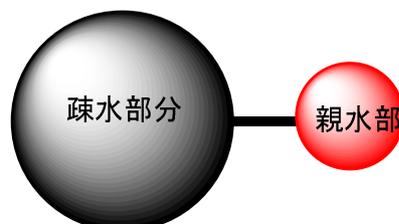


#### 4420. 官能基の物理的性質と置換基効果

官能基 (-OH) は親水性基です。一般に、分子における親水性基の表面積の割合が大きいほど水に溶けやすくなります。表 1 にアルコール類の水への溶解度を示しました。

表 1. アルコール類の溶解度 (%)

アルコール	溶解度
CH <sub>3</sub> OH	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	∞
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	∞
CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	∞
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	8.3
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OH	10.0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	26.0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	∞



OH は親水性，アルキルは疎水性部分です。  
□ ブタノールの異性体では、*n*-ブタノールの水への溶解度はもっとも小さく、*tert*-ブタノールのそれはもっとも大きくなります。これは、*tert*-ブチル基は球状に近いので表面積が最も小さく、相対的に OH 基の表面積が多くなるためです。

アルコールの *pKa* 値 (16 位) が水 (15.8) と同じ程度であるため、アルコールの水溶液は中性です。それに対し、フェノールの酸性度 (*pKa*=9.9) はアルコールに比べてはるかに強くなります。

フェノール誘導体の酸性度は、ベンゼン環の置換基によりその強度は異なり (*pKa*=10~1)，電子吸引性置換基ではフェノールにくらべてその *pKa* 値は下がり、供与性置換基の場合 *pKa* 値は上がります。

一般にフェノール類は NaOH 水溶液に溶解しますが、NaHCO<sub>3</sub> 溶液には溶解しません。ただし、2 個以上の NO<sub>2</sub> を有するフェノールは NaHCO<sub>3</sub> 溶液にも溶解します。

アルコール、フェノールとも分子間に強力な水素結合を作るため、沸点は一般に高くなります。ベンゼン環に置換した OH 基は、ベンゼン環への芳香族求電子置換 (SE) 反応を活性化し、オルト-パラ配向性です。

R-O<sup>-</sup> (アルコキシドイオン、フェノキシドイオン) は強力な求核試薬です。