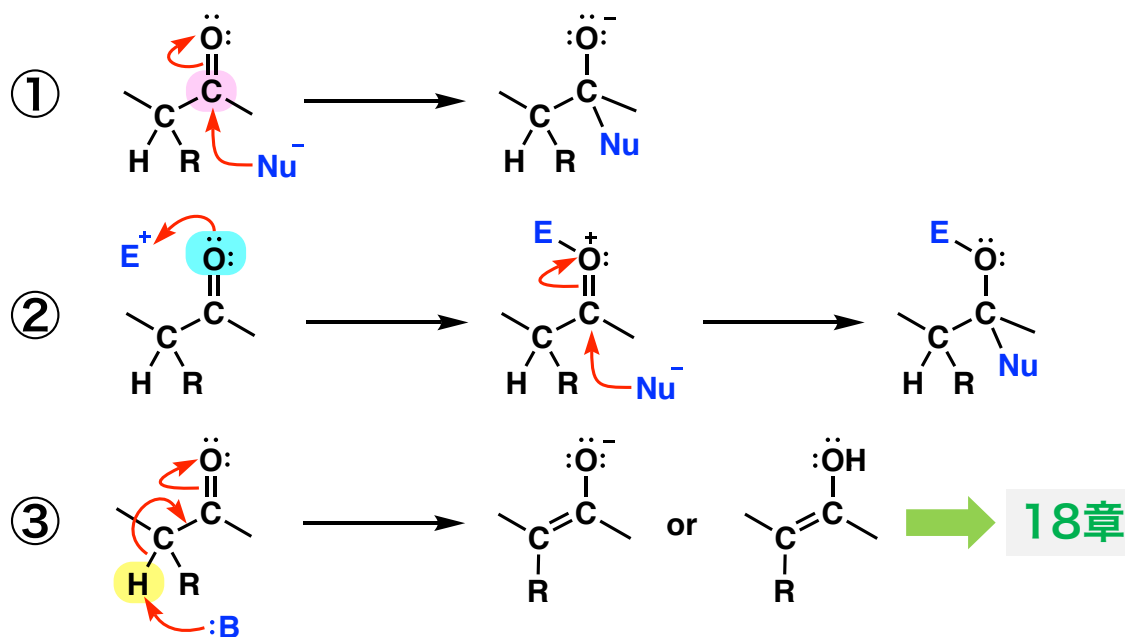


#### アルデヒドおよびケトンの反応部位

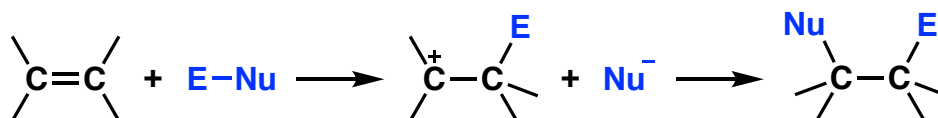


反応部位は**3カ所**

## 超重要：17-5 基本的な反応様式 p1023

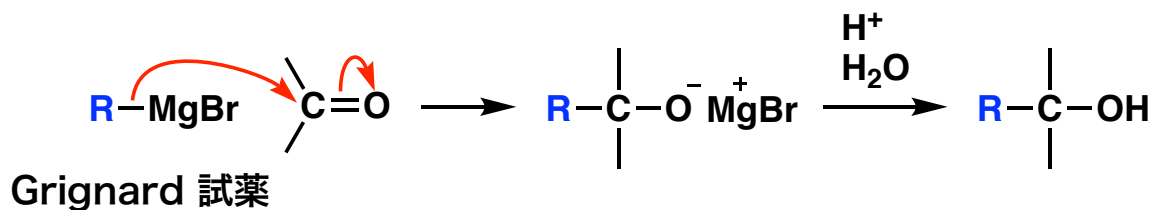
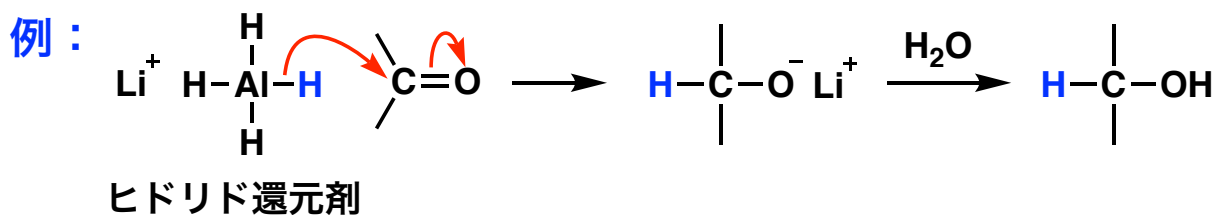


アルケンのπ結合は塩基として反応し、求電子付加を受ける(12章)



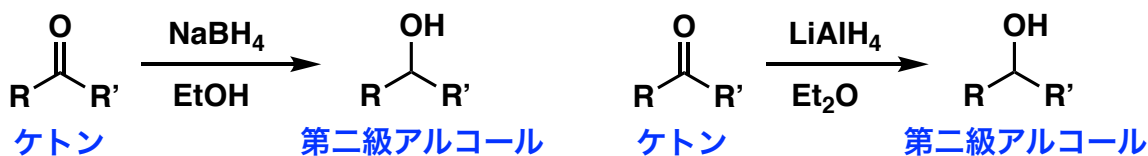
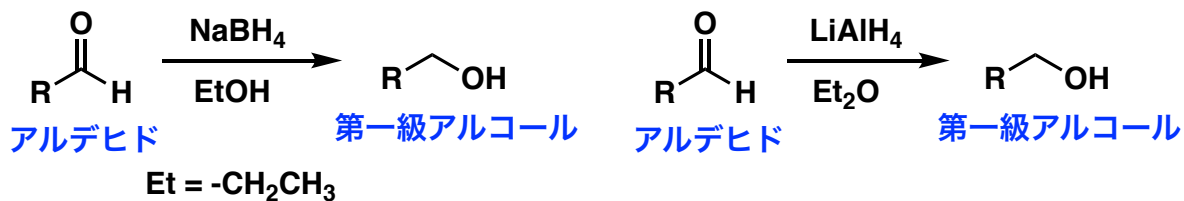
## 17-5：イオンの付加反応 p1023

塩基性の強い求核剤 = 求核性が高い ①の反応を起こす

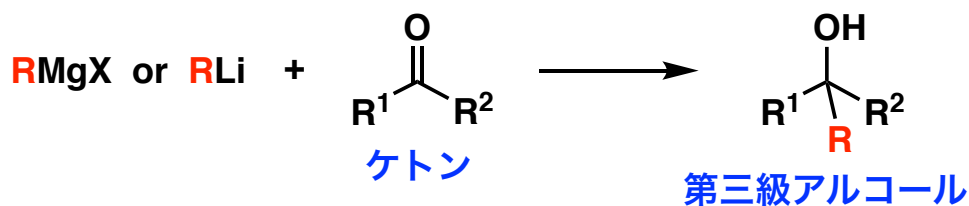
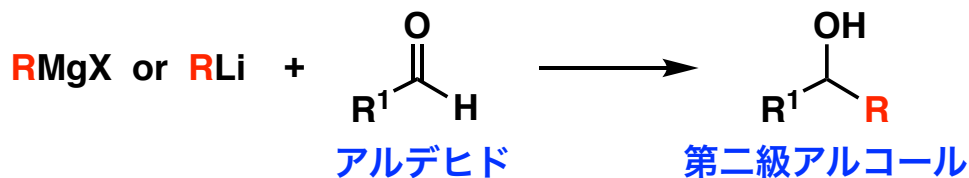
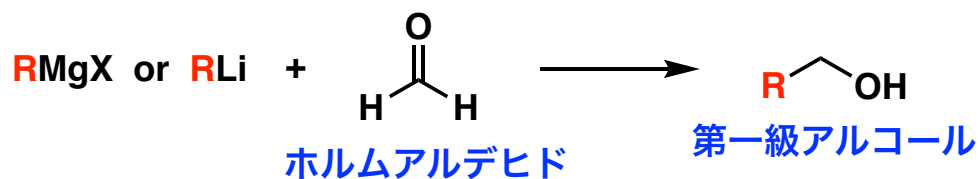


不可逆反応(表17-3も, p1204)

## 17-5 : ヒドリド反応剤の還元反応 p1024



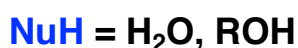
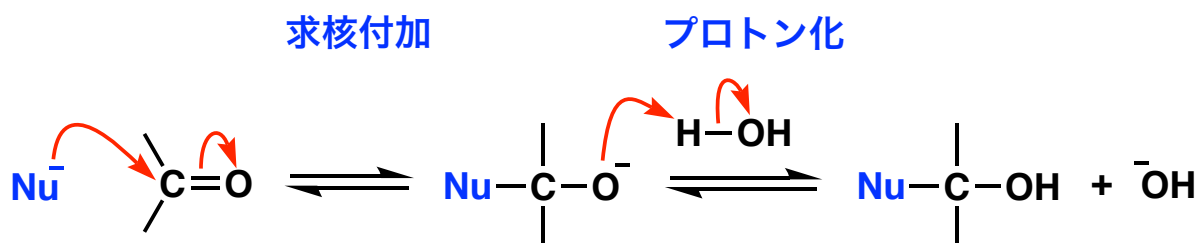
## 17-5 : 有機金属試薬の付加反応 p1024



## 17-5：イオンの付加反応 p1023

塩基性の弱い求核剤 = 求核性が低い ①または②の反応

### 1) 塩基性条件：求核付加-プロトン化(①型)



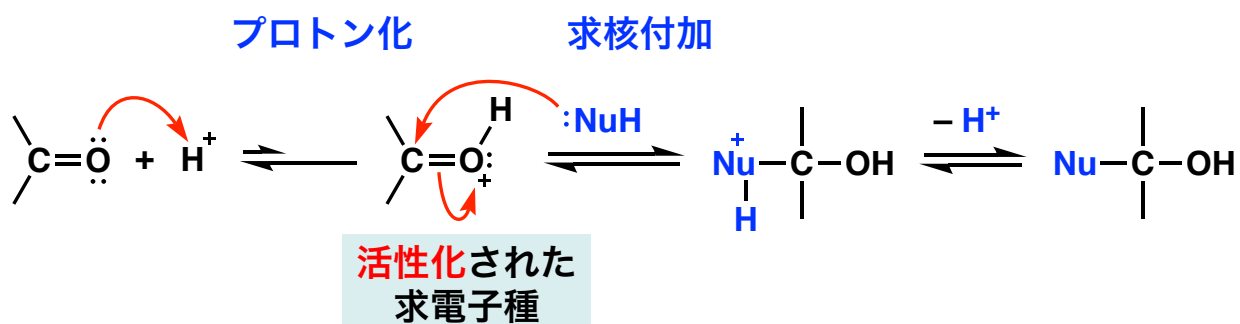
反応に関与する化学種は中性または負に帯電

重要：平衡状態、可逆反応(表17-3も, p1204)

## 17-5：(イオンの)付加反応 p1023

塩基性の弱い求核剤 = 求核性が低い ①または②の反応

### 2) 酸性条件：求電子的プロトン化-付加 (②型)



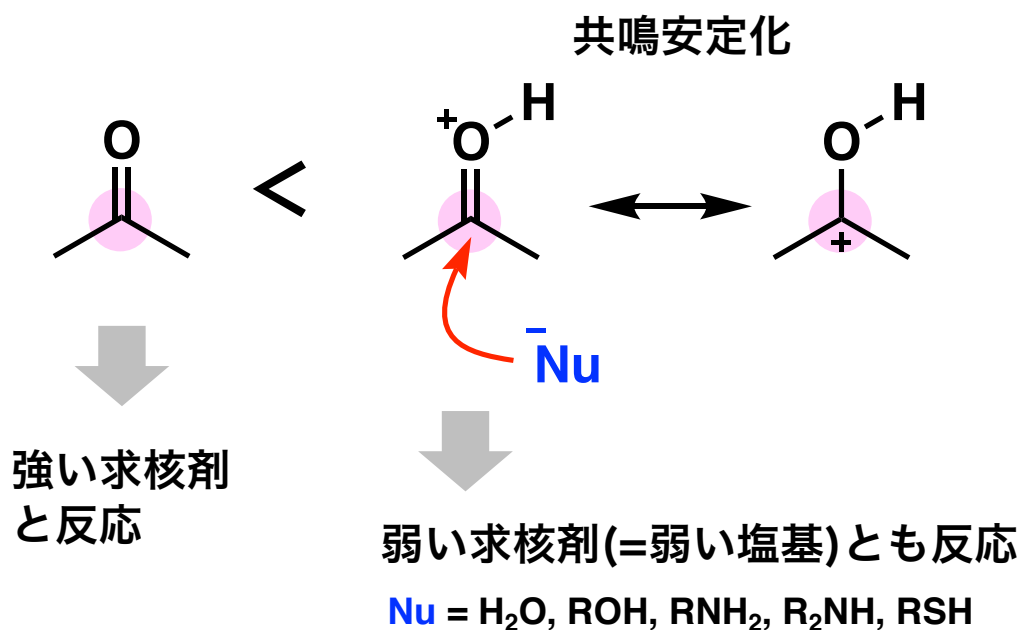
反応に関与する化学種は中性または正に帯電

重要：平衡状態、可逆反応(表17-3も, p1204)

## 17-5：求電子性の比較

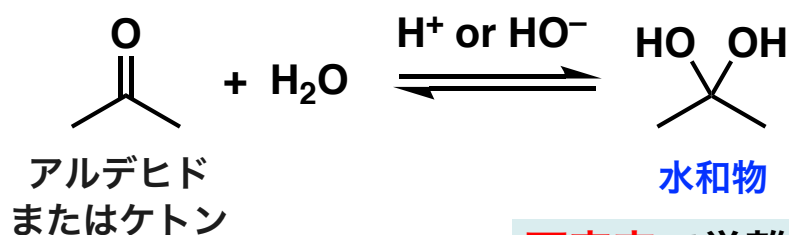
弱い求核剤との反応にはカルボニル基の活性化が必要

注意：カルボニル炭素の求電子性



## 17-6：水の付加による水和物の生成 p1026

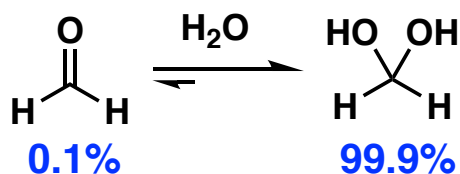
カルボニル基の水和反応



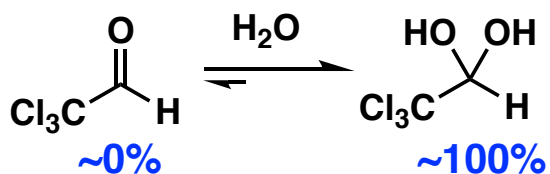
不安定で単離不可能

例外的に安定な水和物

ホルムアルデヒド

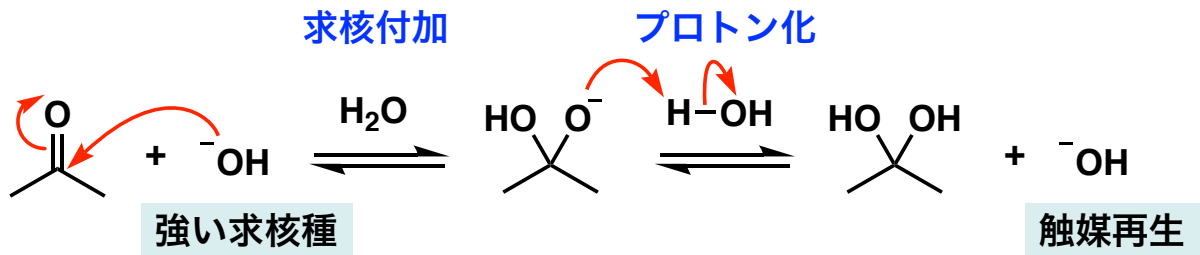


クロラール

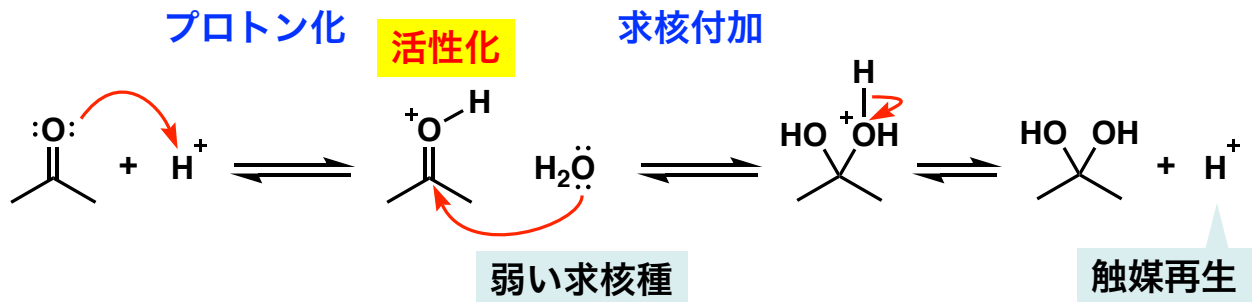


## 17-6 : 水和反応の機構 p1026

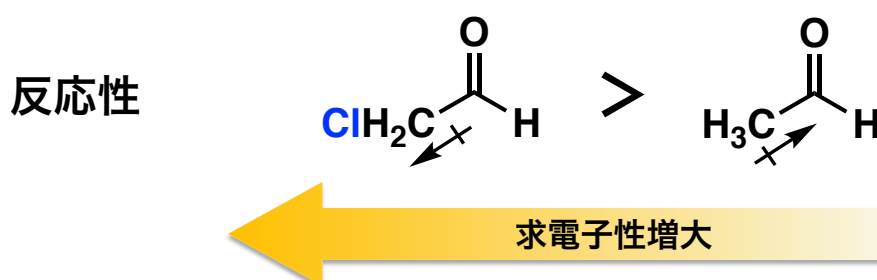
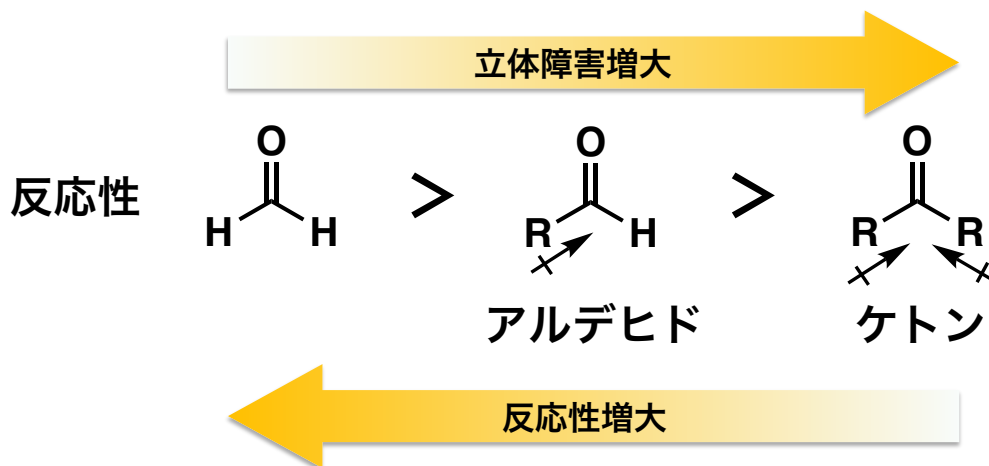
### 1) 塩基触媒(①型)



### 2) 酸触媒(②型)

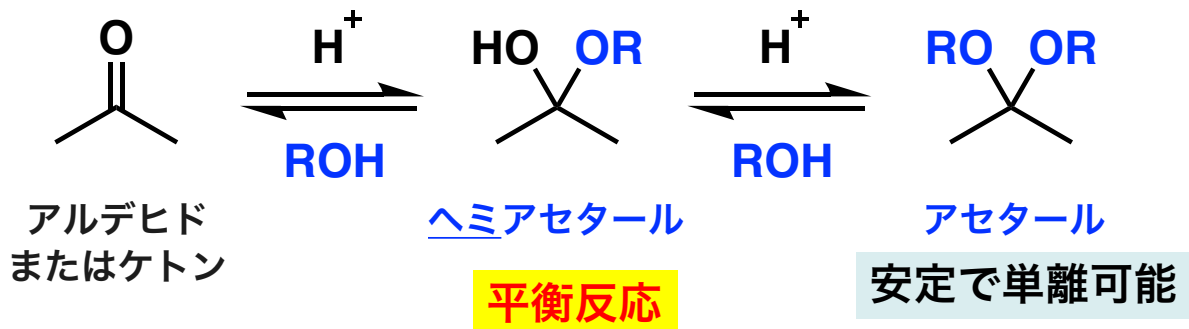


## 17-6 : カルボニル基の反応性 p1027

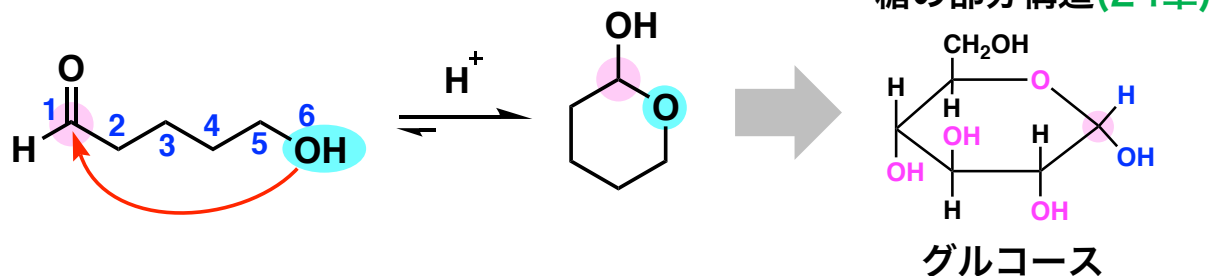


## 重要：17-7 ヘミアセタールとアセタール p1028

カルボニル基のアセタール化=アルコールとの反応

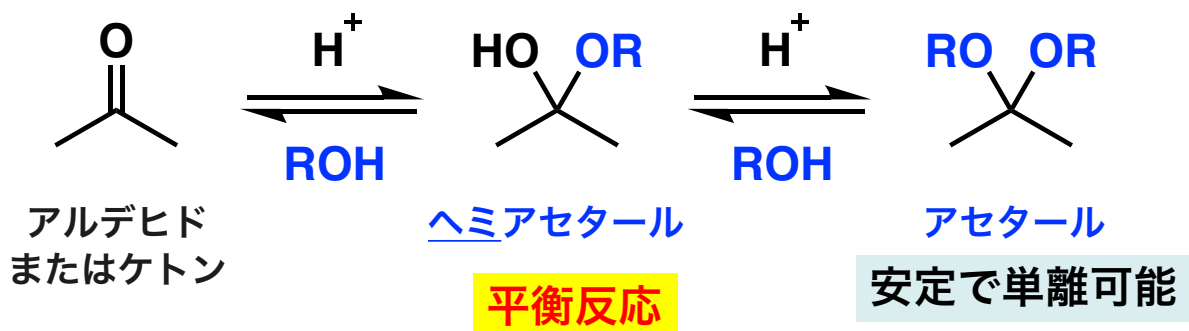


環状ヘミアセタール(5または6員環)は安定



## 重要：17-7 ヘミアセタールとアセタール p1028

カルボニル基のアセタール化



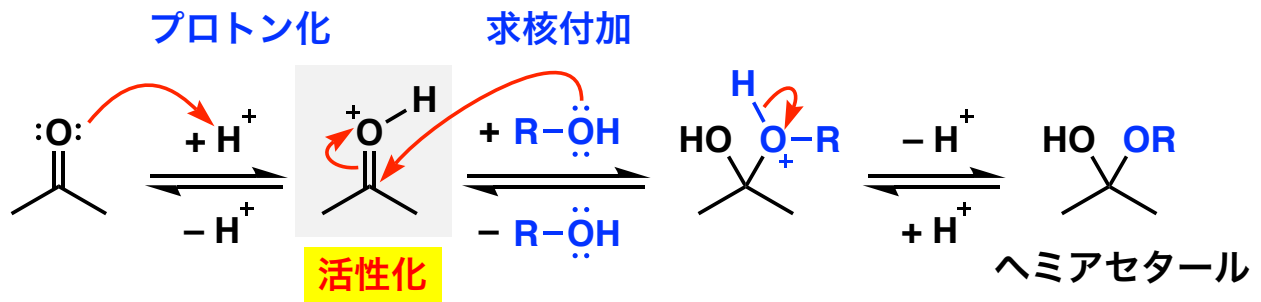
平衡を右に移動したい場合=アセタールの生成反応

- ・ 過剰のアルコールを用いる
- ・ 生成する水を除去する

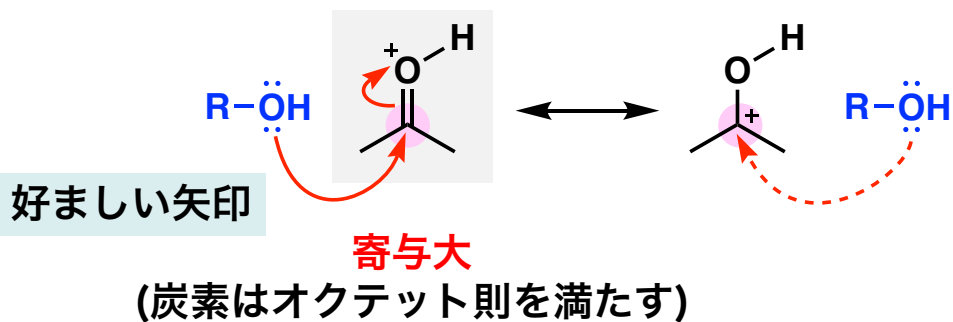
平衡を左に移動したい場合=アセタールの加水分解反応

- ・ 過剰の水を加える

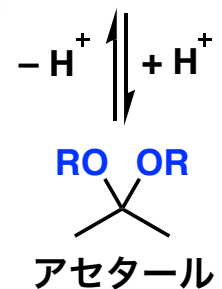
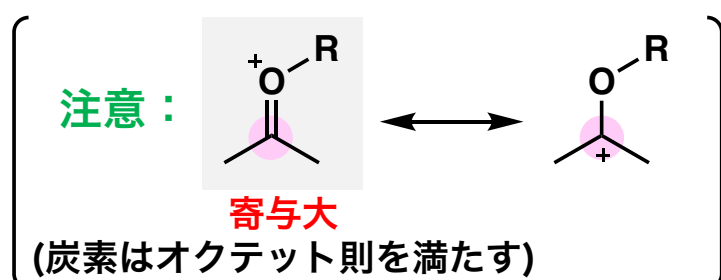
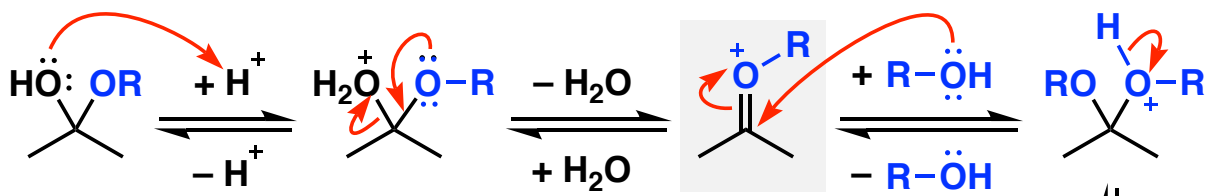
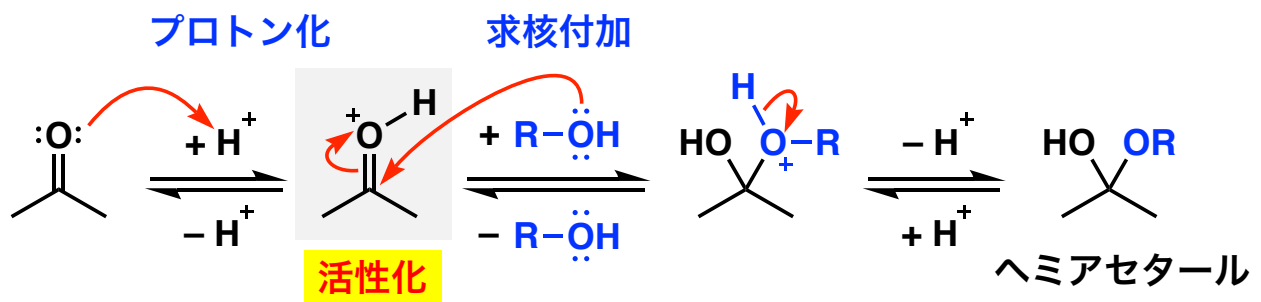
## 重要：17-7 アセタール形成の反応機構 p1030



共鳴安定化されたオキシニウムイオン



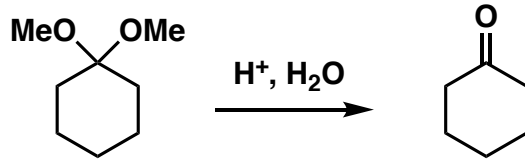
## 重要：17-7 アセタール形成の反応機構 p1030





## 練習問題

次の加水分解の反応機構を書け



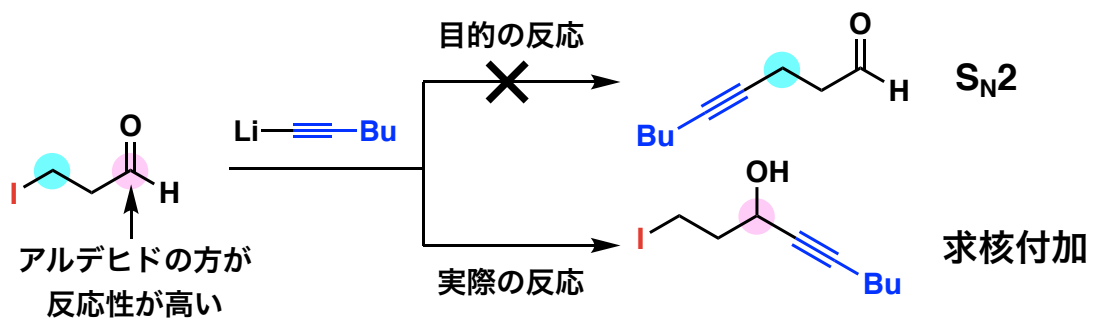
## 17-8 : 保護基としてのアセタール p1031

アセタール(=反応性の低いエーテルに似た構造)の性質 :

- 塩基性反応剤、有機金属反応剤、ヒドリド反応剤に安定
- 酸性水溶液で加水分解される

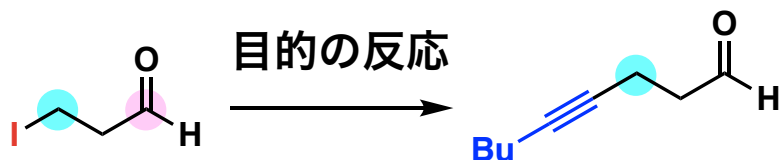


アルデヒドやケトンの**保護基**として有用

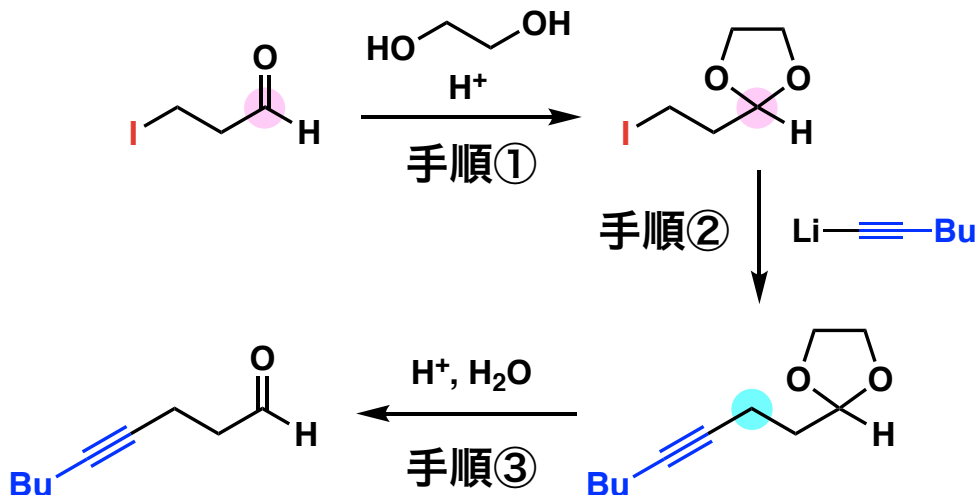


- 保護基を使う合成手順 : ① 邪魔になる官能基を保護する  
② 目的の反応を行う  
③ 保護基を取り除く

## 17-8 : 保護基としてのアセタール p1031

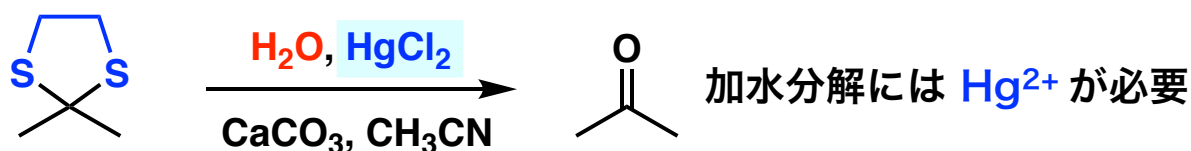
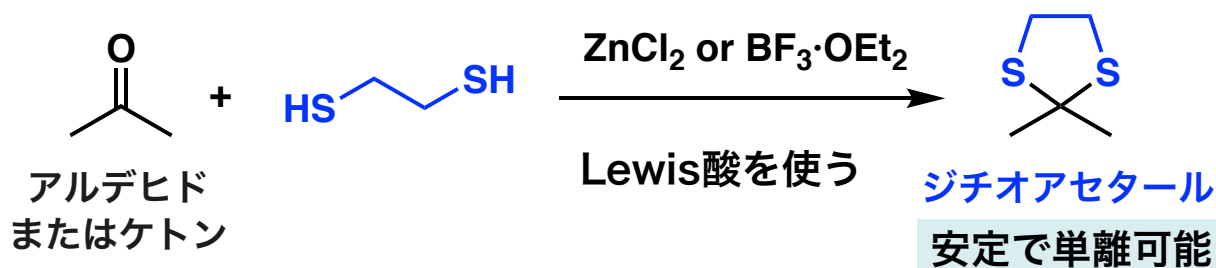


実際の合成経路 環状アセタールは非環状アセタールより安定

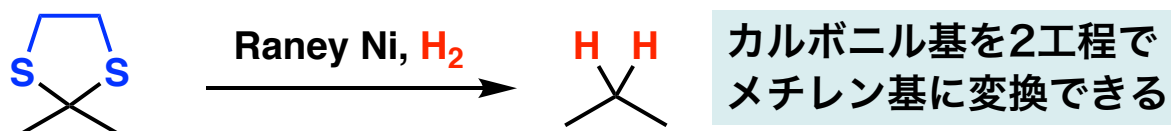


## 17-8 : ジチオアセタール p1034

カルボニル基のジチオアセタール化=チオールとの反応

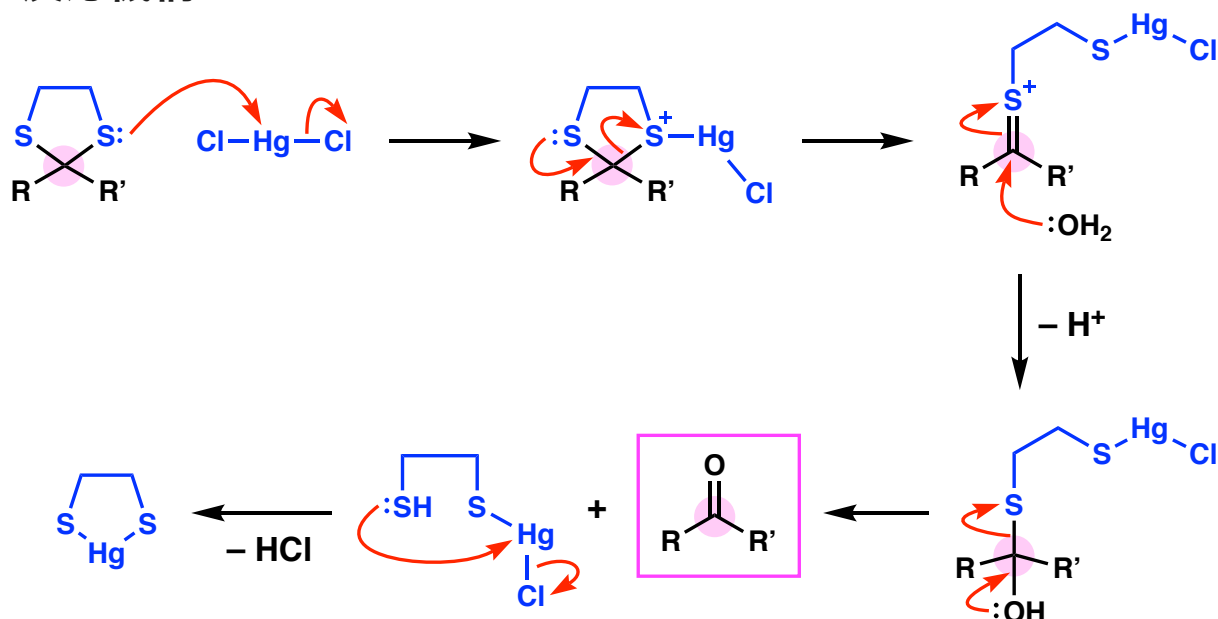


脱硫反応



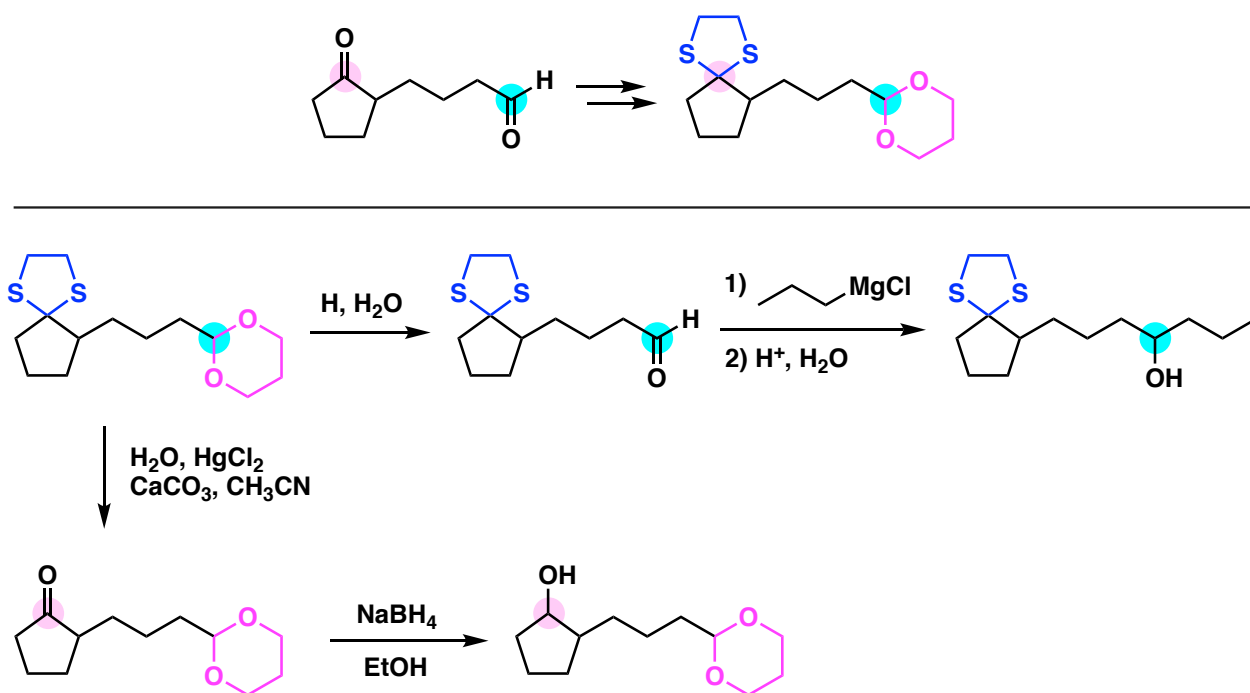
## 参考：17-8 ジチオアセタールの加水分解

### 反応機構



硫黄と水銀は親和性が高い

## 17-8：ジチオアセタールの有用性 p1035



カルボニル基を区別できる

## 練習問題

次の環状アセタールが生成する反応機構を書け

