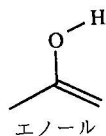
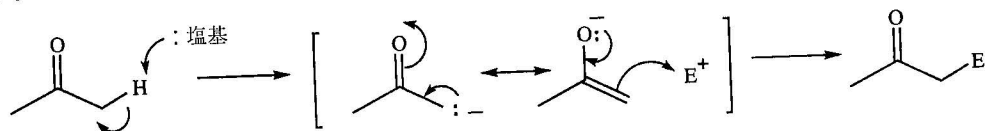


22 3章 逆合成解析II：潜在極性と官能基相互変換

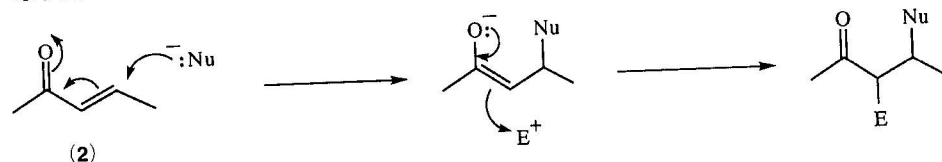
ii) カルボニル基 α 位炭素の脱プロトン化と生成したエノラートの求電子剤との反応



ケトンが酸性条件下でエノールを経由して求電子剤と反応することもある。

図 3.1 に示すように不飽和カルボニル化合物は飽和カルボニル化合物と同様の反応を起こす。こうした反応性を制御できる選択的な反応剤については6章で詳しく述べる。エノン(2)の求電子剤と求核剤に対する反応性が、カルボニル基からの位置に対応してどのように変化するか注目してほしい。すなわち、カルボニル基が複数の二重結合と共役している(すなわち、二重結合と単結合が交互にある)と、不飽和炭化水素の炭素鎖上に求電子反応と求核反応を起こす反応点が交互にあることになる。

i) 求核剤の付加



ii) 脱プロトン化と生成するエノラートのカルボニル基 α 位あるいは γ 位での求電子剤との反応

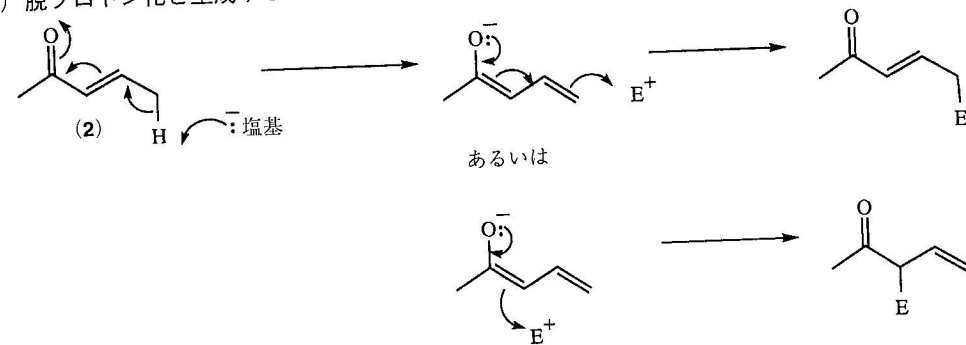


図 3.1 不飽和カルボニル化合物の反応

前章で逆合成解析の基本的な考え方を紹介した。また、極性の重要性にも焦点をあてた。不飽和カルボニル化合物の反応性は結合の極性にさらに異なった形式があることを示しており、標的分子の効率的な合成経路を設計するための論理的方法にとって重要である。2章で取りあげた標的アルコール(1)の切断では(切断3を除いて、図 2.9 参照)、酸素が結合した炭素上の正電荷から始めるとヒドロキシ基あるいはカルボニル基から離れるにしたがって負と正の電荷を交互にもつシントンの得られることを示した。このように標的分子上に**仮想的な電荷**、言い換えれば“**潜在極性**”に基づいて正負の電荷を交互に書き込む方法は、有力なシントンを導きだすうえでとてもよい方法である。こうすると、逆合成の際に結合の切断で得られるシントンは、ただちに具体的な反応剤に対応するようになる。

有機分子中にふつう見られる多くの官能基はカルボニル基やヒドロキシ基と同様の潜在極性の形式を示す。たとえば、アルコールから合成できるハロゲン化アルキル、イミン、アミン類は、カルボニル基と同様の潜在極性の形式をもつ(図 3.2)。単結合あるいは二重結合で直結しているかどうかにかかわらずヘテロ原子が結合する炭素上に正電荷をおいて極性を示していくことに注意してほしい。こうした形式の例外を次に見てみよう。

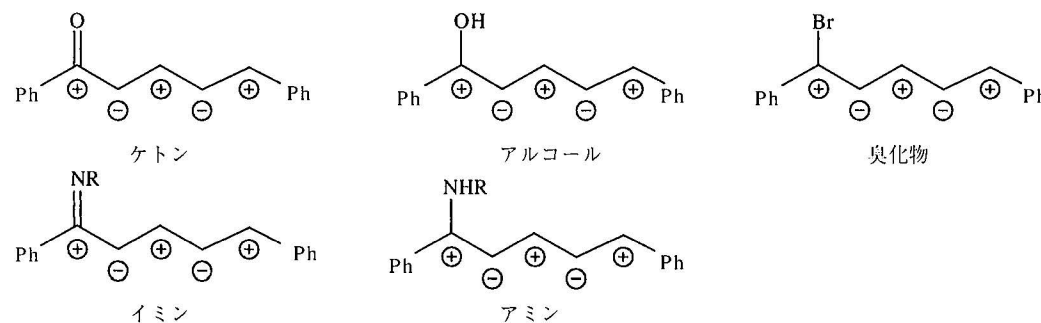
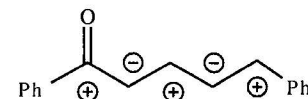


図 3.2 切断やシントンの同定を容易にするために用いる正負の電荷を交互におく仮想的な形式、すなわち潜在極性



本書では⊕あるいは⊖で潜在極性を本来の1価の電荷と区別しているが、必ずしも一般に広く受け入れられている表し方ではないので注意してほしい。