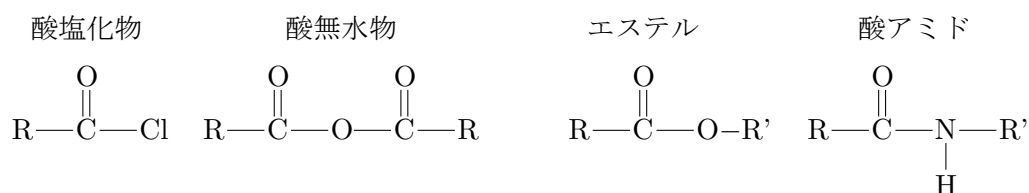


カルボン酸誘導体の加水分解

哲猫

2007年7月24日

カルボン酸 RCOOH の OH 基部分が他の原子もしくは原子団で置き換わった構造を持つ化合物をカルボン酸誘導体といい、酸塩化物 RCOCl、酸無水物 (RCO)₂O、エステル RCOOR'、酸アミド RCONHR' などがある。それぞれ、構造式を使って表すと、

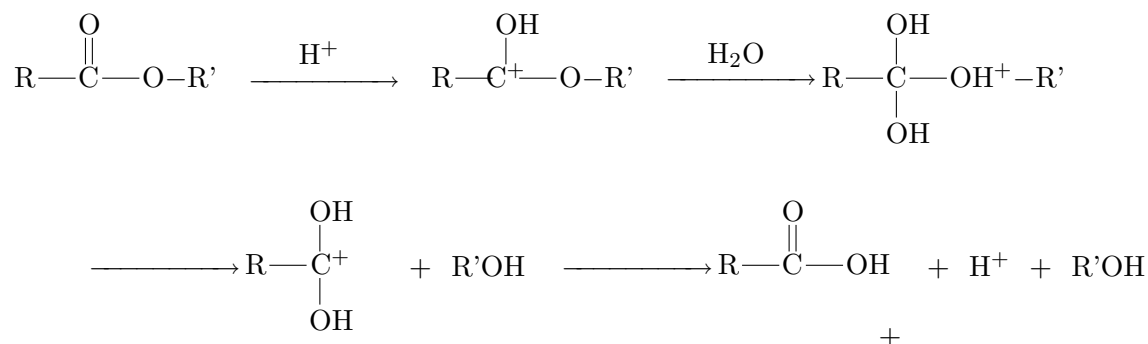


となる。これらは、いずれも加水分解され易いが、加水分解のされ易さは、

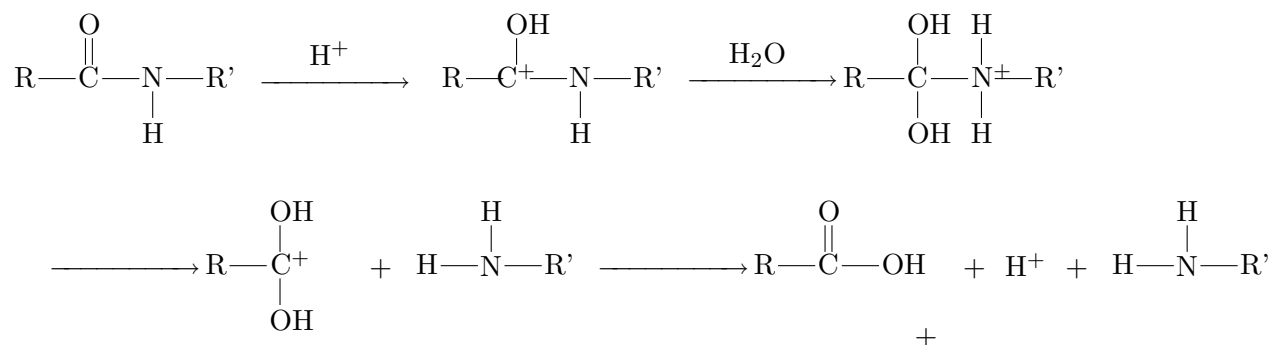
酸塩化物 > 酸無水物 > エステル > アミド

の順である。酸塩化物は水と直ちに反応して加水分解される。また、酸無水物も水だけで加水分解される。しかし、エステルやアミドを加水分解する為には、プロトン触媒 (H⁺) や塩基 (OH⁻) が必要であり、加熱も必要になる。また、エステルやアミドのプロトン触媒による加水分解反応は可逆反応であるが、塩基による加水分解 (エステルの塩基による加水分解は特に「けん化」と呼ばれる) は不可逆である。

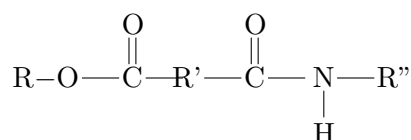
プロトン触媒によるエステルの加水分解機構は、次の通りである。



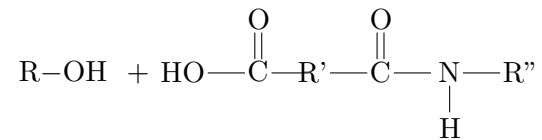
プロトン触媒による酸アミドの加水分解機構もこれと同様で、次の通りである。



従って、例えば



のようにエステル結合とアミド結合を両方持つ化合物を加水分解した場合は、先ず



とエステル結合が加水分解されるが、酸性にして十分加熱すれば、アミド結合も加水分解されることになる。

では、何故、エステルの方がアミドよりも加水分解され易いのか。エステルもアミドもカルボニル基とこれに隣接する酸素原子及び窒素原子の間で、電子の非局在化が起こっているのが安定になる訳であるが、電気陰性度が酸素原子の方が窒素原子よりも大きいため、非局在化の効果はアミドよりもエステルの方が小さくなるので、それだけ反応性も大きくなると考えられる。