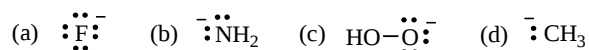


第 5 章 酸と塩基の基本的な考え方

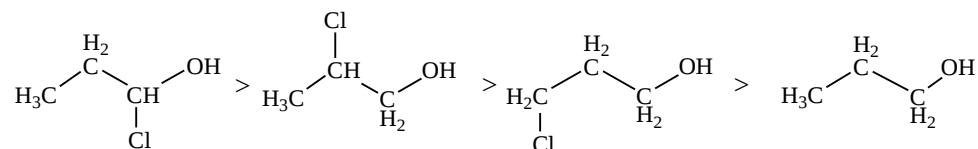
設問 5.1



設問 5.2

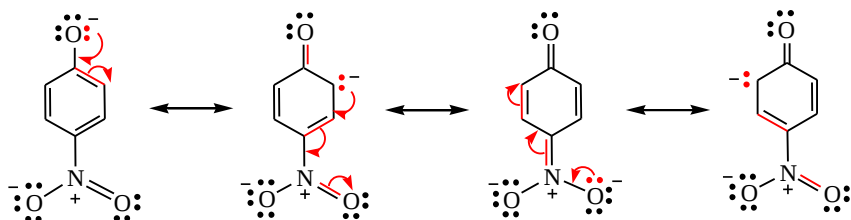


設問 5.3 電気陰性な Cl が，共役塩基の酸素負電荷（ O^- ）に近い位置にあるほど安定化されるので，以下の順になる．

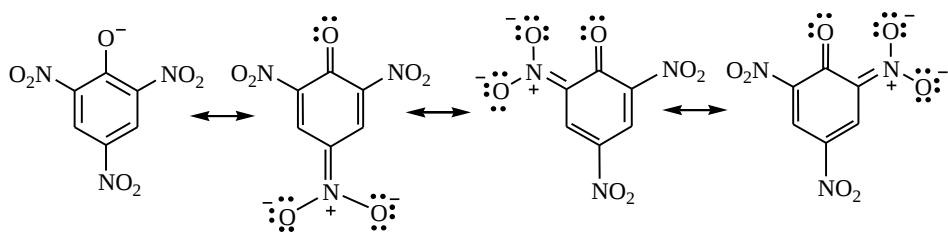


設問 5.4 約 10^6 倍．

設問 5.5



設問 5.6 共役塩基の酸素負電荷は，パラ位のニトロ基と同じように，オルト位のニトロ基にも非局在化できるので，非常に安定化されるので，ピクリン酸の酸性は強い．重要な共鳴構造のみ示す．



設問 5.7 (a) 電気陰性度の大きい F が多く結合するほど、共役塩基が安定化され、 pK_a は小さくなる。

(b) 電気陰性度は $F > Cl > Br > I$ の順に小さくなるので、共役塩基の安定性もこの順に減少し、 pK_a は大きくなる。

設問 5.8 共役酸の構造とその pK_a をかっこ内に示す。

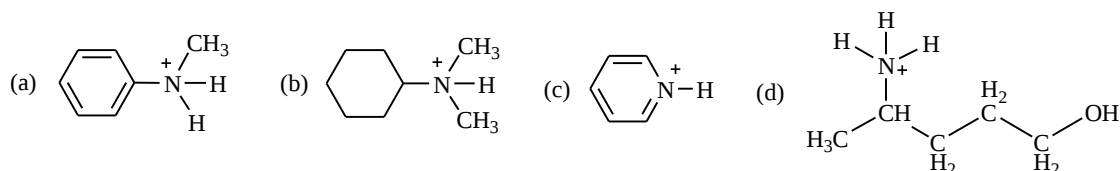
(a) HF (3.2), HCl (-7.2), HBr (-9), HI (-10).

共役酸の pK_a が大きいほど塩基性は大きいので、 $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ の順になる。

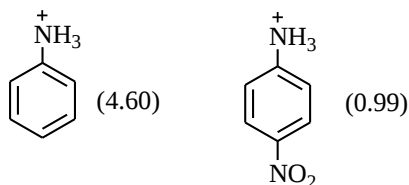
(b) H_3CCOOH (4.76), Cl_3CCOOH (-0.5), F_3CCOOH (-0.6).

したがって、塩基性は $H_3CCOO^- > Cl_3CCOO^- > F_3CCOO^-$ の順になる。

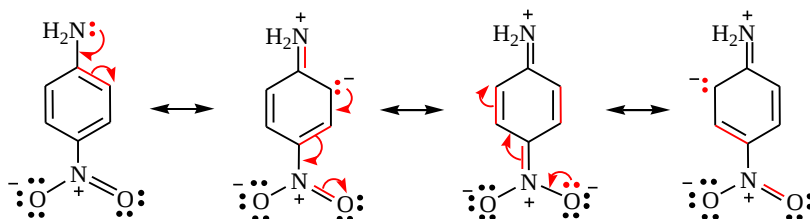
設問 5.9



設問 5.10 共役酸の構造と pK_a を示す。 pK_a の大きいアニリンのほうが塩基性は大きい。



p-ニトロアニリンは下に示すように非共有電子対がニトロ基に非局在化され、安定化されている。そのため、塩基性は小さい。



設問 5.11 ホウ素は $A=3, B=8, C=0$ なので、形式電荷は-1。酸素は $A=6, B=6, C=2$ なので、形式電荷は+1。

設問 5.12 ルイス酸 (b), (c), (e), (f), ルイス塩基 (a), (d)。

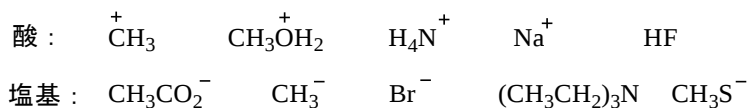
章末問題

問 5.1 ブレンステッド-ローリーの酸塩基はプロトンの授受に, ルイスの酸塩基は非共有電子対の授受に注目している.

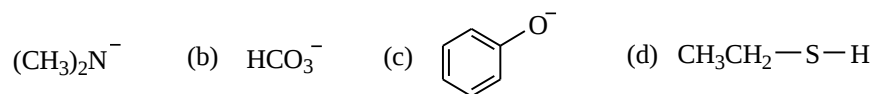
問 5.2 共役塩基が電子求引または非局在化する置換基で安定化されるものほど, 酸性が大きい.

問 5.3 電子を供与する置換基は塩基性を大きくする. 電子を求引または非局在化する置換基は塩基性を小さくする.

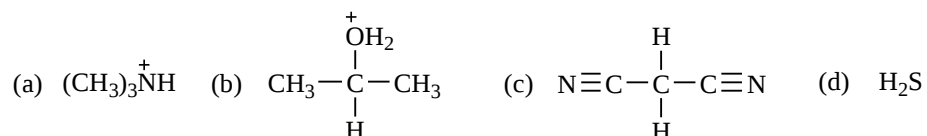
問 5.4



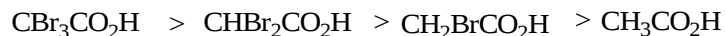
問 5.5



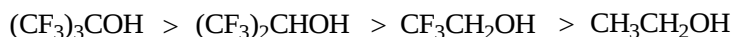
問 5.6



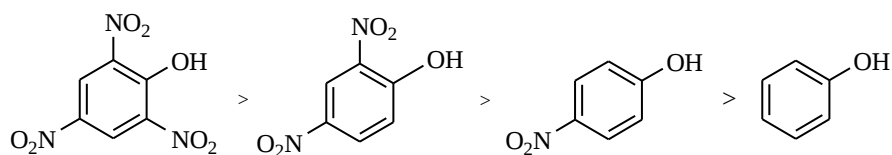
問 5.7 (a) 電気陰性なブロモ基の数が多いほうが電子求引性の誘起効果が大きく, 共役塩基が安定なので酸性は大きくなる.



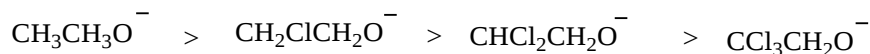
(b) 電子求引性の誘起効果の大きい CF_3 基をより多くもつものほど, 共役塩基が安定なので酸性は大きくなる.



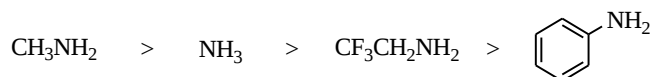
(c) 電子求引性の共鳴効果をもつ NO_2 基がより多く置換したものほど共役塩基が安定なので, 酸性は大きくなる.



問 5.8 (a) 電気陰性なクロロ基の数が多いほうが電子求引の誘起効果が大きく，塩基性は小さくなる．



(b) CH_3 基は水素よりも電子供与性であり， CF_3CH_2 基は電子求引性なので，塩基性は $\text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3 > \text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ になる．また，アニリンの N 上の非共有電子対はベンゼン環内に非局在化しており，脂肪族アミンより塩基性は小さい．



(c) 電子求引性の効果を持つ NO_2 基が置換したものは塩基性が小さくなる．また，メタ位は誘起効果だけであるが，パラ位は共鳴効果が作用するので NO_2 基の効果が大きく（例題 5.3 節参照）塩基性はより小さい．

