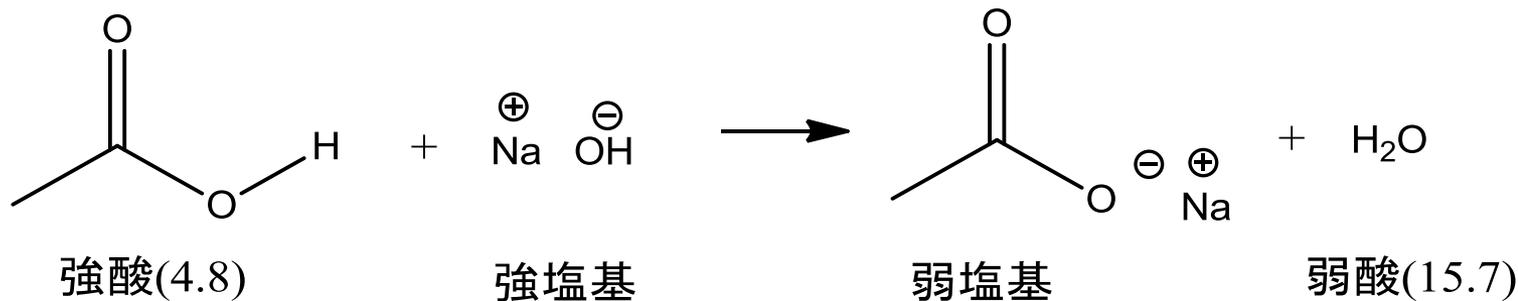


酸塩基反応の予測

- 常に強酸・強塩基から弱酸・弱塩基ができる方向。()内は pK_a



本質的には平衡反応だが、 pK_a の差が十分に大きい(6以上程度)場合は一方向の反応と考えてよい。上記を平衡反応として平衡定数 K を求めると、

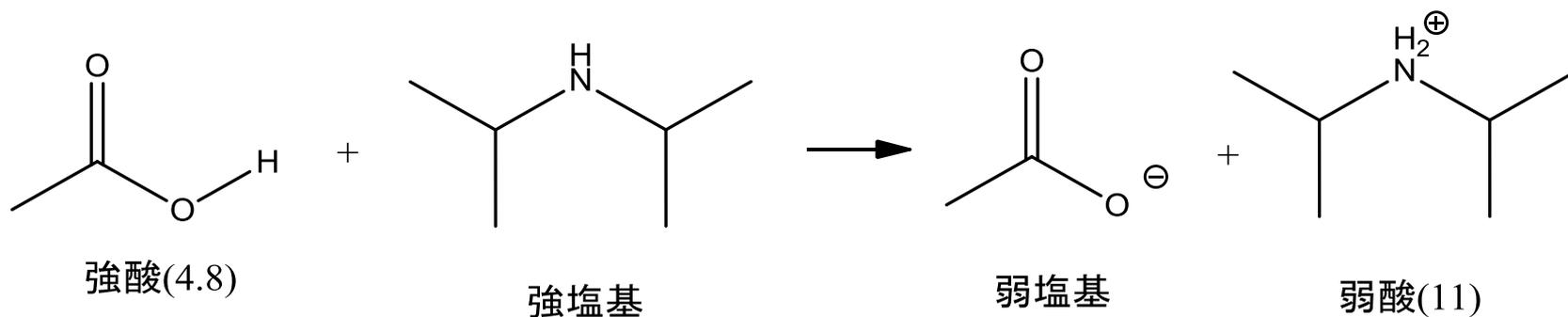
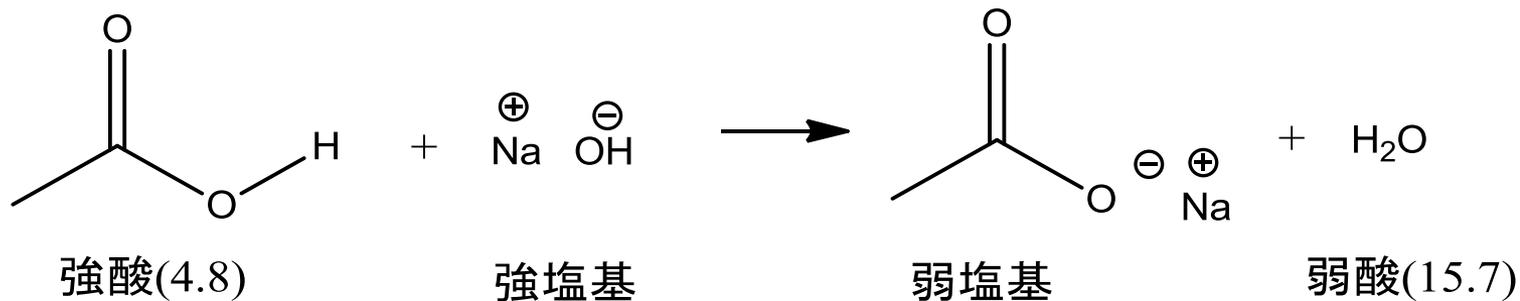
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot \frac{1}{K_a(\text{H}_2\text{O})}$$

$pK_a = -\log K_a$ より、 $K_a = 10^{-pK_a}$ よって、

$$K = 10^{-4.8} \cdot \frac{1}{10^{-15.7}} = 10^{10.9}$$

酸塩基反応の予測

- 常に強酸・強塩基から弱酸・弱塩基ができる方向。()内は pK_a

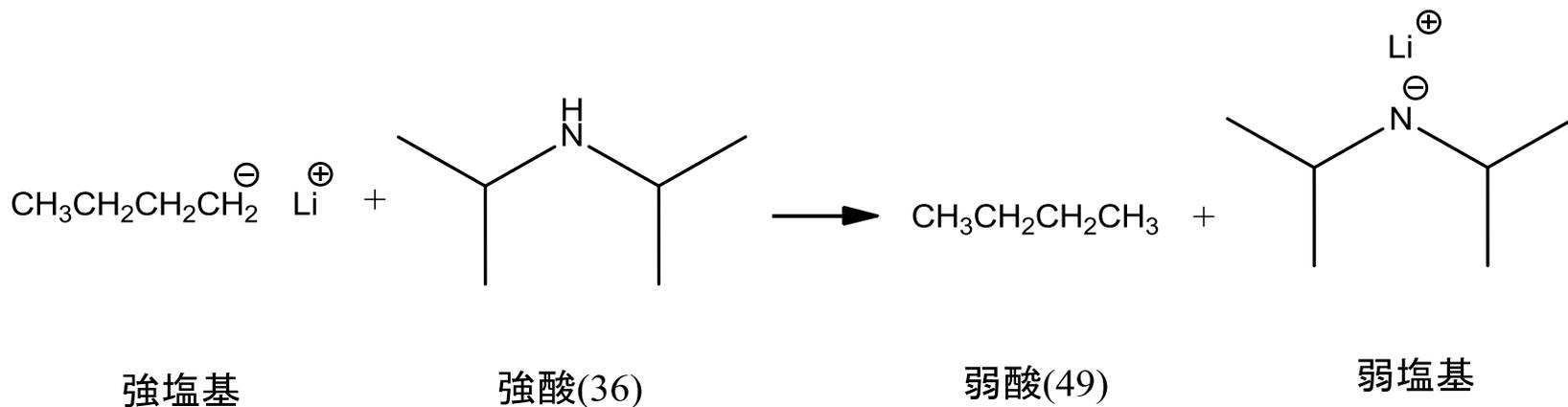
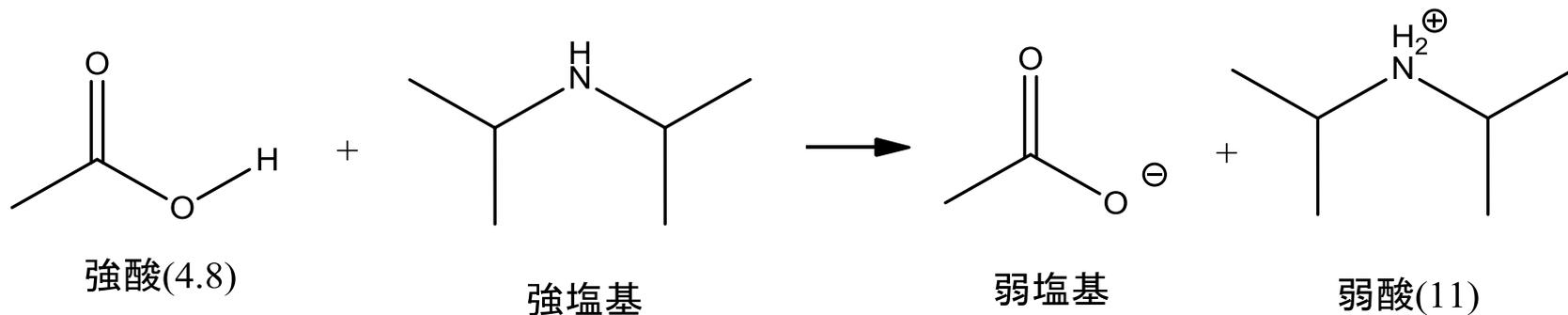


酸・・・中性またはカチオン

塩基・・・中性またはアニオン

酸塩基反応の予測・・・Brønsted酸・塩基は相対的

- 常に強酸・強塩基から弱酸・弱塩基ができる方向。()内は pK_a

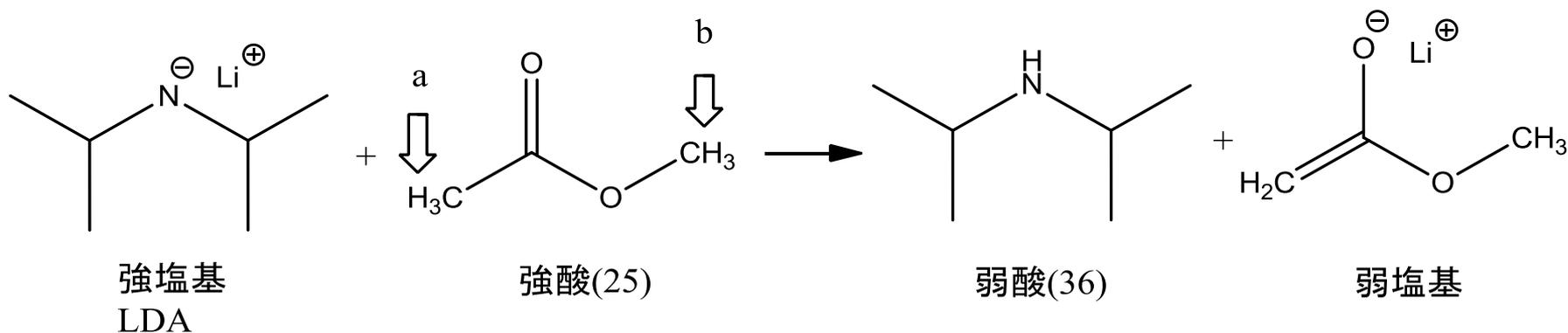
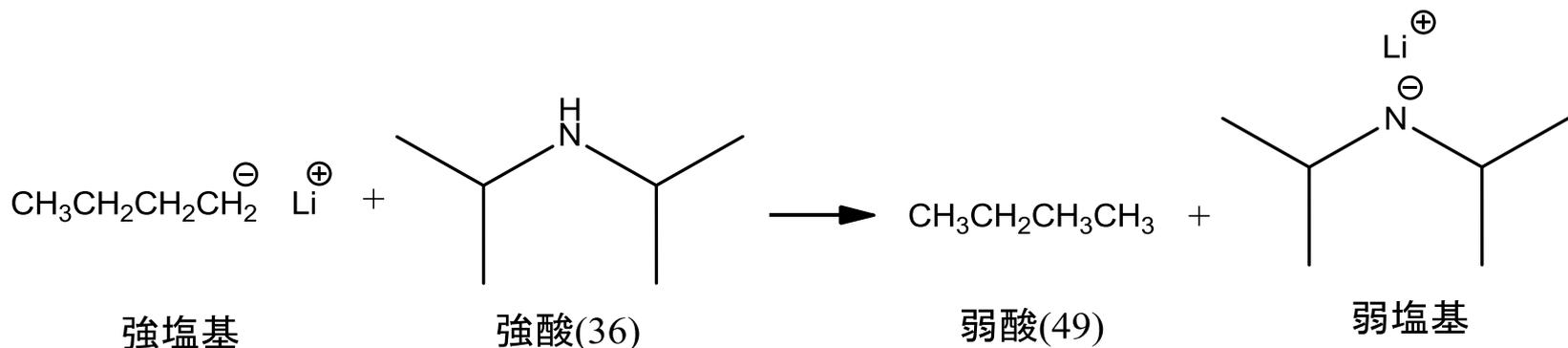


酸・・・中性またはカチオン

塩基・・・中性またはアニオン

酸塩基反応の予測・・・どのプロトンが抜けるのか

- 常に強酸・強塩基から弱酸・弱塩基ができる方向。()内は pK_a

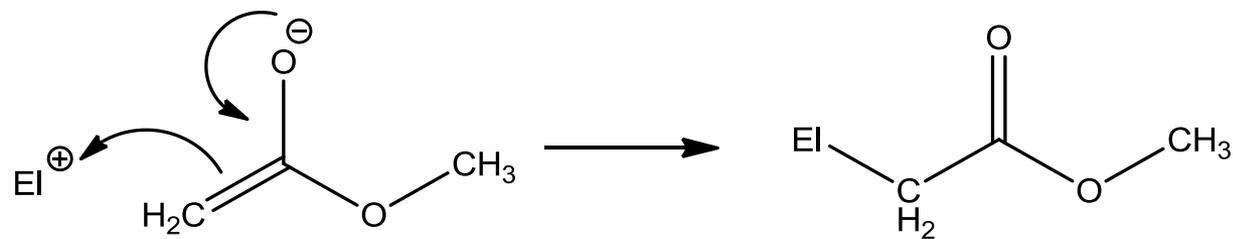


bではなくaのプロトンが抜ける。なぜ？

bが抜けてできるアニオンに安定化要因なし $\Leftrightarrow pK_a$ 大きく、弱塩基ではない

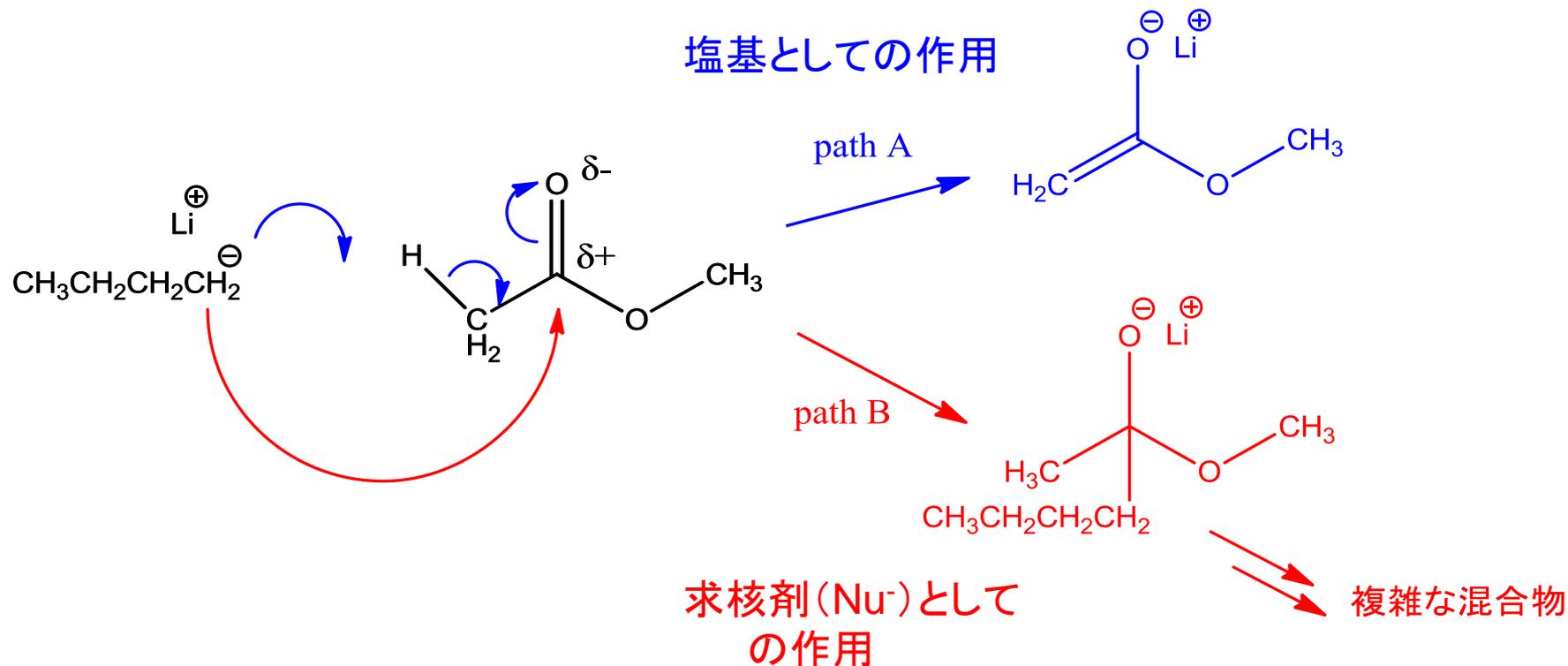
酸塩基反応の予測・・・その次のステップ

- 結合生成反応へ(有機化学II以降で)



酸塩基反応の予測・・・おまけ

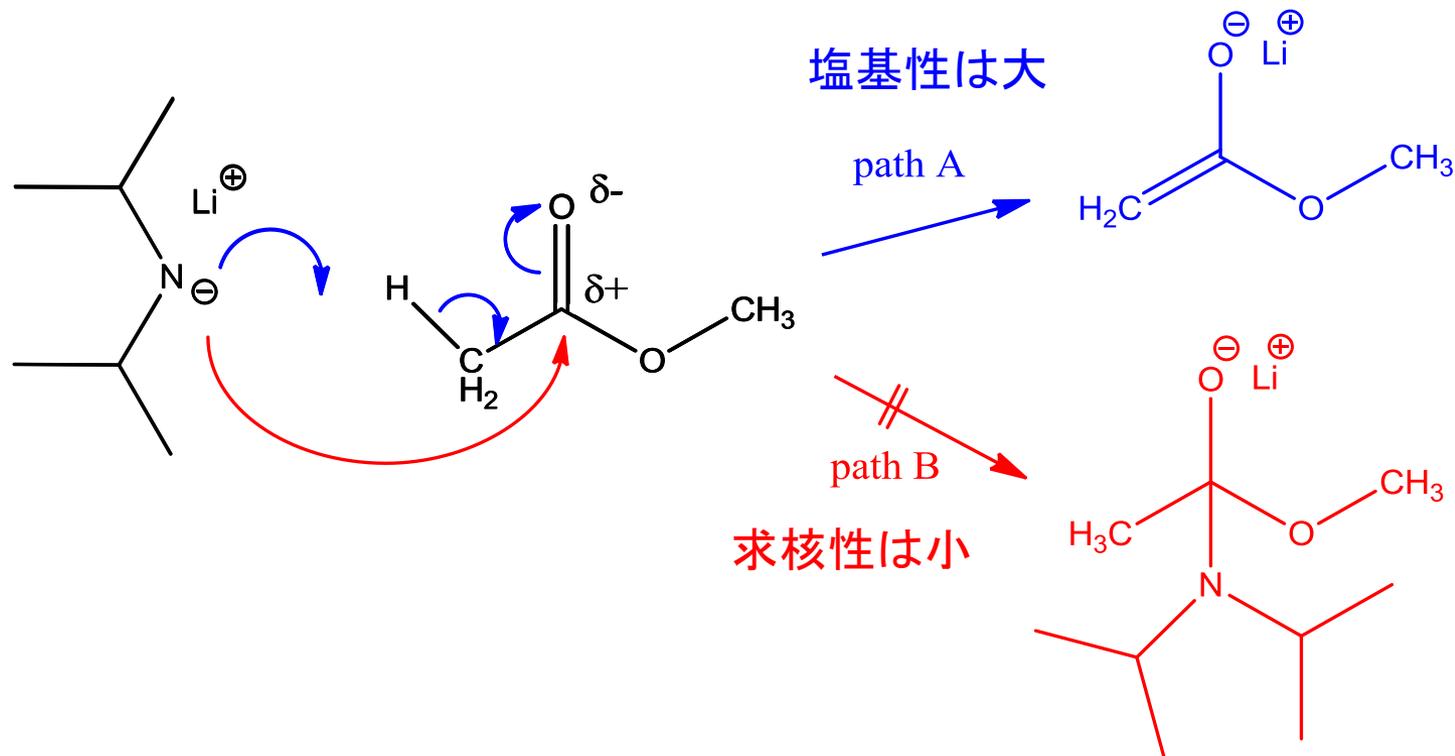
- なぜブチルリチウムとエステルの直接の反応 ($K = 10^{24}$) ではないのか



Path BがPath Aに優先。塩基は求核剤でもある。

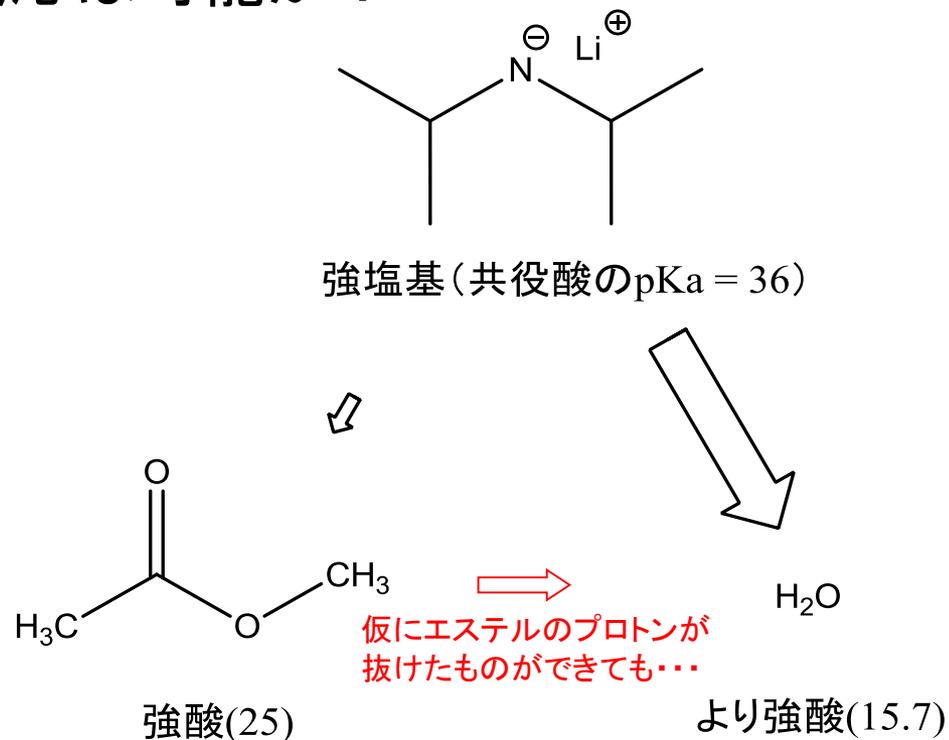
酸塩基反応の予測・・・おまけ

- LDAは立体的にかさ高く, カルボニル基の近くまで行きづらい



酸塩基反応の予測・・・おまけその2

- 水中での反応は可能か？



水中では結局最も強い塩基はOH⁻になり、pKaがそれよりも相当大きな化合物(例:エステル)のプロトンを抜くことはできない。これが、有機反応を有機溶媒中で行う理由のひとつ。

逆に、pKaが15.7よりも小さい有機物ならば水中でも反応は可能。



Copyright © Kazuaki Kudo 2013. All rights reserved. All content is licensed under a [Creative Commons License \(Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/).

Use of this content constitutes your acceptance of the noted license and the terms and conditions of use.

The following attribution may be used when reusing material:
Kazuaki Kudo, Organic Chemistry 1. License: Creative Commons BY-NC-SA 3.0