

19章：今回の要点

19章 カルボン酸：p1131-1154

(1) カルボン酸の構造と性質

- ・二量体形成、高沸点、**酸性**

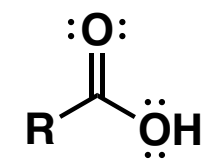
(2) カルボン酸の酸性度に及ぼす置換基効果

(3) カルボン酸の合成法

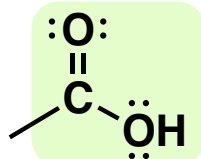
- ・アルコールの酸化
- ・ CO_2 への有機金属反応剤の付加
- ・ $-\text{CN}$ の置換反応を経由した方法

(4) カルボン酸および誘導体の**求核置換反応** ：**付加－脱離機構**（特に重要）

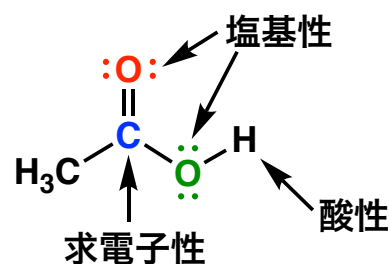
19章：はじめに p1137



カルボン酸



カルボキシ基



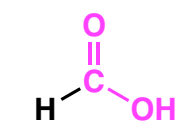
カルボン酸：カルボキシ基(COOH または CO_2H 表記)
をもつ有機化合物

- ・自然界に広く存在、工業的に重要な化合物
- ・酢酸(CH_3COOH)は生体分子を構成する重要なビルディングブロック
- ・特異な**付加－脱離反応**を引き起こす

19-1：慣用名 p1132

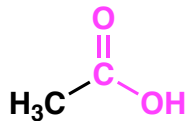
カルボン酸：天然の由来(原料名)から命名

炭素数： 1



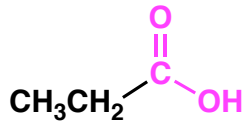
ギ酸
formic acid

2



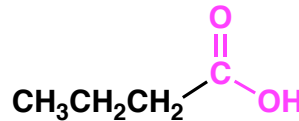
酢酸
acetic acid

3



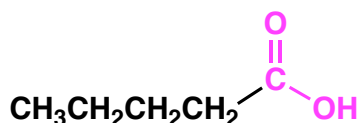
プロピオン酸
propionic acid

4



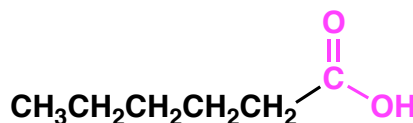
酪酸
butyric acid

炭素数： 5

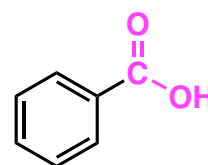


吉草酸
valeric acid

6



カブロン酸
caproic acid



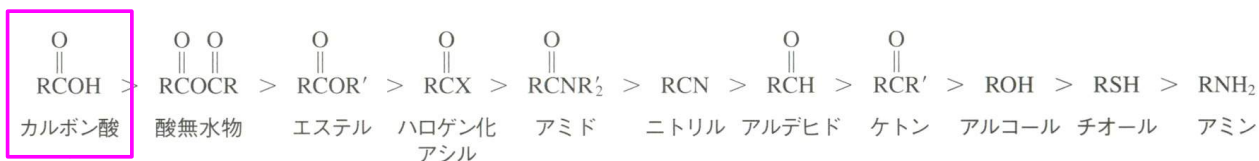
安息香酸
benzoic acid

19-1：カルボン酸の命名法(IUPAC) p1133

命名の優先順位 (p1133)：覚えること

カルボン酸

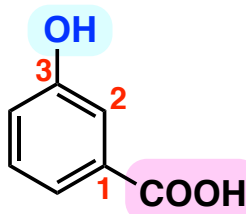
優先順位は酸化度と相関



命名における優先順位が高くなる

重要：2つ以上の官能基をもつ分子：優先順位が最も高い官能基を接尾語、その他の官能基全てを接頭語にする

例：



優先順位：カルボン酸 > アルコール

3-hydroxybenzoic acid (3-ヒドロキシ安息香酸)

19-1：カルボン酸の命名法(IUPAC) p1133

非環状(鎖状)カルボン酸：

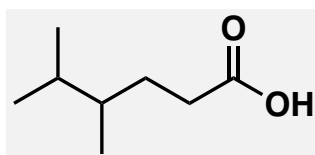
- 1) **COOH基**を含む最長鎖を特定し名称をつける

アルカン
(alkane) → アルカン酸
(alkanoic acid)

注意：日本語ではアルカンの名称の後に「酸」をつける

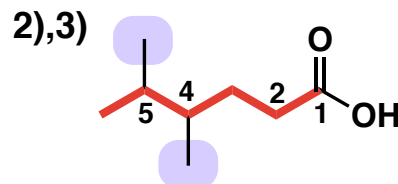
- 2) 炭素鎖に番号をつけ置換基を命名する。COOH基の炭素がC1。
- 3) 置換基をアルファベット順に並べ、それぞれの前に番号をつける。

例：



6炭素

ヘキサン
(hexane) → ヘキサン酸
(hexanoic acid)



答：4,5-ジメチルヘキサン酸
(4,5-dimethylhexanoic acid)

19-1：カルボン酸の命名法(IUPAC) p1134

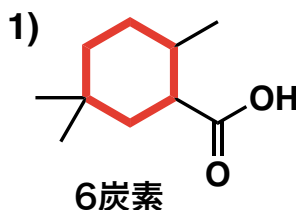
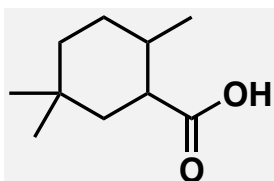
環上カルボン酸：

- 1) **COOH基**が結合した環を特定し名称をつける

シクロアルカン
(cycloalkane) → シクロアルカンカルボン酸
(cycloalkanecarboxylic acid)

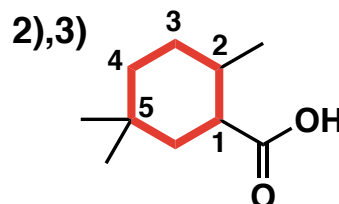
- 2) 炭素鎖に番号をつけ置換基を命名する。COOH基の炭素がC1。
- 3) 置換基をアルファベット順に並べ、それぞれの前に番号をつける。

例：



6炭素

シクロヘキサンカルボン酸
(cyclohexanecarboxylic acid)

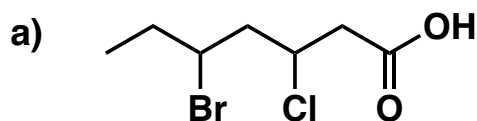


答：2,5,5-トリメチルシクロ
ヘキサンカルボン酸
(2,5,5-trimethylcyclohexane
carboxylic acid)

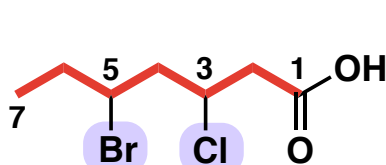
注意：3,3,6-は間違い

練習問題19-1 p1134

次の化合物の名称あるいは構造を示せ



1) 最長鎖：7炭素 → ヘプタン



2) 置換基 → 3位にクロロ基
5位にブロモ基

答え：5-ブロモ-3-クロロヘプタン酸
5-bromo-3-chloroheptanoic acid

e) 1-イソプロピルシクロブタンカルボン酸

1) 母骨格：シクロブタン →

2) 置換基：1位にイソプロピル基
(1位がカルボキシ基)



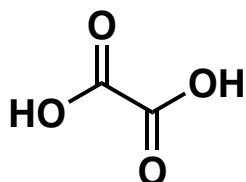
答え

19-1：ジカルボン酸(二酸) p1134

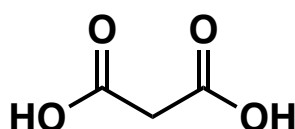
ジカルボン酸：IUPAC規則

アルカン (alkane) → アルカン二酸 (alkanedioic acid)

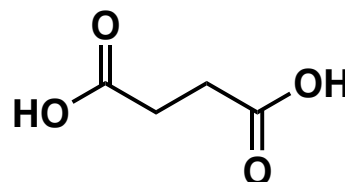
例：



エタン二酸
ethanedioic acid
(シュウ酸)



プロパン二酸
propanedioic acid
(マロン酸)

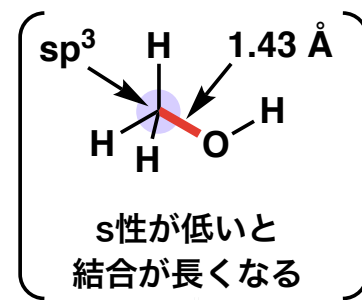
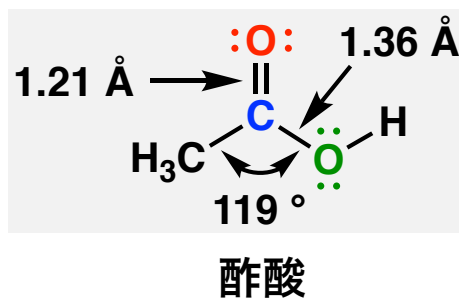


ブタン二酸
butanedioic acid
(コハク酸)

上 IUPAC名
下 (慣用名)

ジカルボン酸は慣用名が汎用される：
アジピン酸、マレイン酸、フマル酸など

重要：19-2 カルボン酸の構造 p1135

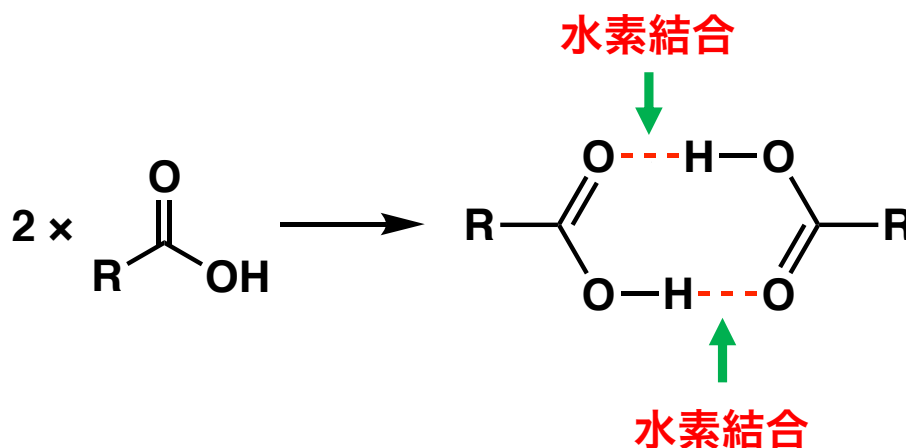


- C=O 結合の炭素と酸素は共に sp^2 混成
- 平面三角形構造(R, O, C, O は同一平面内)
- 結合角は約 120°
- C=O 結合は C-O 結合よりも短い

酸素は炭素や水素よりも電気陰性度が大きいので、C-O や O-H 結合は極性をもつ

19-2：カルボン酸の物理学的性質 p1135-1136

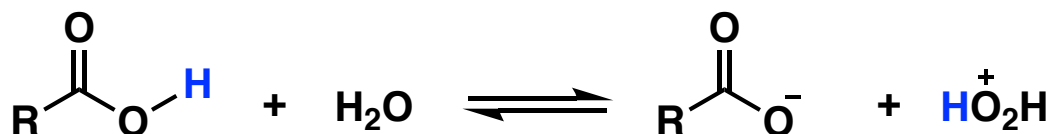
大きな極性が高く、二量体を形成



- 2つの分子間水素結合で二量化
- 高沸点、高融点(表19-2)
- 最も極性が高い有機化合物

重要：19-4 カルボン酸の酸性度 p1141

比較的強い有機酸

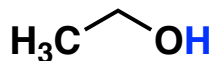


$pK_a \approx 4\sim 5$

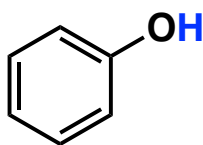
カルボキシラートイオン
(共役塩基)

脱プロトン化による共役塩基の生成が容易

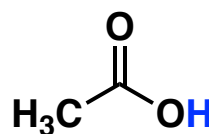
酸性度の比較：



$pK_a = 16$



$pK_a = 10$

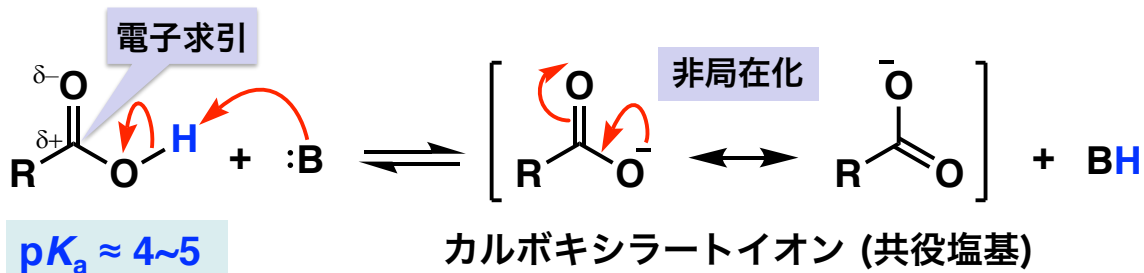


$pK_a = 4.5$

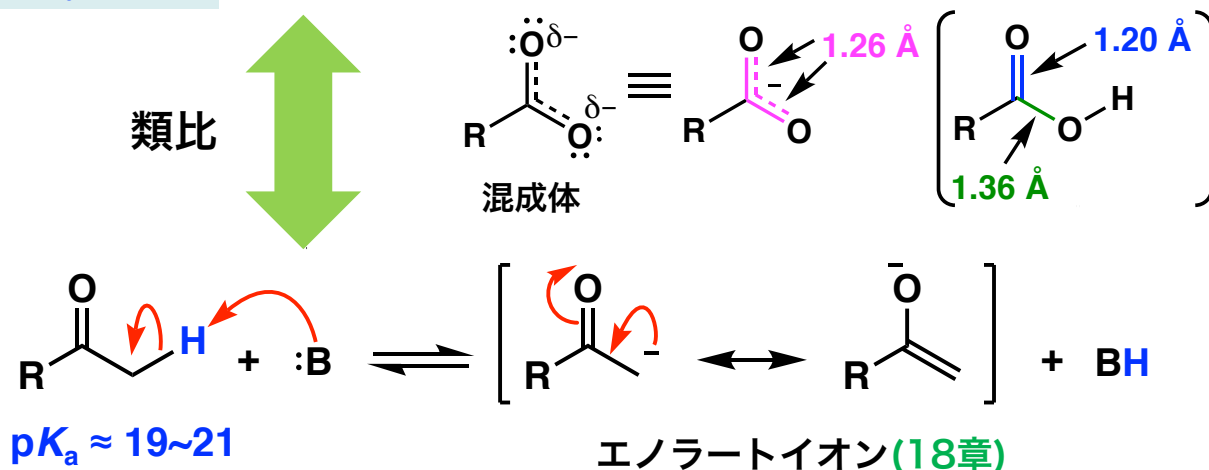
より酸性になる

19-4：共役塩基の安定化について p1142

カルボキシラートイオンが安定な理由は共鳴安定化

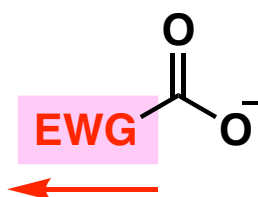


類比

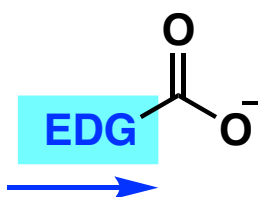


19-4：酸性度に及ぼす置換基効果(脂肪族) p1143

誘起効果(σ 結合を通じた電子効果)



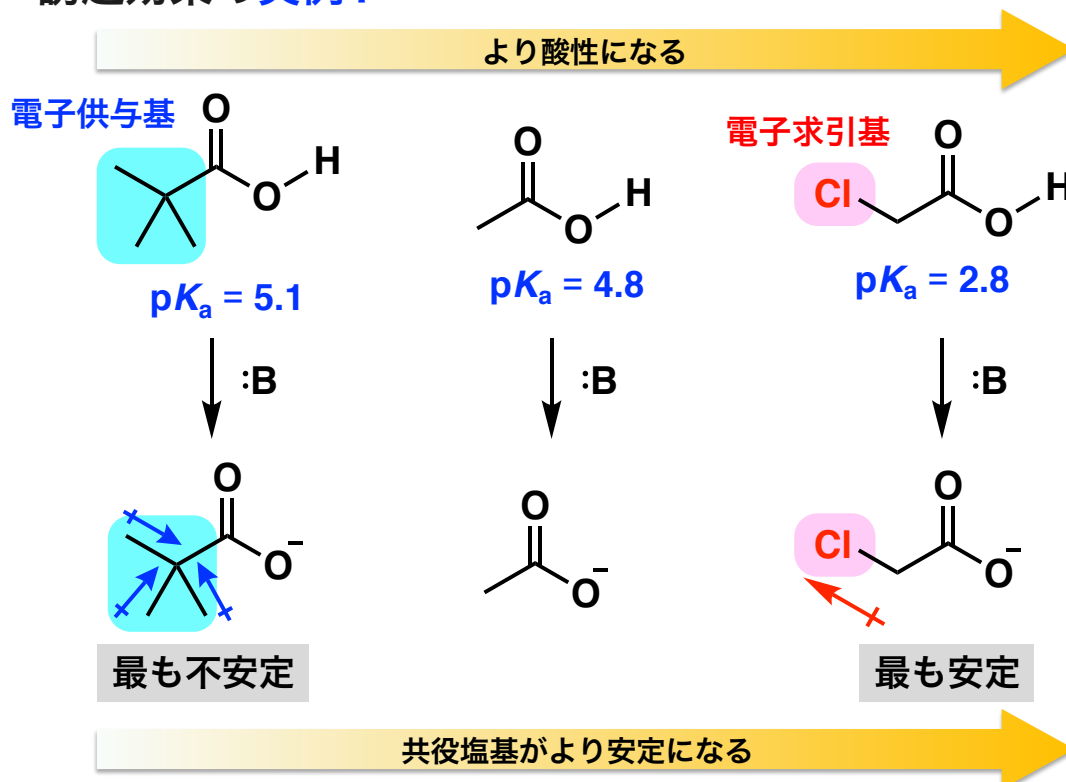
電子求引基(EWG)は**負電荷を分散**してカルボキシラートイオン(共役塩基)を安定化し、**酸性度を高く**する。



電子供与基(EDG)はカルボキシラートイオンを不安定化し、**酸性度を低く**する。

19-4：酸性度に及ぼす置換基効果(脂肪族) p1143

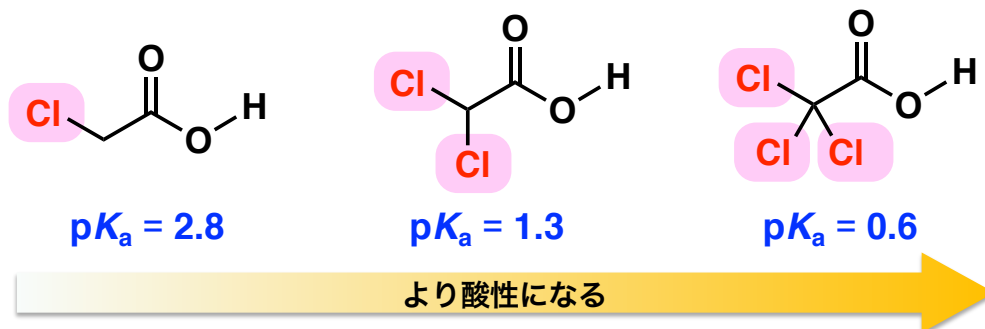
誘起効果の**実例1**



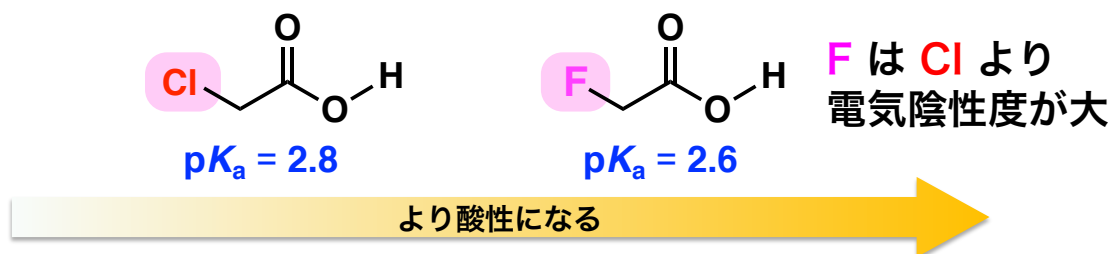
19-4：酸性度に及ぼす置換基効果(脂肪族) p1143

誘起効果の実例2

- 電気陰性度の大きな置換基の数が増えると、酸性度が高くなる



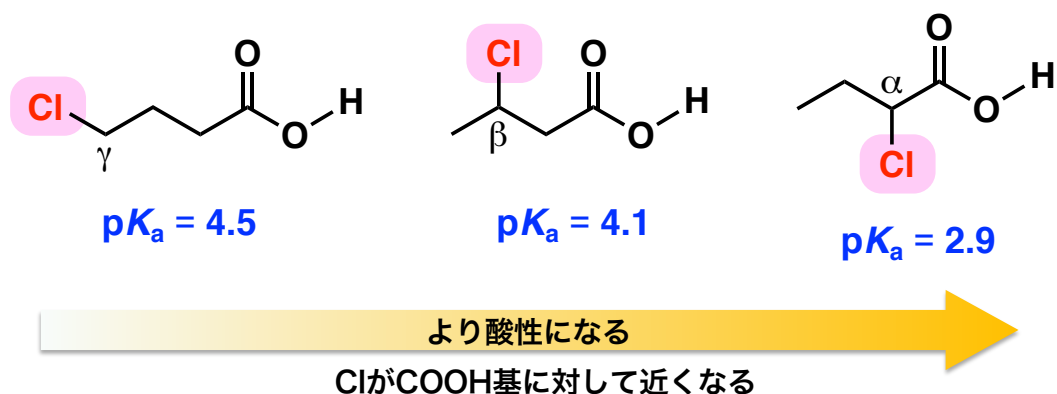
- 置換基の電気陰性度がより大きくなると、酸性度が高くなる



19-4：酸性度に及ぼす置換基効果(脂肪族) p1143

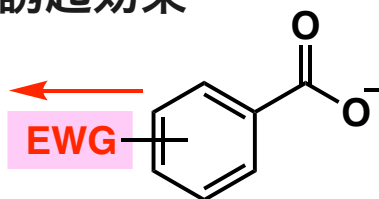
誘起効果の実例3

- 電子求引基がCOOH基に近づく、と、酸性度が高くなる

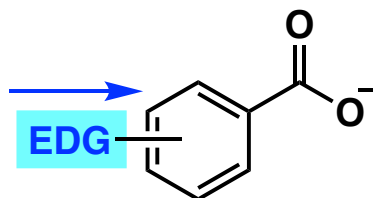


19-4：酸性度に及ぼす置換基効果(芳香族) p1143

誘起効果

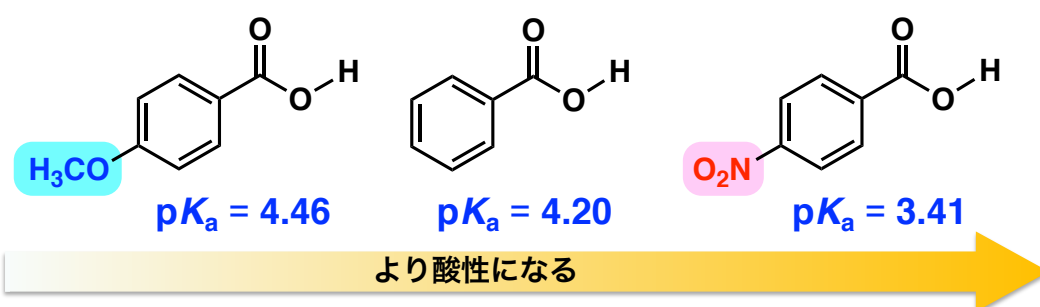


電子求引基はカルボキシラートイオン(共役塩基)を安定化し、酸性度を高くする



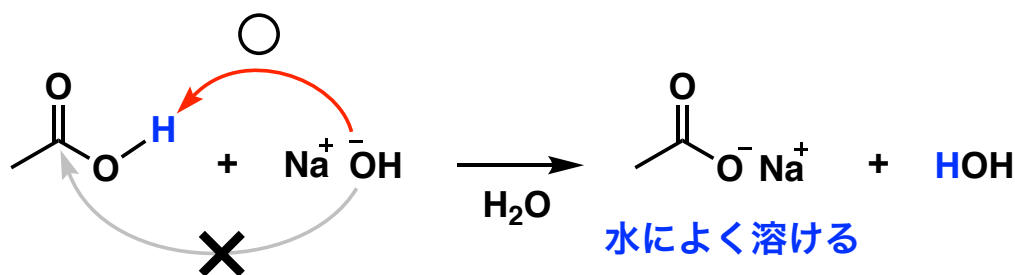
電子供与基はカルボキシラートイオン(共役塩基)を不安定化し、酸性度を低くする

例：



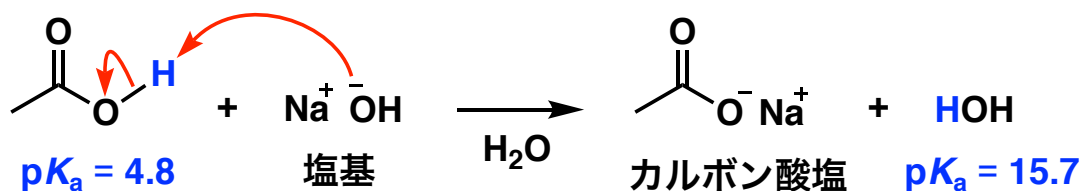
19-4：カルボン酸塩の生成 p1143

カルボン酸は、それよりも大きな $\text{p}K_a$ をもつ共役酸の塩基で脱プロトン化できる



19-4：カルボン酸塩の生成 p1143

カルボン酸は、それよりも大きな pK_a をもつ共役酸の塩基で脱プロトン化できる



カルボン酸の脱プロトン化に使われる塩基

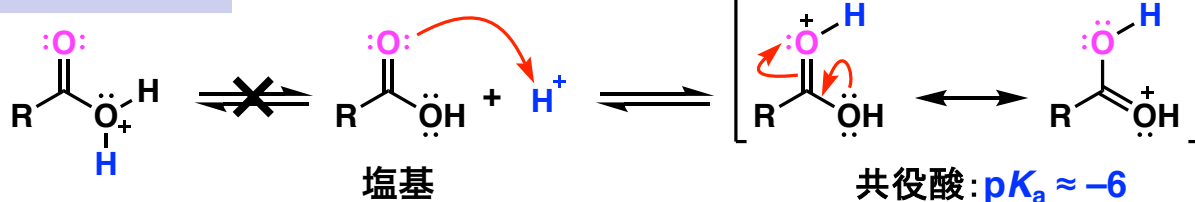
塩基	NaHCO_3	NH_3	Na_2CO_3	NaOH	NaOEt	NaH
共役酸 (pK_a)	H_2CO_3 (6.4)	NH_4^+ (9.4)	HCO_3^- (10.2)	H_2O (15.7)	EtOH (16)	H_2 (35)

塩基性度が高くなる

超重要：19-4 カルボン酸のプロトン化 p1144

2つの酸素のうちカルボニル酸素の方が塩基性が強い

共鳴安定化なし



重要：プロトン化はカルボニル酸素で起こる

ただし、共役酸の酸性が高いため起こりにくい

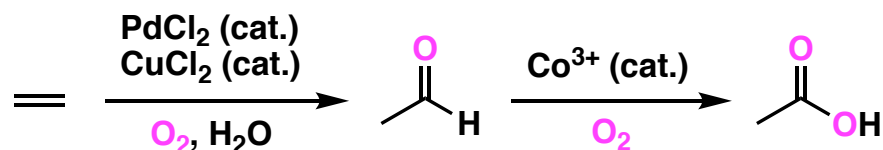


このプロトン化の位置は、カルボン酸の置換反応 (付加-脱離) の理解に重要 (次回, 19章-7)

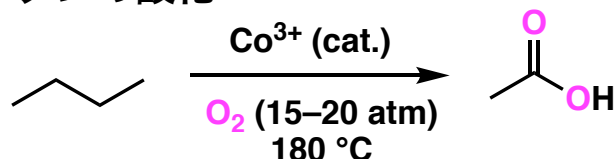
19-5：カルボン酸の工業的合成 p1145

酢酸の工業的合成法は3つ：各自教科書を読んでおく

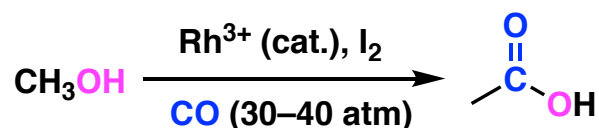
1) エテンの酸化(Wacker 酸化)



2) ブタンの酸化



3) メタノールのカルボニル化(Monsanto 法)

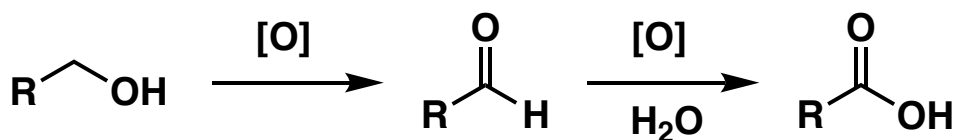


重要：19-6 カルボン酸の合成法 p1146

カルボン酸の主な合成法は3つ

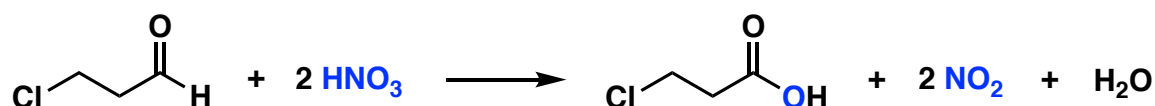
1) 第一級アルコールまたはアルデヒドの酸化(8章-5,17章-4)

炭素数は不変



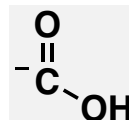
酸化剤：CrO₃-aq.H₂SO₄ (実験室で汎用)
KMnO₄, HNO₃ など

例：

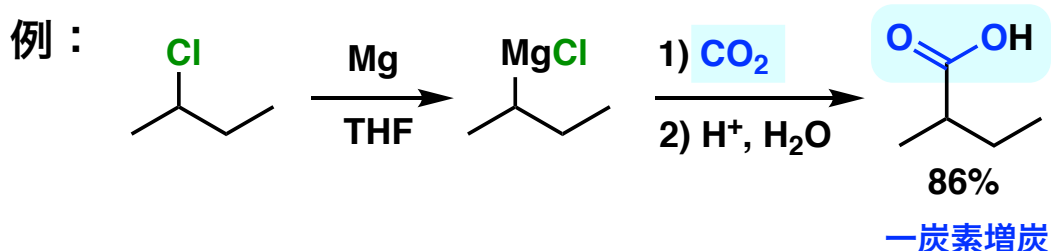
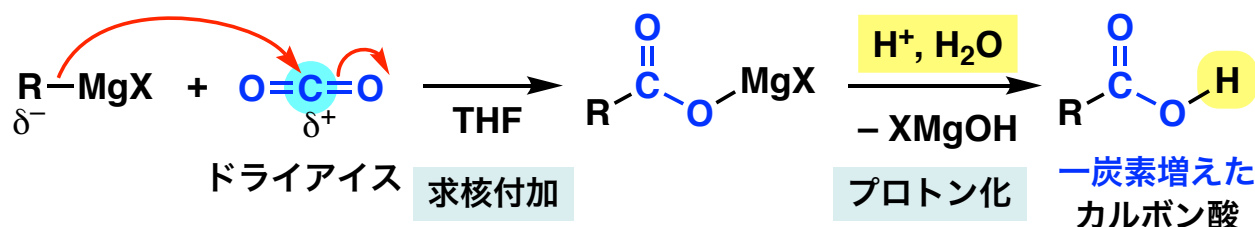


重要：19-6 カルボン酸の合成法 p1146

増炭を伴う方法 $-\text{COOH}$ 求核剤は存在しない
以下2),3) の方法で COOH を導入

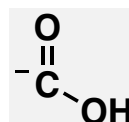


2) CO_2 への有機金属反応剤の付加(+ COOH 等価体を利用)

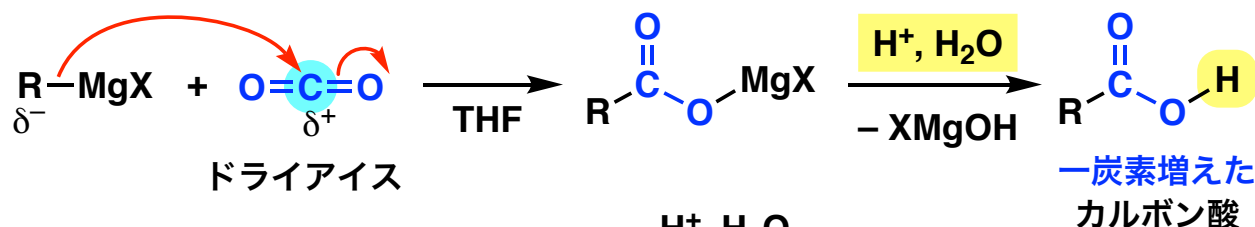


重要：19-6 カルボン酸の合成法 p1146

増炭を伴う方法 $-\text{COOH}$ 求核剤は存在しない
以下2),3) の方法で COOH を導入



2) CO_2 への有機金属反応剤の付加(+ COOH 等価体を利用)



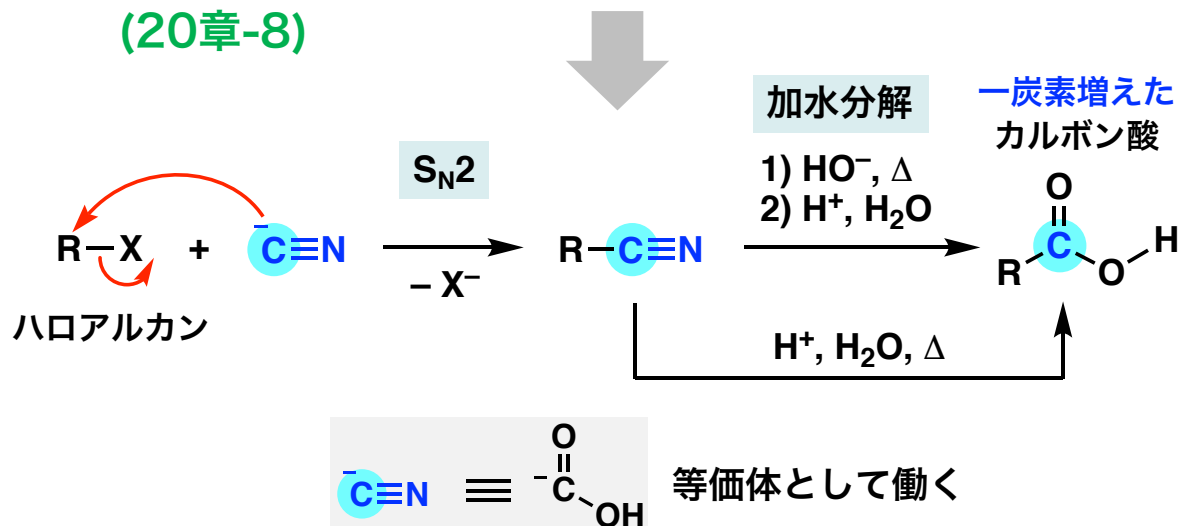
等価体として働く。優れた求電子剤

注意：有機金属試薬は $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}$ が共存できない
(p1147, 練習問題19-8参照)

重要：19-6 カルボン酸の合成法 p1147

2) シアン化物イオン(CN^-)の置換反応+ニトリルの加水分解

- ① CN^- は優れた求核剤($\text{S}_{\text{N}}2$ 反応, 6章-2)
- ② ニトリル(RCN)は加水分解するとカルボン酸を与える (20章-8)



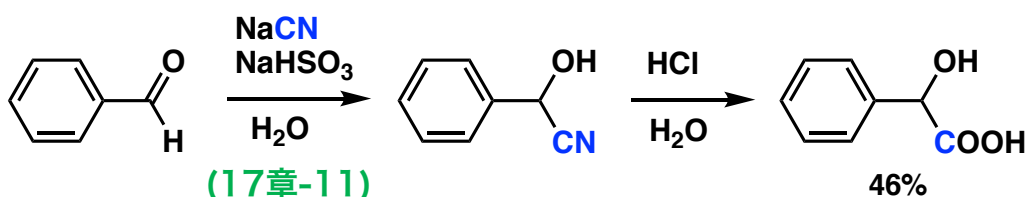
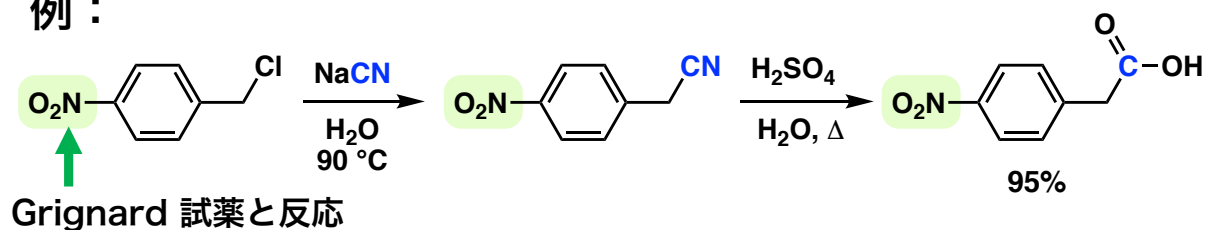
利点：-OH, -NO₂, -C(=O)R が共存できる

重要：19-6 カルボン酸の合成法 p1147

2) シアン化物イオン(CN^-)の置換反応+ニトリルの加水分解

- ① CN^- は優れた求核剤($\text{S}_{\text{N}}2$ 反応, 6章-2)
- ② ニトリル(RCN)は加水分解するとカルボン酸を与える (20章-8)

例：

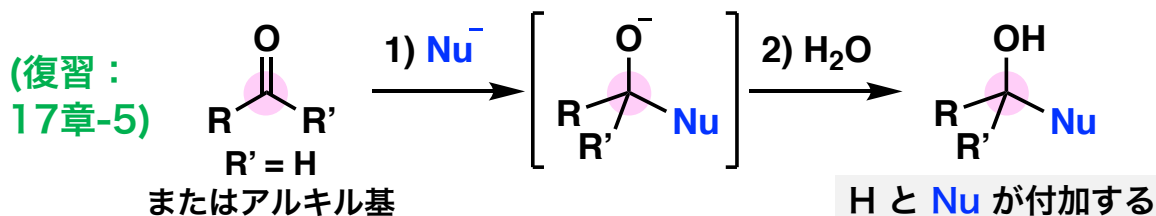


シアノヒドリンは2-ヒドロキシカルボン酸の前駆体

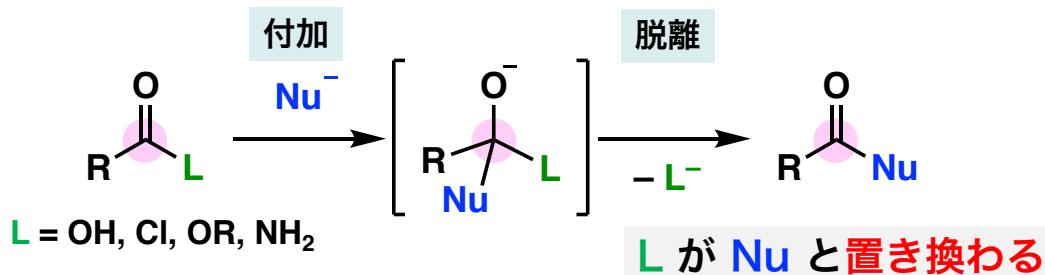
19-7：カルボキシ炭素における置換反応 p1149

概要：対比して理解する

アルデヒドやケトンに対しては求核付加反応が進行する

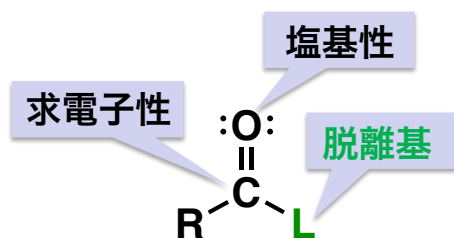


脱離基(L)をもつカルボニル化合物に対しては求核置換反応が進行する



19-7：カルボン酸誘導体について p1150

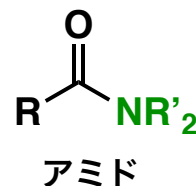
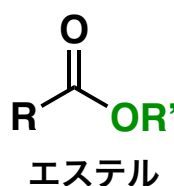
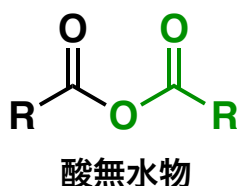
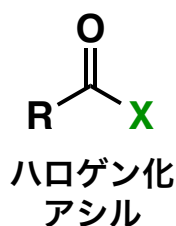
カルボン酸誘導体：脱離基(L)をもつRCOLで示される化合物



カルボン酸誘導体

炭素：求核剤による攻撃を受けやすい

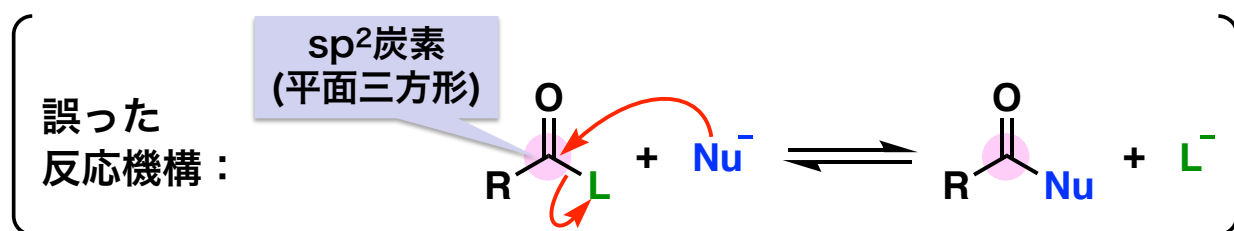
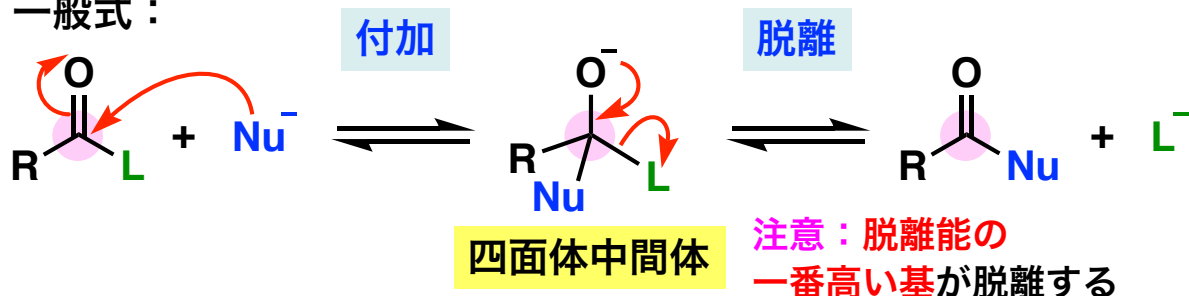
酸素：求電子剤による攻撃を受けやすい



重要：19-7 付加－脱離による求核置換反応 p1151

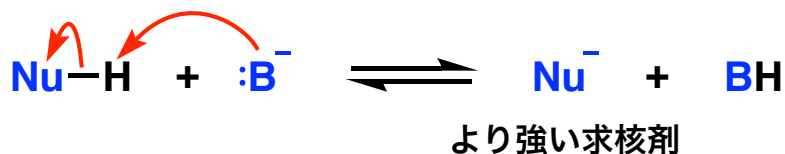
超重要：カルボン酸誘導体は**2段階**の付加－脱離による求核置換反応を起こす(平衡反応)

一般式：

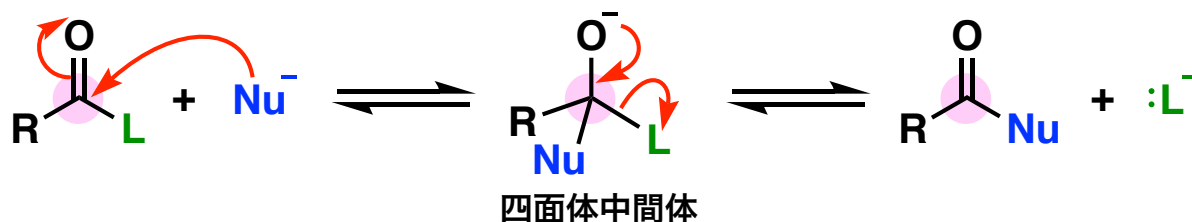


19-7：塩基触媒による付加－脱離反応 p1151

段階1：脱プロトン化



段階2：付加－脱離

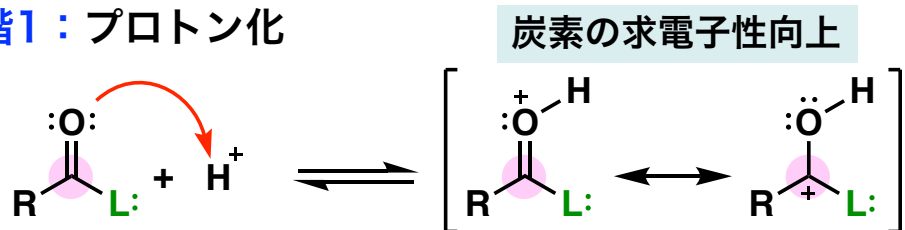


段階3：触媒再生

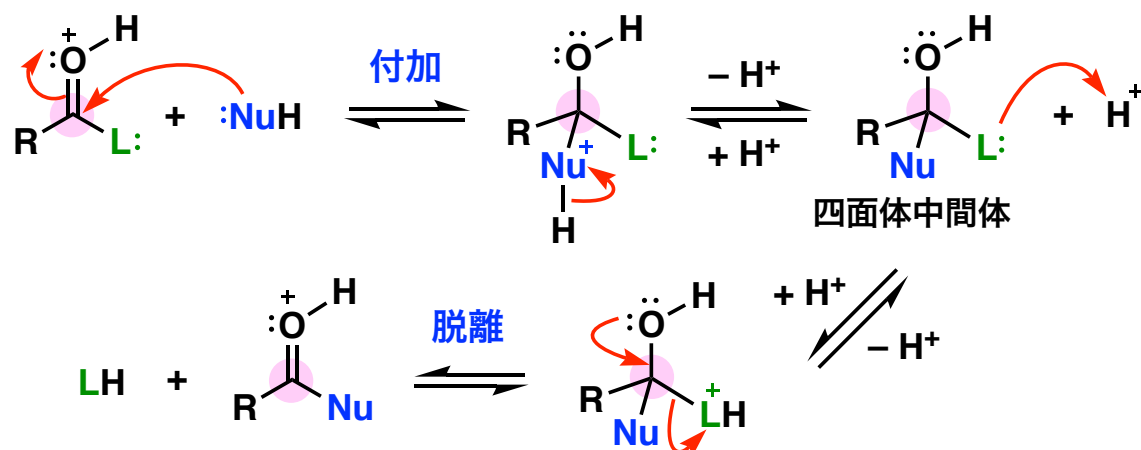


19-7 : 酸触媒による付加－脱離反応 p1152

段階1 : プロトン化

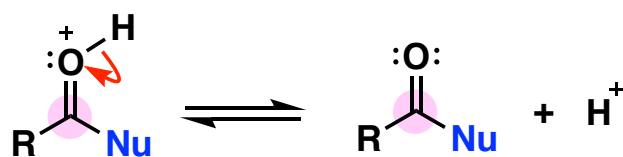


段階2 : 付加－脱離

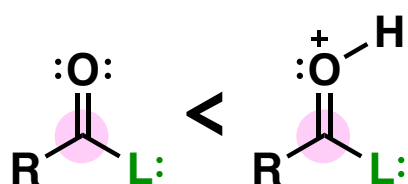


19-7 : 酸触媒による付加－脱離反応 p1152

段階3 : 脱プロトン化



酸の役割 : カルボニル基の活性化(段階1)と脱離能の向上(段階2)



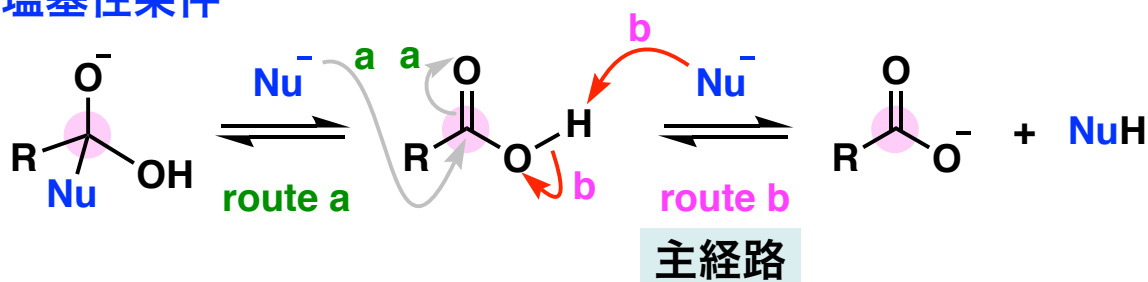
求電子性(段階1)



脱離能(段階2)

19-7：カルボン酸の付加脱離 p1153

塩基性条件



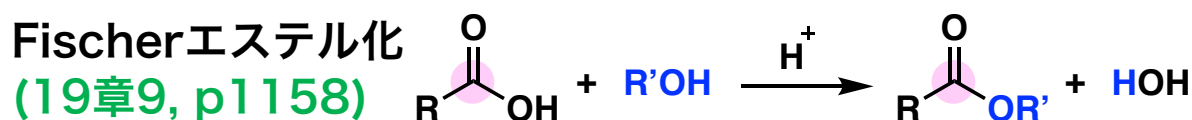
- ・ 注意：カルボン酸の -OH は脱離能が低いいため、
塩基性条件での付加-脱離は困難
- ・ 求核剤が塩基として働き、脱プロトン化が進行(route b)



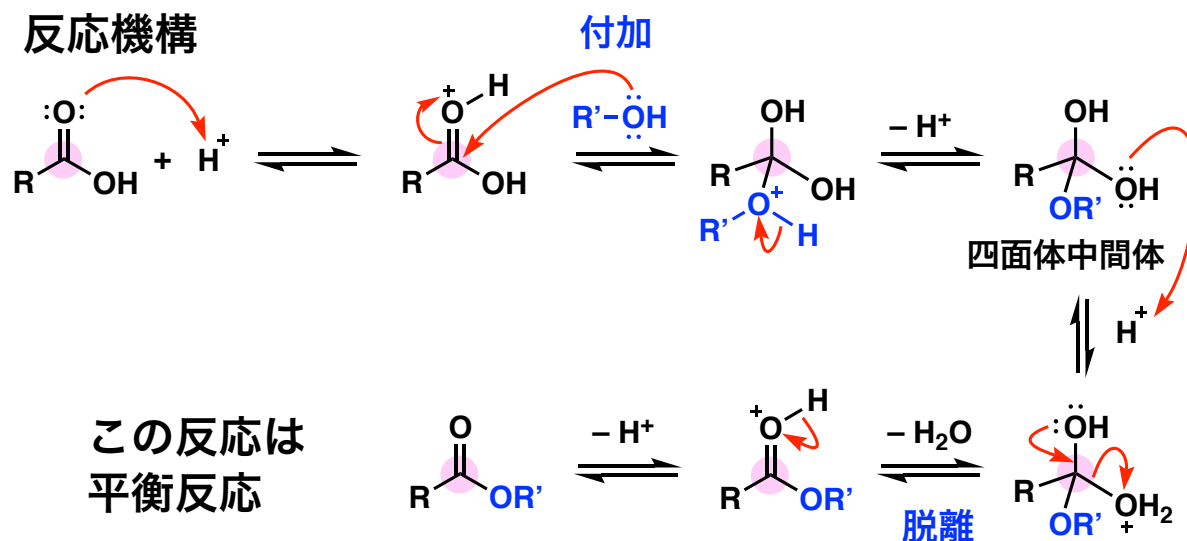
- ・ カルボン酸の付加-脱離を実現するためには、
脱離基 -OH の活性化が必要 = 例えば酸触媒による活性化

脱離能： $\text{-OH} < \text{H}_2\text{O}$

19-7：酸触媒でのカルボン酸のエステル化 p1153



反応機構



脱離能： $\text{-OH} < \text{H}_2\text{O}$