

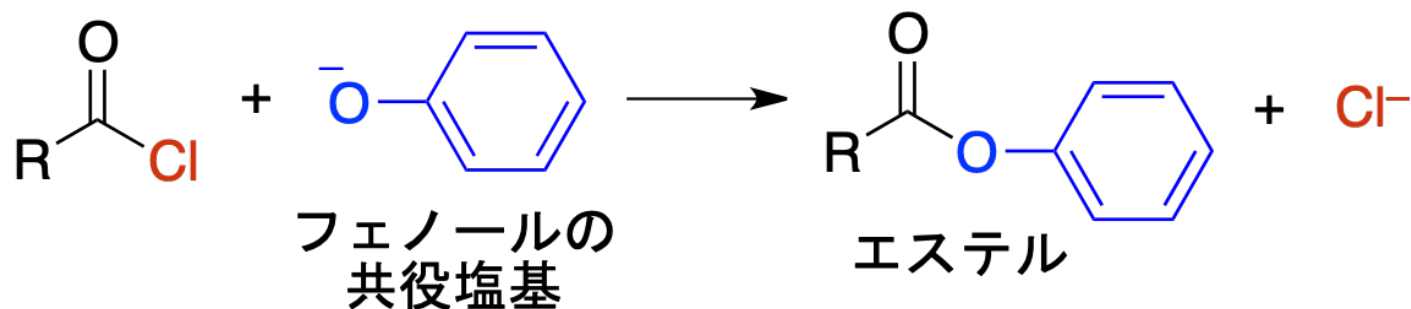
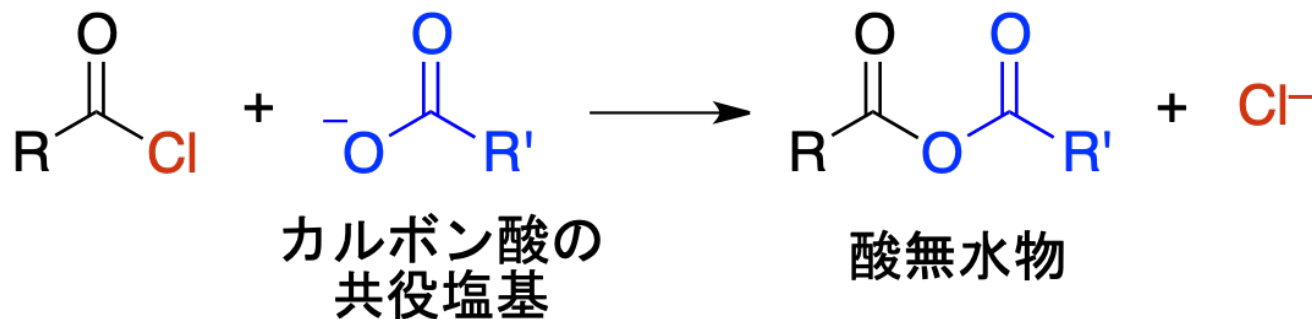
# 塩化アシルの反応



# 塩化アシルの反応 (1)

- ・ 脱離基は  $\text{Cl}^-$  (塩基性が低い)
- ・ ほとんどすべての求核剤と反応する

負電荷を持つ求核剤との反応







# エステルの反応

【何と反応して何ができるか】

【どんな反応機構か】



# エステルの反応

## 【何と反応して何ができるか】

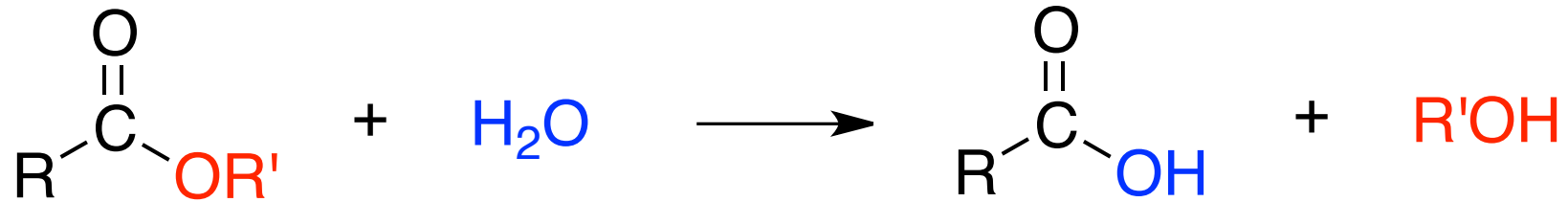
- ・ 水との反応（加水分解）                      できるもの：カルボン酸
- ・ アルコールとの反応（エステル交換）                      できるもの：別のエステル
- ・ アミンとの反応（アミノリシス）                      できるもの：アミド



# エステルと水の反応（加水分解）

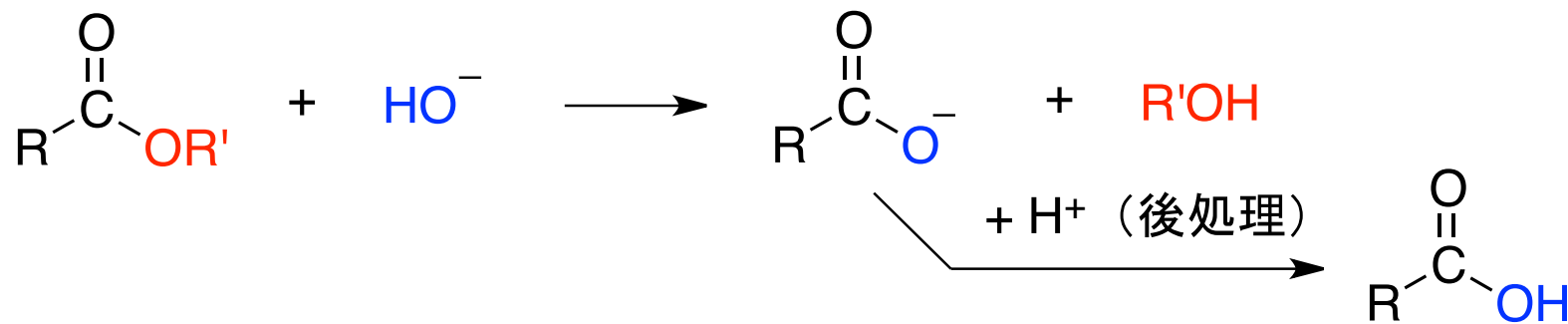
・ 水との反応（加水分解）

できるもの：カルボン酸

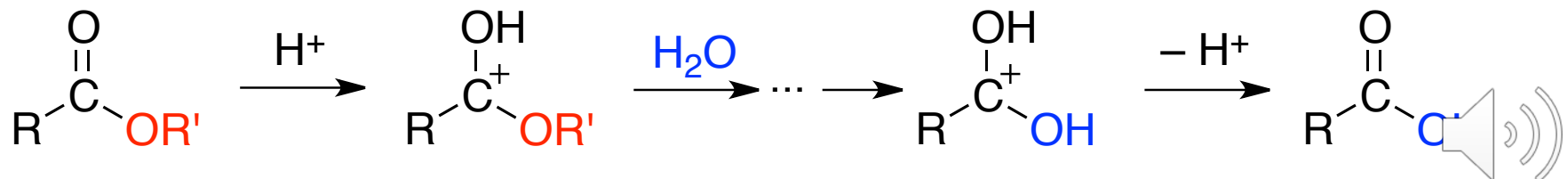


[代表的な反応条件が2通りある（反応機構はあとで学ぶ）]

① アルカリ加水分解（けん化）

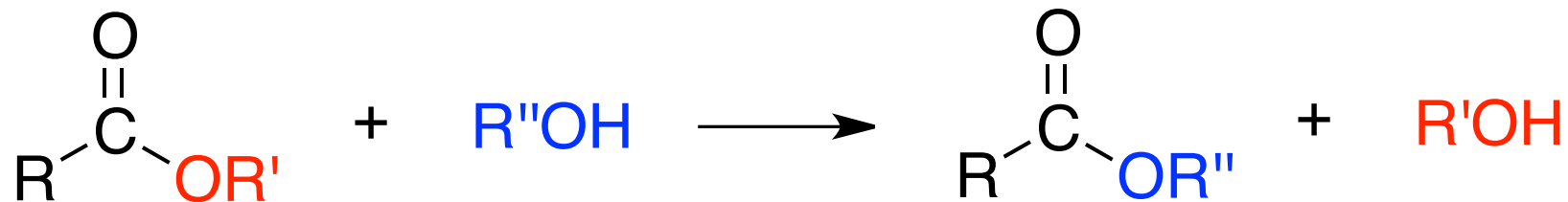


② 酸触媒による加水分解



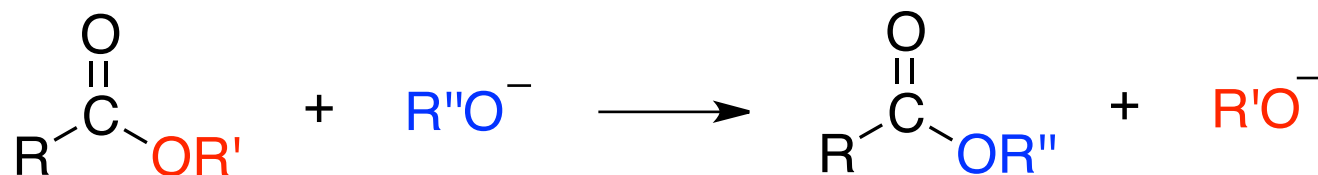
# エステルとアルコールの反応（エステル交換）

- ・ アルコールとの反応（エステル交換）できるもの：別のエステル

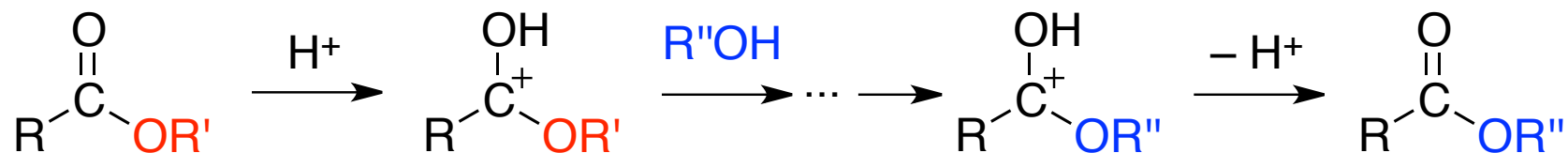


[反応条件は2通り]

- ① 塩基性条件でのエステル交換：R''O<sup>-</sup> が求核剤として働く



- ② 酸触媒の存在下で、R''OH が求核剤として働く

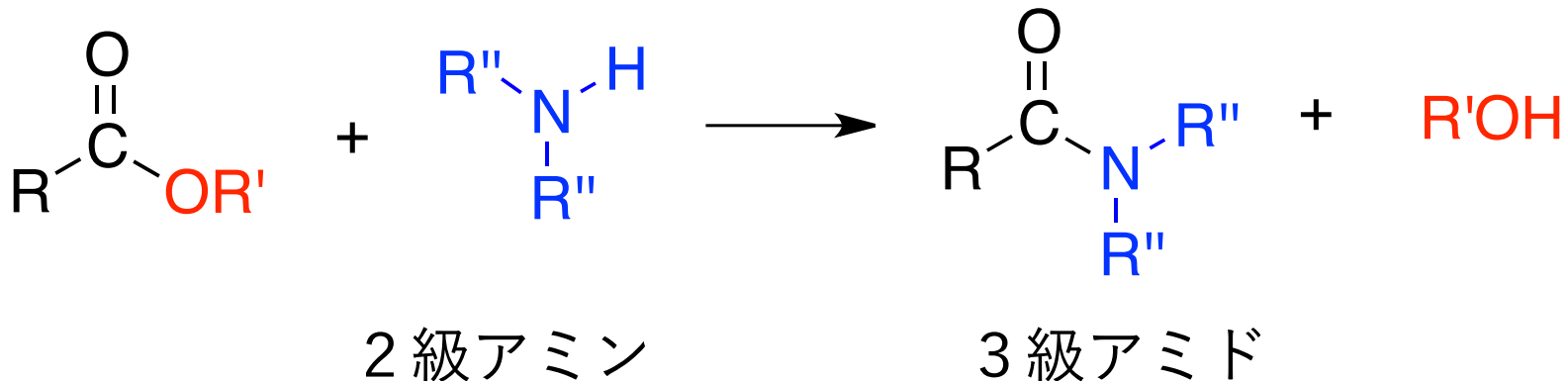
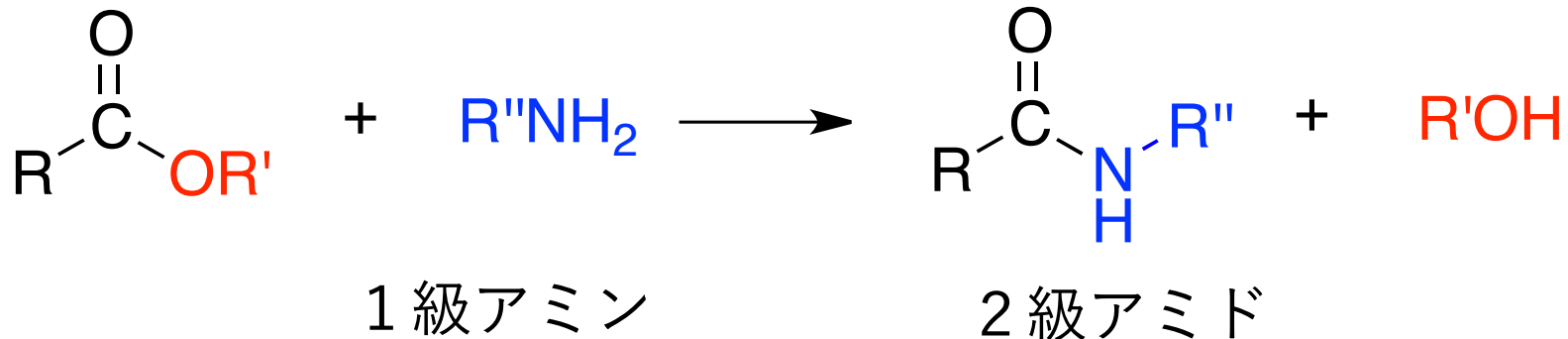
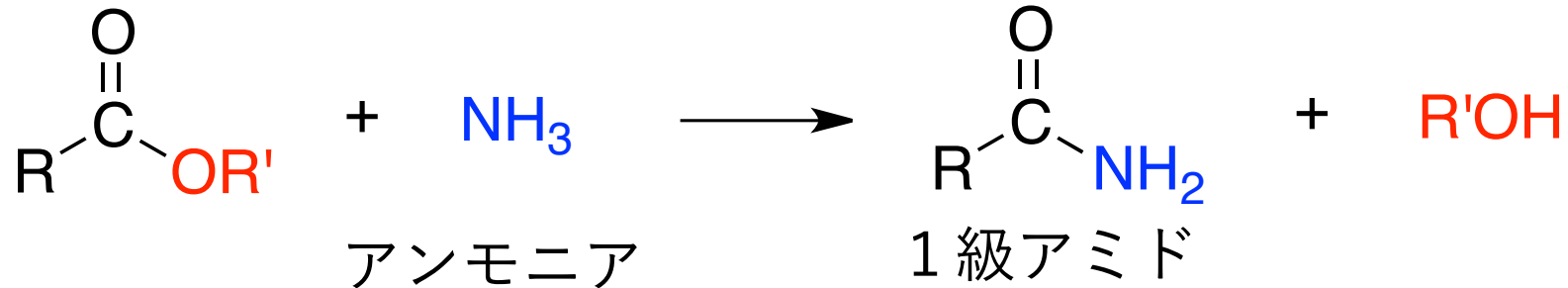




# エステルとアミンの反応 (アミノリシス)

・アミンとの反応 (アミノリシス)

できるもの：アミド



# エステルの反応

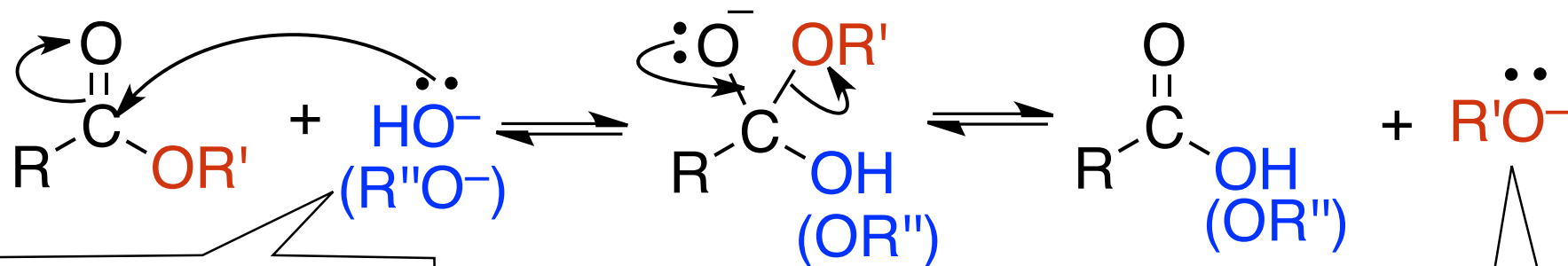
## 【どんな反応機構か】

- ・ 負電荷を持つ求核剤：塩基性条件での加水分解、エステル交換
- ・ 電荷を持たない求核剤：アミノリシス
- ・ 電荷を持たない求核剤 + 酸触媒：酸性条件での加水分解、エステル交換



# 反応機構：負電荷を持つ求核剤

[塩基性加水分解・エステル交換で共通]

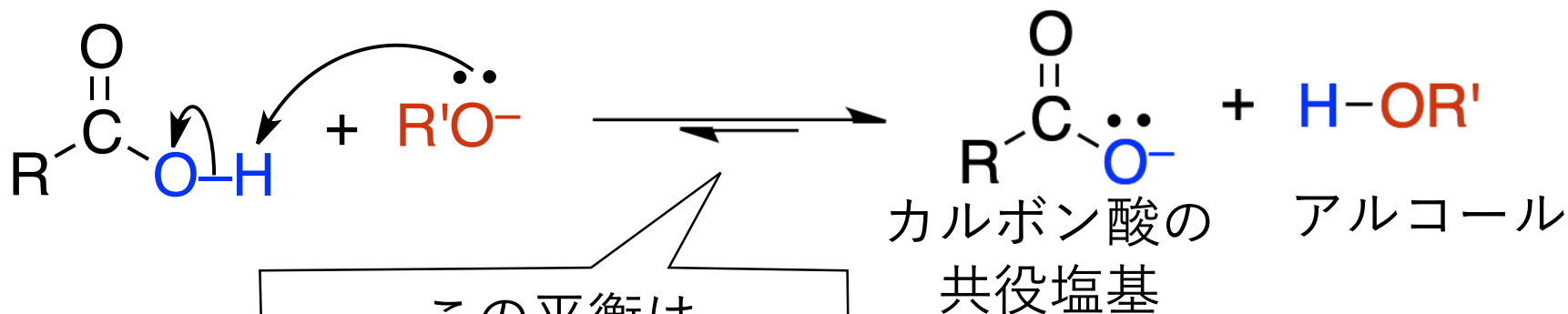


求核剤  
加水分解： $HO^-$   
エステル交換： $R''O^-$

四面体中間体

アルコキシドが  
脱離する

[塩基性加水分解の場合のみ]

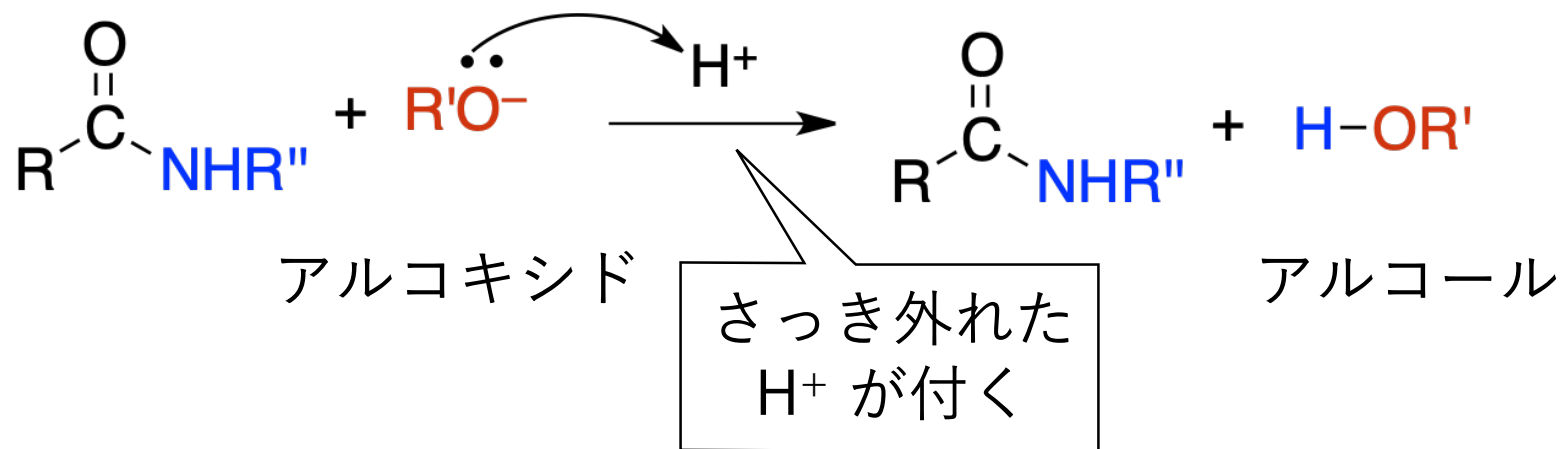
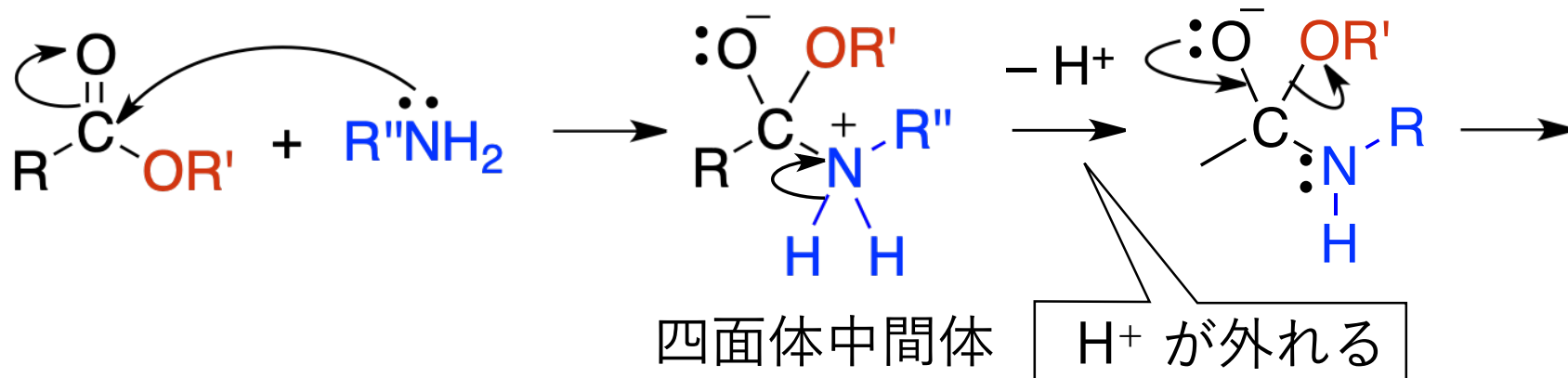


この平衡は  
圧倒的に右に偏る  
(反応全体は不可逆)



# 反応機構：電荷を持たない求核剤

[アミノリシス]

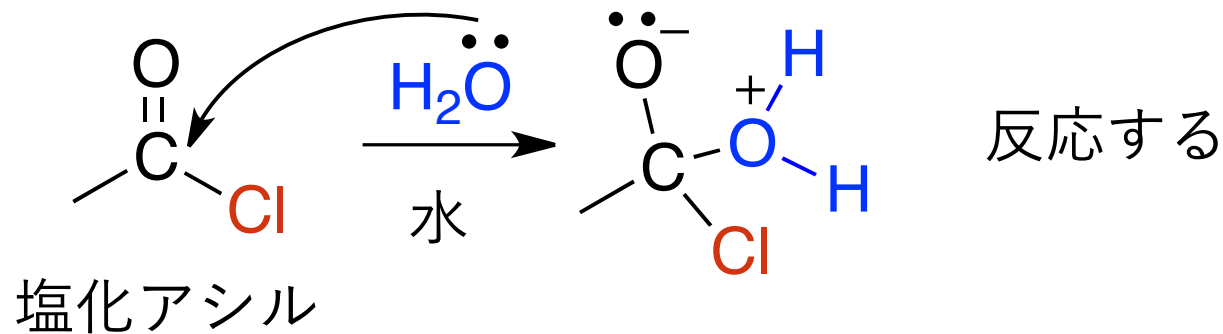
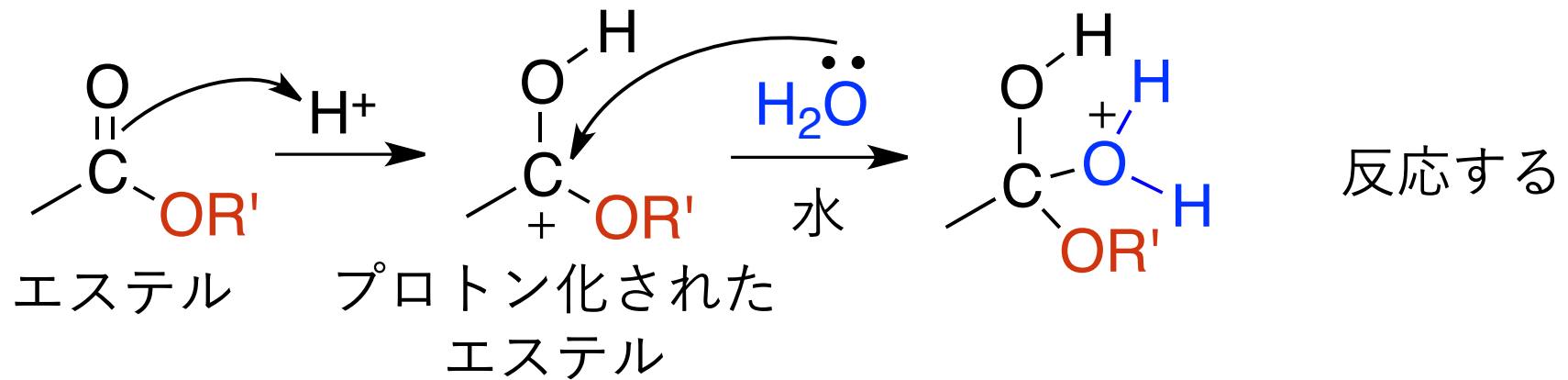
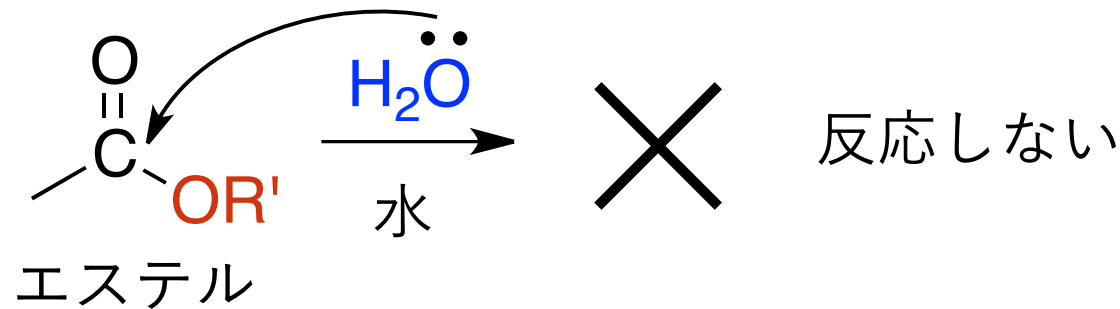


- ・ 比較的遅い反応  
(求核剤が弱く、アルコキシ基の脱離能が低いいため)



# 反応機構：電荷を持たない求核剤 + 酸触媒

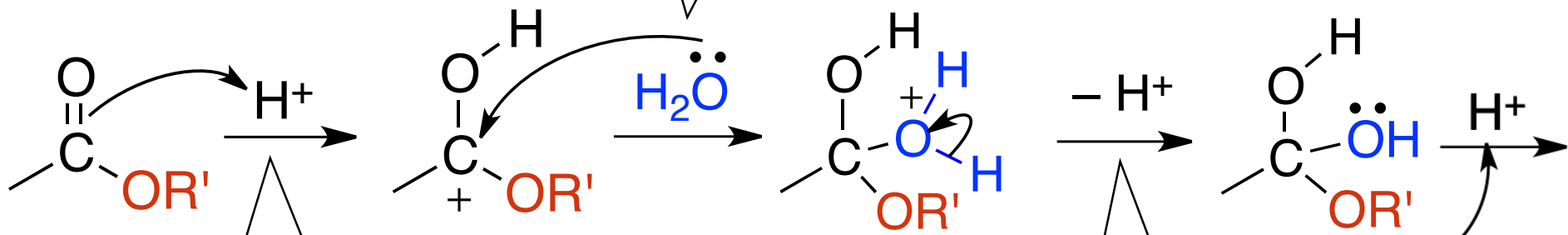
[酸触媒加水分解、酸触媒エステル交換]



# 反応機構：電荷を持たない求核剤 + 酸触媒

[酸触媒加水分解]

水が攻撃

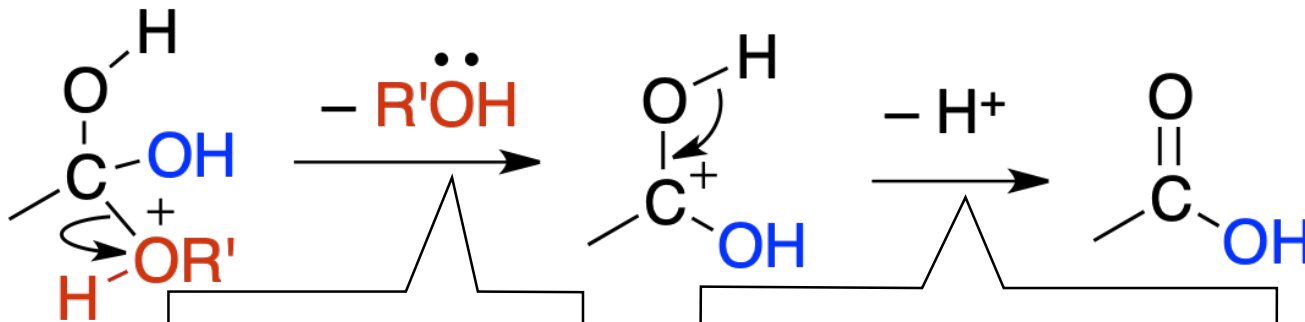


$H^+$  がつく  
(求電子性を高める)

四面体中間体

いったん  
 $H^+$  が外れる

もう一度  
 $H^+$  がつく  
(脱離能を  
高める)



アルコールが  
脱離

最後に  $H^+$  が外れる  
(酸触媒再生)



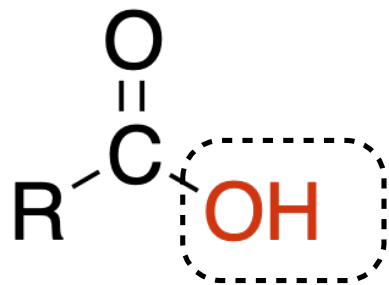
# カルボン酸の反応

カルボン酸の酸触媒エステル化反応

可逆反応をコントロールする方法



# カルボン酸の反応

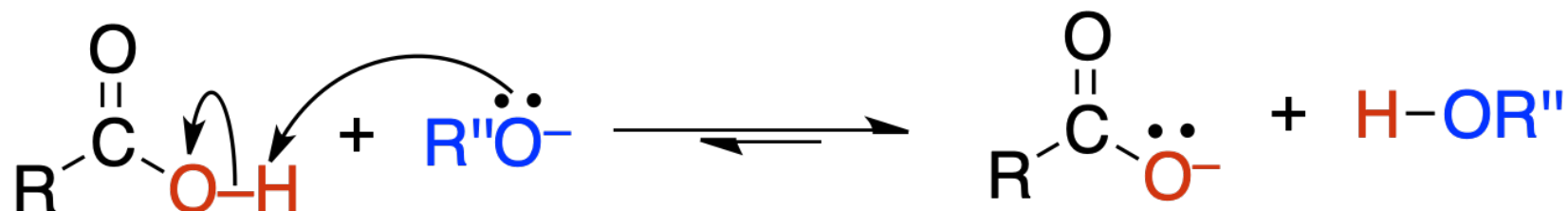


脱離基 = ヒドロキシ基

(強塩基性：脱離能は低い)

塩基性の高い求核剤は使えない (-OH, -OR', アミン)

↳ (酸塩基反応が優先する)



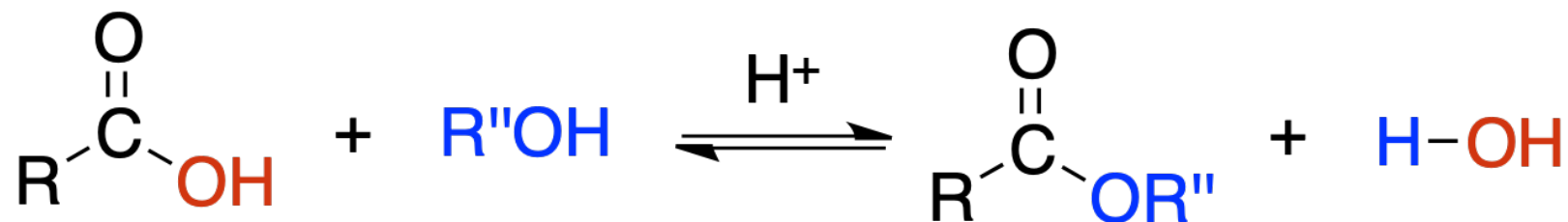
カルボン酸の共役塩基：  
求核剤と反応しない





# カルボン酸の反応：酸触媒エステル化

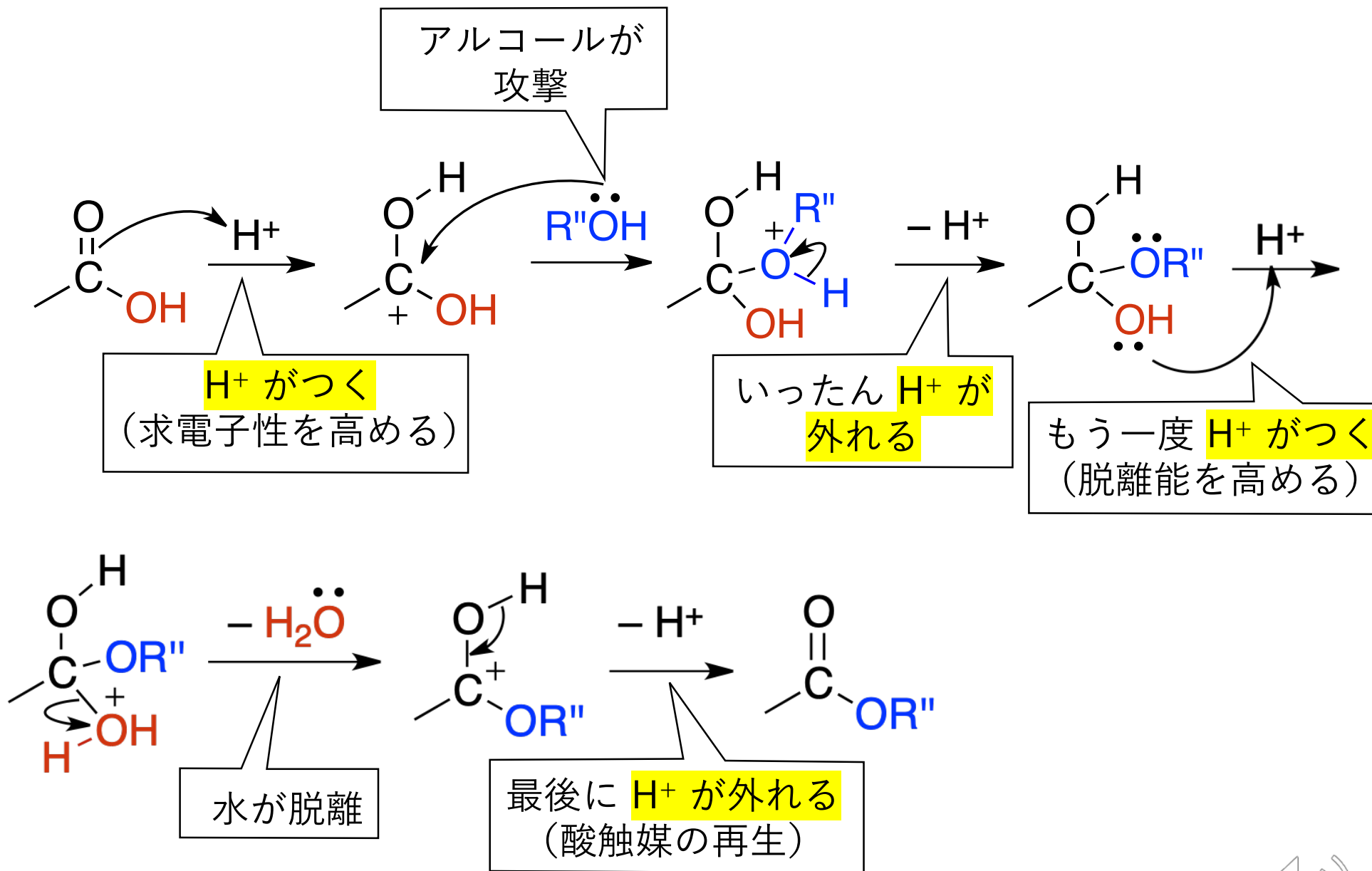
酸性条件での反応：アルコールとの反応



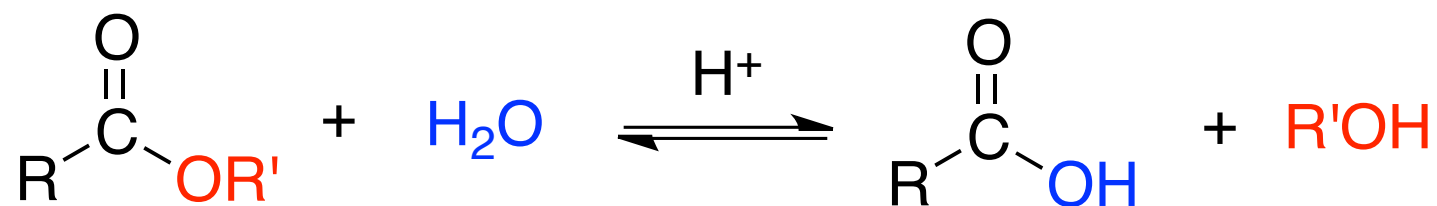
- ・ エステルの酸触媒加水分解の逆反応



# カルボン酸の酸触媒エステル化の反応機構



## 可逆反応をコントロールする



- 平衡状態に達する = 時間が経っても反応物が残る
- 生成物を高収率で得るには？  
→ 生成系側に平衡を偏らせる

(1) どちらかの反応物を過剰に用いる

(2) 1つ以上の生成物を反応系から連続的に取り除く



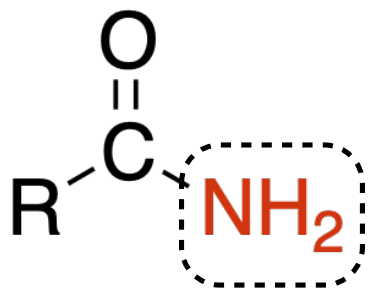
# アミドの反応・酸無水物の反応

アミドの反応：エステルの酸触媒反応と類似

酸無水物の反応：塩化アシルと類似



# アミドの反応

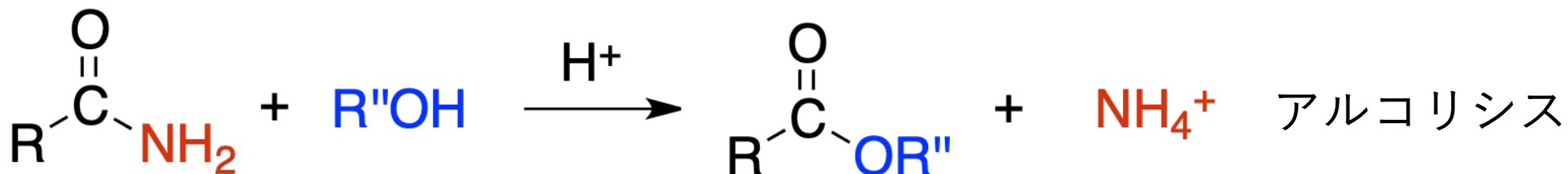
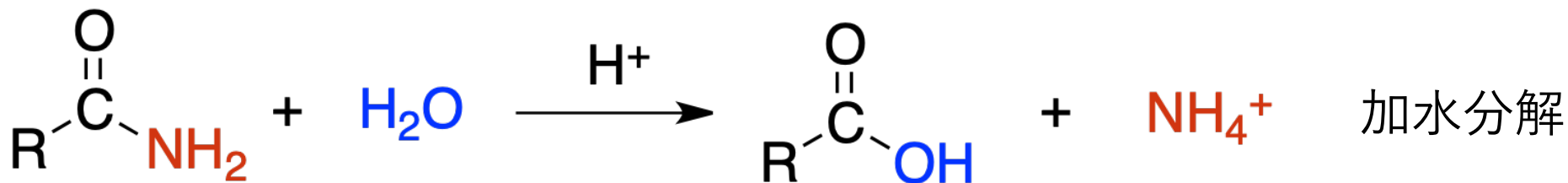


脱離基 = アミノ基

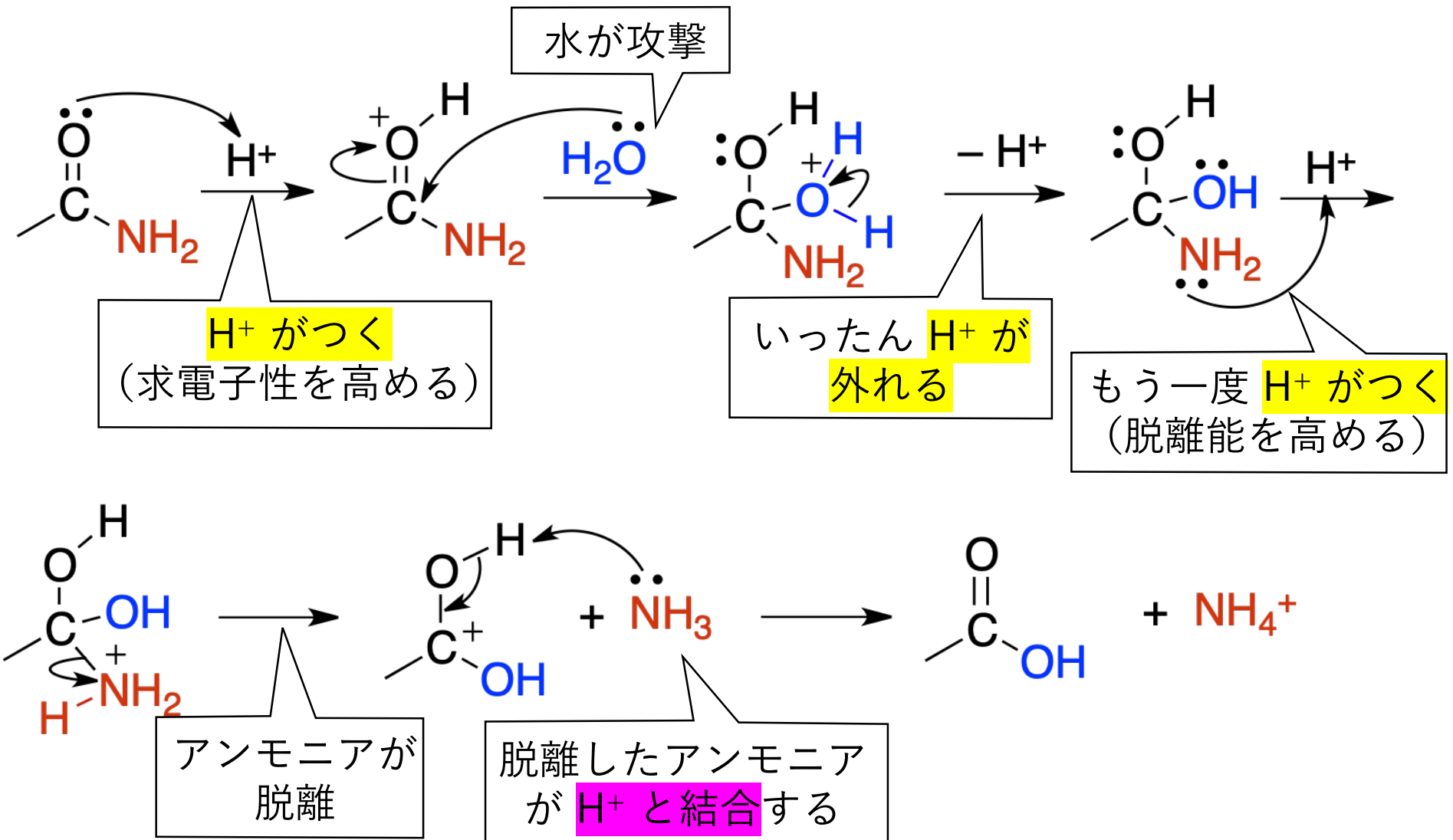
( $-\text{NH}_2$  は非常に強い塩基  
→ 脱離能は極めて低い)

→ 酸で「 $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ ,  $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2\text{R}$ ,  $-\overset{+}{\text{N}}\text{HR}^1\text{R}^2$ 」に変えて脱離させる

酸性条件での反応：水・アルコールとの反応



# アミドの酸性条件での加水分解

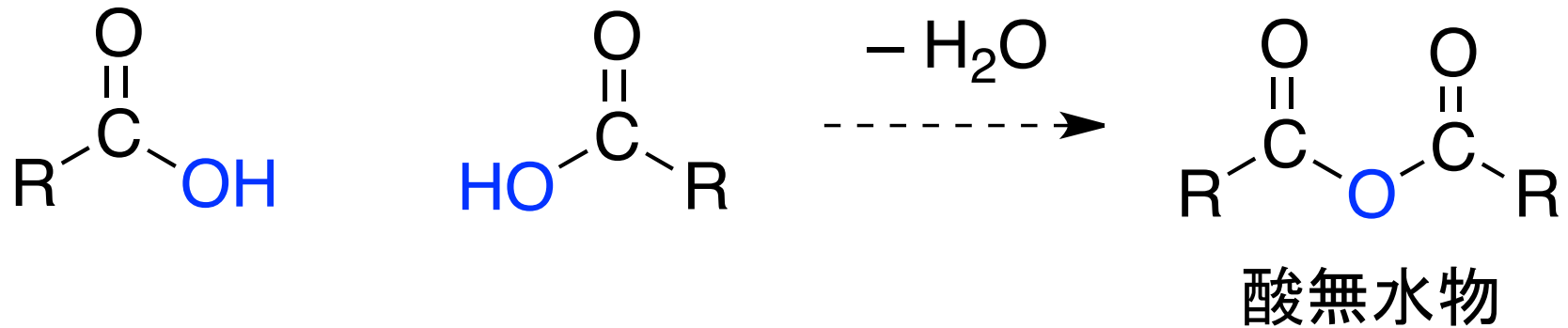


・ 酸はアンモニア（またはアミン）と結合して再生しない → 触媒ではなく、1 当量以上必要

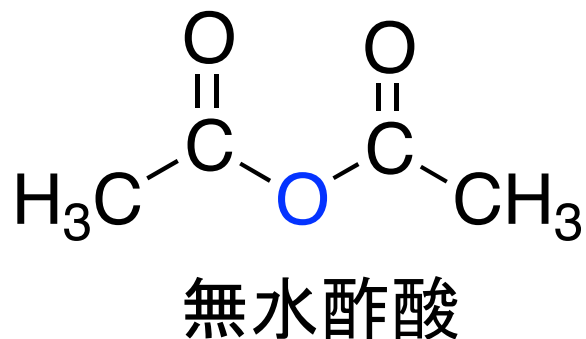


# 酸無水物

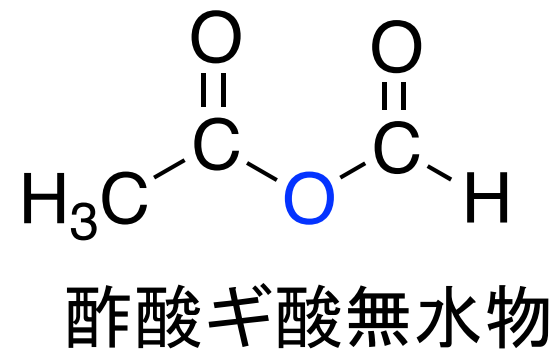
カルボン酸が二分子結合して水が除かれたもの = 酸無水物



同一のカルボン酸二分子  
(対称酸無水物)



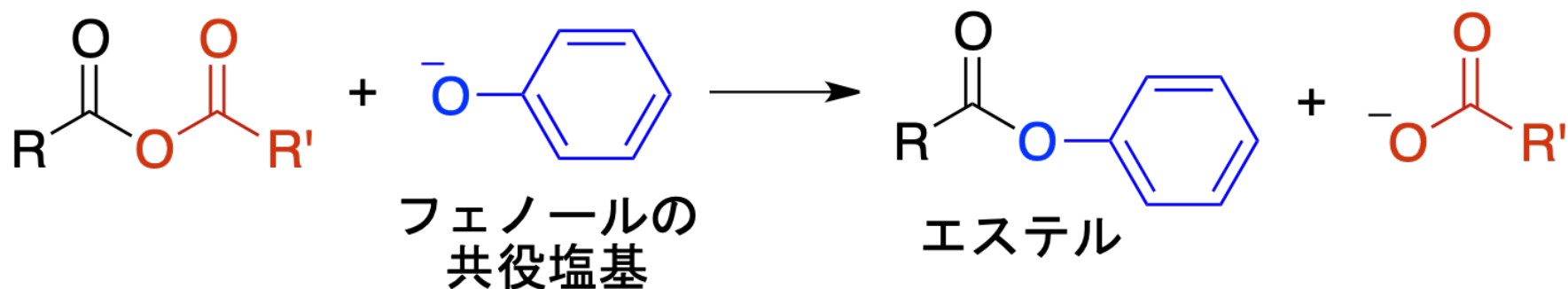
異なるカルボン酸二分子  
(混合酸無水物)



# 酸無水物の反応 (1)

- ・ 脱離基は  $\text{RCOO}^-$  (塩基性が比較的低い)
- ・ 多くの求核剤と反応する

負電荷を持つ求核剤との反応





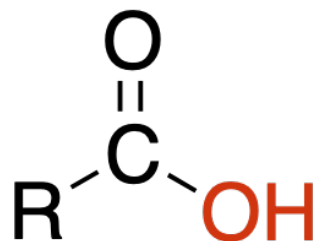


# カルボン酸の活性化

塩化チオニルとの反応



# カルボン酸の活性化

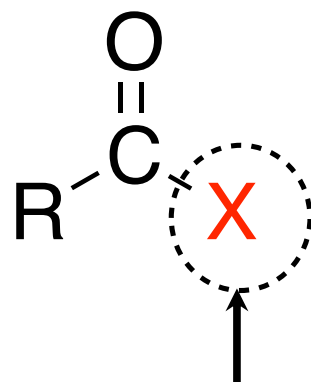
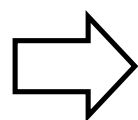
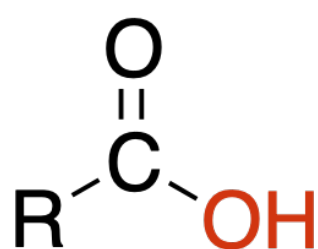


カルボン酸の求核アシル置換反応の問題点

=OH基の脱離能が低い

OHが酸塩基反応を起こす

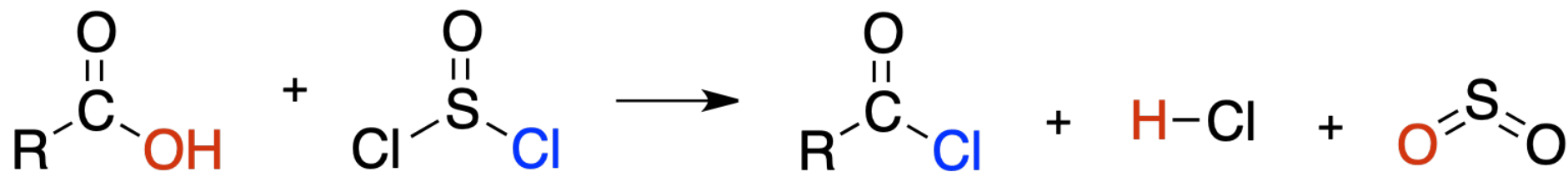
ヒドロキシ基を「脱離能が高い」基に変換すればよい



脱離能が高い置換基



# カルボン酸と塩化チオニルの反応

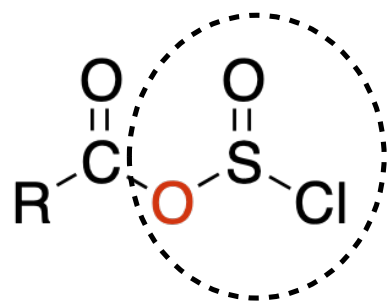


カルボン酸

塩化チオニル

塩化アシル

※ 途中で下の化合物を経由する

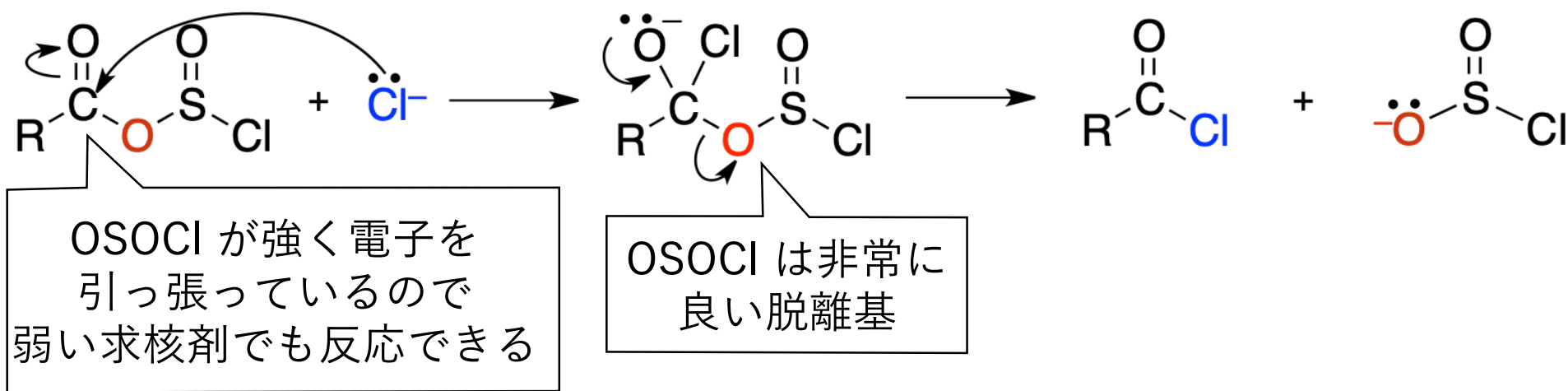
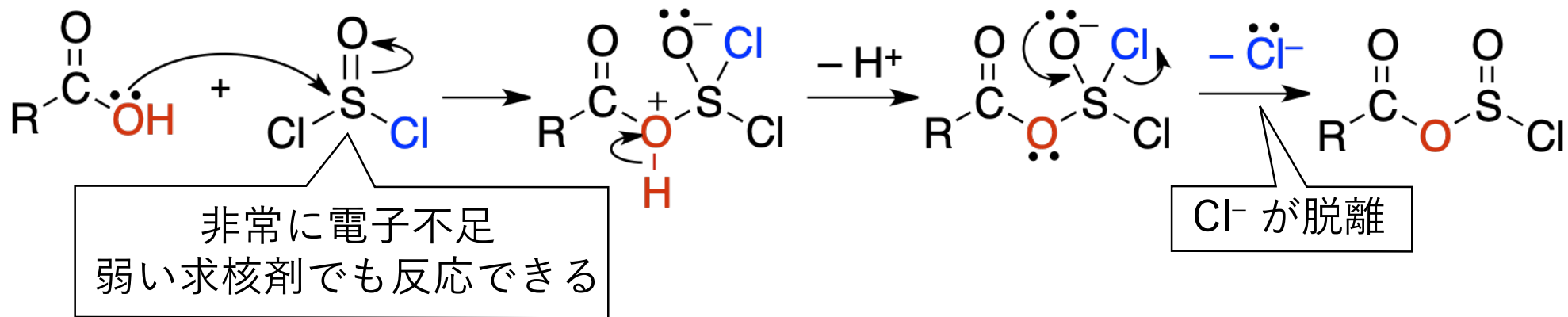


= 脱離能が高い置換基

(クロロスルフィン酸アニオン)



# カルボン酸と塩化チオニルの反応：反応機構



※ クロロスルフィン酸アニオンは分解して SO<sub>2</sub> と HCl を生成する

