

カルボン酸

Q-rad.heart

2020 年 12 月 6 日

この文書は Q-rad.heart が個人的な使用を目的として作成したものであり、内容についての正確性は保証しない。また参考文献などは示されない。

目次

第 1 章	導入	4
1.1	カルボキシ基	4
1.2	有機酸	4
1.3	カルボン酸	4
1.4	物性	4
1.4.1	沸点	4
1.4.2	溶解度	5
1.4.3	酸性度	5
1.4.4	臭気	5
1.5	合成法	5
第 2 章	飽和脂肪酸	6
2.1	名称	6
2.2	ギ酸	6
2.2.1	発見	6
2.2.2	溶解	7
2.2.3	法的規制	7
2.2.4	還元性	7
2.3	酢酸	7
2.3.1	溶解	7
2.3.2	氷酢酸	7
2.3.3	無水酢酸	7
第 3 章	その他のカルボン酸	8
3.1	不飽和脂肪酸	8
3.1.1	アクリル酸	8
3.1.2	メタクリル酸	8
3.2	ジカルボン酸	8
3.2.1	シュウ酸	8
3.2.2	アジピン酸	8
3.2.3	マレイン酸・フマル酸	8
3.3	ヒドロキシ酸	9

3.3.1	導入	9
3.3.2	グリコール酸	9
3.3.3	乳酸	9
3.3.3.1	L-乳酸	9
3.3.3.2	乳酸菌	9
第 4 章	RS 表記法	10
4.1	RS 表記法	10
4.2	CIP 順位則	10

第 1 章

導入

1.1 カルボキシ基

カルボキシ基とは、 -COOH で表される官能基のことをいう。

1.2 有機酸

有機酸とは、有機化合物であって、酸性を示すもののことをいう。

1.3 カルボン酸

カルボン酸とは、有機酸であって、かつ一つ以上のカルボキシ基をもつもののことをいう。

カルボキシ基がひとつであるようなカルボン酸について、これをモノカルボン酸という。

カルボキシ基がふたつであるようなカルボン酸について、これをジカルボン酸という。

カルボキシ基がみつであるようなカルボン酸について、これをトリカルボン酸という。

以下同様に、テトラカルボン酸・ペンタカルボン酸・ヘキサカルボン酸……とつづく。

脂肪酸とは、炭化水素基にカルボキシ基がひとつつながれた構造のカルボン酸である。炭素数が大きいものについてこれを高級脂肪酸、小さいものについて低級脂肪酸という。

例 1.3.1

ヘキサカルボン酸の例として、ベンゼンの水素をすべてカルボキシ基に置換したメリト酸などが挙げられる。

1.4 物性

カルボン酸について、以下の図に示すような二量体を形成する。

この性質は、カルボン酸の物性にも影響を与える。

1.4.1 沸点

同炭素数のアルコール・アルデヒドに比べ、カルボン酸の沸点は高い傾向にある。これは、上に述べたように、カルボン酸は二量体を形成し、そのため「みかけの分子量」がより大きくなるため、沸点が高くなる。

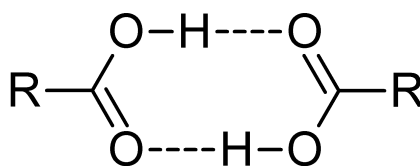


図 1.1

1.4.2 溶解度

低炭素数のカルボン酸については水に溶けやすいが、炭素数の多い脂肪酸などにおいては、疎水性のアルキル基が大きくなるため、溶解度は下がる。

1.4.3 酸性度

極性溶媒においては、カルボキシ基のプロトンが電離して酸性を示す。共役塩基 —CO_2^- はカルボキシレートアニオンと呼ばれる。これは非局在化して安定する。

1.4.4 臭気

カルボン酸の多くは悪臭を持つが、アルコールと縮合させたカルボン酸エステル (—COO—) は心地よい芳香を持つことが多い。

1.5 合成法

第一級アルコールやアルデヒドなどを、強い酸化剤によって酸化 (クロム酸カリウム K_2CrO_4 など) することで得ることができる。

第 2 章

飽和脂肪酸

2.1 名称

以下に飽和脂肪酸についての慣用名についての表を示す。

炭素数	慣用名	IUPAC 名	化学式
1	ギ酸	メタン酸	HCOOH
2	酢酸	エタン酸	CH_3COOH
3	プロピオン酸	プロパン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}$
4	酪酸	ブタン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
5	吉草酸	ペンタン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
6	カプロン酸	ヘキサン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
7	エナント酸	ヘプタン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$
8	カプリル酸	オクタン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
9	ペラルゴン酸	ノナン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
10	カプリン酸	デカン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
12	ラウリン酸	ドデカン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
14	ミリスチン酸	テトラデカン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
16	パルミチン酸	ヘキサデカン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
17	マルガリン酸	ヘプタデカン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$
18	ステアリン酸	オクタデカン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

2.2 ギ酸

2.2.1 発見

エゾアカヤマアリ類の蟻塚から酸性の蒸気が出る現象については、15 世紀初頭の時点では錬金術師や博物学者の一部には知られていた。1671 年、イギリスの博物学者 John Ray は死んだアリの蒸留により、ギ酸を初めて単離する。

2.2.2 溶解

水や多くの極性溶媒・炭化水素に対して溶解する。

2.2.3 法的規制

日本では 90% 以上の水溶液は毒物及び劇物取締法により劇物に、消防法により危険物第 4 類に、また安衛法による文書交付対象物質に指定されている。

2.2.4 還元性

ギ酸はアルデヒドでもあるため、還元性を示す。しかし、フェーリング反応はほとんど示さない (これは、ギ酸イオンが銅イオンと安定なキレート錯体を形成するためである)。銀鏡反応は生じる。

2.3 酢酸

2.3.1 溶解

水、アセトニトリル、エタノール、酢酸エチル、クロロホルム、ベンゼン、エーテル、石油エーテルと任意の割合で混和する。

2.3.2 氷酢酸

純粋に近い酢酸は、室温が下がると凝固する。

2.3.3 無水酢酸

脱水剤を加えて加熱すると、無水酢酸を生じる。

第 3 章

その他のカルボン酸

3.1 不飽和脂肪酸

3.1.1 アクリル酸

化学式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ で表されるカルボン酸。合成樹脂の原料となる。

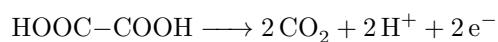
3.1.2 メタクリル酸

化学式 $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ で表されるカルボン酸。合成樹脂の原料となる。

3.2 ジカルボン酸

3.2.1 シュウ酸

化学式 $\text{HOOC}-\text{COOH}$ で表されるジカルボン酸。還元剤として以下のようにはたらく。



無水物は常温常圧で無色の固体である。吸湿性を持ち、空気中に放置すると二水和物となる。

3.2.2 アジピン酸

化学式 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ で表される物質であり、無臭の無色結晶性粉末。

シクロヘキサンやフェノールから合成される。またナイロン 66 の原料でもある。過熱により分解して吉草酸などを生じる。

3.2.3 マレイン酸・フマル酸

マレイン酸・フマル酸はともにエチレンのふたつの水素がカルボキシ基に置換した化合物であり、これらは互いにシス・トランス異性体となっている。マレイン酸はシス形であり、カルボキシ基どうしが縮合して無水マレイン酸を生じる。

3.3 ヒドロキシ酸

3.3.1 導入

ヒドロキシ酸とは、ヒドロキシ基 $-OH$ を持つカルボン酸のことをいう。

3.3.2 グリコール酸

グリコール酸とは、化学式 $CH_2OH-COOH$ を持つヒドロキシ酸で、別名ヒドロキシ酢酸ともいう。

摂取すると、毒性のあるシュウ酸 ($COOH-COOH$) に代謝されるため、3.6% 以上を越えて含む製剤は劇物指定を受ける。

3.3.3 乳酸

2-ヒドロキシプロピオン酸 $CH_3-CH(OH)-COOH$ のことを乳酸という (3-ヒドロキシプロピオン酸 CH_2OH-CH_2-COOH については β -乳酸とよばれることがある)。

乳酸は不斉炭素原子を持つため、鏡像異性体が存在する。

定義 3.3.1

分子のキラリティーを生じさせるもととなる原子について、キラル中心という。

L-乳酸とは、S-体の乳酸のことを指す。

D-乳酸とは、R-体の乳酸のことを指す。

3.3.3.1 L-乳酸

L-乳酸は、解糖系における生成物である (筋肉疲労の原因物質として考えられていたこともあったが、近年の研究により乳酸ではなくカリウムイオン K^+ が鍵物質であると判明している)。

3.3.3.2 乳酸菌

乳酸菌とは、炭水化物を分解して乳酸を産生する微生物のことである。

第 4 章

RS 表記法

4.1 RS 表記法

以下に述べる CIP 順位則によって、官能基に対して順序付けを行うことができる。この順序付けに基づいて、最も順位の低い官能基を奥側に向け、残りの置換基を順位の高いものから辿ったとき、右回りになるものを R 体、左回りになるものを S 体という。

4.2 CIP 順位則

原則としては、元素番号の大きいものについて高い順位を与える。以下、順位則の記述を簡略化するため、官能基に環状構造が生じないと仮定する。

まず、官能基について、二重結合あるいは三重結合を持たない場合について考える。

官能基が与えられたとき、元素番号を頂点とする木構造を抽出することができる。すなわち、原子団 X に接続した官能基が与えられたとき、X に直接接続している原子の元素番号を根とし、X から離れた方向の原子番号を、木構造における葉側の頂点とすることで木構造を得ることができる。

このとき、根に書かれた数字が大きいものについて順位を高くとる。

根に書かれた数字が同じ木において、この順序を比較する際には、高さ 1 の頂点に書かれた自然数を大きいものから順に並べ、辞書式順序のもとで大きいものについて順位を高くとる。ただし、原子の個数が足りない場合は、「原子番号 0 を持つ原子が結合」していると仮想的に考える。

例 4.2.1

官能基 $-CH_3$ と $-C_2H_5$ について、それぞれから原子番号を頂点とする木を構成すると、いずれも根に 6 を持つ。高さ 1 の頂点の組について比較すると、 $-CH_3$ においては (1, 1, 1) であり、 $-C_2H_5$ においては (6, 1, 1) であるため、 $-C_2H_5$ の方が高い順位を持つ。

高さ 1 の頂点についての比較において判別がつかない場合、高さ 1 の原子であってもっとも原子番号の大きいものを選び、その頂点に接続している高さ 2 の頂点に書かれた数字についての比較を行う。

区別がつかない場合、同様に高さ 3 以上の部分についても比較を続ける。

二重結合・三重結合が存在する場合は、「レプリカ原子」を用意したうえで比較を行う。