

酸・塩基の定義

酸・塩基反応はなぜ重要か

酸の定義：アレニウス

酸の定義：ブレンステッド・ローリー

共役酸と共役塩基



Johannes N. Brønsted
(1879-1947)

Photo: public domain



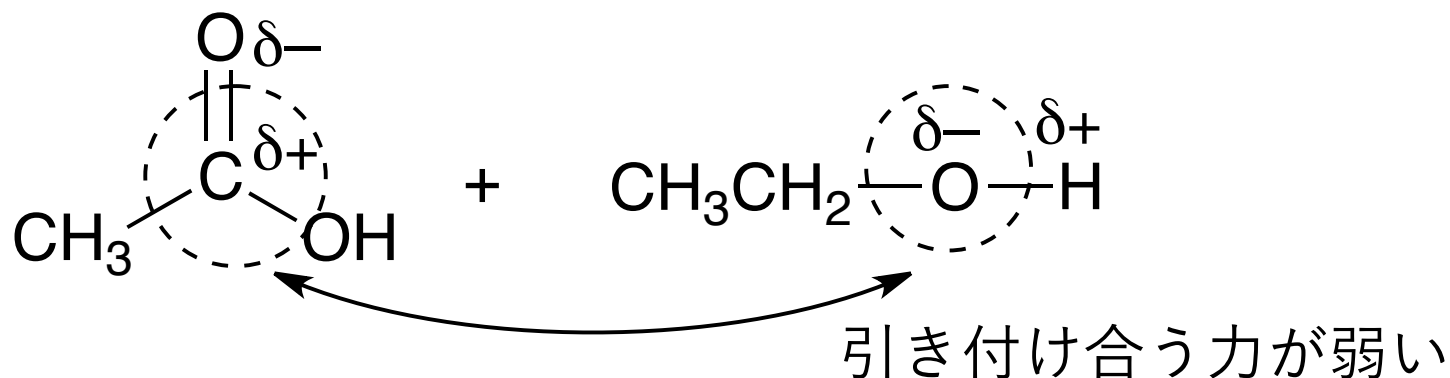
Thomas M. Lowry
(1874-1936)

Photo: public domain

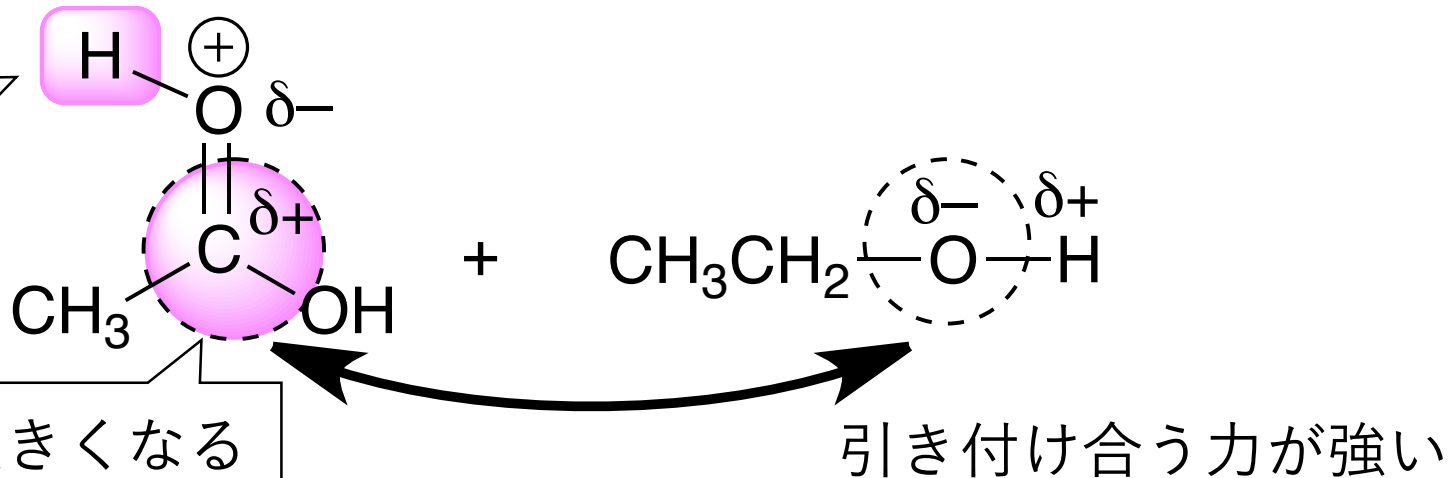
酸・塩基反応はなぜ重要か

多くの有機反応は「正に分極した部分」と「負に分極した部分」が引き付け合う反応（極性反応）

例：酢酸とエタノールの反応（エステル合成）



酸触媒で
 H^+ を
つける



分極が大きくなる

酸・塩基に影響を受ける有機反応の例は非常に多い

酸・塩基の定義

アレニウスの定義：

「水溶液中で H^+ を生成するものが酸、
 HO^- を生成するものが塩基」

→ 有機化学ではあまり有用でない

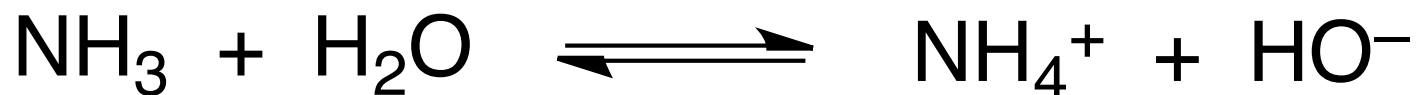
ブレンステッド・ローリーの定義：

「 H^+ を供与するものが酸、
 H^+ を受け取るものが塩基」

※ 化学では H^+ のことを「プロトン」と呼ぶ

酸・塩基反応の例

「H⁺ を与える」 = 酸

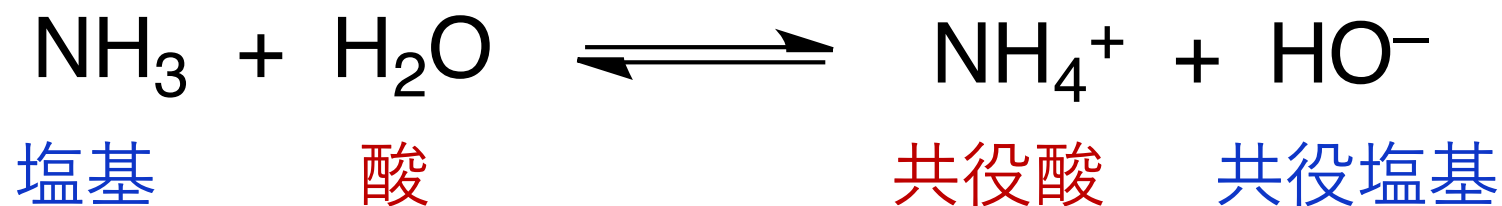


「H⁺ を受け取る」 = 塩基

注意：有機化学での「酸・塩基反応」は「水溶液中の反応」とは限らない！

（「酸・塩基といえば水溶液の電離」と決めつけないこと）

共役酸と共役塩基



酸が H^+ を供与したあとに残る化学種 = 共役塩基

塩基が H^+ を受け取ってできる化学種 = 共役酸

(共役 = 「きょうやく」)

NH_3 の共役酸は NH_4^+

H_2O の共役塩基は HO^-

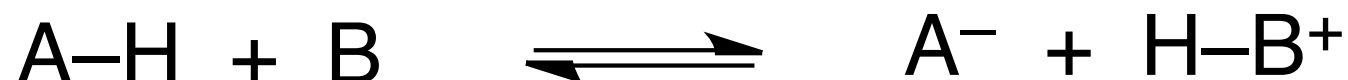
【練習問題】

- (1) H_2O の共役酸は何か。
- (2) NH_3 の共役塩基は何か。

酸塩基平衡

酸塩基平衡

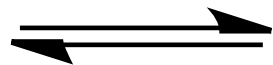
多くの酸・塩基反応は可逆反応で、速やかに平衡に達する



可逆反応：右向きと左向きの反応が同時に進行する反応

平衡（平衡状態）：右向きと左向きの反応速度が等しくなり、両辺の物質の量（濃度）が一定に保たれている状態

平衡を表す矢印



平衡反応



可逆反応



右辺に偏っている
平衡



左辺に偏っている
平衡

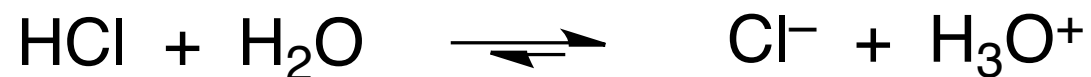


共鳴

化学平衡とは全く意味が違う。
「平衡」の意味でこの矢印を使ってはダメ！

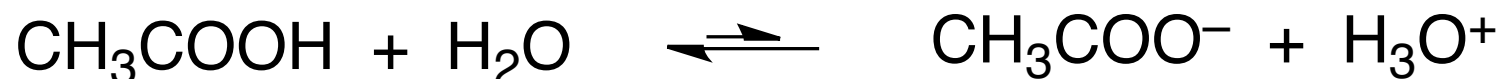
強い酸と弱い酸

強い酸（例：塩酸）



平衡は右に偏る

弱い酸（例：酢酸）

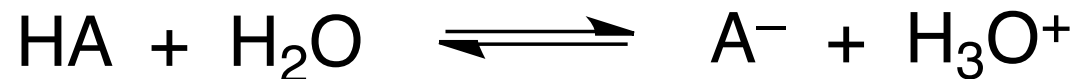


平衡は左に偏る

酸の強さを「定量的に」表すにはどうすればいいか？

（数値を使って）

酸解離定数



(ここでは「水溶液中での反応」を仮定)

平衡状態では、両辺の物質の濃度の間に以下の関係が成り立つ

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

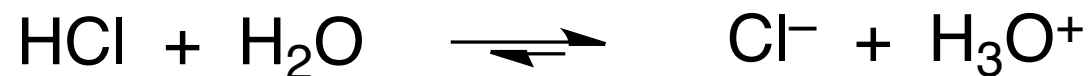
酸解離定数

K_a は値の範囲が非常に広いため、普通は $\text{p}K_a$ を用いる：

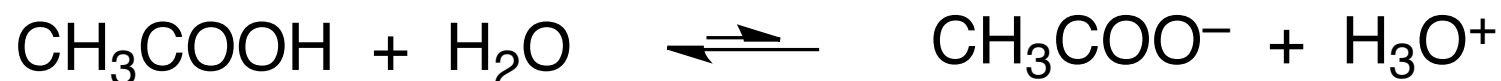
$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$$

K_a が大きいほど強い酸、 $\text{p}K_a$ が小さいほど強い酸

酸解離定数の値の例



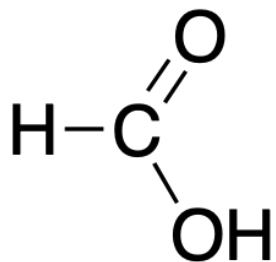
$$K_a = "10^7" \quad pK_a = "-7"$$



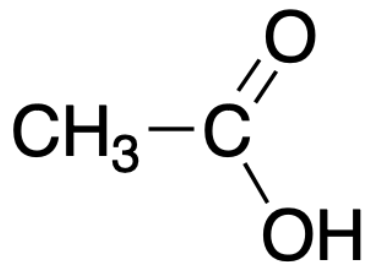
$$K_a = 1.7 \times 10^{-5} \quad pK_a = 4.8$$

HCl の方が pK_a が小さい = 強い酸である

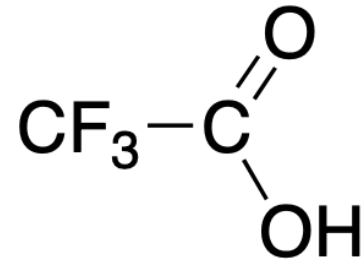
【練習問題】 下の物質を酸性の強いものから順に並べなさい。



$$\text{p}K_{\text{a}} = 3.8$$



$$\text{p}K_{\text{a}} = 4.8$$



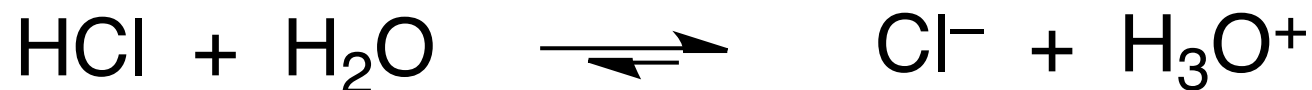
$$\text{p}K_{\text{a}} = 0.2$$

酸解離定数の拡張

非常に強い酸・非常に弱い酸

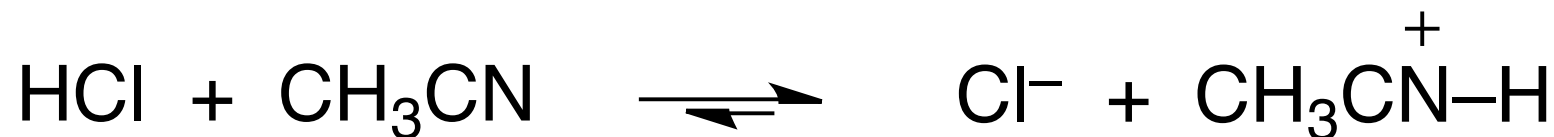
塩基の強さも pK_a で表す

酸解離定数の拡張：非常に強い酸



水がすべての H^+ を受け取ってしまうので、
HCl の「強さ加減」がわからない

(例えば HCl と HBr は「同じ強さ」に見える)

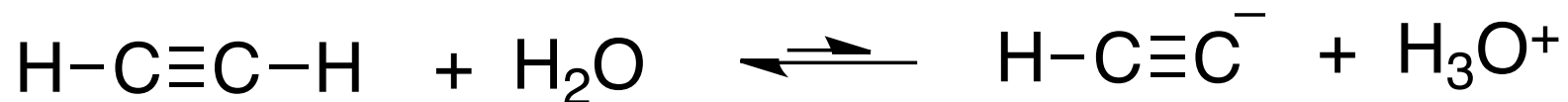


H^+ を受け取りにくい CH_3CN (アセトニトリル) を使って
HCl の「強さ」を見積もる

→ 水溶液中の値に換算して pK_a を見積もる

(上の例では $\text{HCl} < \text{HBr}$ になる)

酸解離定数の拡張：非常に弱い酸



水が自己解離で H^+ を出してしまいうので、
アセチレンの「弱さ加減」がわからない



H^+ を出しにくい DMSO 溶媒と、強塩基の NH_2^- を使って
アセチレンの酸性度を見積もる

→ 水溶液中の値に換算して pK_a を見積もる

塩基の強さをどのように表すか

塩基の「電離平衡」



有機化学では使わない：水に溶けにくい塩基が多いため

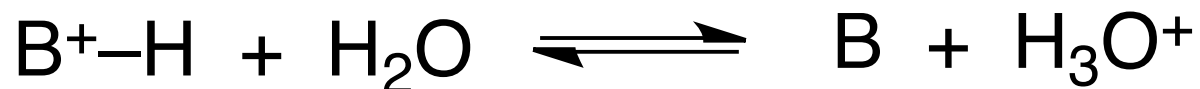
ブレンステッド・ローリーの定義 = 「 H^+ を受け取るものが塩基」



「強い塩基」とは、この平衡が「右に偏っている」塩基

塩基の強さは共役酸の pK_a で表す

前のスライドの反応を左右逆に書く：



「強い塩基」とは、この平衡が「左に偏っている」塩基

この式は、「 B^+-H の酸解離平衡」の式と全く同じ！

B が強い塩基である = B^+-H が弱い酸である

↑
B の「共役酸」

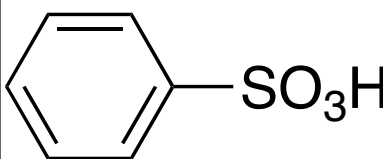
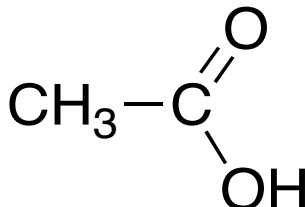
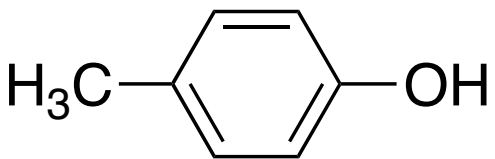
塩基の強さを調べるには、共役酸の pK_a を調べればよい

有機化学における酸塩基反応

有機酸・有機塩基

その酸・塩基反応、進むの？

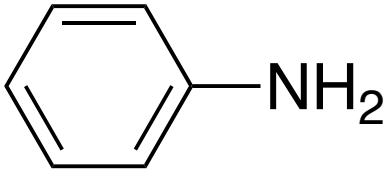
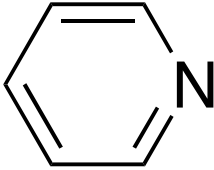
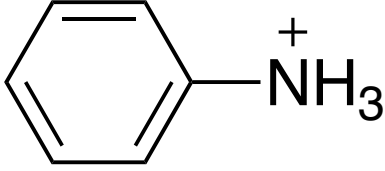
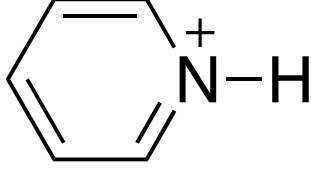
有機酸の例

化合物例				$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
pK _a	-6.5	4.8	10.3	15.9
分類	スルホン酸	カルボン酸	フェノール	アルコール

※ 数値を覚えておく必要はないが、「だいたいの大きさ」は覚えておいた方がいい

(スルホン酸<0、カルボン酸~5、フェノール~10、アルコール~15)

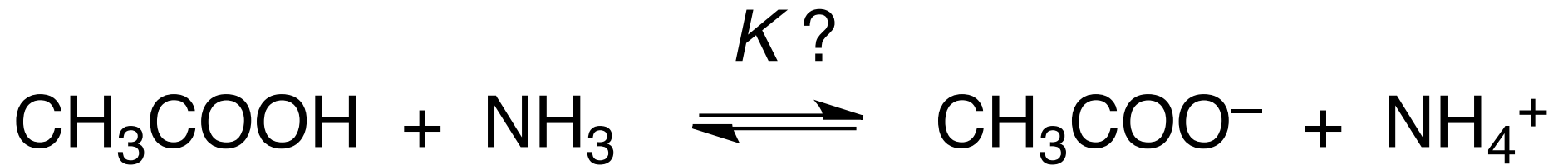
有機塩基の例

化合物例	CH_3NH_2		
共役酸の構造式	CH_3NH_3^+		
共役酸の pK_a	10.7	4.6	5.2
分類	脂肪族アミン	芳香族アミン	複素環芳香族化合物

※ 「だいたいの大きさ」を覚えておく

(脂肪族アミン～10、芳香族アミンとピリジン～5)

その酸・塩基反応、進むの？



酸塩基反応が「進む」かどうかは、平衡定数 (K) で判断できる

酸塩基反応の平衡定数は、反応物の $\text{p}K_{\text{a}}$ から算出できる

$$\text{p}K_{\text{a}} = 4.8$$

$$\text{p}K_{\text{a}} = 9.4$$

未知の酸塩基反応の平衡定数を予測する

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]} \quad (1)$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{-4.8}, \quad \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{-9.4} \quad (2)$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]} = \frac{10^{-4.8}}{10^{-9.4}} = 10^{4.6} = 4.0 \times 10^4 \quad (3)$$

酸の強さは何で決まるのか

「酸の強さ」は「 pK_a で決まっている」わけではない

pK_a は「酸の強さを数値で表したものの」であって、
「酸の強さを決定している要因」ではない

「酸の強さ」は物質に固有の化学的性質

→ 物質中の電子の性質で決まっているはず

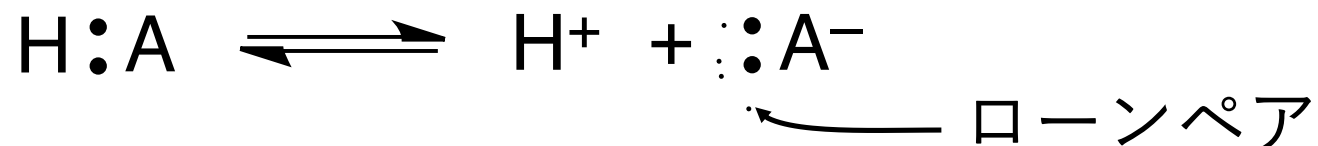
酸の強さ：基本的な考え方

1. 共役塩基が安定なほど、強い酸である。



A^- が安定なほど、平衡は右に偏る。

2. 共役塩基は「ローンペア電子のエネルギーが低い」ほど安定。



共役塩基のローンペアを安定化する要因を考えればよい

酸の強さを決める要因 (1) : 電気陰性度

※ 水素原子が「同じ周期の原子」に結合しているとき

水素原子が結合する原子の「電気陰性度が高い」ほど強い酸

(原子核がローンペア電子を強く引きつける = 共役塩基が安定化するため)

	CH_4		NH_3		H_2O		HF
$\text{p}K_{\text{a}}$	60	>	36	>	15.7	>	3.2
共役塩基:	CH_3^-		NH_2^-		HO^-		F^-
共役塩基の安定性:	④		③		②		①

酸の強さを決める要因 (2) : 軌道の混成

※ 水素原子が「同じ元素だが混成状態が異なる原子」に結合しているとき

ローンペア電子は「s 軌道の割合」が多いほど安定

(s 軌道の割合が多いほど原子核に近づく確率が高いため)

	CH_3CH_3		$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$		$\text{HC}\equiv\text{CH}$
$\text{p}K_{\text{a}}$	60	>	44	>	25
	sp^3 混成		sp^2 混成		sp 混成
	s 軌道 25%		s 軌道 33%		s 軌道 50%

酸の強さを決める要因 (3) : 原子の大きさ

※ 水素原子が「異なる周期の原子」に結合しているとき

ローンペアは大きな軌道に入っているほど安定

(他の電子との間の反発が小さくなるため)

	HF		HCl		HBr		HI
pK_a	3.2	>	-7	>	-9	>	-10

※ 電気陰性度の順序とは逆になっていることに注意

【練習問題】 HCl と H_2S はどちらが酸性度が高いか。
理由をつけて答えなさい。

【練習問題】 H_2O と H_2S はどちらが酸性度が高いか。
理由をつけて答えなさい。