

3650. 求核付加反応

求核付加反応はカルボニル基への付加反応例がほとんどです。付加体は負イオンの脱離を伴って、求核置換反応あるいは分子を脱離して**縮合反応 (condensation reaction)** となることが多くみられます。

カルボニル基を含む化合物としてつぎの構造パターンとしてまとめることができます。

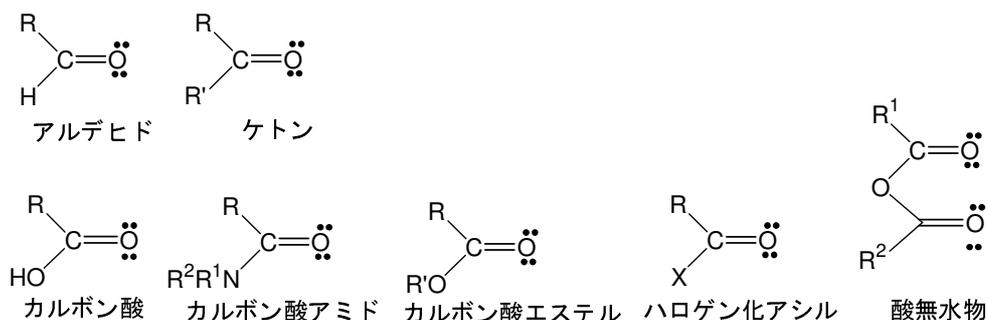


図 1. カルボニル基を含む化合物。アルデヒドとケトンは類似の反応性を示し、カルボン酸の誘導体（カルボン酸アミド、カルボン酸エステル、ハロゲン化アシル、酸無水物）はアルデヒド・ケトンとは異なる反応性を示す。

一般に、カルボニル化合物はアルデヒドとケトンを指し、一方、カルボン酸誘導体は、ニトリル ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$) も含めて、**アシル化合物 (acyl compounds)** といいます。

カルボニル基の特徴

カルボニル基は、炭素原子と電気陰性度の大きな酸素原子が 2 重結合しています。π 電子は電気陰性度の大きな酸素原子に流れ、炭素原子は空の 2p 軌道を持つカルボカチオン (C^+) の性質を有します。それが、R (共鳴) 効果の**電子を引く効果 (-R : electron-withdrawing effect)** の原因となります。

一方、C-O 間のσ結合の電子は、電気陰性度の大きな酸素原子に引かれ、炭素原子のσ電子も不足状態になっています。これは I (誘起) 効果の電子を引く効果 (-I) の原因です。求核試薬は、炭素原子の電子が少なくなっている 2p 軌道を攻撃します。

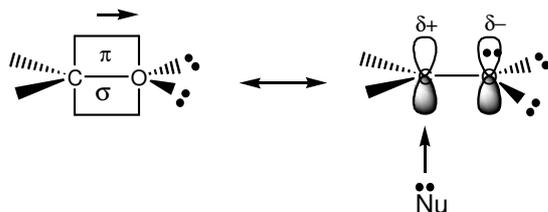


図 2. カルボニル基の分極。求核試薬はカルボニル基の炭素原子を攻撃する。

アルデヒド、ケトンへの付加反応

アルデヒド、ケトンのカルボニル基へ水、アルコール、アミン、HCN を付加しますが、可逆反応です。一般式を下に示します。

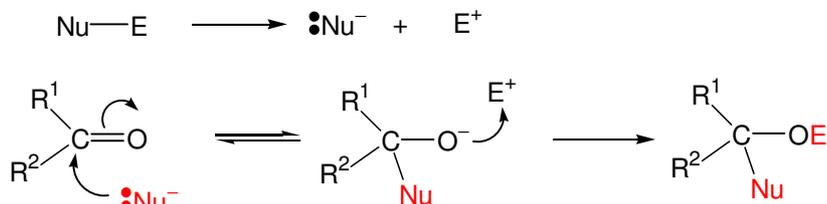


図 3. カルボニル基への付加反応の反応機構

水 (H_2O) の付加体を**水和物 (hydrate)** といいます。アルデヒド・ケトンの水和物を単独に取り出すことはできませんが、例外としてトリクロロアセトアルデヒド (クロラル) の水和物 ($\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$) を結晶として取り出すことができます。これを包水クロラルといいます。

アルコールの付加体を**ヘミアセタール (hemiacetal)** とよぶ。C=O は ROH の付加で C(OH)OR 形となります。ヘミアセタールのみを取り出すことはできませんが、グルコース等の糖類ではヘミアセタールの構造が主です。

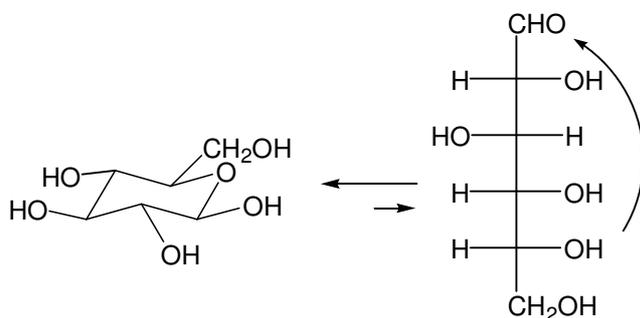


図 4. グルコースの構造. 矢印の OH と CHO でヘミアセタールをつくる。

二分子のアルコールと反応してアルデヒドは**アセタール (acetal)**、ケトンは**ケタール (ketal)** を与えます。これらはカルボニル基の保護として合成化学において繁用される¹⁾。

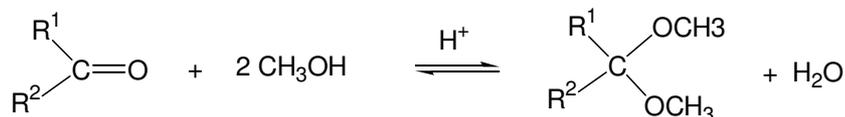


図 5. アセタール (ケタール) の生成. H_2O が生成するので、 H_2O を除くと平衡は右に寄る。その方法でアセタール (ケタール) を得ることができる。

アンモニアおよび第一級アミンと付加体作るが、脱水して C=N を含む縮合体を与える。これを**イミン**または**シッフ塩基 (Schiff base)** とよぶ。

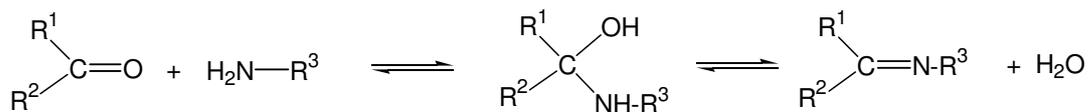


図 5. イミンの生成.

カルボニル基に HCN を付加したものをシアノヒドリン (cyanohydrin) とよび、カルボニル基は C(OH)CN となります.

カルボアニオンの付加

カルボニル基の α 位の CH_2 は、 H^+ の放出により生ずるカルボアニオンがエノラートイオン (enolate anion) として安定化するため、酸性度が高くなります.

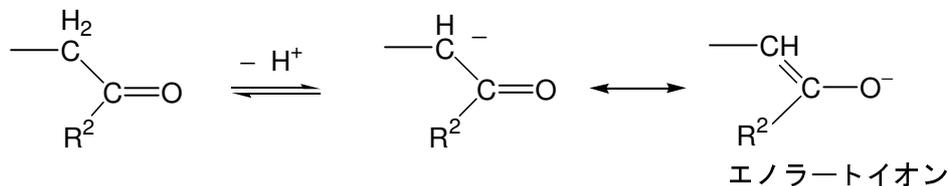


図 5. エノラートイオンの生成.

カルボニル基から生じたエノラートイオンの $-CH-$ はカルボニル基へ付加します. この反応をアルドール反応, 付加体をアルドール付加体とよびます. アルドール反応は, 塩基あるいはプロトンの存在で反応が促進されます. アルドール付加体は容易に脱水して縮合体となります. この反応をアルドール縮合 (aldol condensation) 反応とよびます.

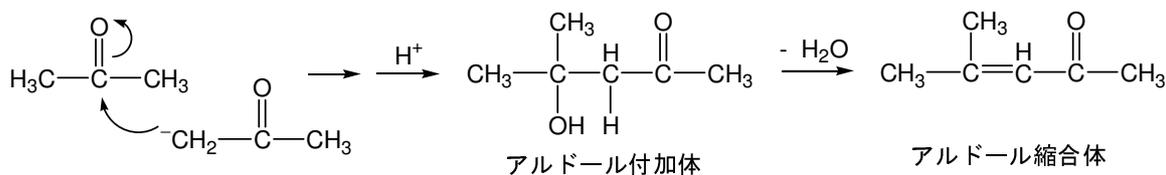


図 6. アルドール縮合.

1. カルボニル基の保護: カルボニル基 (C=O) を C(OR)₂ の形にすることで, カルボニル基の活性を除く操作です. 加水分解で元のカルボニル基を復元できます.