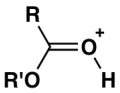
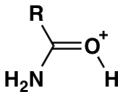
ノート 6.4　有機反応基質の塩基性

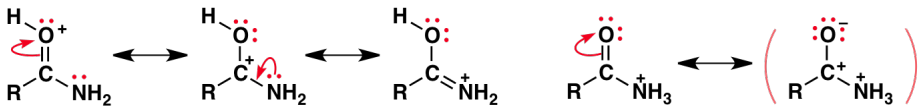
多くの重要な有機化合物は窒素や酸素のようなヘテロ原子を含む極性化合物であり，これらはすべて非共有電子対をもっているので塩基として作用できる．実際，これらの化合物が反応するときには，プロトン化を受けて活性化されることが多い．すなわち，酸触媒によって反応が促進される．代表的な有機化合物の pK_{BH+}のおよその値を次に示す*．いずれも負であり塩基性は非常に弱いが，プロトン化されると求核種に対する反応性が飛躍的に増大する．

有機弱塩基	アルコール ROH	エーテル R_2O	ケトン $R_2C{=}O$	エステル RCOOR'	アミド $RCONH_2$
共役酸					
pK_{BH+}	–2	–2.5	–3	–4	–0.2

プロトン化されたカルボニル基の酸素は sp^2 混成であり，プロトン化されたアルコールやエーテルの sp^3 混成酸素に比べると，強酸である（これは軌道の s 性から説明できる.）すなわち，カルボニル酸素はエーテル酸素よりも弱塩基性であるといえる．それにもかかわらず，エステルのプロトン化はカルボニル酸素に起こる．これは共役酸の共鳴を考えてみれば理解できる．

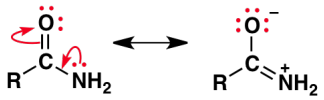
アミドのプロトン化も同じ理由でカルボニル酸素に起こる．この結果は，アミンがアルコールよりもはるかに強い塩基であることを考えると意外に思われるかもしれないが，これも共役酸の共鳴をみると理解できるだろう．

アミドについてカルボニル酸素にプロトン化した構造と窒素にプロトン化した構造を比べると，前者では N の非共有電子対が共鳴に関与して電荷の分散が起こり安定化されるが，後者では N 上の正電荷とカルボニル炭素上の部分正電荷に反発が起こり不安定である．



O–プロトン化形　　*N*–プロトン化形

アミド自体の共鳴を考えてみると，酸素が部分負電荷をもち窒素が部分正電荷をもつことがわかる．このことも，酸素プロトン化の理由になっている．



---

*巻末付録 4 において，弱塩基性有機化合物の pK_{BH+}値は，旧版からかなり訂正されている．強酸媒質中における pK_a の値は，多くの場合，推定値であり，ここに収録した数値は改訂版執筆時（2015 年 10 月）における最新のデータに基づいている．