

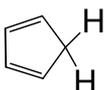
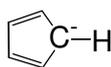
### 3480 : 炭素酸

(炭素酸の考え方は、有機合成化学で重要です)

キーポイント：炭素酸とは；混成軌道と  $pK_a$ ；電気陰性度；共鳴・共役

炭素酸 (carbon acid) は炭素に直接結合した水素 (C-H) がプロトンとして脱離し、カルバニオン (C<sup>-</sup>) になるとみなしたときの酸のことをいいます。すべての炭素-水素結合は酸と考え、その  $pK_a$  を求めることができます。メタンの  $pK_a$  は 約 48 であり酸とはいい難いかもしれませんが、有機合成で酸-塩基反応を予測するうえで重要な指標となります。また、炭素酸の  $pK_a$  は、そのカルバニオンの安定性も反映します。炭素酸の  $pK_a$  を測定方法は割愛します。

表 1. 代表的な炭素酸の  $pK_a$  値<sup>a</sup>

炭素酸	$pK_a$	共役塩基	炭素酸	$pK_a$	共役塩基
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	50	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>		15	
CH <sub>4</sub>	48	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(ROOC) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	13.5	(ROOC) <sub>2</sub> CH <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	44	H <sub>2</sub> C=CH <sup>-</sup>	(NC) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	11.2	(NC) <sub>2</sub> CH <sup>-</sup>
Ph-CH <sub>3</sub>	39	Ph-CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> R	10.2	CH <sub>3</sub> COCH <sup>-</sup> CO <sub>2</sub> R
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>	38	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	10.2	<sup>-</sup> CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
Ph <sub>3</sub> CH	29	Ph <sub>3</sub> C <sup>-</sup>	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	9.0	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> CH <sup>-</sup>
HC≡CH	25	HC≡C <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5.8	O <sub>2</sub> NC <sup>-</sup> HCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> CN	25	<sup>-</sup> CH <sub>2</sub> CN	(O <sub>2</sub> N)CH <sub>2</sub>	3.6	(O <sub>2</sub> N)CH <sup>-</sup>

<sup>a</sup>測定方法により値がばらつきますので概略値とみなしてください。

炭素酸の強度を支配する主な因子は結合距離、電気陰性度、共役の 3 つあります。C-H 結合距離は炭素の混成軌道の種類で決まります。エタン (CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>) の C-H の結合距離は約 1.092Å, エチレン (H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>) のそれは 1.086Å, アセチレン (HC≡CH) のそれは 1.06Å です。エタンの H は炭素の  $sp^3$ , エチレンは  $sp^2$ , アセチレンは  $sp$  混成軌道に結合します。s 原子軌道は p 軌道より原子核に近い軌道ですので、混成軌道の s 成分が多いほど、それに結合する H は C の原子核に近くなるのです。

$pK_a$  値を比較してみましょう。  $pK_a$  値は約 50, 44, 25 となります。炭素と水素の原子核同

士の反発は  $s$  成分が多いほど大きくなり、さらに  $H^+$ 脱離により生成するカルバニオンは  $s$  成分が多いほど安定となります。

二つ目は炭素原子に結合する原子の電気陰性度の影響です。メタンとエタンを比較します。同じ  $sp^3$  混成軌道に結合した  $H$  で  $pK_a$  値が異なります。エタンの場合、メチル基の炭素原子が  $H$  の電子を引き寄せその炭素原子の電気陰性度が本来の値 (2.5) より小さく水素原子の値 (2.1) より低くなっているためと理解できます。ハロゲン化メタンのようにメタン分子に電気陰性度の大きな原子が結合する場合、それらの化合物の  $pK_a$  値はメタンに比べて低くなる (酸が強くなる) と予想されます (測定例は見つかっていません)。

もう一つは生成するカルバニオンの共鳴・共役によるものです。トルエン ( $Ph-CH_3$ )、プロペン ( $H_2C=CH-CH_3$ )、トリフェニルメタン ( $Ph_3CH$ ) の  $pK_a$  値はメタンに比べ低く、 $sp^2$  混成軌道に結合した  $H$  よりも低くなります。これは、 $H^+$ の脱離により生成したカルバニオンの非結合電子対が共鳴・共役により分散するためと理解できます (電子は広がることにより安定化する: 1220, 1230 を参照)。

シクロペンタジエン () の  $H$  は異常に強い酸性を示します。これは  $H^+$ が脱離したペンタジエニルイオン ( $C_5H_5^-$ ) は環状の  $\pi$  電子が芳香族性の  $6\pi$  系を形成し、非常に安定化するためです。

電気陰性度の効果と共鳴・共役子効果は相乗的に作用します。メタンについての置換基が電子吸引力であるアセトニトリル ( $CH_3CN$ )、アセトン ( $CH_3COCH_3$ )、ニトロメタン ( $CH_3NO_2$ ) の  $pK_a$  は低くなっています。また、置換基の数が多いほど酸性はより強くなります。 $H^+$ が脱離して生成した非共有電子対は  $p$  原子軌道を占めます。非共有電子対は、 $C\equiv N$ ,  $C=O$ , あるいは  $N=O$  の  $\pi$  電子系と共役し、その効果と電気陰性度の効果が合わさってカルバニオンが極端に安定になるためです。

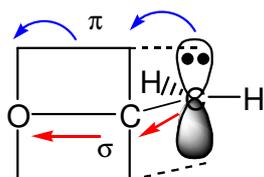


図1. カルバニオンに結合したカルボニル基は、酸素の大きな電気陰性度のため  $\pi$  電子だけでなく、 $\sigma$  電子も  $O$  側に引き寄せられるためカルバニオンは安定化する。