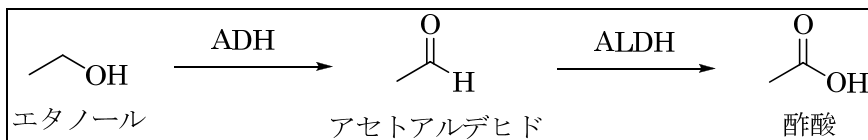
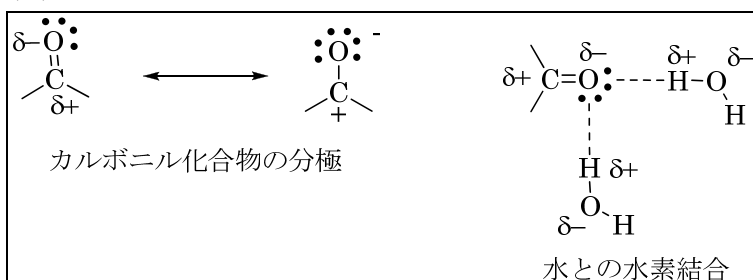


★★授業の前にやっておこう!!★★

(1)



(2)



カルボニル化合物は、分子間水素結合はできないが、O-H 結合、N-H 結合を持つ化合物とは水素結合を形成できる。

★★本文の解答★★

問 1

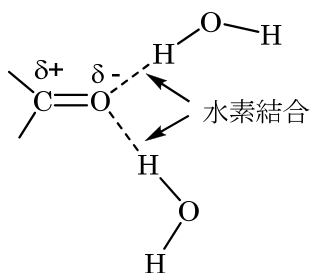
- (1) 2-pentenedial (2) cyclopentanecarbaldehyde (3) 3-phenylpropanal
(4) 4-ethylhexanal (5) 2-pyrrolecarbaldehyde (6) 3,5-dichloropentanal

問 2

- (1) 5-methyl-3-hexanone (2) 2,2-dimethylcyclopentanone (3) 5-hydroxy-3-hexen-2-one
(4) p-benzoquinone (5) 1-phenyl-2-butanone (6) 2,4-pentanedione

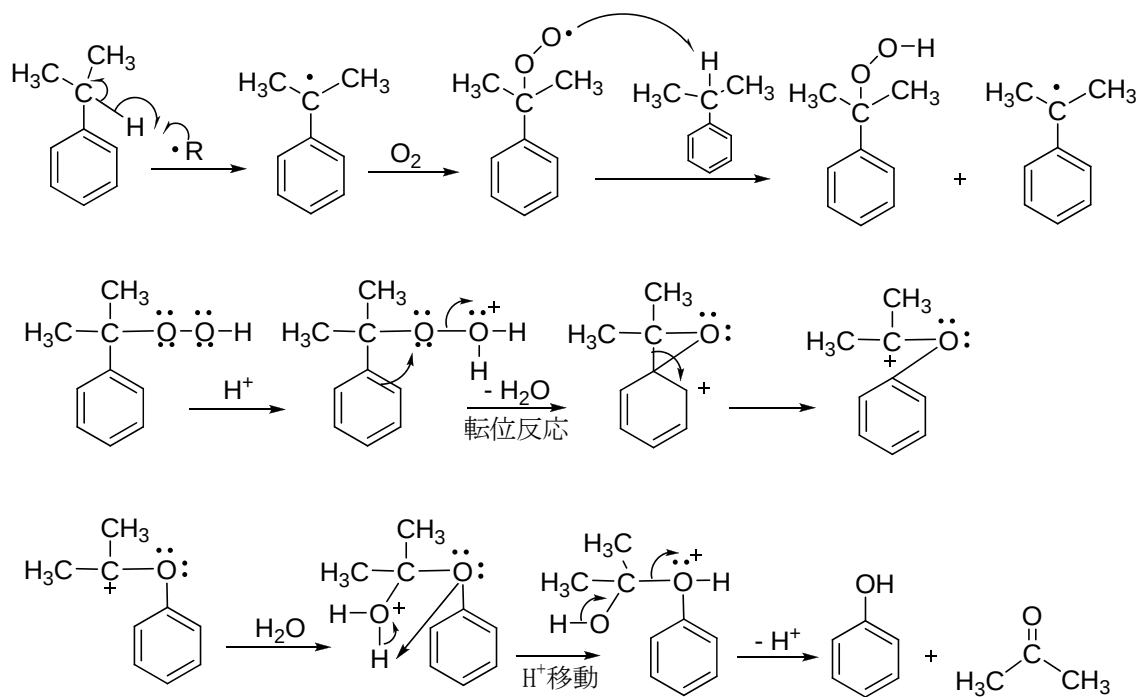
問 3

アルデヒドおよびケトンがもつカルボニル基は、同じ分子同士では水素結合ができないが、OH 基や NH 結合をもつ他の分子とは水素結合を形成することができるからである。しかし、水素結合の効果も疎水性を示す炭化水素基が分子の中で占める割合が小さい場合に限られ、炭素鎖が多く(長く)になると疎水性が勝り、水溶性は低くなる。



問 4

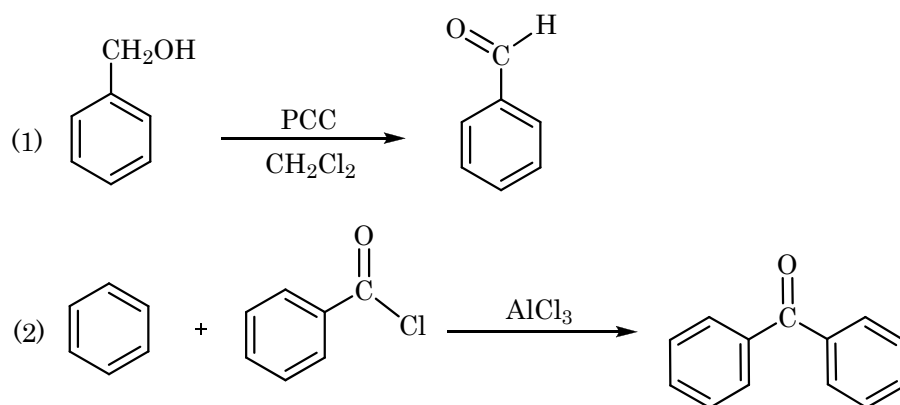
Friedel-Crafts アルキル化によりクメンを得た後、ラジカル開始剤存在下、酸素または空気を吹き込み、クメンヒドロペルオキシドを得る。これを酸加水分解するとフェノールとアセトンが得られる。



問 5

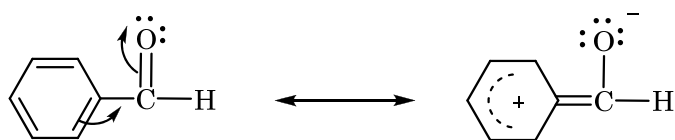
(1)のような第一級アルコール酸化反応では、カルボン酸まで酸化されないように、酸化剤を選ばなくてはならない。

また、(2)は塩化アシルを用いた Friedel-Crafts アシル化反応を利用すると芳香族ケトンが得られる。



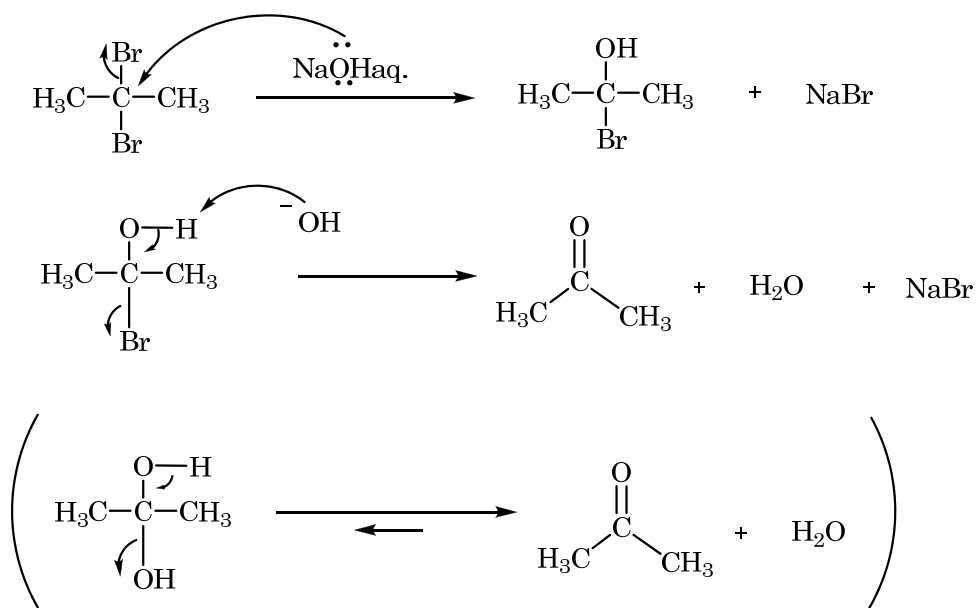
問 6

アルキル基は水素原子より電子供与性が強く立体障害も大きいので、アルキル基が置換したアルデヒドの方が反応性は低い。また、アリール基をベンゼン環（フェニル基）と考えれば、カルボニル基の炭素上の部分正電荷（ δ^+ 性）がベンゼン環と共役することにより非局在化し、部分正電荷が中和され反応性が下がるためにこの順序になる。（補足：ベンゼン環の π 電子の流れ込みによる共鳴効果）



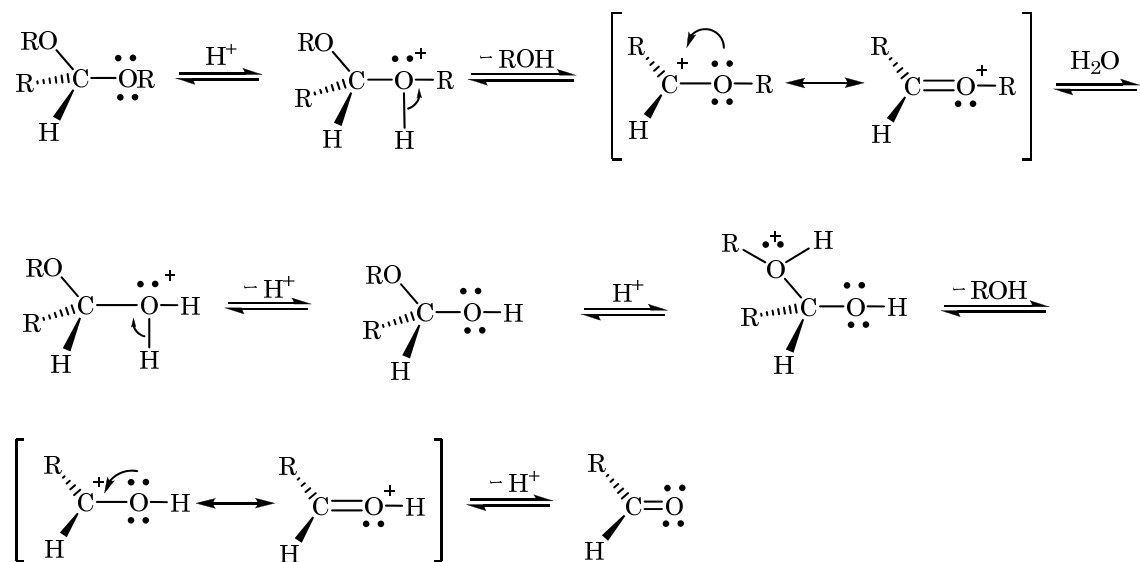
問 7

以下のように、 OH^- により Br が置換された後、さらに、 OH^- により OH 基の水素の引き抜き、 Br^- の脱離が起こりアセトンが生じる。例えば Br 基が OH 基に 2 つとも置換されて水和物になっても、水が脱離したアセトンの方が水和物より安定である。



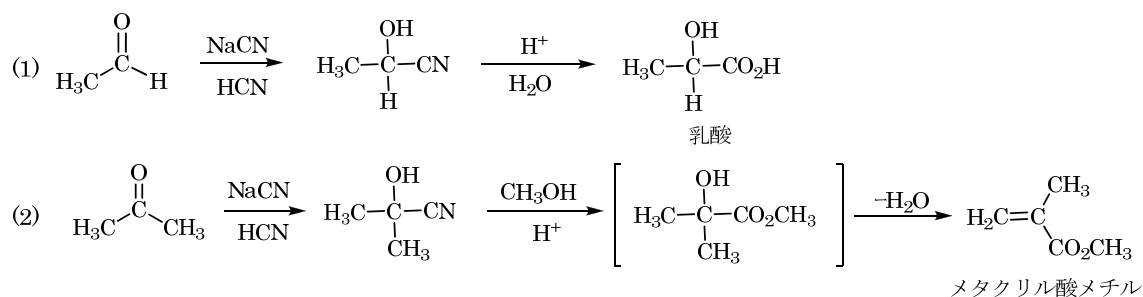
問 8

アセタールの酸触媒加水分解反応は、中間体のカルボカチオンが共鳴安定化されるため、通常のエーテルより反応ははるかに起こりやすい。

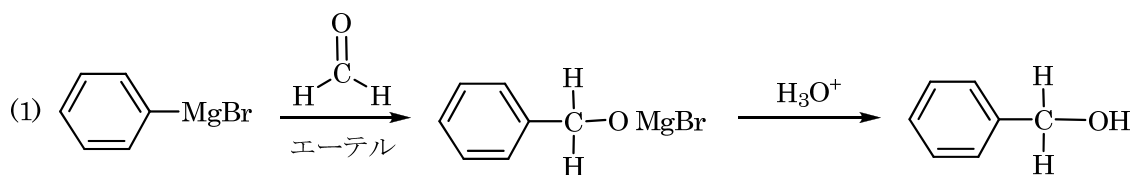


問 9

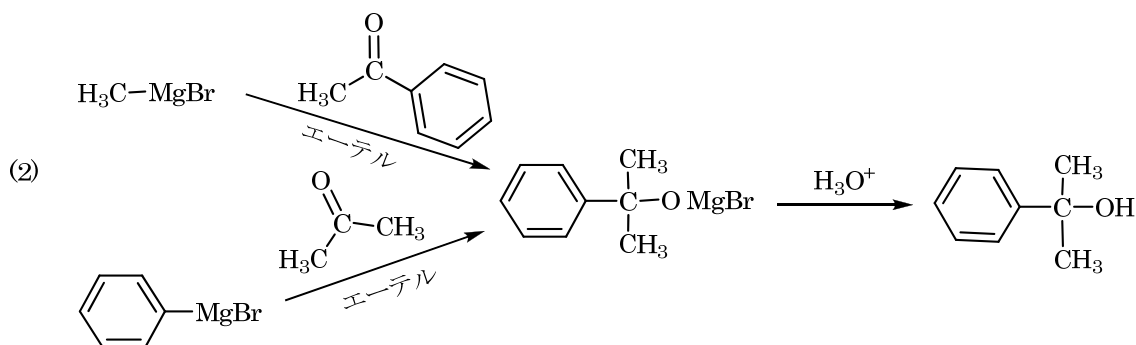
シアノヒドリンのシアノ基は加水分解するとカルボキシ基に変換できるので、この反応を利用する。



問 10

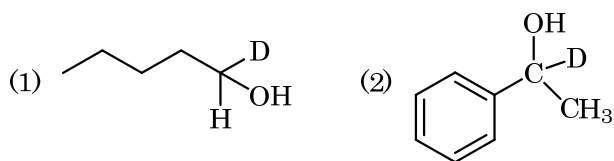


第一級アルコールなので、カルボニル化合物はホルムアルデヒドとなる。



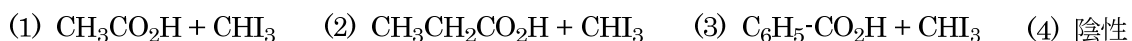
第三級アルコールなので、カルボニル化合物はケトンとなる。

問 11



ヒドリド($:\text{H}^-$)の代わりに $:\text{D}^-$ がカルボニル炭素を攻撃する。アルコール性水酸基の OH の H は H_2O または H^+ から取り込まれるので、D 化はしない。

問 12



陽性のものは、 $\text{CH}_3\text{CO}-$ 基をもつ。また、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ 基をもつもの

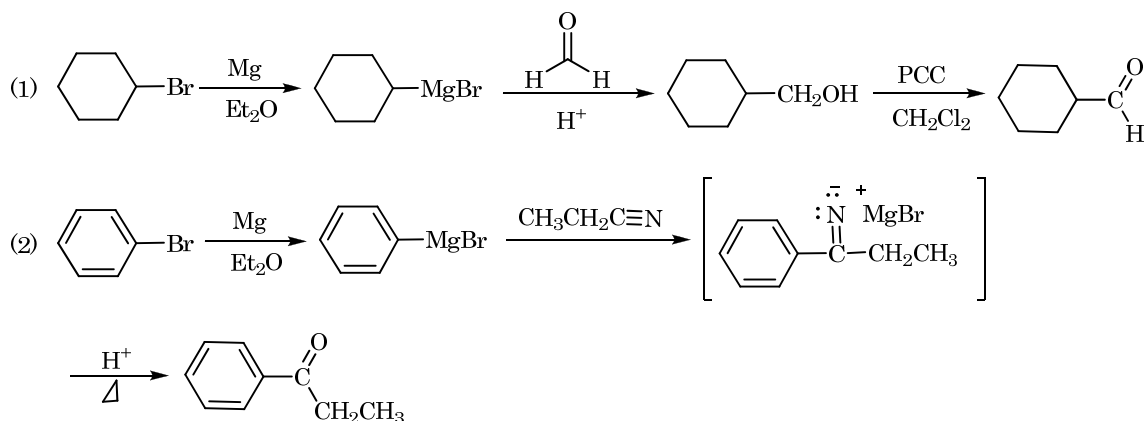
は、ヨウ素によって酸化されて、メチルケトンになるので陽性となる。

▲▲演習問題 A 基本を確認しましょう▲▲

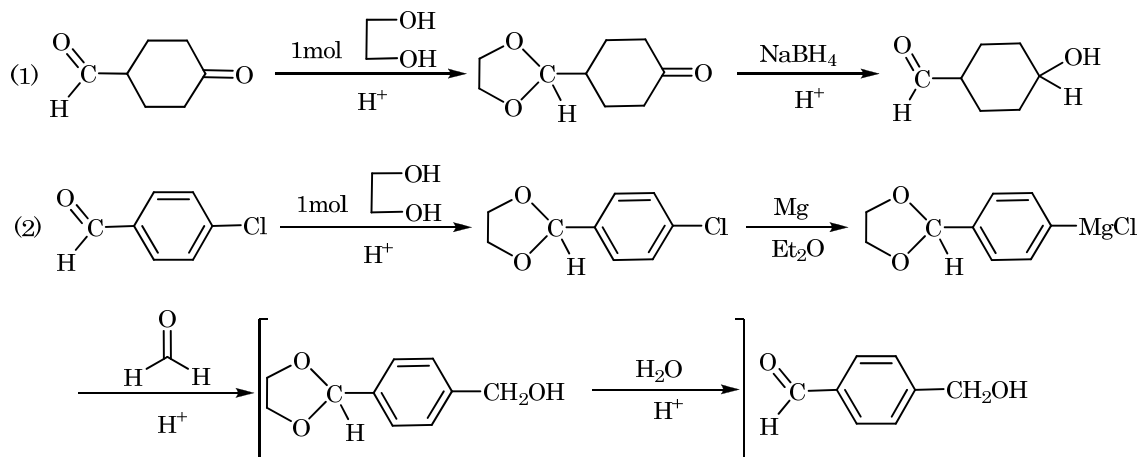
解答 A 1

それぞれの二重結合とも、一つは σ 結合、もう一つは π 結合であるが、アルケンの π 結合は、C-C 結合に均等に分散しており、求電子試薬に対して反応を起こす。一方、カルボニル基の π 結合は、C と O の電気陰性度の違いから、電子は酸素側に偏り、炭素は電子不足 ($\delta +$) になっている。よって、カルボニル基の反応は、求核試薬がこの炭素に対して反応を起こす。

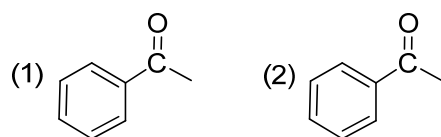
解答 A 2



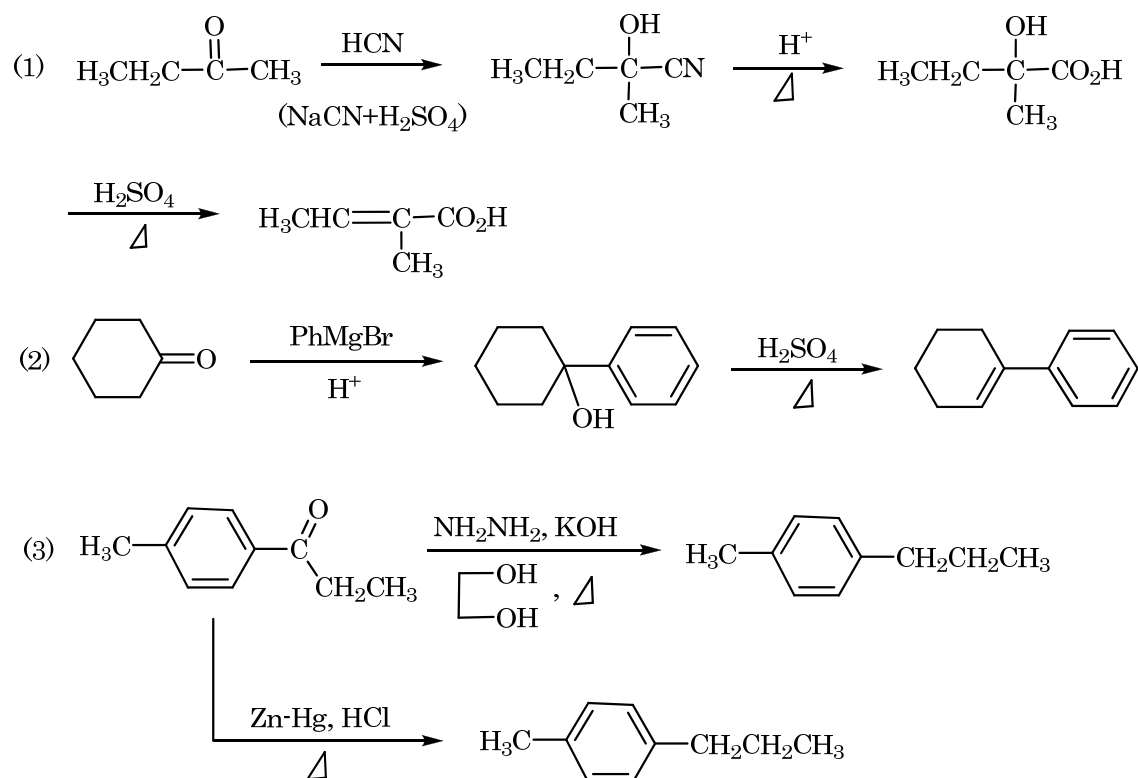
解答 A 3



解答 A 4



解答 A 5

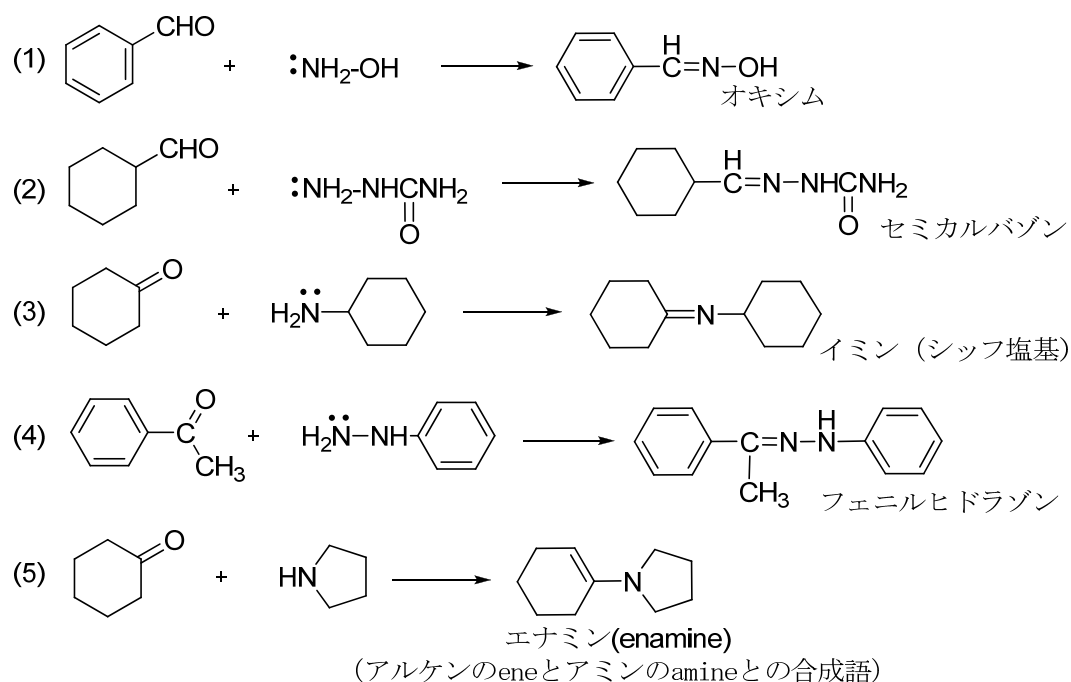


▲▲ 演習問題 B もっと使えるようになりましょう ▲▲

解答 B 1

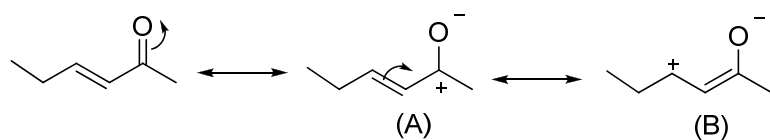
電気陰性度の大きい塩素がついた CCl_3 基は、強い電子求引性を示す。この電子求引効果は、水和物（OH 基間の反発を減少）を安定化させ、アルデヒド（カルボニル基）を不安定化するからである。

解答 B 2

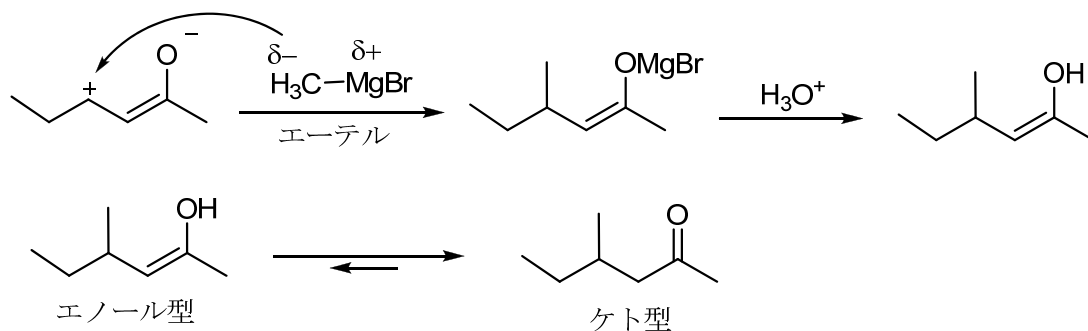


解答 B 3

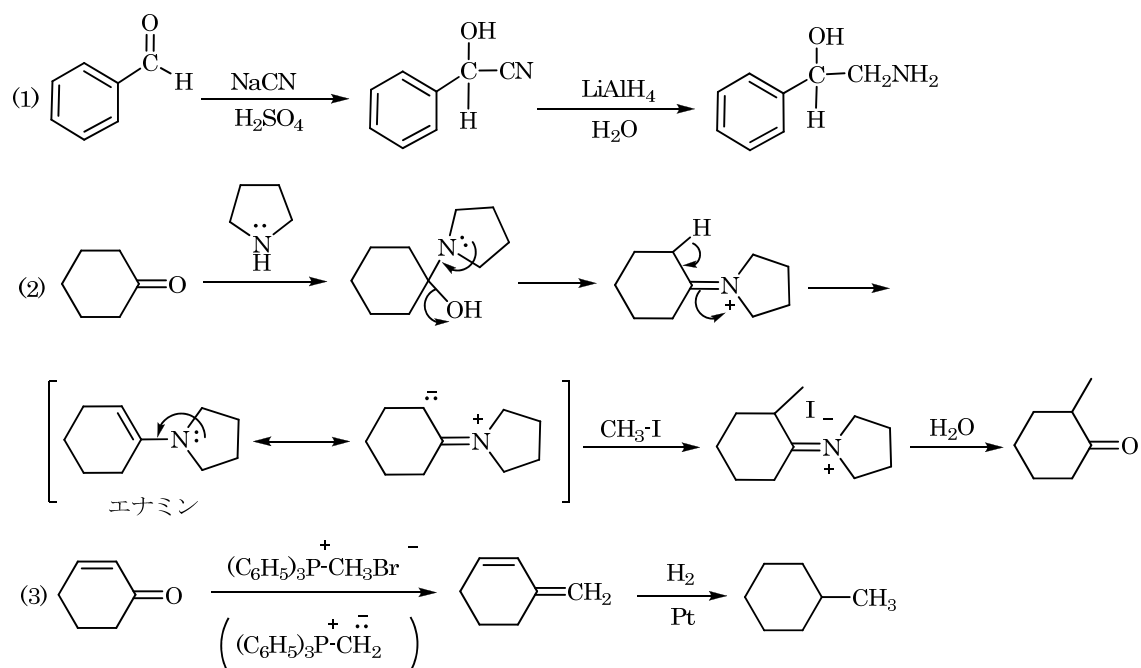
α , β -不飽和ケトンは、次のような共鳴構造が可能である。



グリニャール試薬が(A)のカルボニル炭素を攻撃すれば、通常のグリニャール反応であるが、(B)の β 炭素を攻撃すると以下のような反応が進行し、安定なケト型が生成物となる。

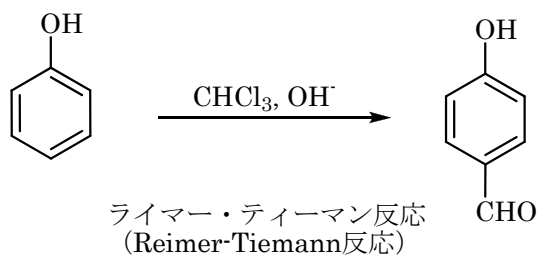


解答 B 4



解答 B 5

フェノールにホルミル基を導入する反応で、まず、クロロホルムと塩基を反応させて、ジクロロカルベンを発生させる。生成したジクロロカルベンがフェノールに対する求電子剤として働く。



(反応機構)

カルベン (ジクロロカルベン) は炭素原子のまわりに 6 個の電子しかもたないが、電氣的に中性で、 BH_3 と同様な考えからすると求電子試薬として働く。

