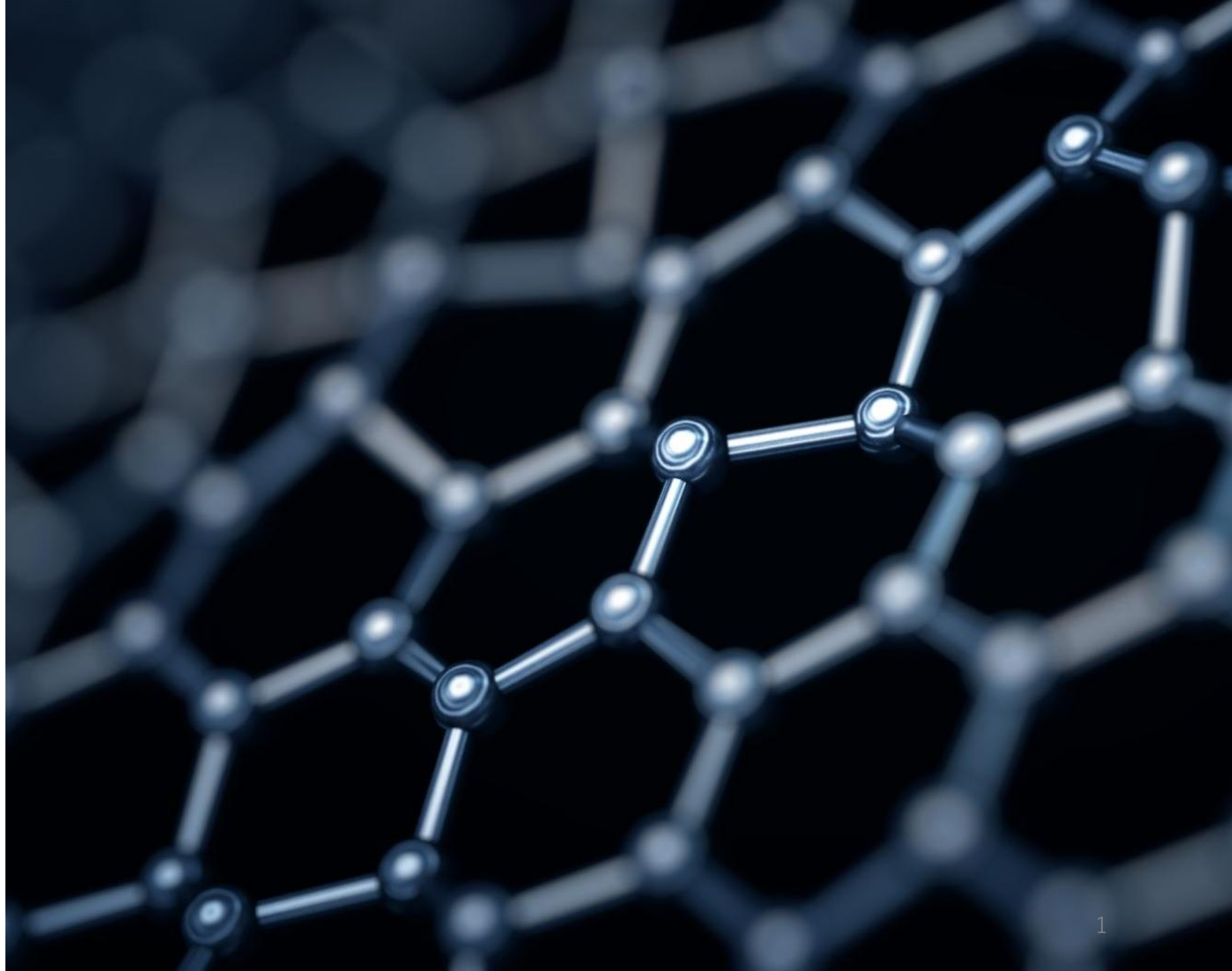


2022年秋学期

化学2 (K2)

第14回目

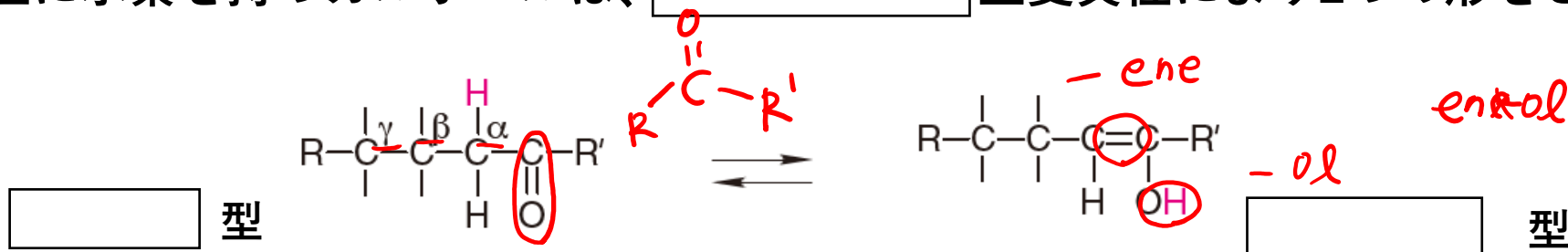
2023年1月11日(水)



前回の復習

★カルボニル化合物のいろいろな反応を理解する

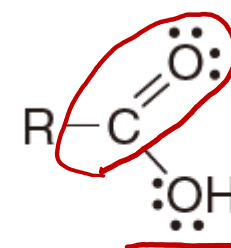
- カルボニル炭素は δ 性を帯びており、 反応が起きやすい。
- カルボニル化合物とアルコールの反応を 反応という。
- カルボニル化合物にアルコール分子が1つ付加した化合物を 、2つ付加した化合物を という。
- 糖は、構造内のアルデヒド基とヒドロキシ基が 化することで環状になる。
- グリニャール反応は有機金属反応であり、 δ に荷電した炭素が反応剤となり、カルボニル炭素を攻撃することで新しい炭素-炭素結合を作る。
- 位に水素を持つカルボニルは、 互変異性により2つの形をとる。



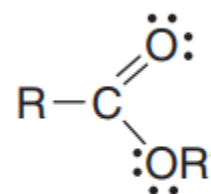
本日の目標

★カルボン酸とその誘導体の性質と反応を理解する

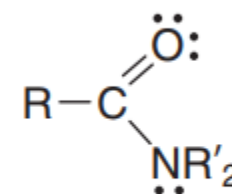
- 酸としてのカルボン酸
- いろいろなカルボン酸誘導体
- カルボン酸の反応
 - エステルの合成
 - アミドの合成
- カルボン酸誘導体の反応
 - エステルの合成
 - アミドの合成



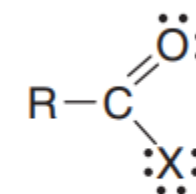
カルボン酸



エステル



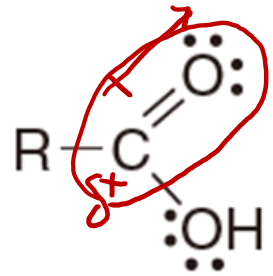
アミド



酸ハロゲン化物
(ハロゲン化アシル)



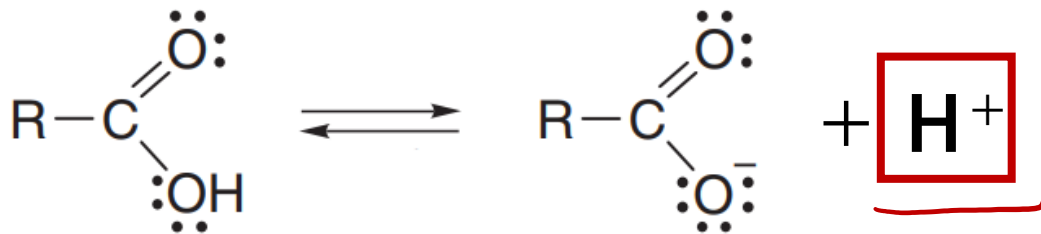
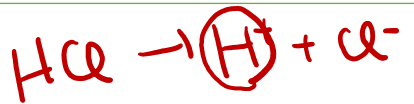
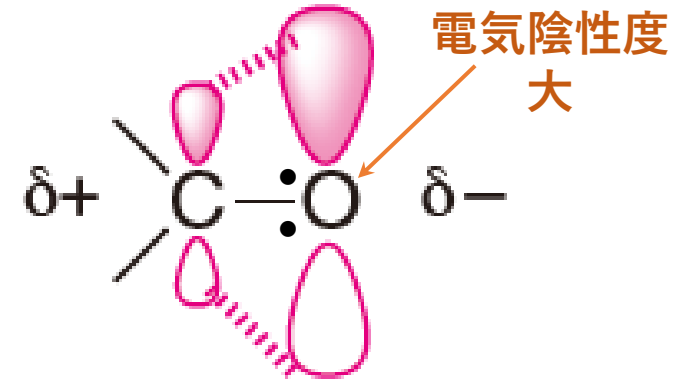
カルボン酸の構造と性質



カルボン酸

カルボキシ基の炭素(カルボニルカーボン)は、 δ^+ に荷電している

→ 求核剤の攻撃を受ける
H



カルボキシ基は水素イオンを放出する

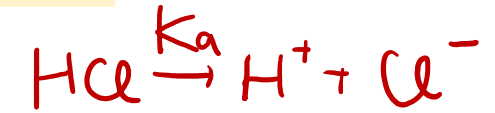
→ カルボン酸は酸性を示す



酸としての強さ

酸	分子式	pKa (25°C)
塩酸	HCl	-8.0
硫酸	H ₂ SO ₄	-3.0
	HSO ₄ ⁻	1.99
リン酸	H ₃ PO ₄	2.15
ギ酸	HCOOH	3.55
乳酸	CH ₃ CH(OH)COOH	3.66
安息香酸	C ₆ H ₅ COOH	4.00
酢酸	CH ₃ COOH	4.56
炭酸	H ₂ CO ₃	6.35
フェノール	C ₆ H ₅ OH	9.82

強酸



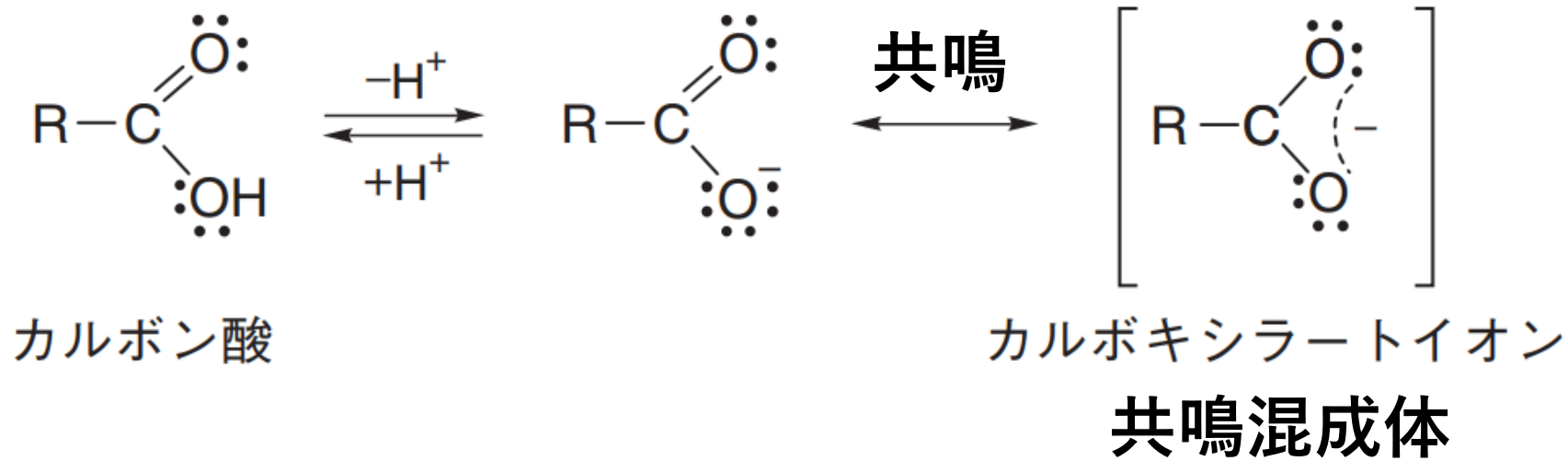
弱酸

pKa = -log(Ka), Ka=酸解離定数。

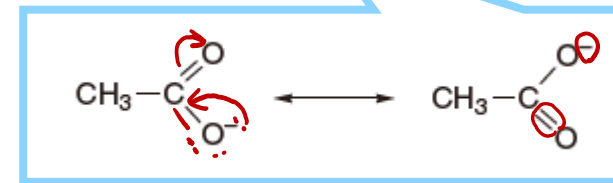
小さいほどH⁺を放出しやすい=酸として強い



酸としての強さ



共鳴構造をとれる
= 電子が非局在化している
= 安定性が高い



カルボン酸は H^+ を放出すると、安定なカルボキシラートイオンを生成する

より安定なカルボキシラートイオンを生成できるカルボン酸ほど、
水素イオンを放出しやすい = 強い酸



酸としての強さ

ギ酸(HCOOH)と酢酸(H₃COOH)ではギ酸の方が強い酸である。なぜだろう？

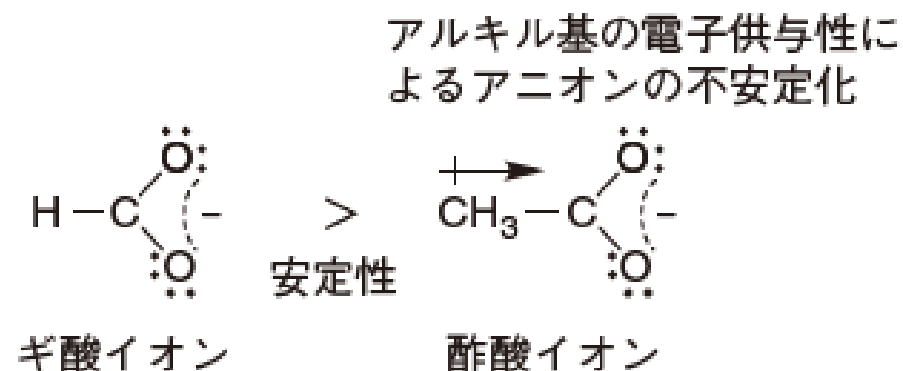
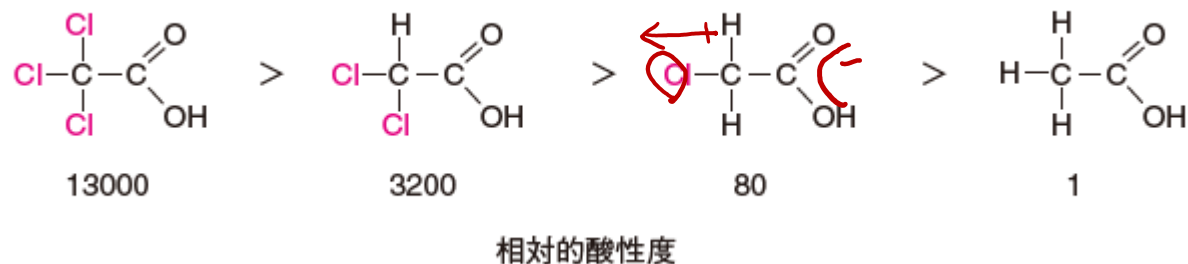


図 15-2 ギ酸イオンと酢酸イオンの安定性の比較



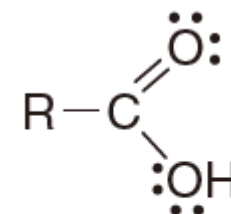
カルボキシラートイオンの負電荷を分散させる→安定性UP
→H⁺を放出しやすい＝強い酸



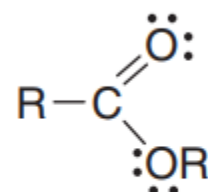
本日の目標

★カルボン酸とその誘導体の性質と反応を理解する

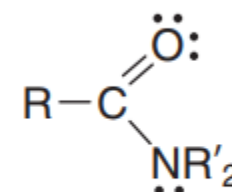
- 酸としてのカルボン酸
- **いろいろなカルボン酸誘導体**
- カルボン酸の反応
 - エステルの合成
 - アミドの合成
- カルボン酸誘導体の反応
 - エステルの合成
 - アミドの合成



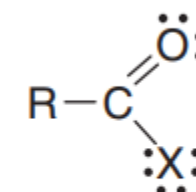
カルボン酸



エステル



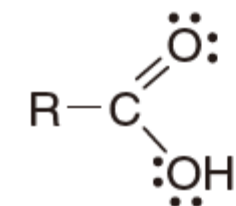
アミド



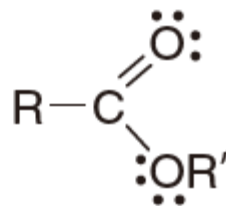
酸ハロゲン化物
(ハロゲン化アシル)



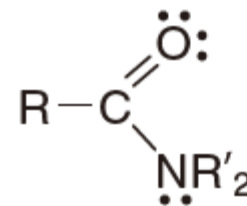
いろいろなカルボン酸誘導体



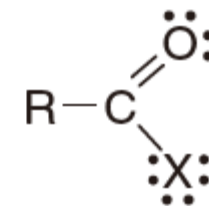
カルボン酸



エステル



アミド



酸ハロゲン化物
(ハロゲン化アシル)

図 15-4 カルボン酸誘導体

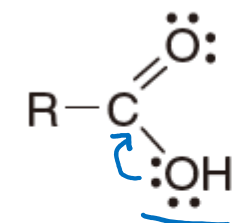
これらのカルボン酸誘導体は、カルボン酸から作ることができるほか、
ほかのカルボン酸誘導体から変換することもできる



いろいろなカルボン酸誘導体

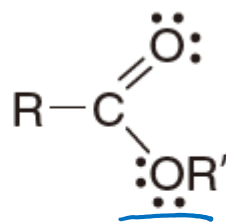
Q. 求核付加反応への反応性が高いのはどれだろう？

②



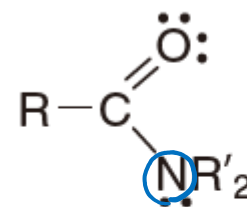
カルボン酸

③



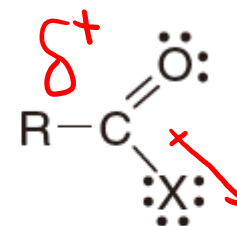
エステル

④



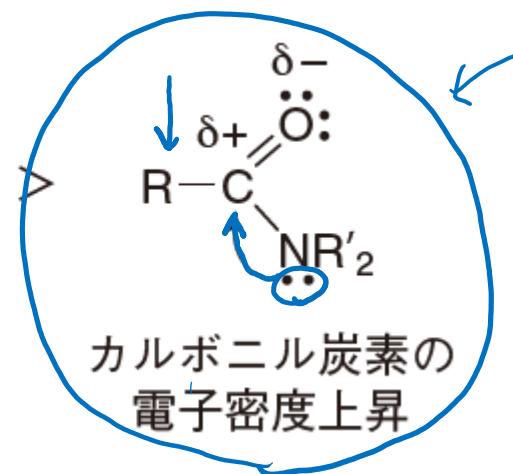
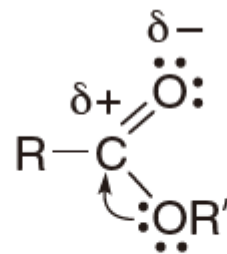
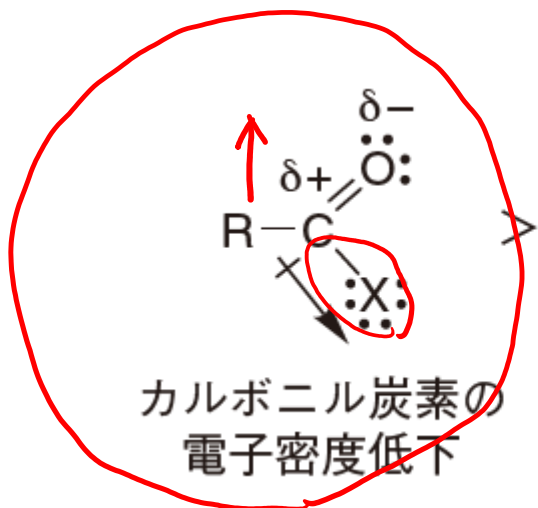
アミド

①



酸ハロゲン化物
(ハロゲン化アシル)

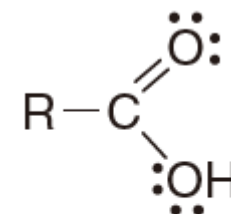
図 15-4 カルボン酸誘導体



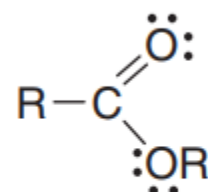
本日の目標

★カルボン酸とその誘導体の性質と反応を理解する

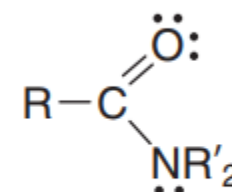
- 酸としてのカルボン酸
- いろいろなカルボン酸誘導体
 - **カルボン酸の反応**
 - エステルの合成
 - アミドの合成
- カルボン酸誘導体の反応
 - エステルの合成
 - アミドの合成



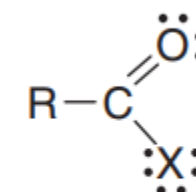
カルボン酸



エステル



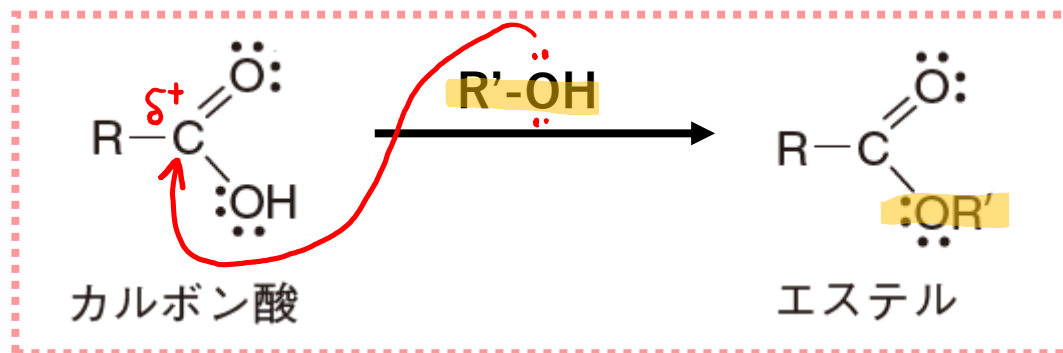
アミド



酸ハロゲン化物
(ハロゲン化アシル)

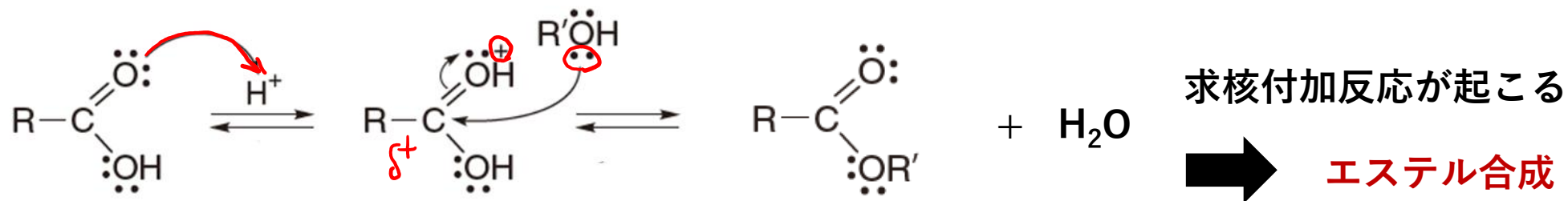


カルボン酸からエステルの合成

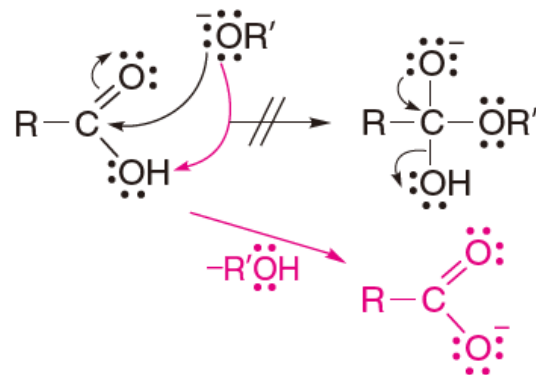


カルボニルの求核付加反応と同じ考え方

酸性条件



塩基性条件



求核付加反応は起こらない

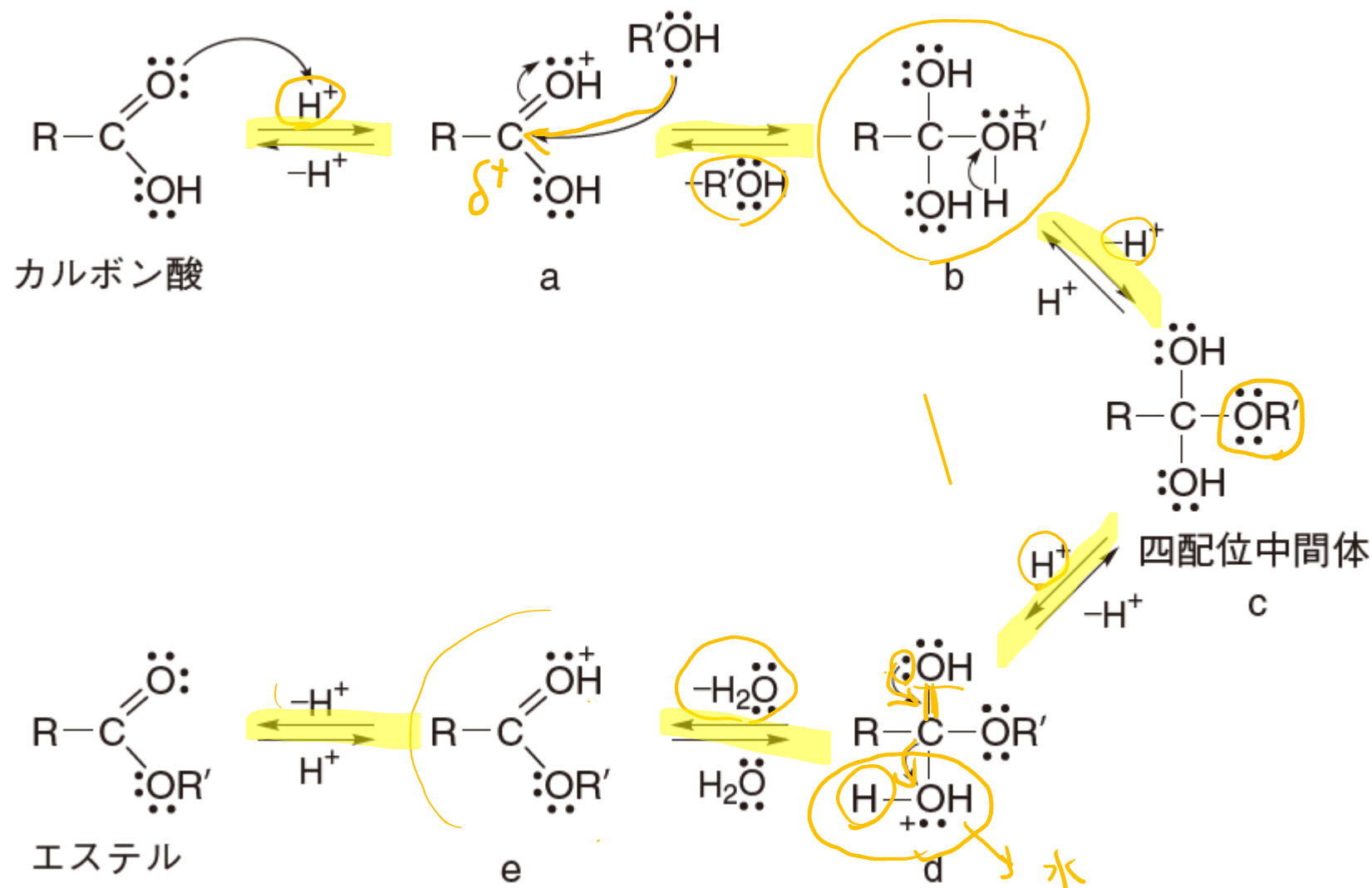
酸塩基反応が起こる

エステル合成不可



カルボン酸からエステルの合成と加水分解(逆反応)

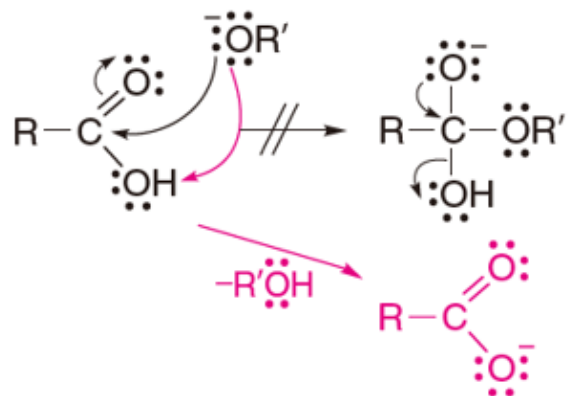
酸性条件



エステルの加水分解(塩基条件)

塩基性条件では、カルボン酸からエステルを合成することはできなかったが…

塩基性条件



求核付加反応は起こらない

酸塩基反応が起こる



エステル合成不可

エステルの加水分解反応は進行する

塩基性条件

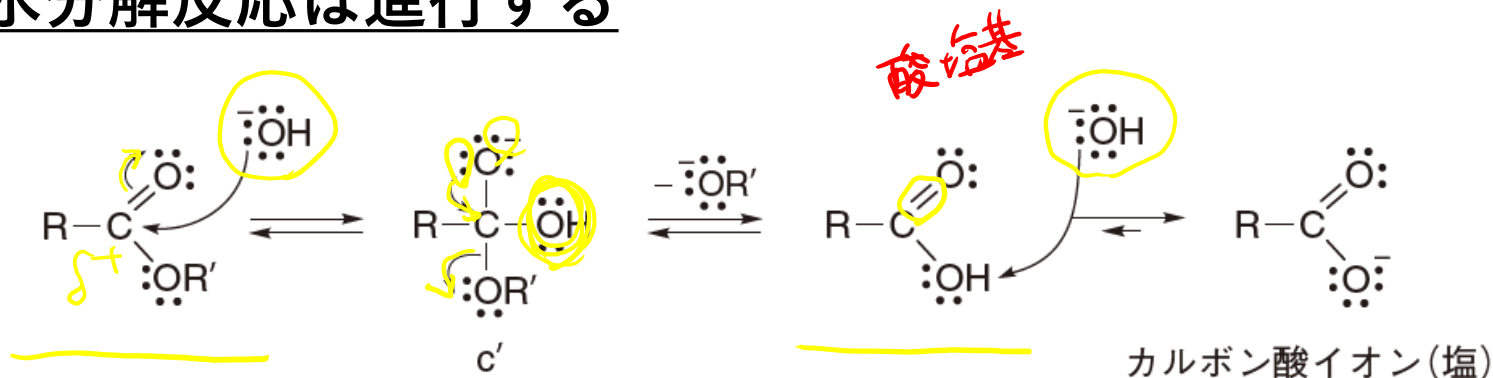


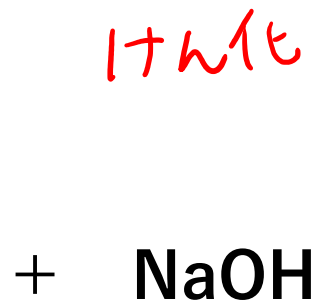
図 15-8 塩基触媒エステル加水分解



エステルの加水分解を利用した身近な例



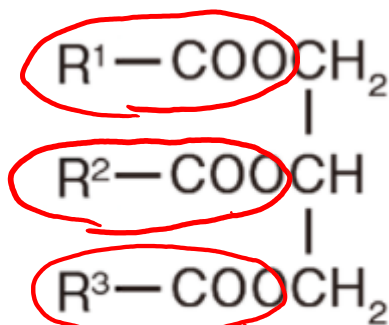
ヤシ油、ホホバオイルなど



アルカリ

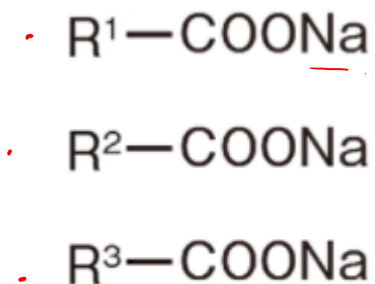
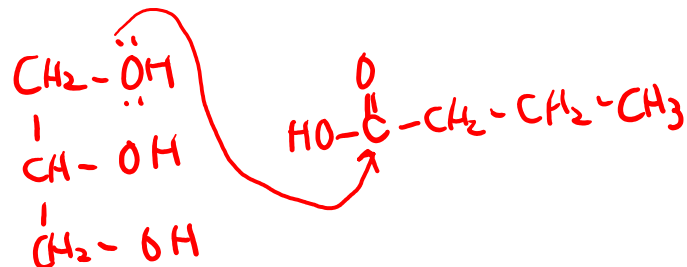


せっけん

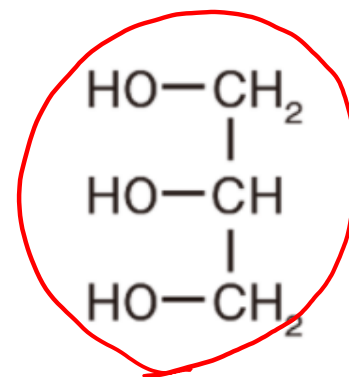


油脂

エステル

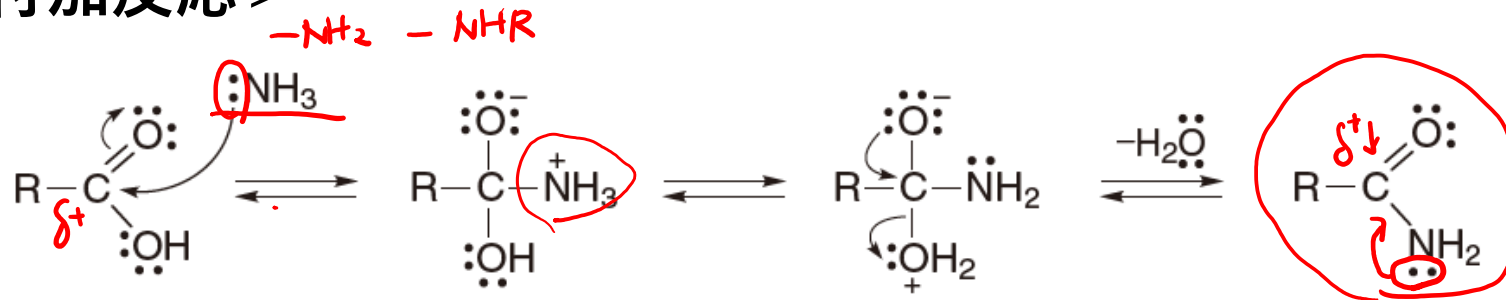


セッケン

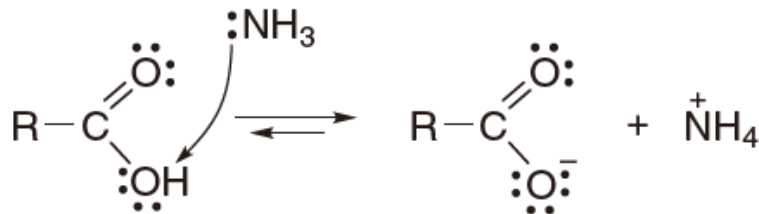


カルボン酸からアミドの合成とその逆反応

< 求核付加反応 >



< 酸塩基反応 >



酸塩基反応の進行が優先する

アミド

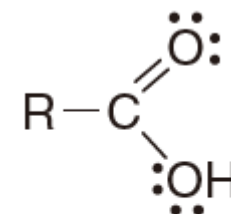
- アミドはもともと求核付加反応が起こりにくい
- カルボキシ基(酸)とアミノ基(塩基)で酸塩基反応が起こる
→ 反応が起こりにくい



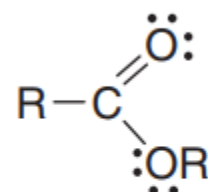
本日の目標

★カルボン酸とその誘導体の性質と反応を理解する

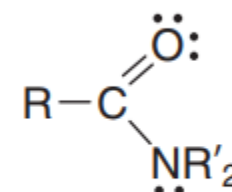
- 酸としてのカルボン酸
- いろいろなカルボン酸誘導体
- カルボン酸の反応
 - エステルの合成
 - アミドの合成
- **カルボン酸誘導体の反応**
 - **エステルの合成**
 - **アミドの合成**



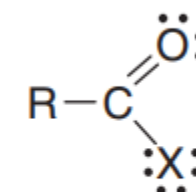
カルボン酸



エステル



アミド

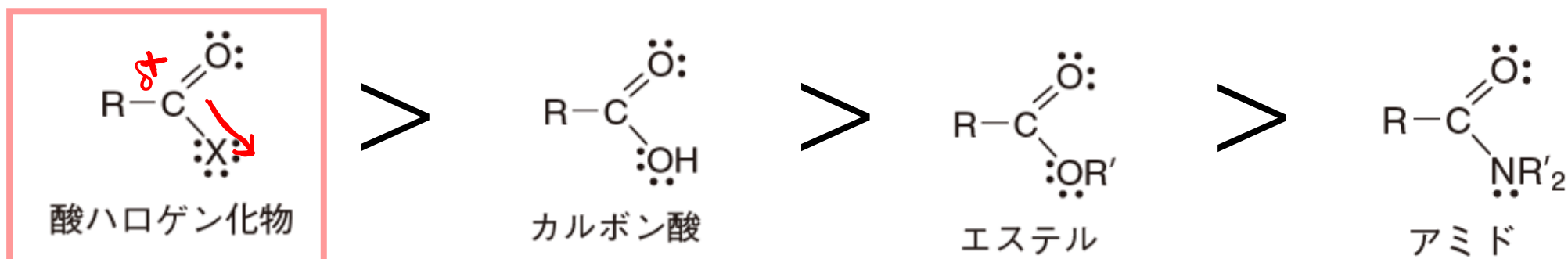


酸ハロゲン化物
(ハロゲン化アシル)



カルボン酸誘導体の反応

求核付加反応への反応性



酸ハロゲン化物を使えば、エステルやアミドの合成が効率よくできる！



酸ハロゲン化物の反応

そもそも酸ハロゲン化物を作るには…



塩化チオニル

酸ハロゲン化物

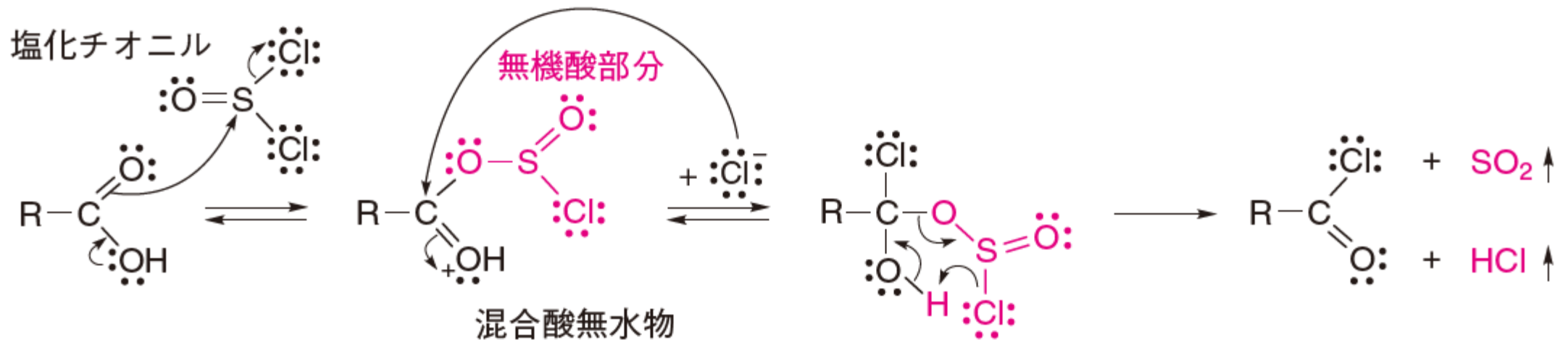


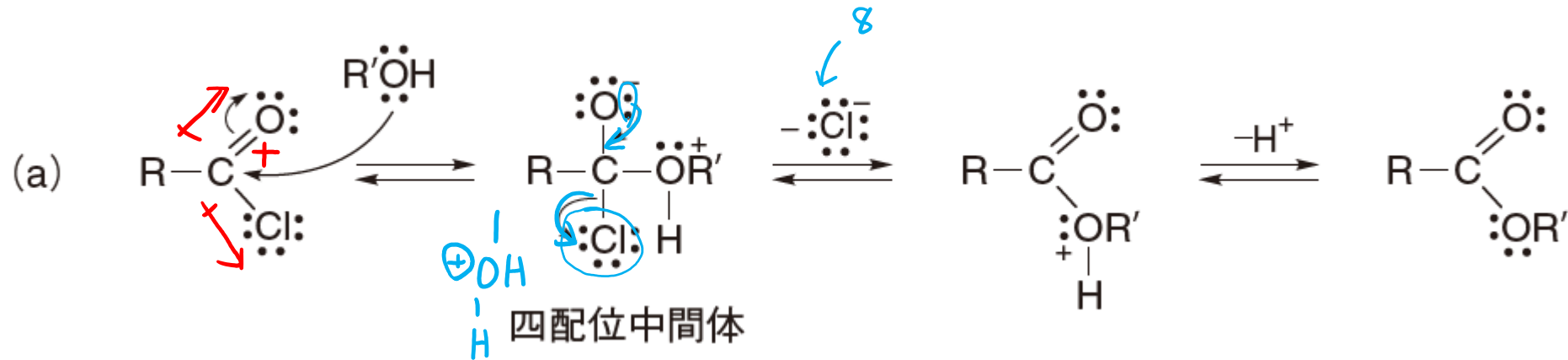
図 15-10 酸塩化物の生成



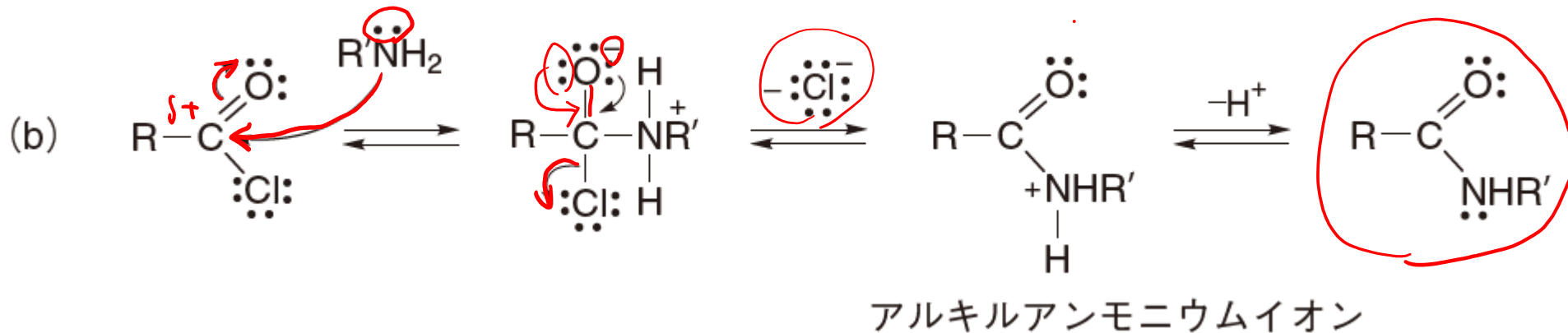
酸ハロゲン化物の反応

A) エステルの合成

$\text{Cl}^- \rightarrow$ より脱離基



B) アミドの合成



本日のまとめ

- ・ **カルボキシ基の炭素は、 $\delta +$ 性を帯びており、求核剤の反応を受けやすい**
- ・ カルボン酸は酸性を示す。
- ・ 安定なカルボキシラートイオンを形成できるカルボン酸ほど、強い酸としてはたらく。
- ・ カルボン酸誘導体について、求核付加反応の反応性は、酸ハロゲン化物 > カルボン酸 > エステル > アミドである。
- ・ カルボン酸とアルコールを反応させるとエステルが生じる。
- ・ エステルを塩基性条件下で加水分解する反応をけん化という。
油脂(エステル)をアルカリでけん化すると石鹸ができる。
- ・ 酸ハロゲン化物を用いると、カルボン酸よりも効率的にエステルやアミドを合成できる。

