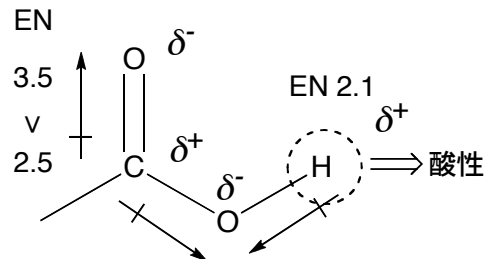


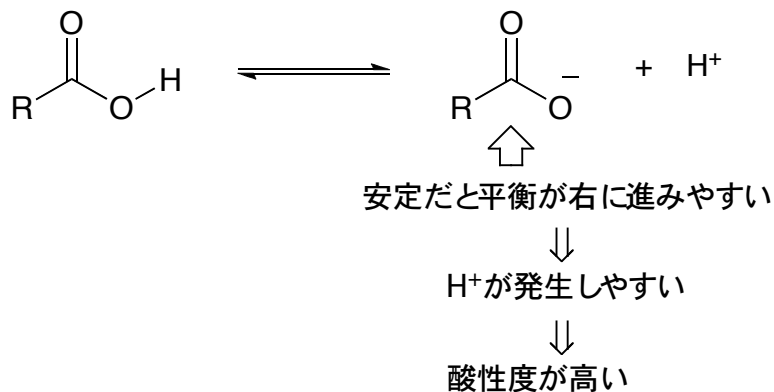
20章のポイント（製法と反応は章末のまとめ参照）

カルボン酸の性質

名前の通り、COOHのHは酸。共鳴によりアニオンであるカルボキシレートが安定であることなどから、同じO-H結合でもアルコールより大幅に酸性である（p.748-750）。CとHが δ^+ に、Oが δ^- になっているのが重要。



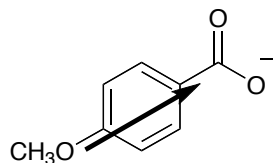
酸性の強さは、対アニオンがどれだけ安定か？で変わる。



では、どういうRだと対アニオンが安定になるのか？

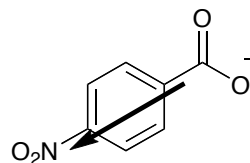
つらいアニオンという状態から少しでも電子を引き取ってくれるR（電子求引基）がいると、アニオンでも我慢できる！

例



電子供与基

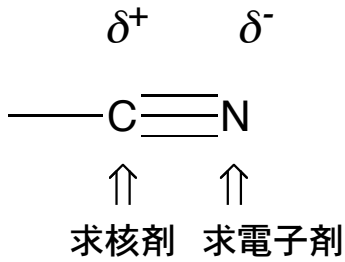
…ただでさえつらいアニオンにさらに電子をよこす
 \implies アニオンになりたくない
 \implies 酸性度が低い



電子求引基

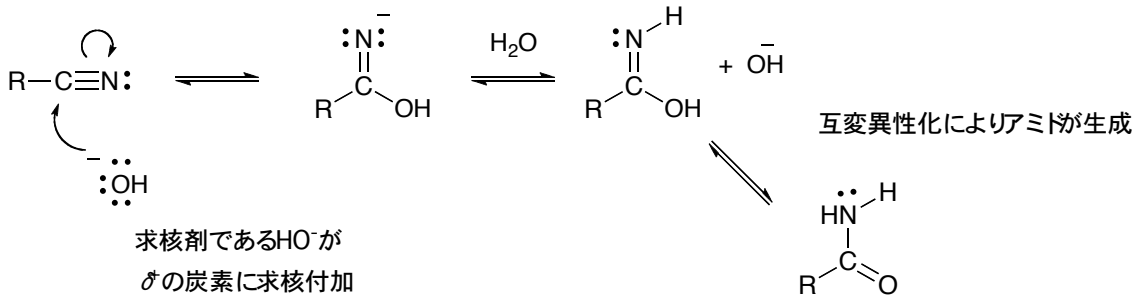
…つらいアニオンから電子を引き取ってくれる
 \implies アニオンになってもいいかな
 \implies 酸性度が高い

ニトリル



アシル化合物（カルボニル化合物）と同じく、C側に求核剤がくる（つまり逆のN側に求電子剤）。

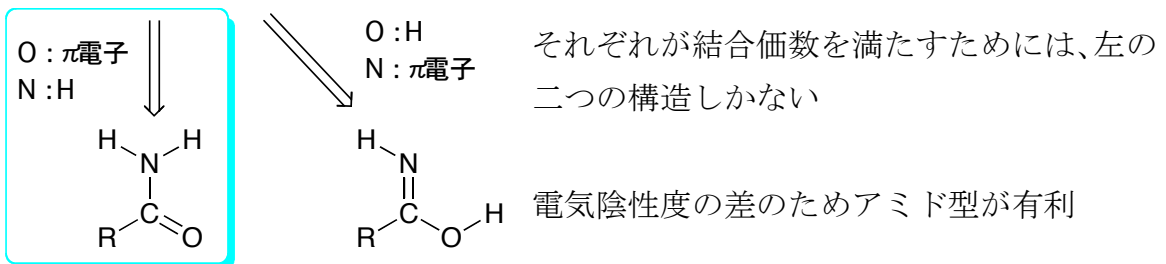
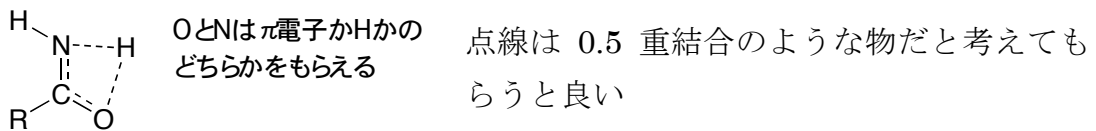
脱離基がないので、求核置換反応は起きず、求核付加反応が起きる



反応の例として水和反応（アミドが出来るまで）について解説

- ① OH^- は求核剤なので、 δ^+ であるニトリルの炭素に付加
- ② 分かりにくいかも知れないのが、最後の互変異性化。以下の理由でアミドになる

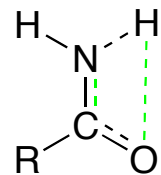
アミドは実際には下のような中間的な構造を取っている



電気陰性度が高いOの方が
より電子を取りやすい

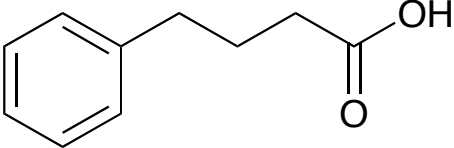
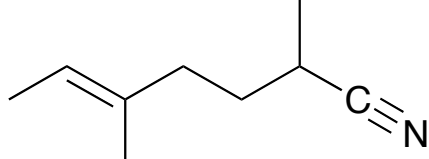
ただし実際には右のような感じ
と考えると良い（薄い点線の寄

与は弱い）。このためアミドの C-N 結合は非常に回転しにくい。

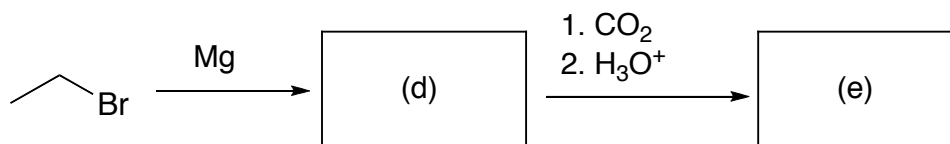
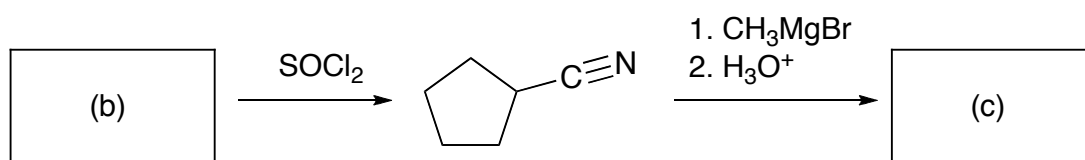
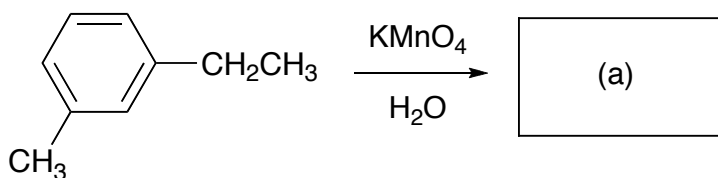
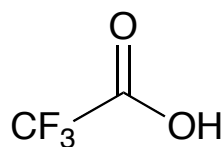
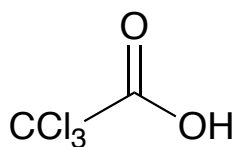
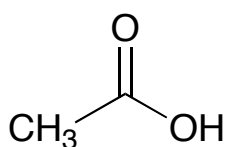


練習問題

1 以下の化合物に対して、構造が示してあるものには IUPAC 名を、IUPAC 名が示してあるものには構造を答えよ。

| | |
|---|--|
| (a) <i>trans</i> -3-メチルシクロペンタンカルボニトリル | (b) 2-(4-クロロシクロヘキシル)エタン酸 |
| (c)  | (d)  |

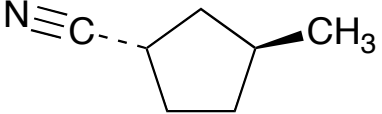
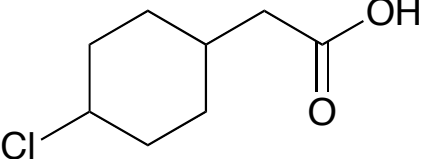
2 次のカルボン酸を酸性度が高い順に並べよ



3 以下の反応の空欄を埋めよ。

解答

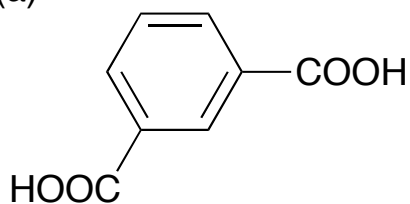
1

| | |
|---|--|
| (a)  | (b)  |
| (c) 4-フェニルブタン酸 4-phenylbutanoic acid | (d) (<i>E</i>)-2,5-ジメチルヘプト-5-エンニトリル リル ((<i>E</i>)-2,5-ジメチル-5-ヘプテンニトリル) (<i>E</i>)-2,5-dimethylhept-5-enenitrile |

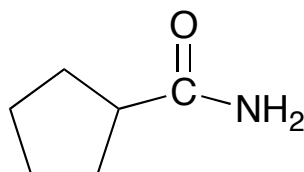
2 酸性度が高い順から $\text{CF}_3\text{COOH} > \text{CCl}_3\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$

3

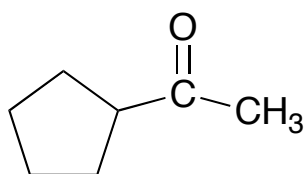
(a)



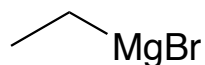
(b)



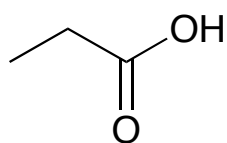
(c)



(d)



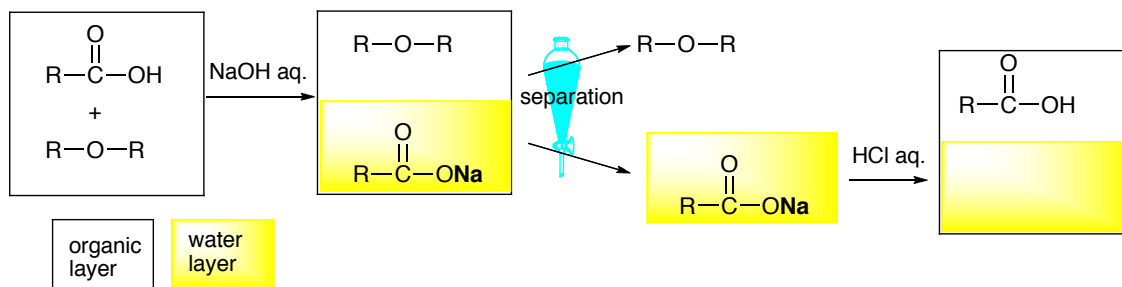
(e)



補足

カルボン酸の精製 (p. 748)

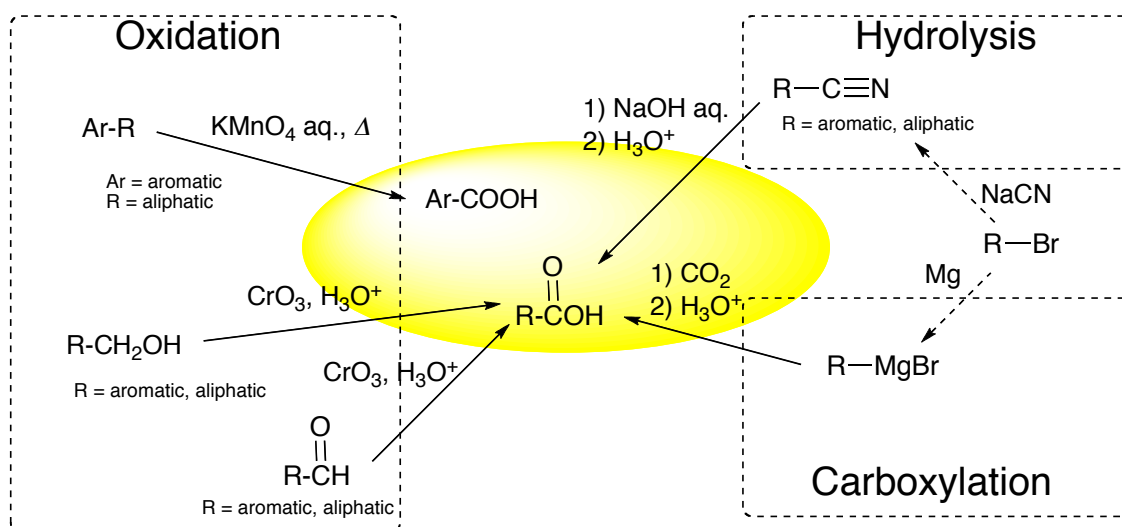
多くのカルボン酸は親油性で、他の炭化水素やエーテルなどそのままではすぐに分離できない。これを以下のような操作を行うことで分離できる（例はエーテルとの分離）。



非イオン性であるカルボン酸のほとんどは水に溶けないが（酢酸などアルキル鎖が短いものは除く）、イオン性であるカルボン酸塩は水に溶ける（あまりアルキルが長いと溶けないし、界面活性剤なのでものすごく泡立ったりはするが）。そこで、塩基によってカルボン酸塩にすれば、分液によってエーテルとカルボン酸は分離できる。分離後に、カルボン酸塩水溶液に強酸を加えれば、再び非水溶性のカルボン酸と水溶液に分離できる。

カルボン酸の製法 (p. 754)

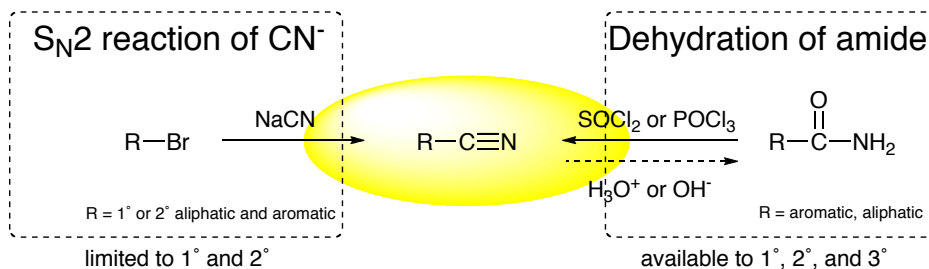
カルボン酸の製法は、①酸化、②加水分解、③カルバニオン+CO₂（カルボキシ化）の3つが主。



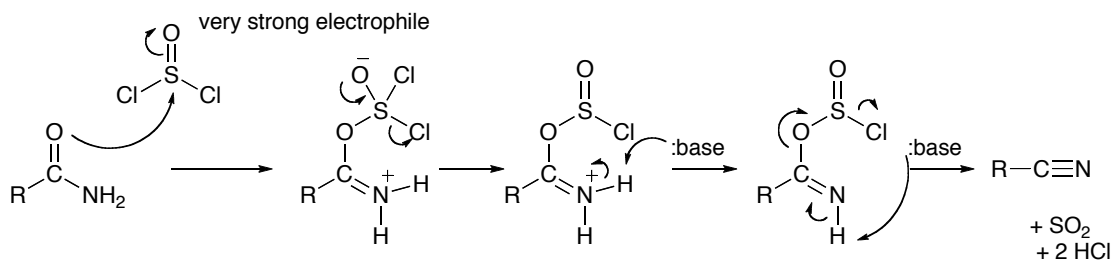
アルキル基の酸化は芳香族に直接結合している場合にのみ起こるのに注意 (Ar-R → Ar-COOH)。ちなみにアルコールやアルデヒドの酸化でも、KMnO₄など様々な酸化剤が使える。加水分解では、ニトリル以外にエステルなどのカルボン酸誘導体の加水分解でもカルボン酸が生じる。ただし、元々カルボン酸誘導体が多くの場合カルボン酸から得られているため、保護基の脱保護、転移反応などによってエステルを合成した場合などの特殊な場合でのみ活用される。

ニトリルの製法 (p. 758)

カルボン酸の製法は、①ハロゲン化アルキルと CN⁻の求核置換反応 (S_N2)、②第一級アミドの脱水、の2つが主。



Mechanism of dehydration of amides with SOCl₂



合成法としては、どちらも危険な試薬を用いるが、実験室レベルなら SOCl₂ と POCl₃ の方が扱いやすい。原料の入手は臭化アルキルの方が一般に楽。3級への適用の可否も考えると、原料が入手できるならアミドの加水分解の方が使いやすい反応。

脱水反応の機構では、アミドの酸素は求核剤として弱いものの、塩化チオニルのような強い求電子剤は反応できる (2つの Cl と O により、S 上の電子密度が非常に低いため、強い求電子剤)。