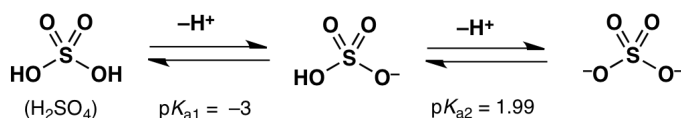


ノート 6.5 多官能性の酸と塩基

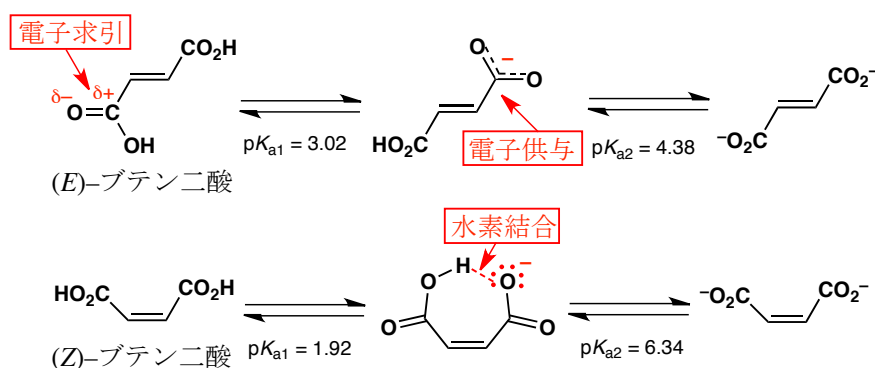
硫酸やリン酸のように酸性水素を2個以上もっている酸もある。酸性水素が2個の場合はジプロトン酸 (diprotic acid, あるいは二塩基酸 dibasic acid) とよばれる。ポリプロトン酸の解離は段階的に起こり、複数の pK_a 値をもっている。



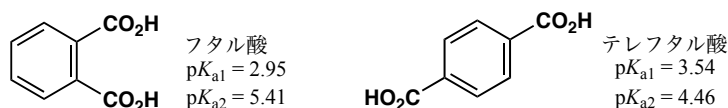
ジカルボン酸は典型的な有機ジプロトン酸である。代表的な例を、その pK_a 値とともに示す。

$\text{H}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$
プロパン二酸 (マロン酸)	ブタン二酸 (コハク酸)	(E)-ブテン二酸 (フマル酸)	(Z)-ブテン二酸 (マレイン酸)
pK_a 2.83, 5.69	4.19, 5.48	3.02, 4.38	1.92, 6.34

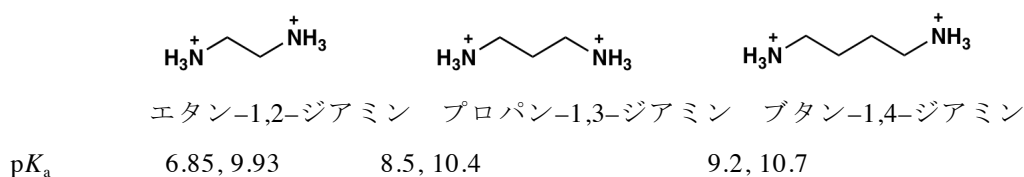
二つの酸性基のうち一つが解離するときには、もう一方が置換基として酸性度に影響を及ぼす。カルボキシ (CO_2H) 基は電子求引性であるが、解離したカルボキシラート (CO_2^-) 基はわずかに電子供与的である。さらに、二段目の解離が一段目と大きく違うところは、中性の分子からでなくアニオンから脱プロトンするという点であり、アニオンへの塩基の攻撃は起こりにくい反応である。これらの理由から $pK_{a1} < pK_{a2}$ になっている。この差は二つの酸性基が近いほど大きく、分子内水素結合が可能な場合にはさらに差が大きくなる。分子内水素結合の影響は、次の二つの式に示すように、(E)-と(Z)-ブテン二酸の pK_a 値を比較すると明らかである。



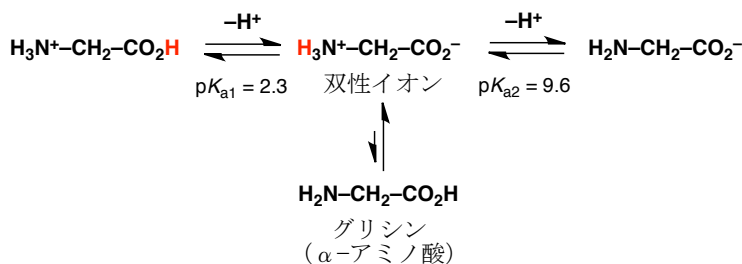
同様の分子内水素結合の影響はフタル酸（ベンゼン-1,2-ジカルボン酸）とテレフタル酸（ベンゼン-1,4-ジカルボン酸）の酸性度にもみられる。



二つの塩基中心をもつ場合にも同じように考えられる。ジプロトン化された共役酸から考えればよい。代表的なジアミンの共役酸の pK_a 値を次に示す。



酸と塩基のグループを両方持っている化合物(両性化合物 amphoteric compound ともいう)もある。代表的なものはアミノ酸であり、これはタンパク質を構成する重要な生体物質の一つである(23.3.1 項参照)。最も単純なα-アミノ酸はグリシンとよばれる。酸性水溶液中ではアミノ基はプロトン化された共役酸の形になっているので、ジプロトン酸として扱える。



pH を上げていくと、最初の解離は pK_{a1} 2.3 で起こる。この pK_{a1} は、アンモニオ H₃N⁺ 基の電子求引性で酸性が強くなったカルボン酸 CO₂H の解離によるものである。さらに pK_{a1} 9.6 で二つ目の解離がみられる。これはアミンの pK_{BH+} に相当するものであり、CO₂⁻ 置換基はあまり大きな影響を示していないことがわかる。アミノ酸は、pH 7 の中性水溶液中では主として電荷分離した**双性イオン** (zwitterion) の形で存在する。