

4170. 炭素酸 (C-H) の酸性度および炭素酸の反応

C-H を H⁺の供与体とみなすときその C-H を含む化合物を炭素酸といいます。炭素酸の強度は C の混成状態に依存し、s 性¹の大きな混成軌道に結合した H の酸性は強くなります。S 性が大きいほど結合距離が短くなり C の原子核との反発により H⁺は脱離しやすくなります。

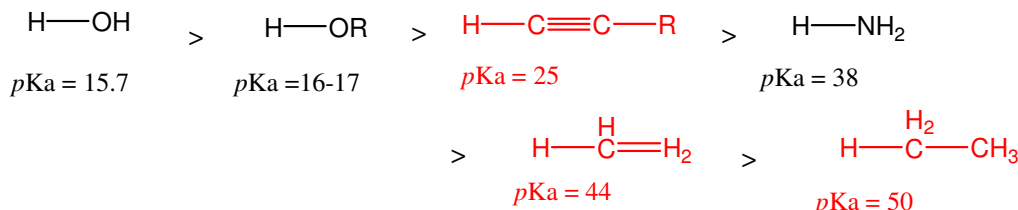
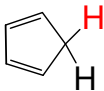
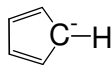


図 1. ≡C-H の H の酸性の強さは C の混成状態によって大きく異なる。

pKa は、水素原子のプロトン (H⁺) としての脱離し難さを数値で表したもので pKa の値が大きいほど H⁺は脱離しにくい (酸性度が弱い) ことを示します (3480 を参照)。

表 1 にいくつかの炭素酸の pKa 値を示します。この表から、炭素酸の強度に関しては、

表 1. 炭素酸の pKa 値

炭素酸	pKa	共役塩基	炭素酸	pKa	共役塩基
CH ₃ -CH ₃	50	CH ₃ -CH ₂ ⁻		15	
CH ₄	48	CH ₃ ⁻			
H ₂ C=CH ₂	44	H ₂ C=CH ⁻	(ROOC) ₂ CH ₂	13.5	(ROOC) ₂ CH ⁻
Ph-CH ₃	39	Ph-CH ₂ ⁻	(NC) ₂ CH ₂	11.2	(NC) ₂ CH ⁻
CH ₂ =CH-CH ₃	38	CH ₂ =CH-CH ₂ ⁻	CH ₃ COCH ₂ CO ₂ R	10.2	CH ₃ COCH ⁻ CO ₂ R
Ph ₃ CH	29	Ph ₃ C ⁻	CH ₃ NO ₂	10.2	⁻ CH ₂ NO ₂
HC≡CH	25	HC≡C ⁻	(CH ₃ CO) ₂ CH ₂	9.0	(CH ₃ CO) ₂ CH ⁻
CH ₃ CN	25	⁻ CH ₂ CN	O ₂ NCH ₂ CO ₂ CH ₃	5.8	O ₂ NC ⁻ HCO ₂ CH ₃
CH ₃ COCH ₃	20	CH ₃ COCH ₂ ⁻	(O ₂ N)CH ₂	3.6	(O ₂ N)CH ⁻

¹ s 性. 混成軌道での s 原子軌道の寄与の大きさをいい、%で表します。たとえば、sp³混成軌道なら、25%、sp²は 33%、sp は 50%です。

次のことがいえます。つまり、 H^+ としての脱離しやすい水素原子は、

1. 電気陰性度の大きな原子と結合する C に付いた水素原子。
2. s 性の大きな混成軌道の C に結合した水素原子。
3. H^+ の脱離で生成する負イオンが共鳴構造を取り安定化する場合。

末端アルキンのカルバニオンの反応

アルキンの C-H の H は酸性が強いため、酸-塩基反応を起こします。アルキンの金属塩を用いて C-C 結合を作ることができます (アルキンの合成を参照)。

ナトリウムアルキニドと第一級ハロゲン化アルキルとの反応は、 S_N2 (2分子置換反応) ですが、第二、三級ハロゲン化アルキルとは E2 反応となります。

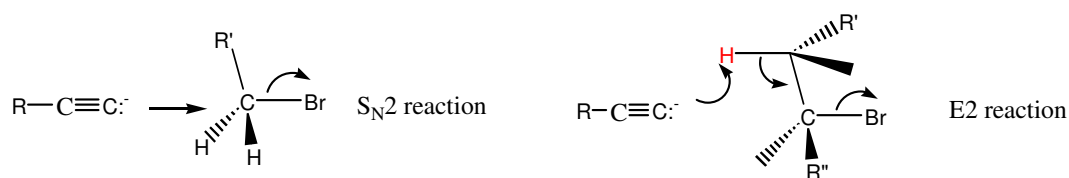


図 2. $C\equiv C^-$ は求核 (S_N) 試薬として働く。