

9. 電子効果と酸・塩基の強さ Acid-Base Strength and Electronic Effects

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。

(復習) 酸解離定数とGibbsエネルギー差 Gibbs Energy Difference

G: Gibbs エネルギー $\Delta G = -RT \ln K_a$

酸解離定数 Acid Dissociation Constant

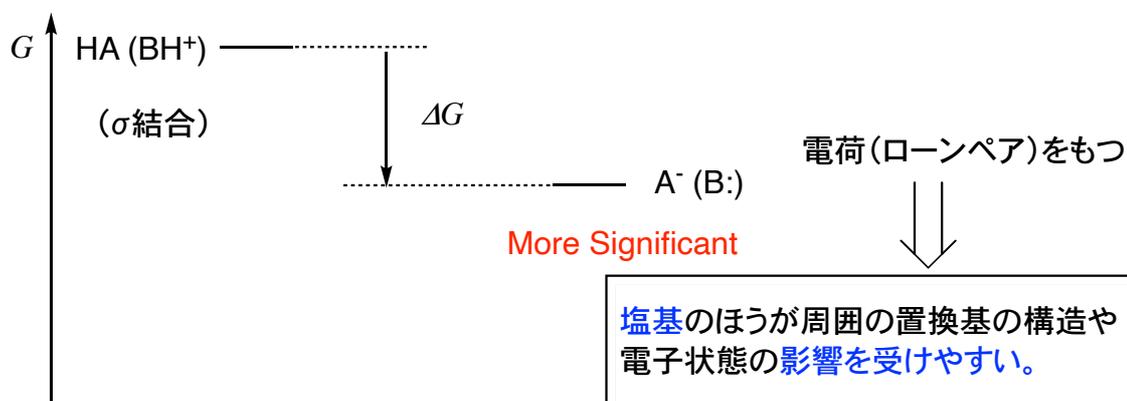
すなわち

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

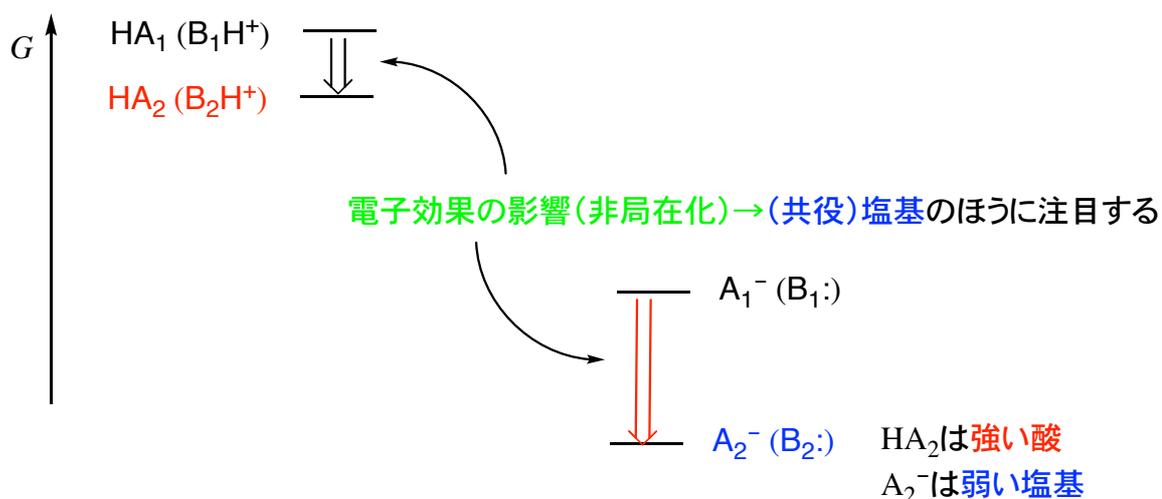
$$K_a = \frac{[\text{SH}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{or} \quad K_a = \frac{[\text{SH}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

強い酸ほどその共役塩基の塩基性は弱い。
強い塩基ほどその共役酸の酸性は弱い。

9.1. 酸と塩基のGibbsエネルギーへの構造の影響



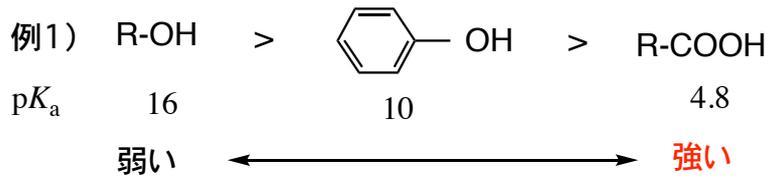
電子効果の異なる2つの酸(塩基)を比較する。



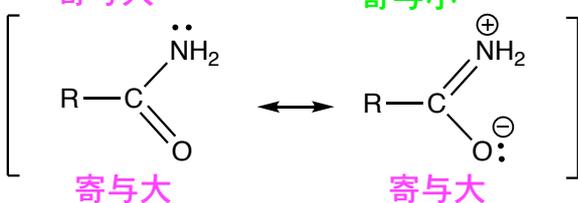
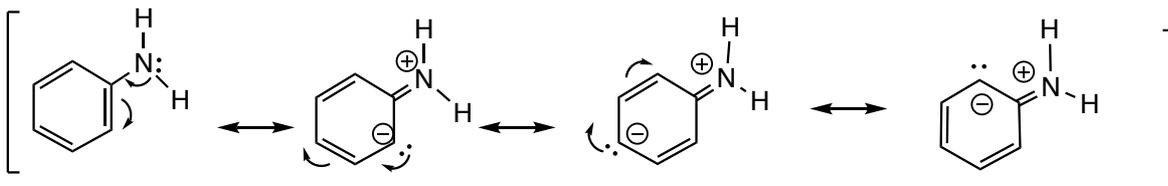
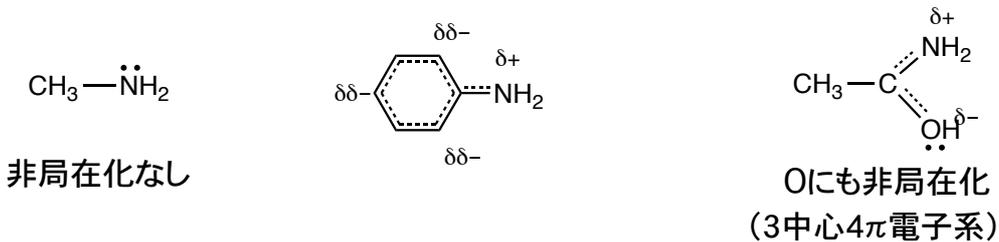
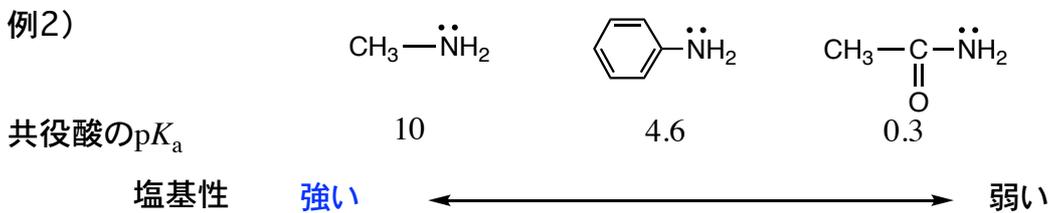
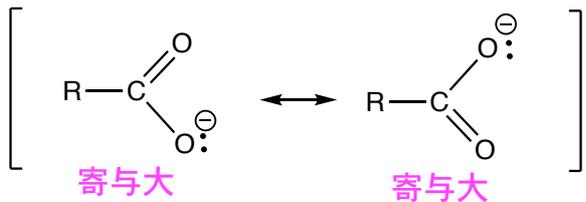
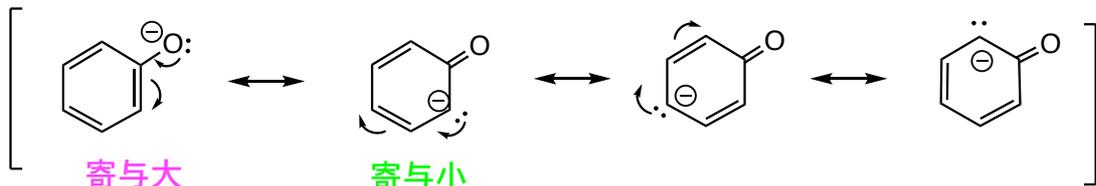
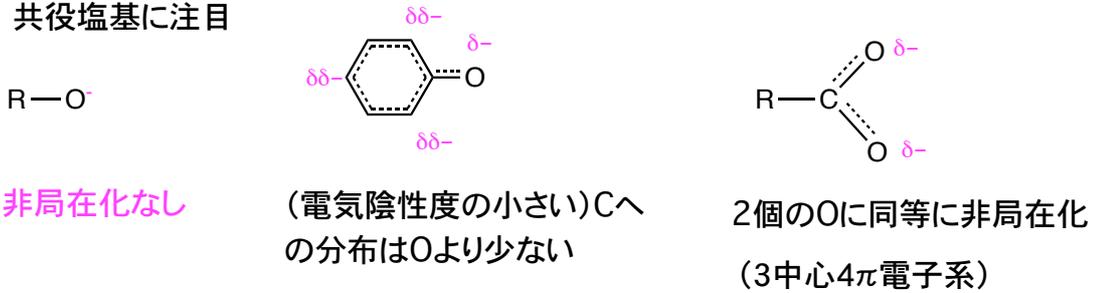
復習:

共役塩基が安定 \implies 強い酸(弱い塩基)

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



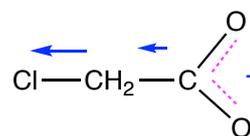
共役塩基に注目



9.3. 電子効果と酸(塩基)の強さ Electronic Effect

1) 誘起効果 Inductive Effect

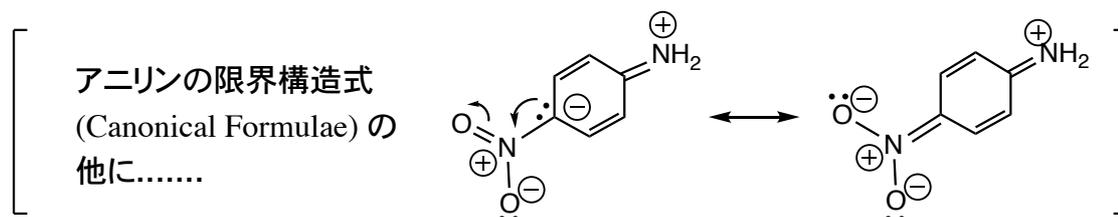
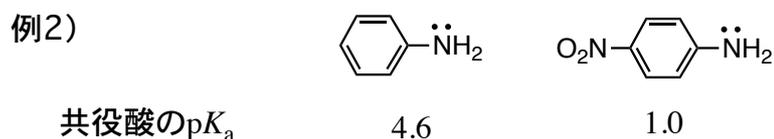
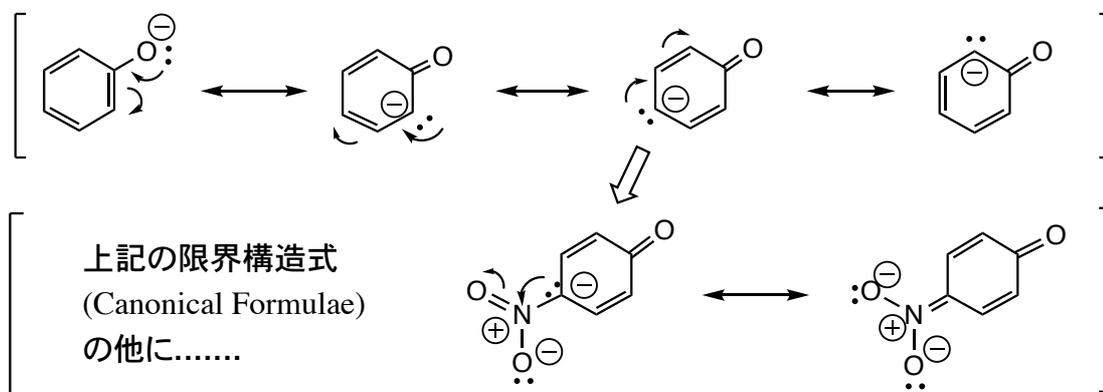
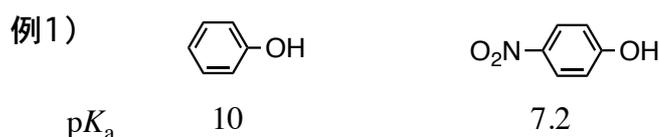
例)		pK_a
	CH_3COOH	4.8
	ClCH_2COOH	2.8
	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.1
	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.5
	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.7
	Cl_2CHCOOH	1.3
	Cl_3CCOOH	0.7
	FCH_2COOH	2.6



陰性基の誘起効果による負電荷の非局在化

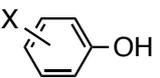
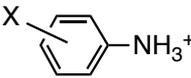
Delocalization of Negative Charge by Inductive Effect

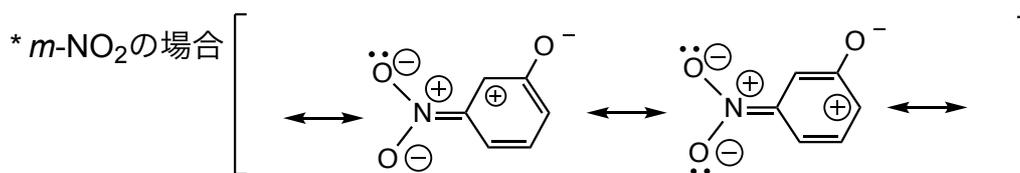
2) 非局在化効果 Delocalization Effect



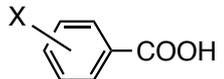
(共役)塩基の電子対の非局在化大→塩基が安定(塩基性弱い)=(共役)酸の酸性強い

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

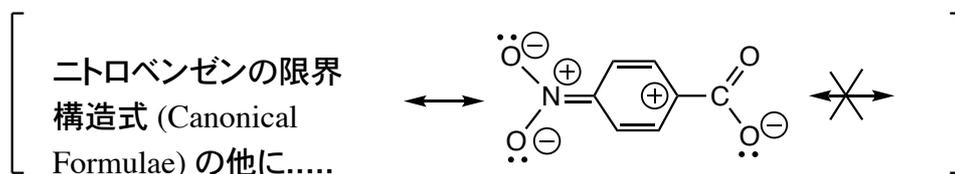
X			
H	10	4.6	
<i>m</i> -NO ₂	9.3	2.6	陰性基による誘起効果のみ*
<i>p</i> -NO ₂	7.2	1.0	} 電子求引基による非局在化効果
2,4-di NO ₂	4.0	-4.5	
2,4,6-tri NO ₂	0.3	-9.4	



塩基の負電荷の非局在化に寄与しない

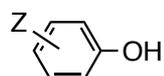
X		
H	4.2	
<i>m</i> -NO ₂	3.45	} 陰性基による誘起効果
<i>p</i> -NO ₂	3.44	

置換基の影響小さい



正電荷は *para* 置換基 (カルボキシ基) までは非局在化しない

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



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、対応する酸の酸性が弱くなる。

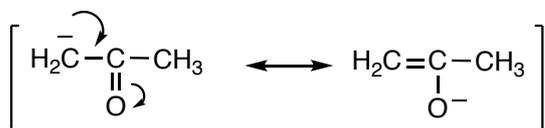
Z	pK _a
H	10
<i>p</i> -NH ₂	10.3
<i>o</i> -CH ₃	10.3
<i>m</i> -CH ₃	10.1
<i>p</i> -CH ₃	10.3

(補足) アルキル基が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が)。実際に電子を供与しているかは微妙。

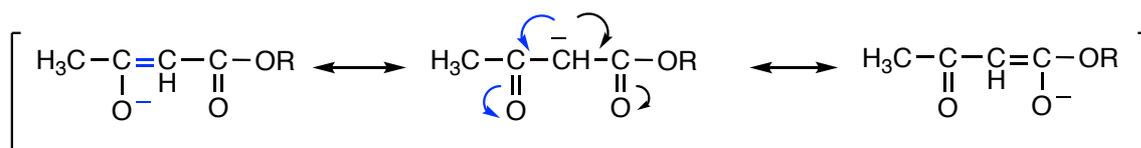
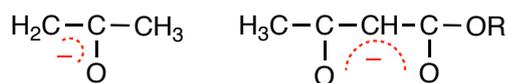
例5) 酸性を示すC-H

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

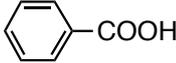
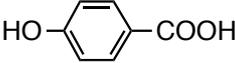
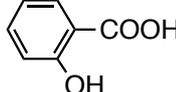
} CH₂: 活性メチレン

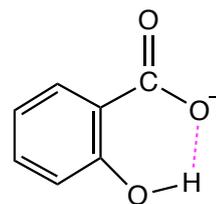


共役塩基の負電荷の非局在化



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

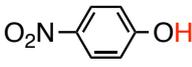
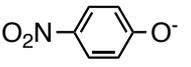
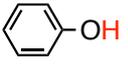
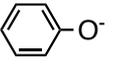
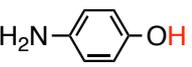
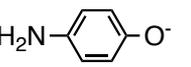
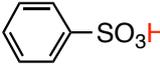
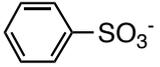
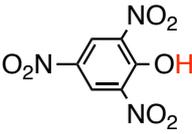
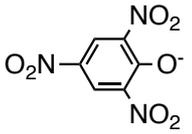
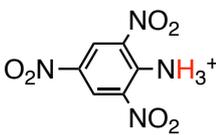
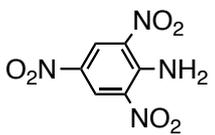
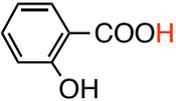
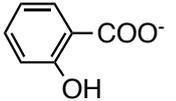
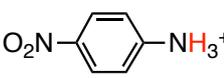
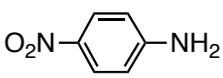
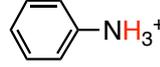
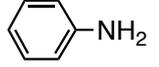
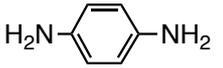
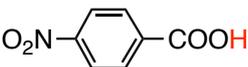
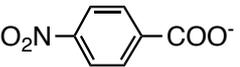
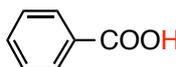
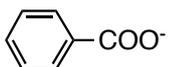


分子内水素結合による負電荷の非局在化

ortho-位の置換基効果は電子効果とは限らない。

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。

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	HCN	CN ⁻	9
HBr	Br ⁻	-9			10
HCl	Cl ⁻	-7			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。