

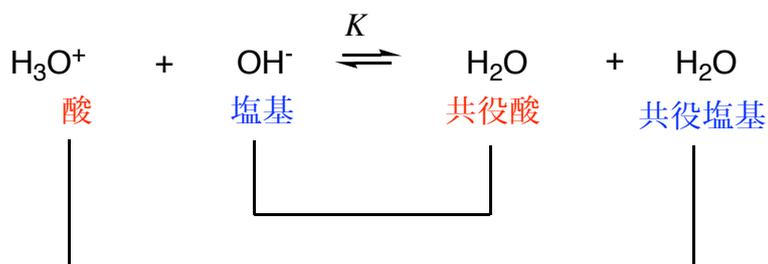
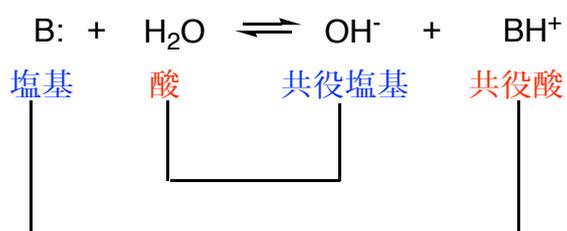
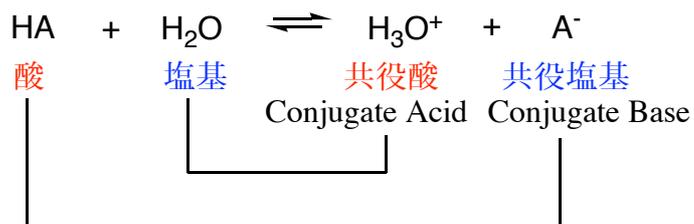
9. 酸・塩基の強さと電子の非局在化 Acid-Base Strength and Delocalization

9.0 酸と塩基 (復習)

(1) Brønsted-Lowry の定義



酸と塩基の共役 Conjugation



$$\text{平衡定数 } K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}$$

Equilibrium Constant

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}]^2/K = \text{const.}$$

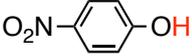
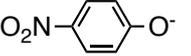
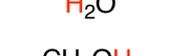
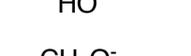
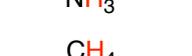
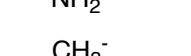
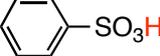
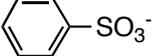
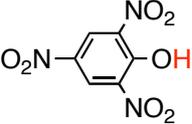
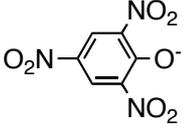
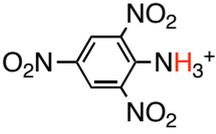
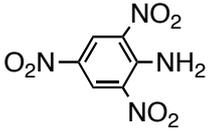
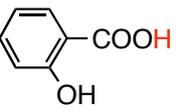
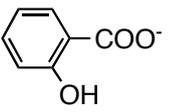
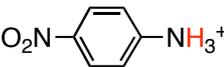
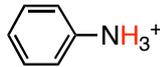
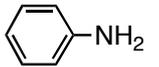
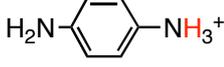
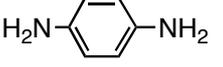
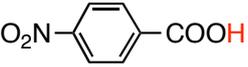
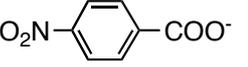
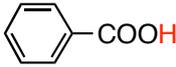
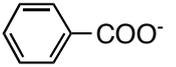
$$= 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} = K_w$$

(at 25 °C)

重要!

酸-塩基関係は化学平衡である。
したがって、速度論 (Kinetics) ではなく熱力学 (Thermodynamics) に基づく取り扱いが必要である。

Table. いろいろな化合物のpK_a

Acid	Base	pK _a	Acid	Base	pK _a
HI	I ⁻	-10	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	6.4
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	-10			7.2
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	-10	H ₂ N- 		10.3
HBr	Br ⁻	-9	H ₂ N- 		10.3
HCl	Cl ⁻	-7	H ₂ N- 		10.3
		-6.5	CH ₃ COCH ₂ COOR	CH ₃ COCHCOOR	11
H ₃ O ⁺	H ₂ O	-1.7	CH ₂ (COOR) ₂	⁻ CH(COOR) ₂	13.5
HNO ₃	NO ₃ ⁻	-1.5	H ₂ O	HO ⁻	15.7
CF ₃ COOH	CF ₃ COO ⁻	0.2	CH ₃ OH	CH ₃ O ⁻	16
		0.3	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COCH ₂ ⁻	20
CCl ₃ COOH	CCl ₃ COO ⁻	0.7	H ₃ C-C≡CH	H ₃ C-C≡C ⁻	25
H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1.9	NH ₃	NH ₂ ⁻	36
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	2.0	CH ₄	CH ₃ ⁻	49
FCH ₂ COOH	FCH ₂ COO ⁻	2.6			-9.4
		2.8	CH ₃ -C(=O)-NH ₃ ⁺	CH ₃ -C(=O)-NH ₂	0.3
ClCH ₂ COOH	ClCH ₂ COO ⁻	2.8			1.0
HF	F ⁻	3.2			4.6
HNO ₂	NO ₂ ⁻	3.3			6.1
		3.4	NH ₄ ⁺	NH ₃	9.2
		4.2	CH ₃ NH ₃ ⁺	CH ₃ NH ₂	10
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	4.8			

注意：pK_aの値は用いた溶媒により大きく異なり、その補正方法にもいくつか報告がある。また、同じ溶媒中でも複数の異なる値が報告されているので、文献によっては上と異なる値が記載されているものもある。値を覚えるのではなく、全体の傾向をつかむことが重要である。

* (3) 酸解離定数と自由エネルギー差 (Gibbs) Free Energy Difference

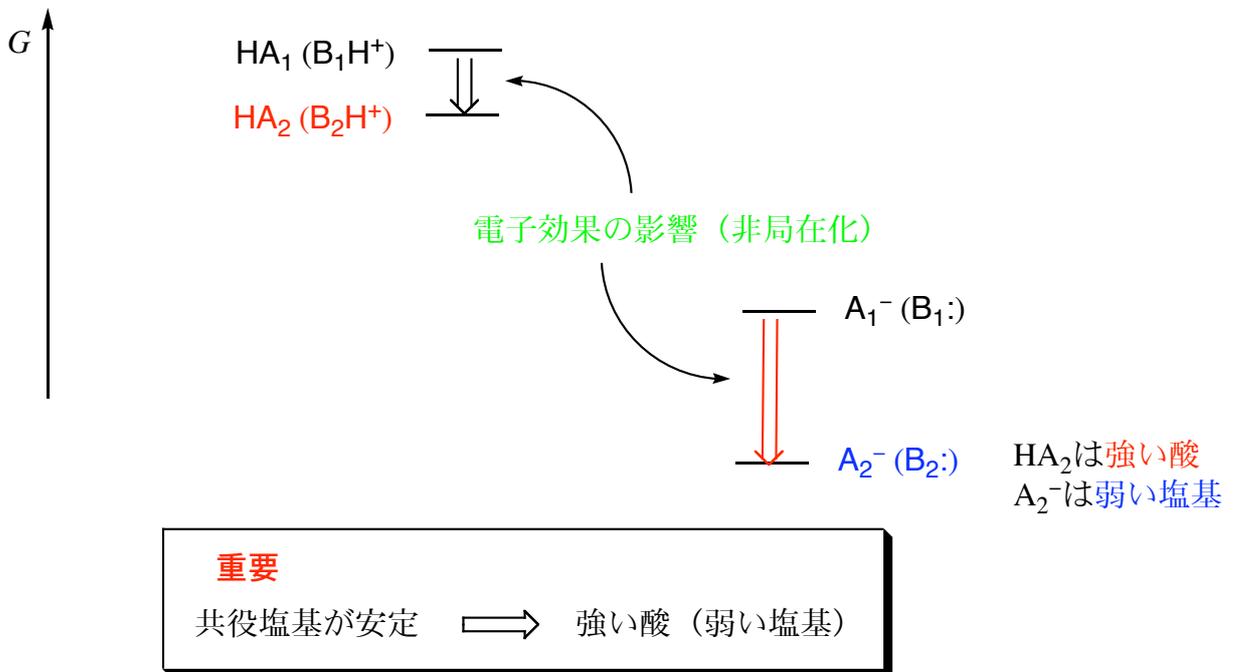
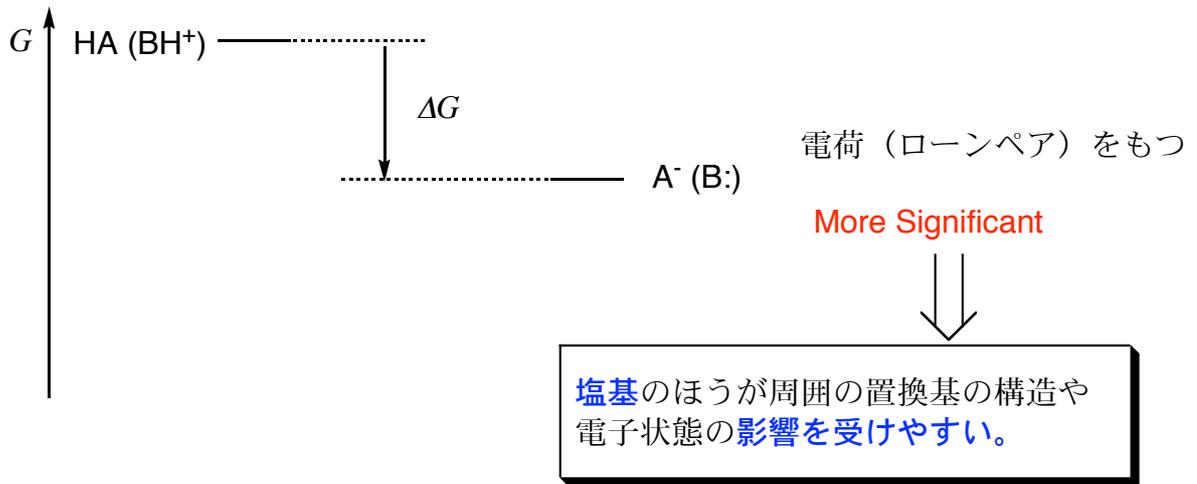
G: Gibbs 自由エネルギー

$$\Delta G = -RT \ln K_a$$

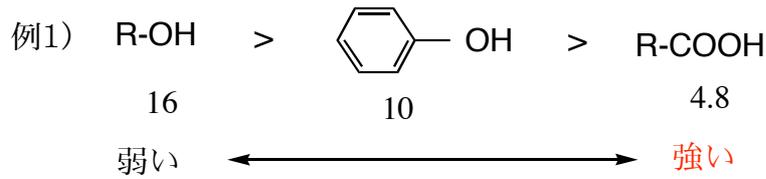
すなわち

$$K_a = \exp \left(-\frac{\Delta G}{RT} \right)$$

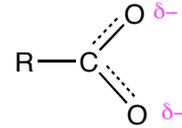
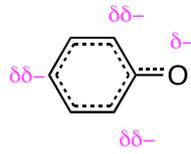
(4) 酸と塩基の自由エネルギーへの構造の影響



9.3. 官能基の種類と酸（塩基）の強さ Class of Functional Groups



共役塩基に注目

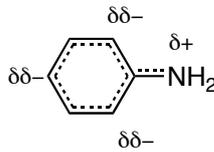
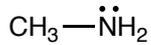
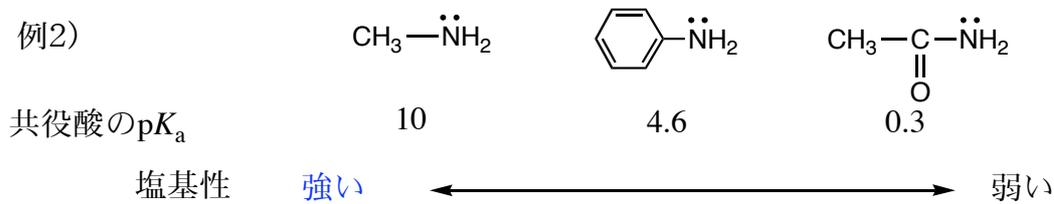


非局在化なし

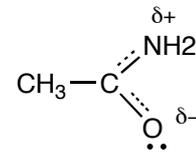
電荷の非局在化（「π電子系への非局在化」による）
 （電気陰性度の小さい）C への分布はOより少ない

2個のOに同等に非局在化
 （3中心4π電子系）

例2)



非局在化なし

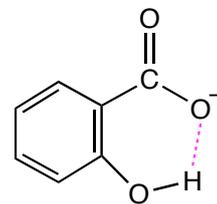


Oにも非局在化

（3中心4π電子系）

*9.4. (分子内) 水素結合と酸（塩基の強さ） (Intramolecular) Hydrogen Bond

	pK_a
	4.2
	4.6 (+R)
	2.8



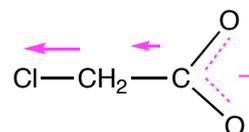
分子内水素結合による負電荷の非局在化

まとめ 塩基の非共有電子対 Unshared Electron（負電荷）が非局在化すると、塩基が安定化し、塩基性が弱くなる。すなわち共役酸の酸性が強くなる。

*9.5. 電子効果と酸（塩基）の強さ Electronic Effect

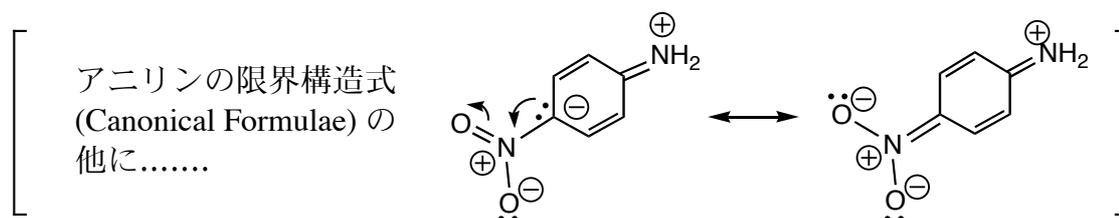
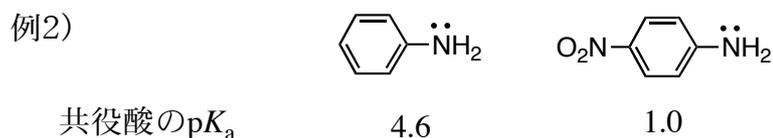
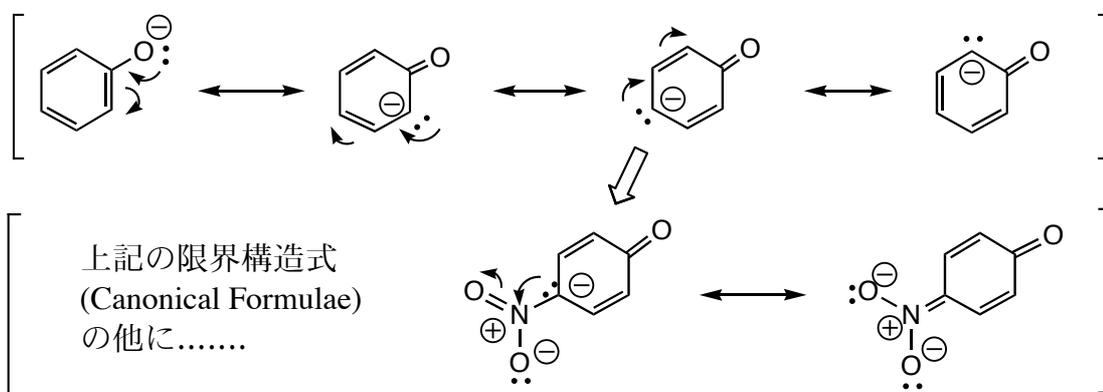
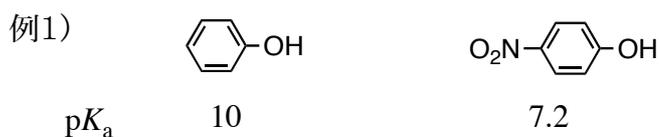
1) 誘起効果 Inductive Effect

例)		pK_a
	CH_3COOH	4.8
	ClCH_2COOH	2.8
	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.1
	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.5
	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.7
	Cl_2CHCOOH	1.3
	Cl_3CCOOH	0.7
	FCH_2COOH	2.6



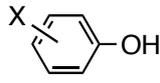
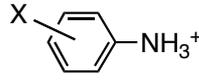
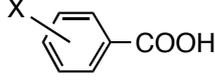
誘起効果による負電荷の非局在化
Delocalization of Negative Charge
by Inductive Effect

2) 共鳴効果 Resonance Effect



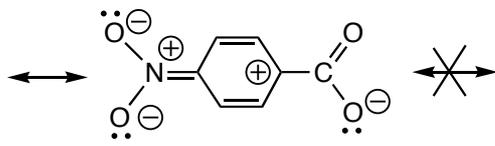
(共役) 塩基の電子対の非局在化大 → 塩基が安定 (塩基性弱い) = (共役) 酸の酸性強い

例3) 置換 Phenols, Anilines, および安息香酸類 (Benzoic Acids) の pK_a

X			
H	10	4.6	4.2
<i>m</i> -NO ₂	9.3	2.6	3.45
<i>p</i> -NO ₂	7.2	1.0	3.44
2,4-di NO ₂	4.0	-4.5	
2,4,6-tri NO ₂	0.3	-9.4	

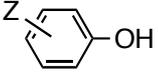
置換基の影響小さい

ニトロベンゼンの限界構造式 (Canonical Formulae) の他に.....



正電荷は *para* 置換基 (カルボキシル基) には非局在化しない

例4) 電子供与基 Electron-donating Group が置換したフェノール類

Z		pK_a
H		10
<i>p</i> -NH ₂		10.3
<i>o</i> -CH ₃		10.3
<i>m</i> -CH ₃		10.1
<i>p</i> -CH ₃		10.3

電子供与基 Electron-donating Group は共役塩基の非共有電子対 Unshared Electrons を局在化するために、対応する酸の酸性が弱くなる。

(補足) アルキル基が π 電子供与基に分類されるのは上の事実が一つの根拠 (π 電子も非共有電子対ももたないにもかかわらず)

例5) 酸性を示す C-H

acid	base	pK_a
CH ₃ COCH ₃	⁻ CH ₂ COCH ₃	20
CH ₂ (COOR) ₂	⁻ CH(COOR) ₂	13.5
CH ₃ COCH ₂ COOR	CH ₃ CO ⁻ CHCOOR	11

共役塩基の負電荷の非局在化

