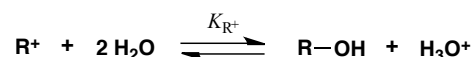


ノート 12.3 カルボカチオンの安定性の定量化

カルボカチオンは，水溶液中では Lewis 酸として水と反応し，付加物をつくる．その付加物は Brønsted 酸解離を起こしてアルコールを生成する．



この反応は全体として次のような平衡反応になり，平衡定数 K_{R^+} は酸解離の場合と同じように表される．



$$K_{R^+} = [ROH][H^+]/[R^+]$$

$$pK_{R^+} = pH + \log([R^+]/[ROH])$$

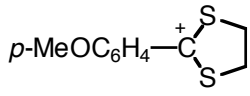
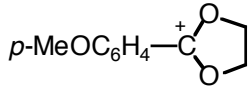
または

$$pK_{R^+} = H_R + \log([R^+]/[ROH])$$

ここで H_R は酸度関数とよばれるパラメーターの一つで， pH に代わって強酸性媒質の酸強度を示している．

このように定義された pK_{R^+} は，カルボカチオンの安定性を示している．比較的安定なカルボカチオンについて表 1 に示すような測定値が報告されている．特に安定な $pK_{R^+} > 7$ のものは中性の水溶液でも安定に存在することを意味し，その塩は色素としても用いられる． k_{H_2O} は水溶液中における水との反応の擬一次速度定数を表しており，その逆数は水溶液中における寿命に相当する．

表 1 カルボカチオンの pK_{R+} と寿命 ^{a)}

カルボカチオン ^{b)}	pK_{R+}	$1/k_{H_2O}$ (s)
$(p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_3\text{C}^+$	9.36	
$(p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{C}^+\text{Ph}$	6.94	5×10^3
C_7H_7^+	4.7	0.4
	4.1	5.5×10
	1.1	8×10^{-4}
$(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{C}^+$	0.82	0.1
$(c\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{C}^+$	-2.34	
$(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{C}^+\text{H}$	-5.71	8×10^{-6}
Ph_3C^+	-6.63	7×10^{-6}
$\text{Ph}_2\text{C}^+\text{H}$	-13.3	$\sim 10^{-9}$
Me_3C^+	-15.5	
$(p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}^+$	-16.27	

a) 水溶液中, 20~25 °C.

b) C_7H_7^+ = トロピリウムイオン, $c\text{-C}_3\text{H}_5$ = シクロプロピル.