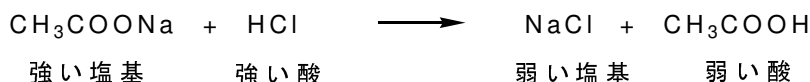


3490：酸-塩基反応の起こり方

(有機合成化学で、酸-塩基反応は広く用いられています)

キーポイント： pK_a ； pK_b ；酸-塩基反応の原則；共役塩基

酢酸ナトリウム (CH_3COONa) に塩酸を加えると酢酸が生成しますが、逆の反応は起こりません。酸塩基反応が起こるには次に様な原則があります：強い酸と強い塩基が反応して弱い酸と弱い塩基を与える (重要!) というものです。一緒に覚えてほしいことは、強い酸の共役塩基は弱い塩基で、弱い酸の共役塩基は強い塩基です。これは $pK_a+pK_b=14$ である (3460 を参照) ことから明らかです。これは同時に、強酸の塩は弱い塩基 (共役塩基) であり、弱い酸の塩は強い塩基 (共役塩基) である ということです¹⁾。上の反応で確かめてみましょう。



塩酸の pK_a は-7, 酢酸は 4.7 ですので、上の反応系では塩酸は強酸, 酢酸は弱酸です。したがってその塩である塩化ナトリウムは弱塩基, 酢酸ナトリウムは強塩基ということになり反応は上に述べた酸-塩基反応の原則に従っていることがわかります。

この規則は一般的に成り立ちますが、注意点があります。HCl ガスを作るとき、NaCl に濃 H_2SO_4 を加えます。 H_2SO_4 の pK_a は約-5 ですので、弱塩基と弱酸の反応となり酸-塩基反応の原則に反します。

酸-塩基反応は平衡反応です。反応式では次のようになります。HCl は気体ですので、



生成した HCl ガスは反応系の外へ排出されます。だから反応が原則に反して右へ進むのです。希硫酸を用いると生成する HCl は反応系にとどまるため、反応は左方向へ傾きます。

有機化合物の酸-塩基反応でも原理は同じです。いくつかの例を図 1 に示します。

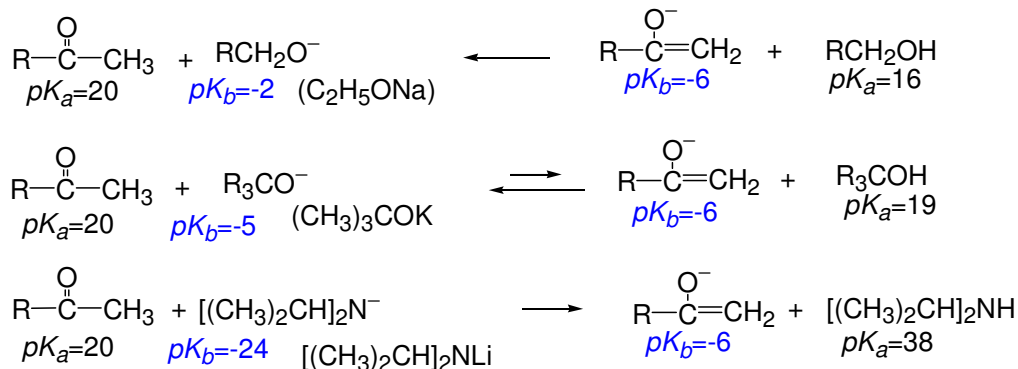


図 1. アセチル基の H と塩基との反応の可否。

-COCH₃のHの pK_a 値は 20 です。一番目の例では、第一級アルコールのOHの pK_a 値は 16 です。これらの値から、アセチル基の共役塩基 (R-COCH₂⁻) の pK_b 値は-6 (=14-16), 第一級アルコールの共役塩基 (R-CH₂O⁻) の pK_b 値は-6 (=14-20) となり、弱酸と弱塩基との反応となるので平衡反応は左に向かいます。第二の例は、右の系の酸・塩基の強さが、左より強いので平衡は左に傾みますが、強さの差が少ないので左の系も多く存在するといえます。第三の例では、明らかに平衡は右に傾く反応です。

-
- 1) 酢酸ナトリウムの水溶液は塩基性を示します。塩基性の本体は、酢酸ナトリウムの共役塩基とよばれるものです。酢酸ナトリウムは水溶液中で、 $\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$ のように解離し、 CH_3COO^- が H_2O と反応して $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ となり、 OH^- が塩基性を示します。一般に酸 HA やその塩が解離して生成した A⁻ を共役塩基といいます。A⁻ が水と反応して OH^- を多く発生させるばあい、それを強い共役塩基といいます (pK_b が低くなる)。