

エネルギープロセス論 2 (教原)

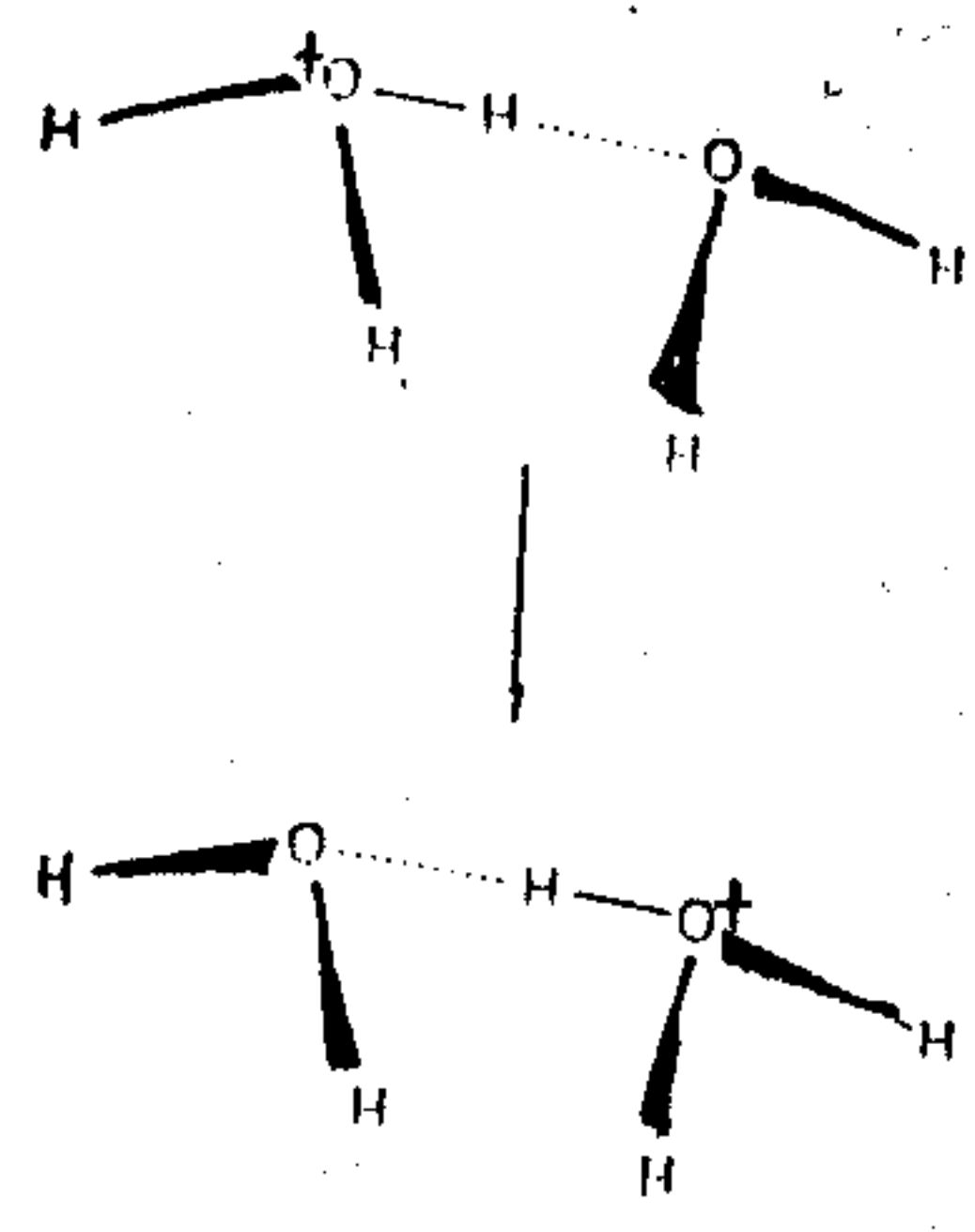
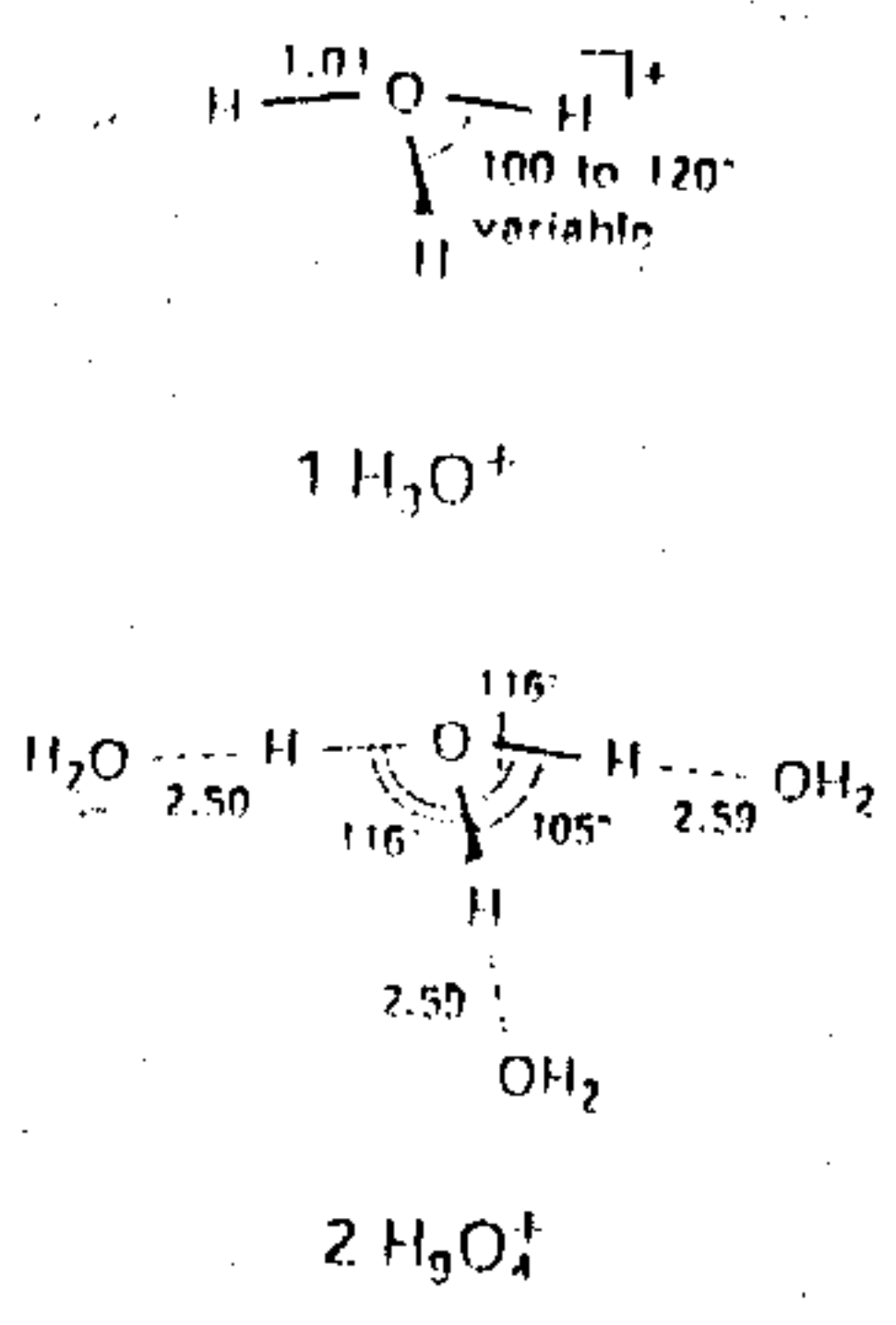
Bronsted 酸 ... プロトン (H<sup>+</sup>) を与える物質

Bronsted 塩基 ... " 受け取る "

水中のプロトン

ヒドロニウムイオン

水溶液中のプロトン移動 (Grotthuss 機構)

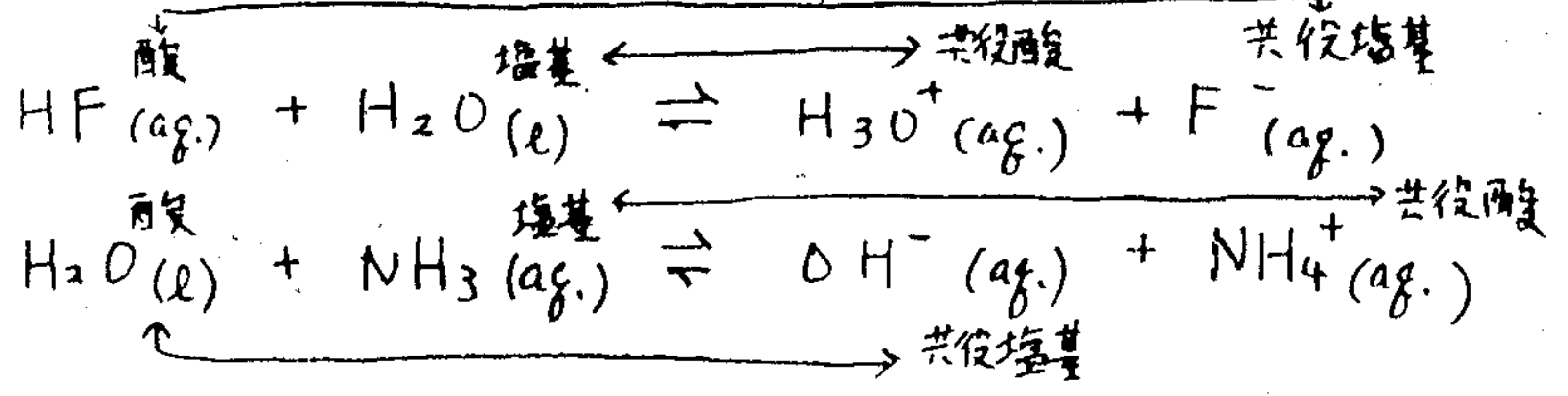


寿命  
4 ps

5.1 The Grotthuss mechanism for the effective migration of H<sup>+</sup> in water by rearrangement of covalent and hydrogen bonds.

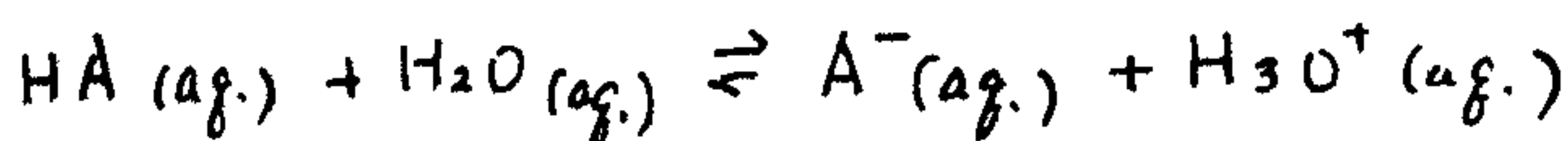
Bronsted  
酸塩基平衡

酸塩基反応 → プロトン移動 (連続)



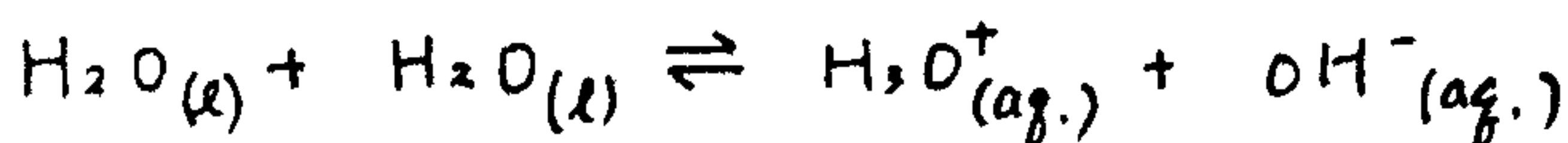
H<sub>2</sub>O は 酸 塩基 両方の性質を持つ → 両方の性質

## Brønsted 酸の強さ



酸性定数  $K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) a(\text{A}^-)}{a(\text{HA}) a(\text{H}_2\text{O})} \doteq \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$   
(希薄水溶液中)

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (at } 25^\circ\text{C)} \quad \text{pH} = -\log K_w = 14$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 14 - \text{p}[\text{OH}^-]$$

$\text{p}K_a < 0$  ( $K_a > 1$ ) 強酸

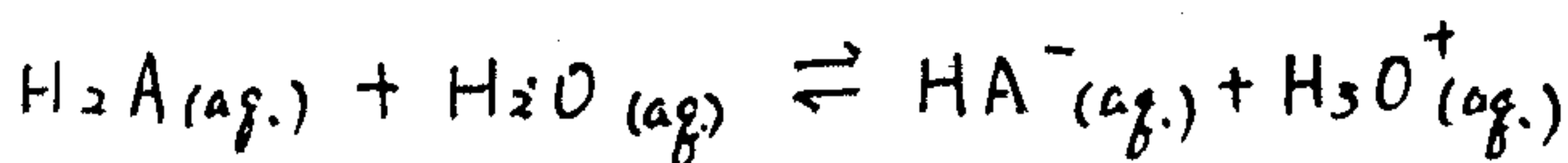
$\text{p}K_a > 0$  ( $K_a < 1$ ) 弱酸

強酸の共役塩基は弱塩基

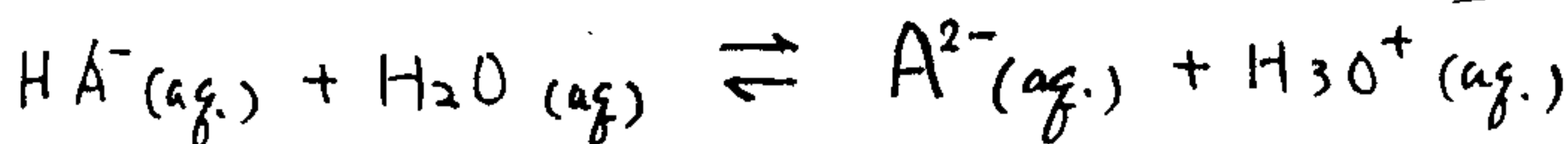
弱 " " 強 "

etc.

多塩基酸  $\text{H}_m\text{A}$ , 多酸塩基  $\text{B(OH)}_m, \text{B}^{m-}$ , etc.



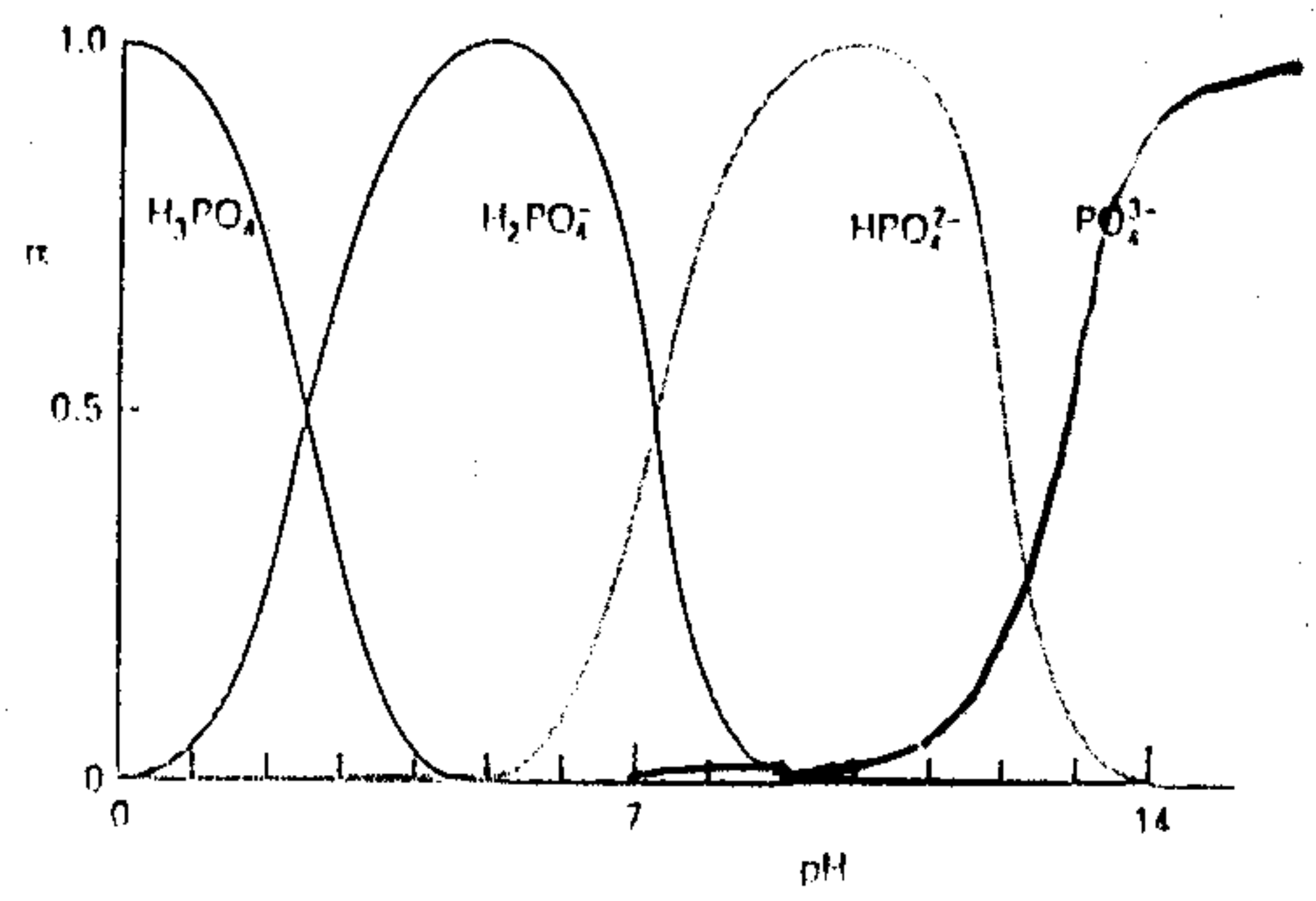
$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

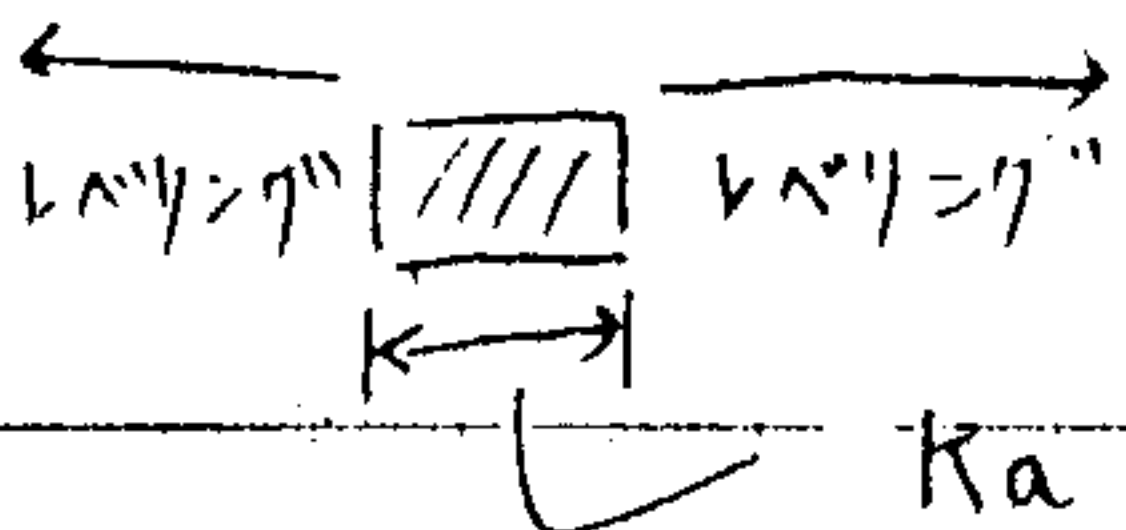
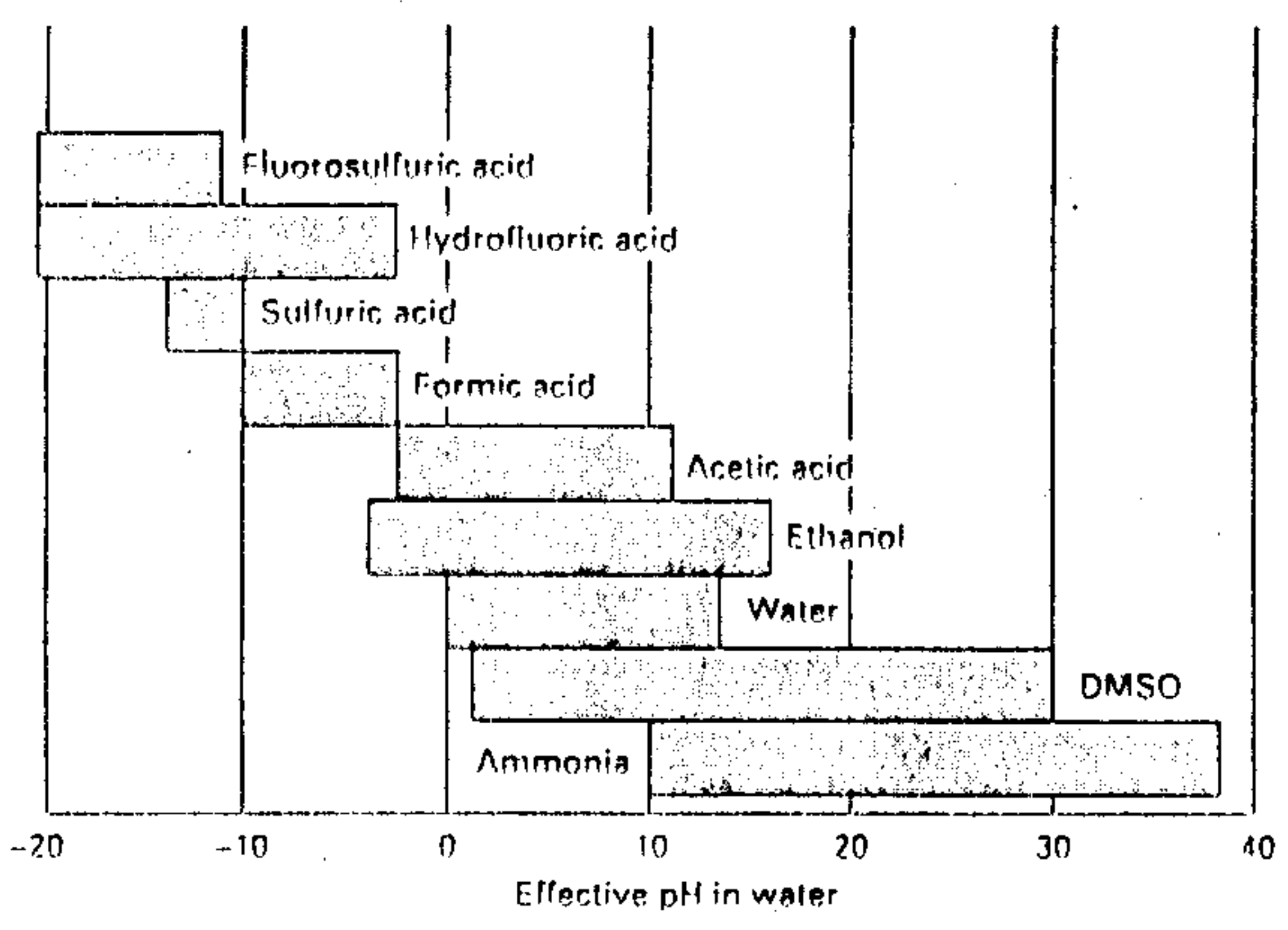
通常  $K_{a1} > K_{a2}$

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (三塩基酸) の 分配グラフ



$$\alpha(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]}$$

溶媒による 酸, 塩基の "レベリング" と序列化



酸・塩基 強さの差が大きい。

Ka の範囲の強さの酸, 塩基について序列化が起る。

Brønsted 酸の種類 (水溶液)

水素酸	例	HF	フッ化水素酸	hydrofluoric acid
		HCl	塩酸	hydrochloric acid
		HCN	シアン化水素酸	hydrocyanic acid

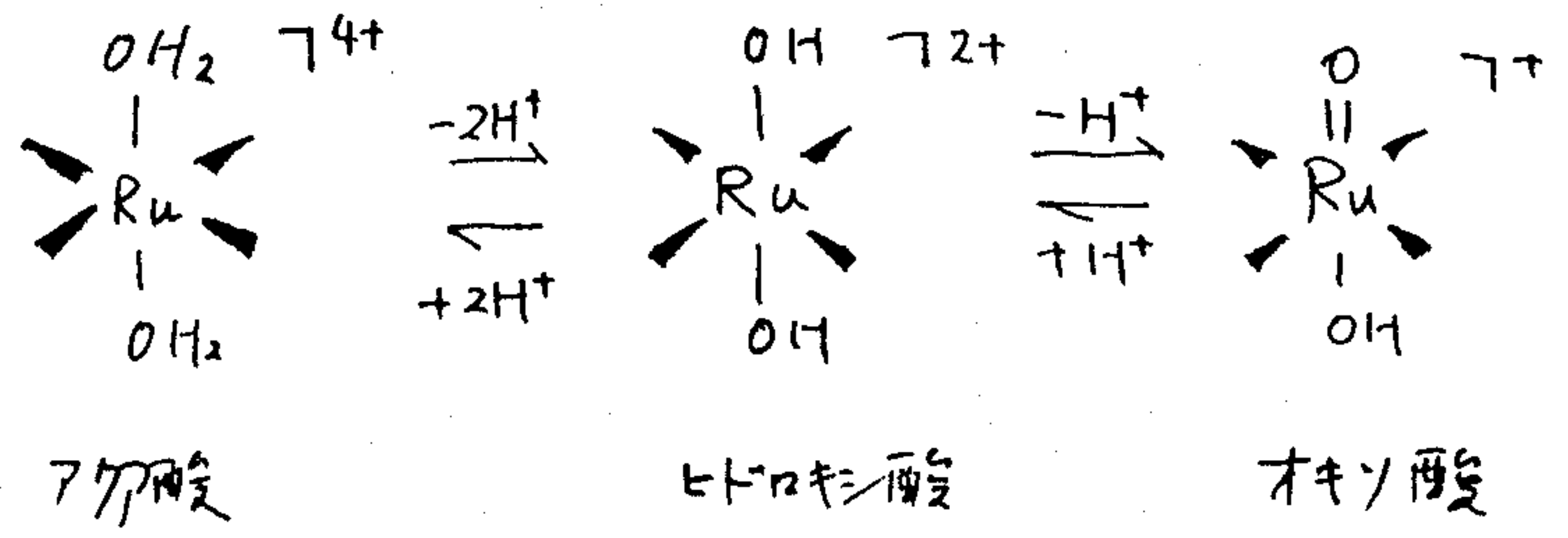
アミン酸 例  $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$

ヒドロキシ酸  
(=0 あり)  $Si(OH)_4$

オキソ酸 (=0 あり)	例	$H_3BO_3$	オルトボウ酸 ボウ酸	orthoboric acid boric "
		$H_2CO_3$	炭酸	carbonic acid
		$HNO_3$	硝酸	nitric acid
		$H_3PO_4$	リン酸	phosphoric acid
		$H_2SO_4$	硫酸	sulfuric "
		$H_2SO_3$	亜硫酸	sulfurous "
		$HClO_4$	過塩素酸	perchloric "
		$HClO_3$	塩素酸	perchloric "
		$HClO_2$	亜塩素酸	chlorous "
		$HClO$	次亜塩素酸	hypochlorous "
		$H_2CrO_4$	クロム酸	chromic "
		$H_2Cr_2O_7$	二(重)クロム酸	dichromic "
		$HMnO_4$	過マンガン酸	permanganic "

ペルオキシ酸 -O-O-		$H_2SO_5$	ペルオキシ硫酸	peroxosulfuric "
		$H_2S_2O_8$	ペルオキシ二硫酸	peroxodisulfuric "

千才酸	$H_2S_2O_8$	千才硫酸	thiosulfuric acid
	$HSCN$	千才三P=酸	thiocyanic acid
ハロゲン酸	$HF$	テトラフルオロボロ酸	tetrafluoroboric acid
	$H_2SiF_6$	ヘキサフルオロシリコ酸	hexafluorosilicic acid
	$H_6PF_6$	ヘキサフルオロリン酸	hexafluorophosphoric acid
	$H_2PtCl_6$	ヘキサクロム白金(IV)酸	hexachloroplatinic acid
	$H_3Fe(CN)_6$	ヘキサシアノ鉄(III)酸	hexacyanoferric acid

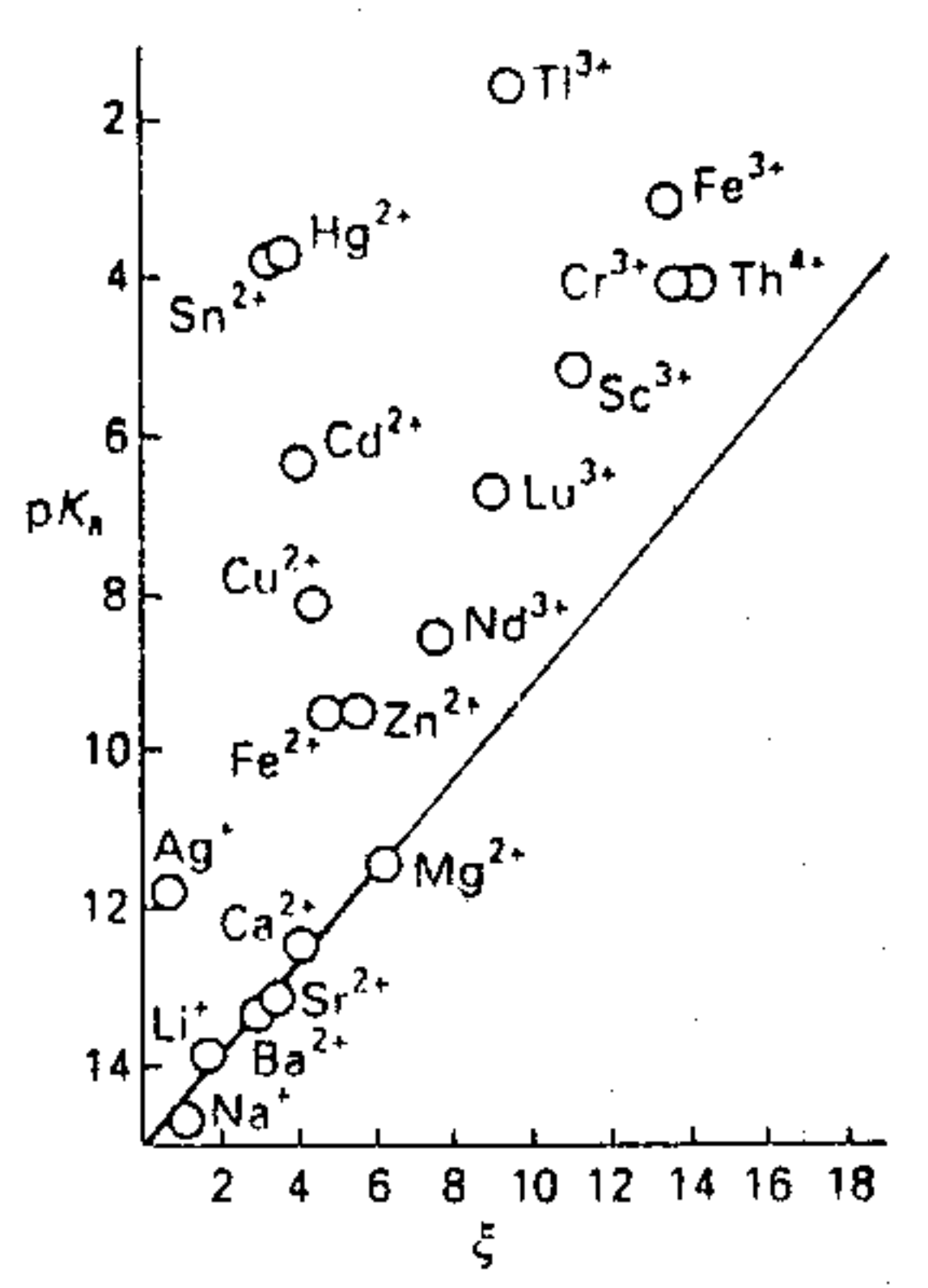


アクリル酸の pKa

$$\xi = z^2 / (r+d)$$

- r: イオン半径
- d: 水分子直径
- z: イオン電荷

遷移金属イオンの (pKaの ~~値~~ 大小) 予測  
 ⇒ 中心電荷の配位子への非局在化 (共有結合生成)



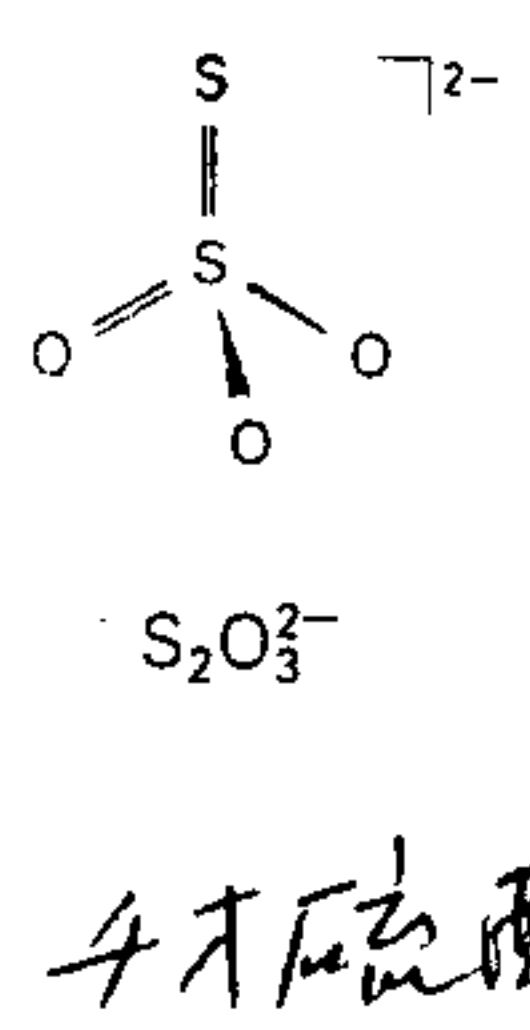
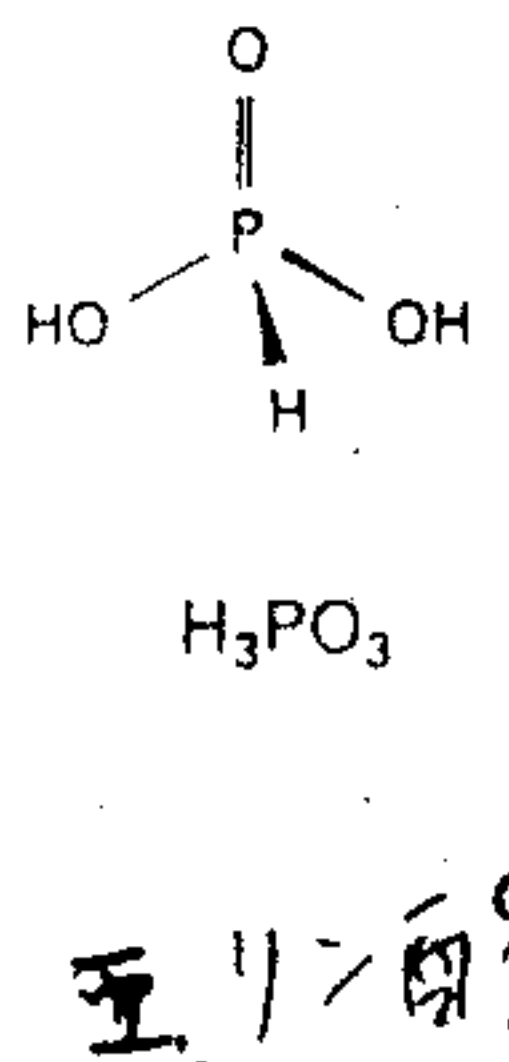
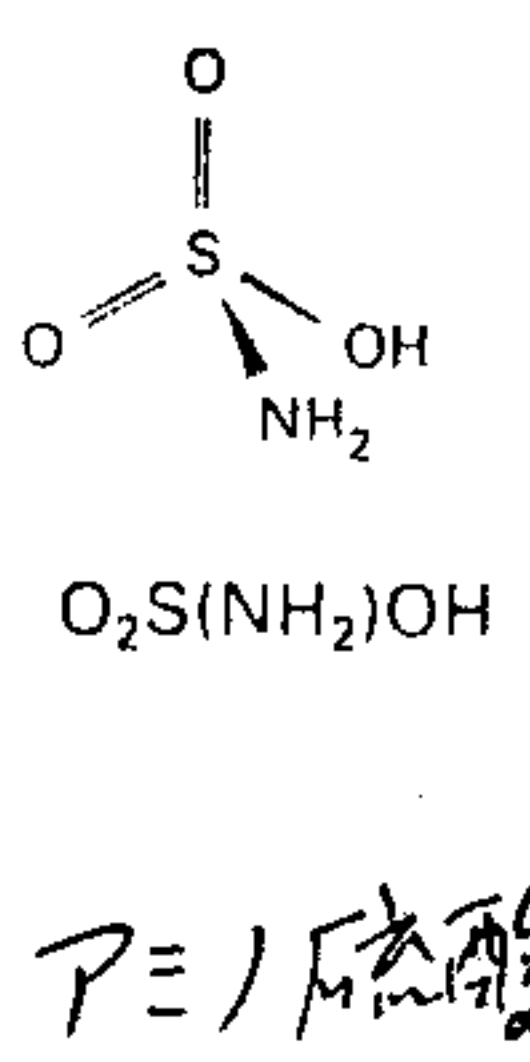
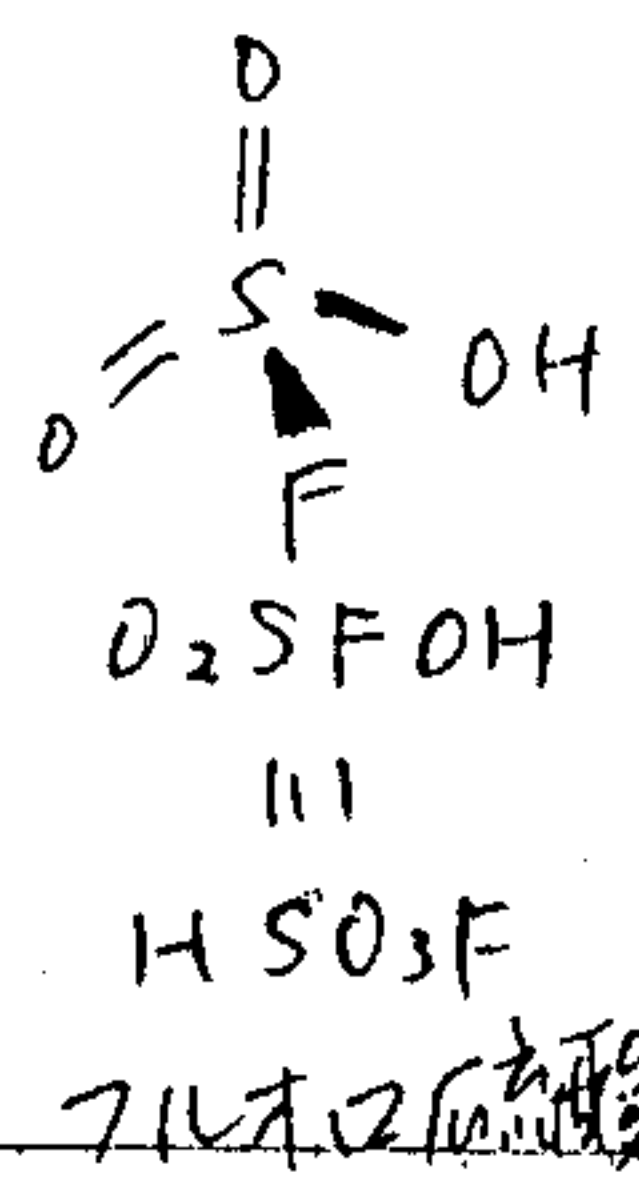
オキソ酸

Table 5.3 The structures and acidity constants of oxoacids\*

$p=0$	$p=1$	$p=2$	$p=3$
$\text{HO}-\text{Cl}$ 7.2	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HO}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$ 3.6	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{O}-\text{N}-\text{OH} \end{array}$ -1.4	
$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ 10	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ 2.1, 7.4, 12.7	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HO}-\text{Cl}-\text{O} \end{array}$ 2.0	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{O}=\text{S}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ -2.0, 1.9
$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{Te}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ 7.8, 11.2	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HO}-\text{I}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ 1.6, 7.0	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$ 1.8, 6.6	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{O}-\text{Cl}-\text{OH} \\   \\ \text{O} \end{array}$ -1.0
$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{B}-\text{OH} \end{array}$ 9.1 <sup>†</sup>	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HO}-\text{As}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ 2.3, 6.9, 11.5	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HO}-\text{Se}-\text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ 2.6, 8.0	

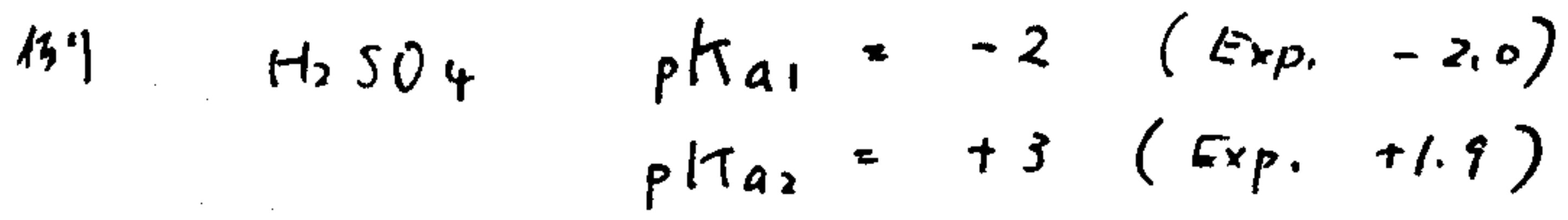
\*p is the number of non-protonated O atoms.  
†See Table 5.2.

置換オキソ酸



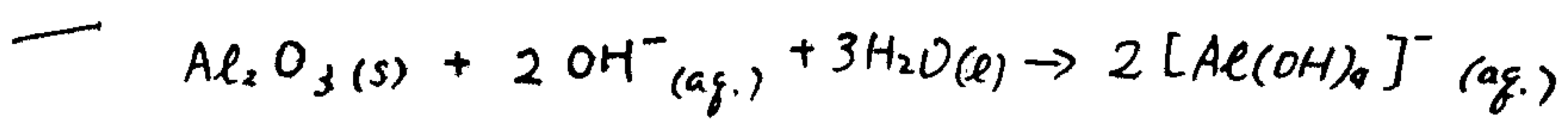
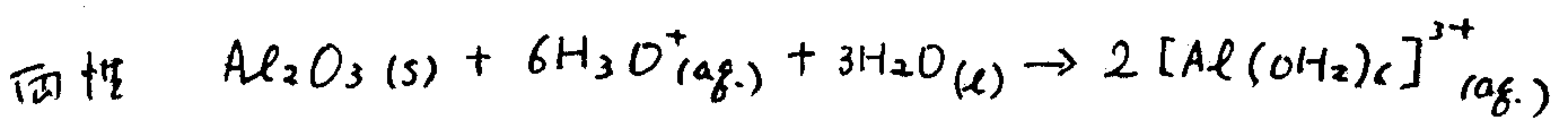
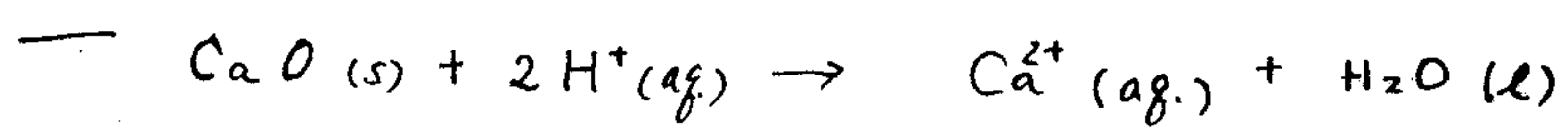
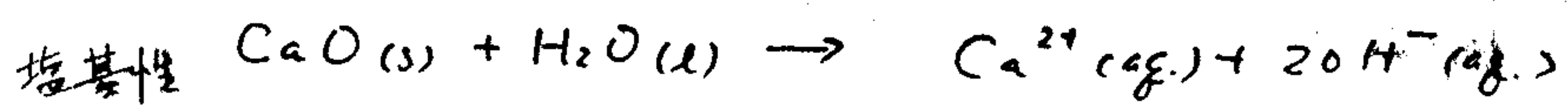
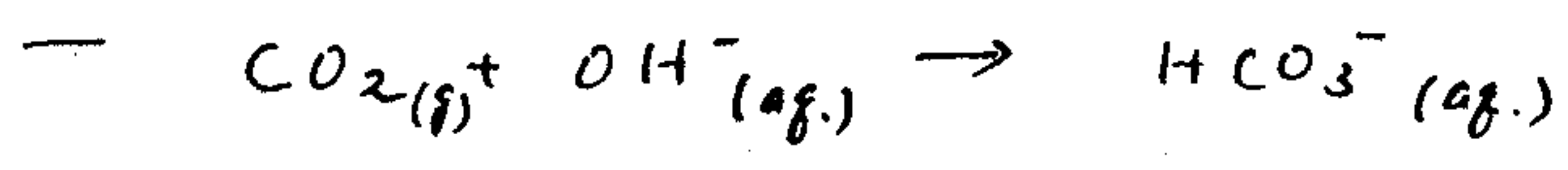
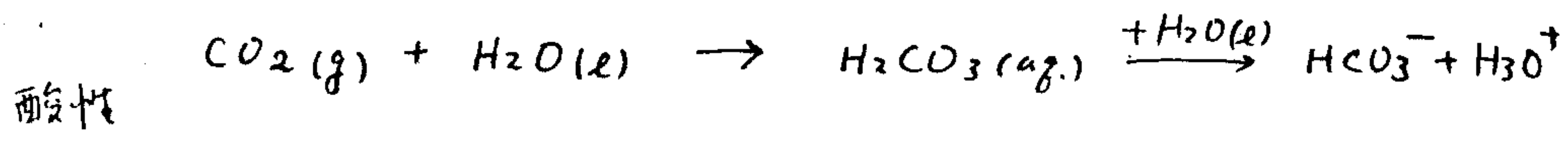
ホーリング規則

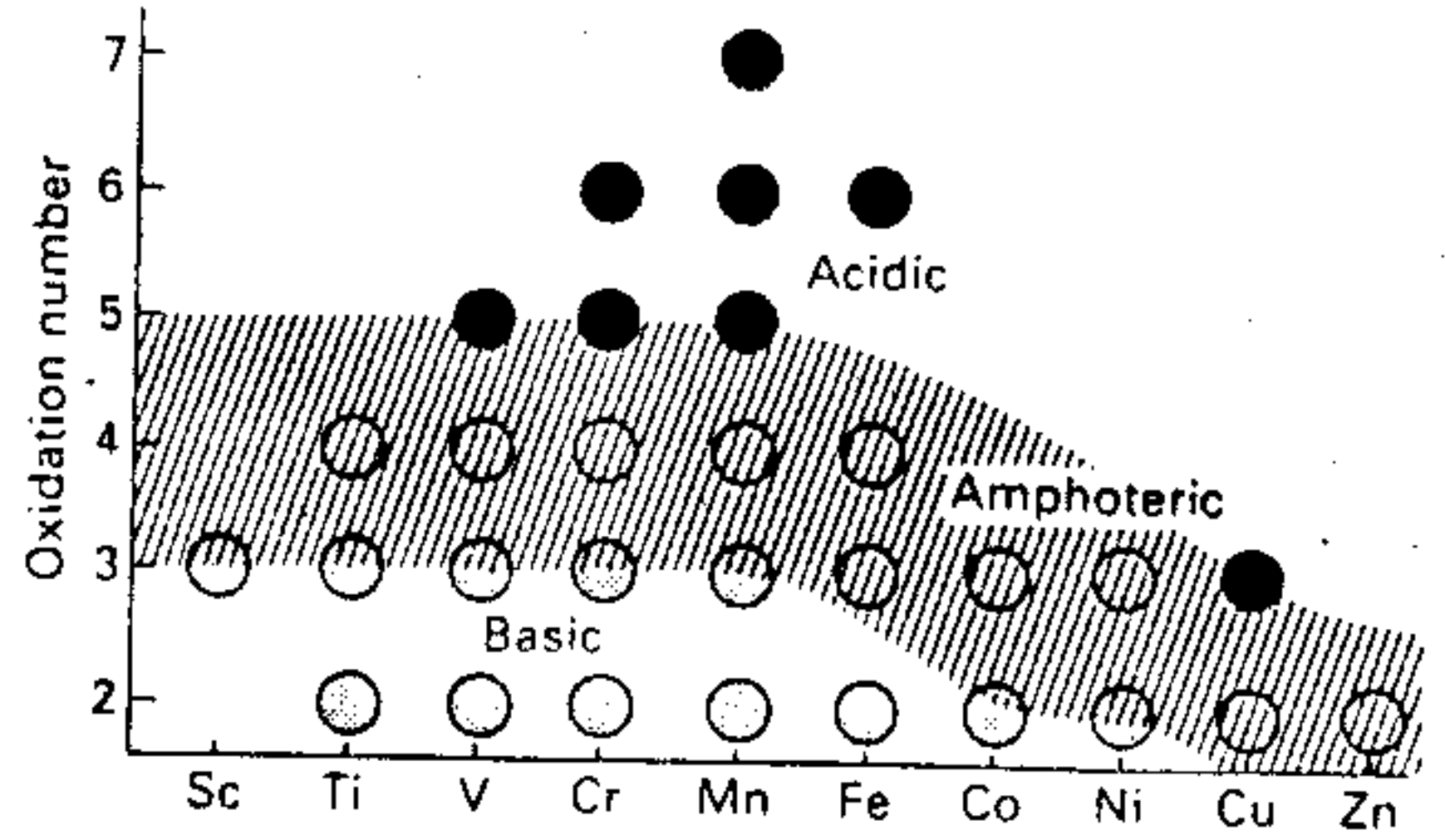
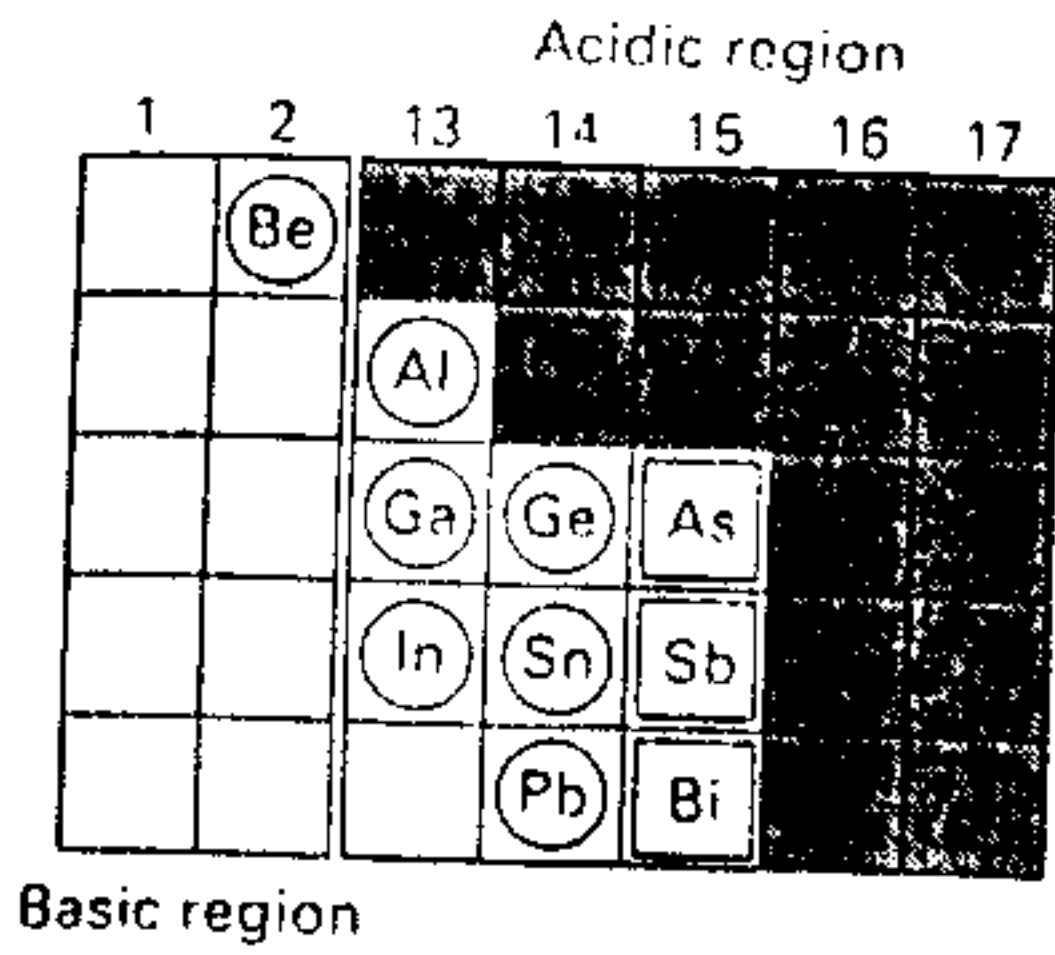
1. オキソ酸  $O_p E(OH)_q$  に対して  $pK_a \approx 8 - 5p$
2. 多塩基酸 ( $q > 1$ ) において  $pK_a$  は  $H^+$  から 1 つは取れる  
ごとくに 5 減る。



例外  $H_2CO_3$ ,  $H_2SO_3$ ,  $HCOOH$ ,  $OsO_4$

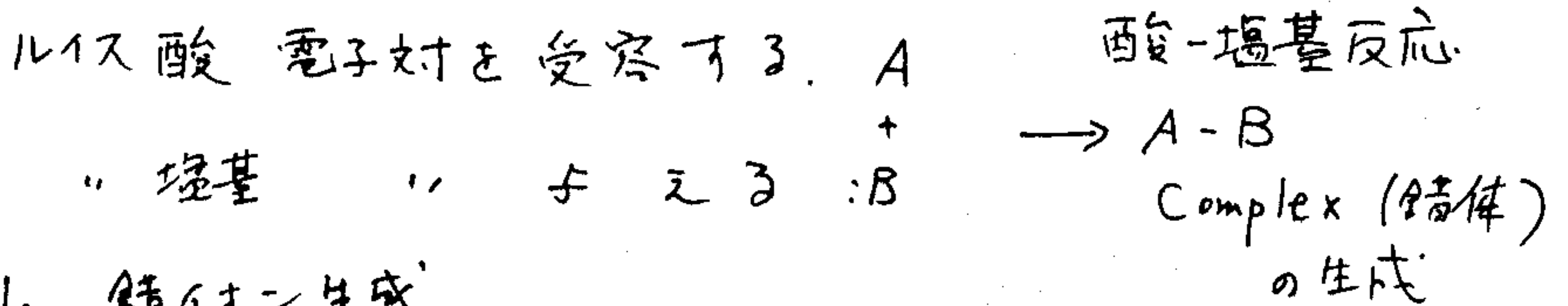
酸性酸化物, 塩基性 —, 両性 —



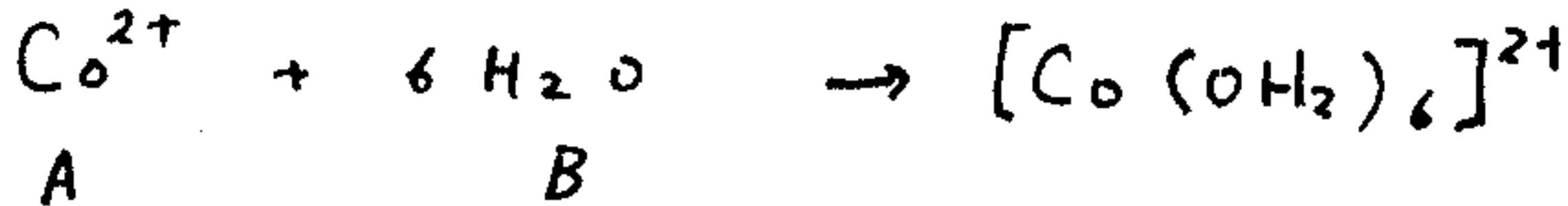


- 最高酸化状態では両性
- " " "では酸性

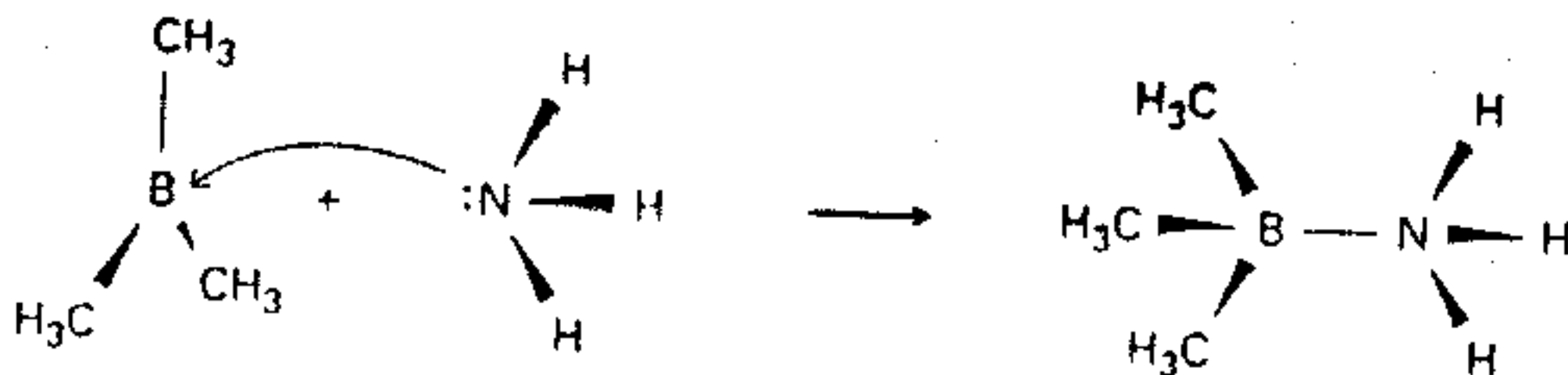
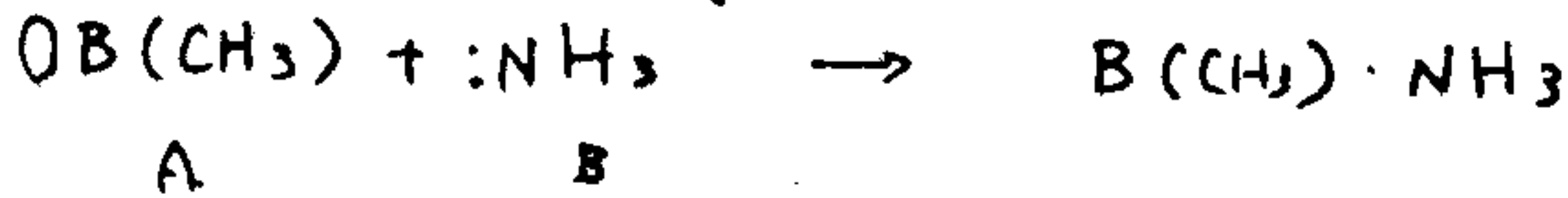
## ルイス (Lewis) の酸, 塩基



### 1. 錯イオンの生成



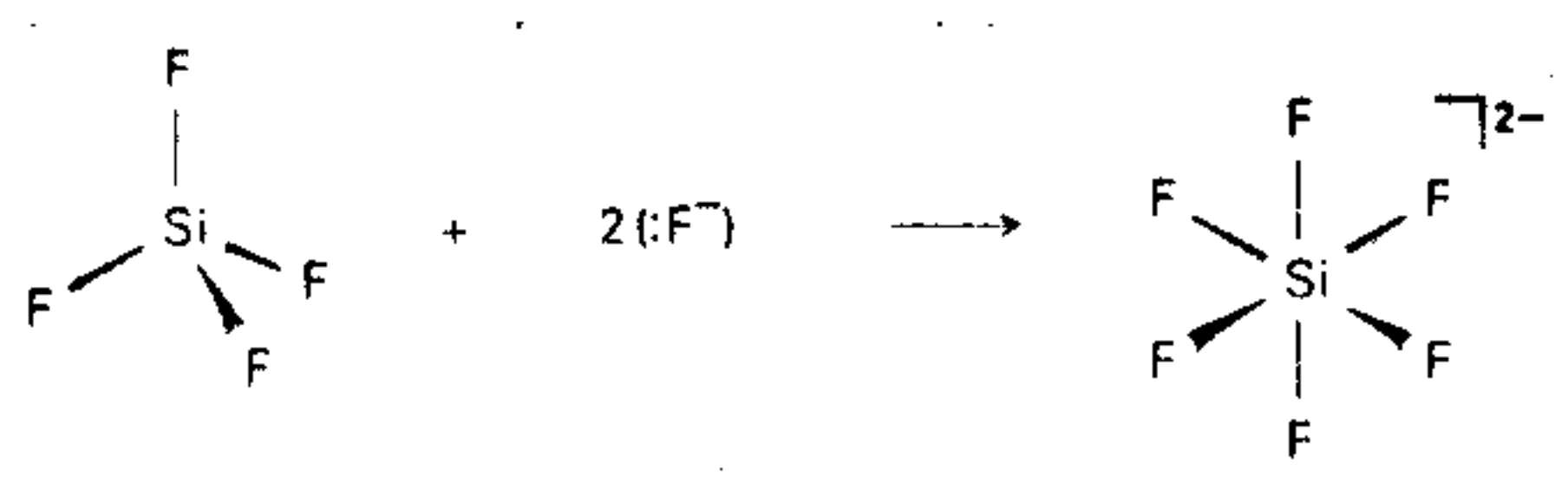
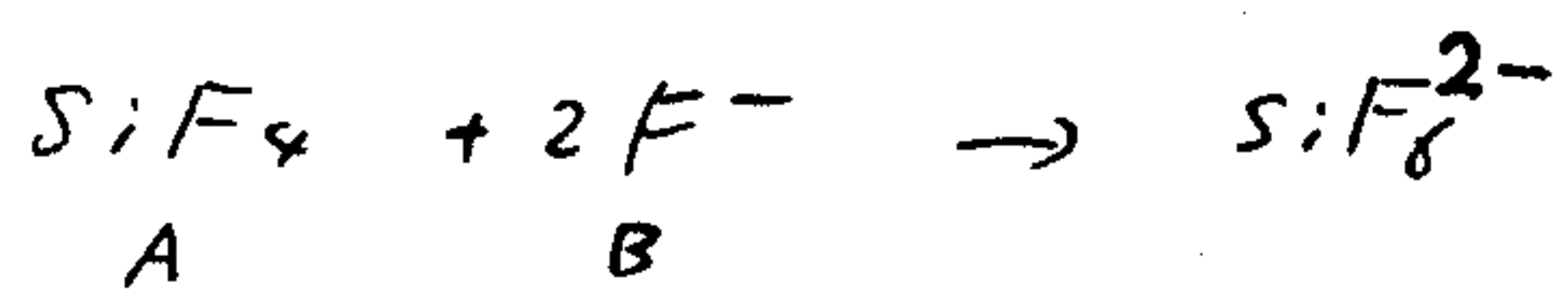
### 2. 付加化合物の生成



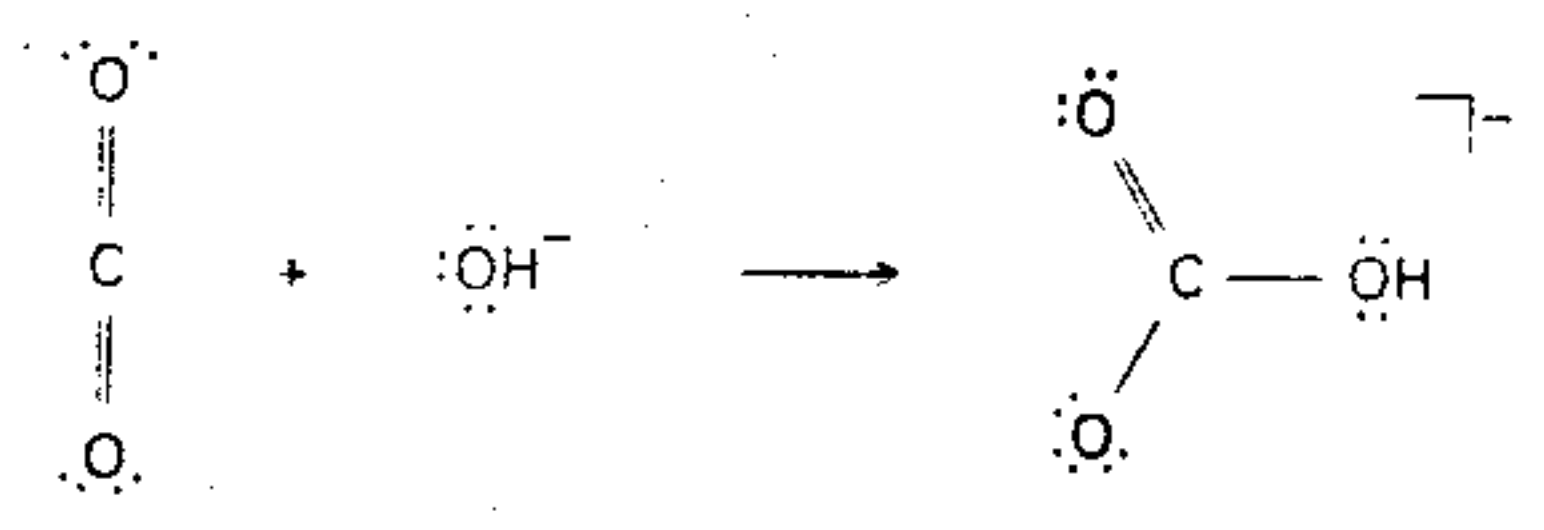
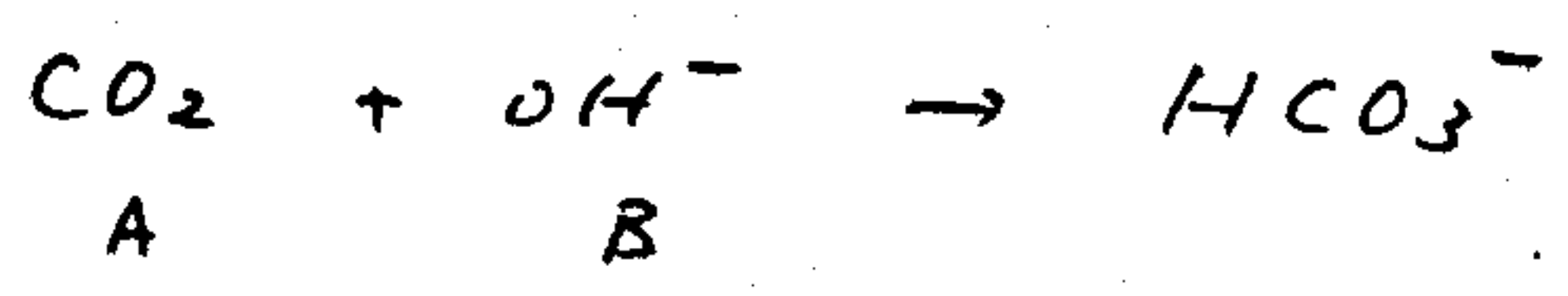
配位結合



3. 共有結合生成

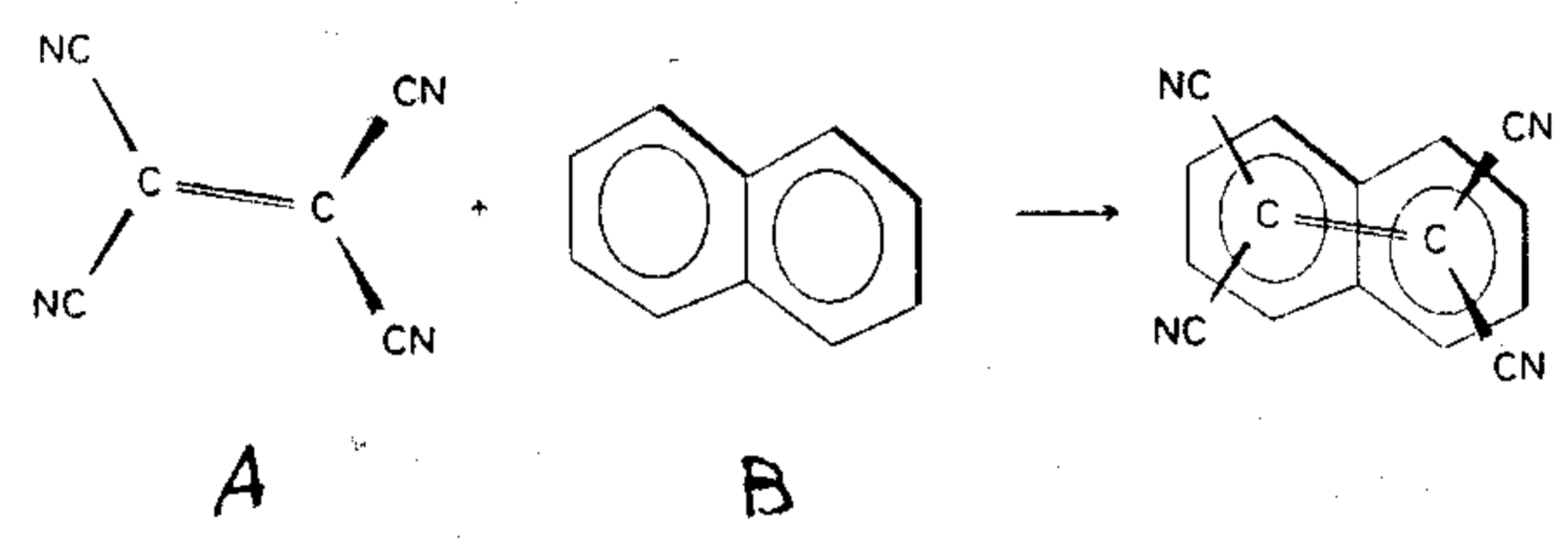


新たな共有結合生成



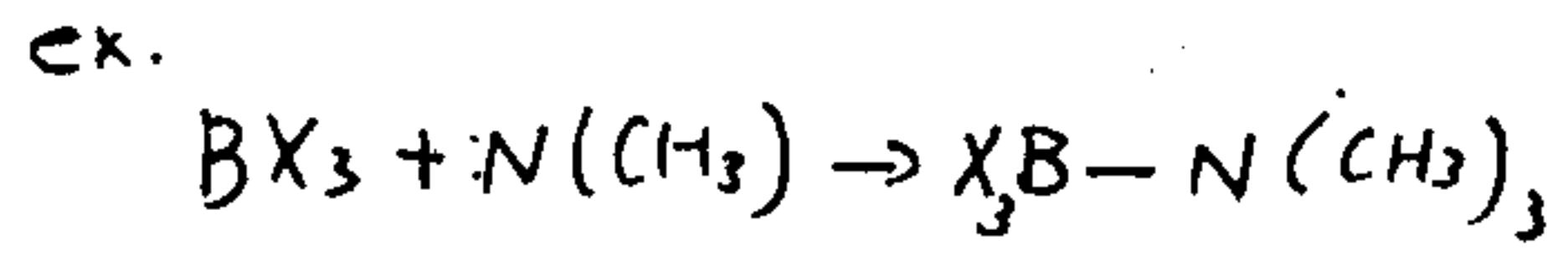
結合の再配列

4. π 結合



Antibonding ← bonding.  
π\* orbital      electron pair

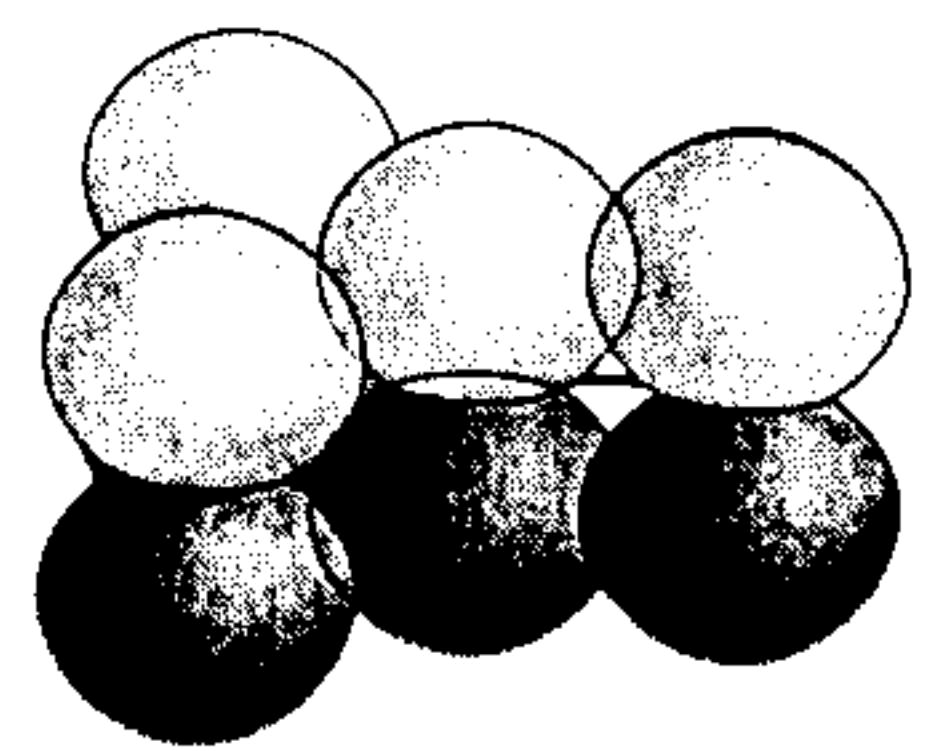
ハロゲン化ホウ素  $BX_3$



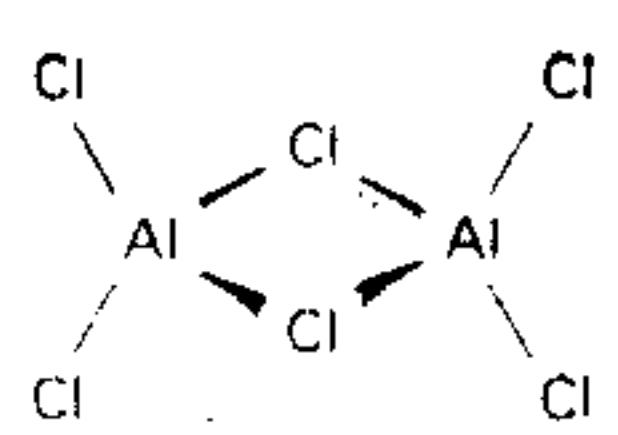
錯体の安定性  $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$

ルイス酸性  $< < <$

π結合の強さの違い



ハロゲン化アルミニウム  $Al_2Cl_6$

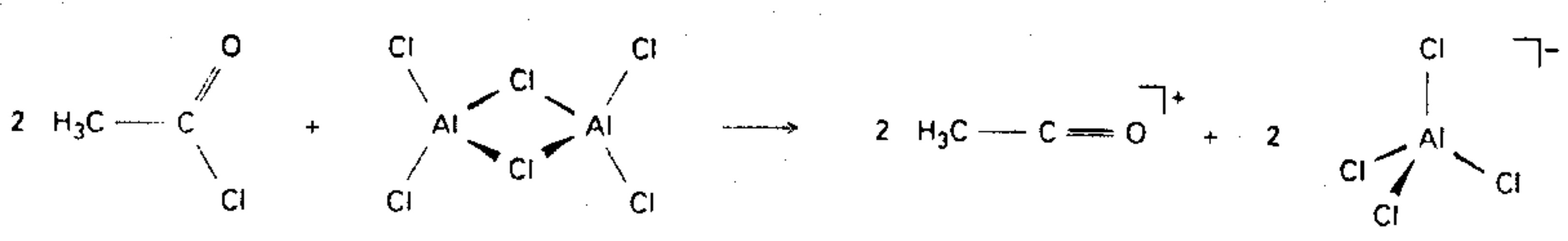


26  $Al_2Cl_6$

2量体

" Lewis酸-塩基錯体 "

Friedel-Crafts 反応



ハロゲン化ケイ素  $SiX_4$

錯体の安定性  $SiI_4 < SiBr_4 < SiCl_4 < SiF_4$

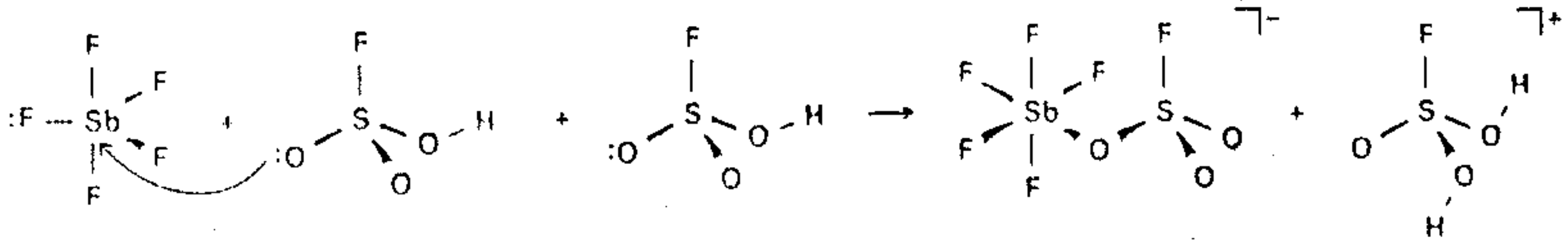
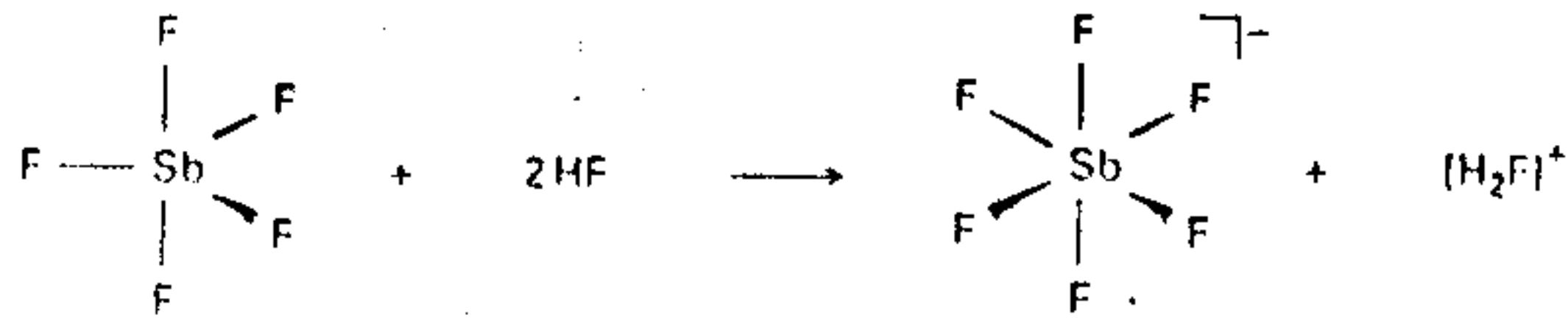
ルイス酸性  $< < <$

ハロゲンの電気陰性度の違い

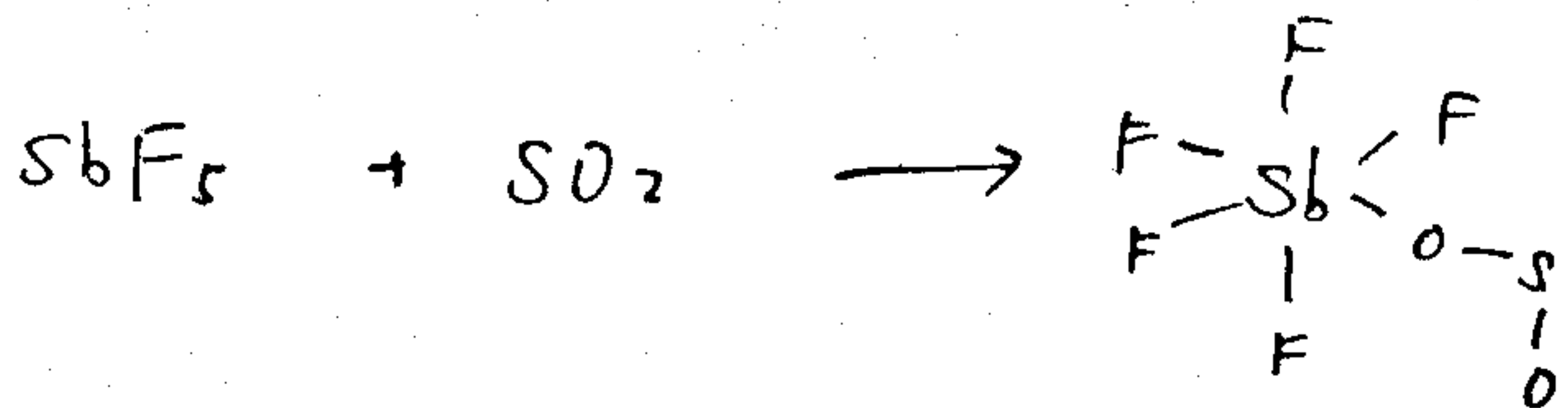
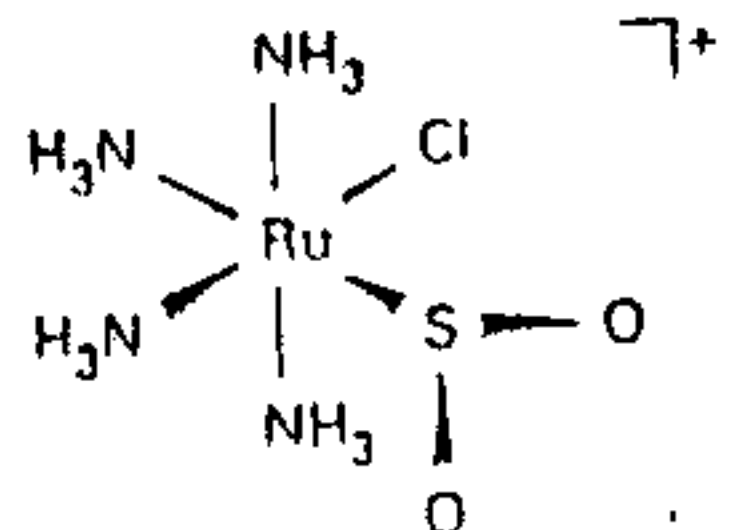
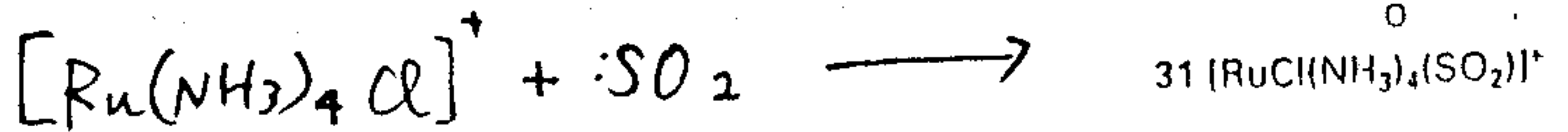
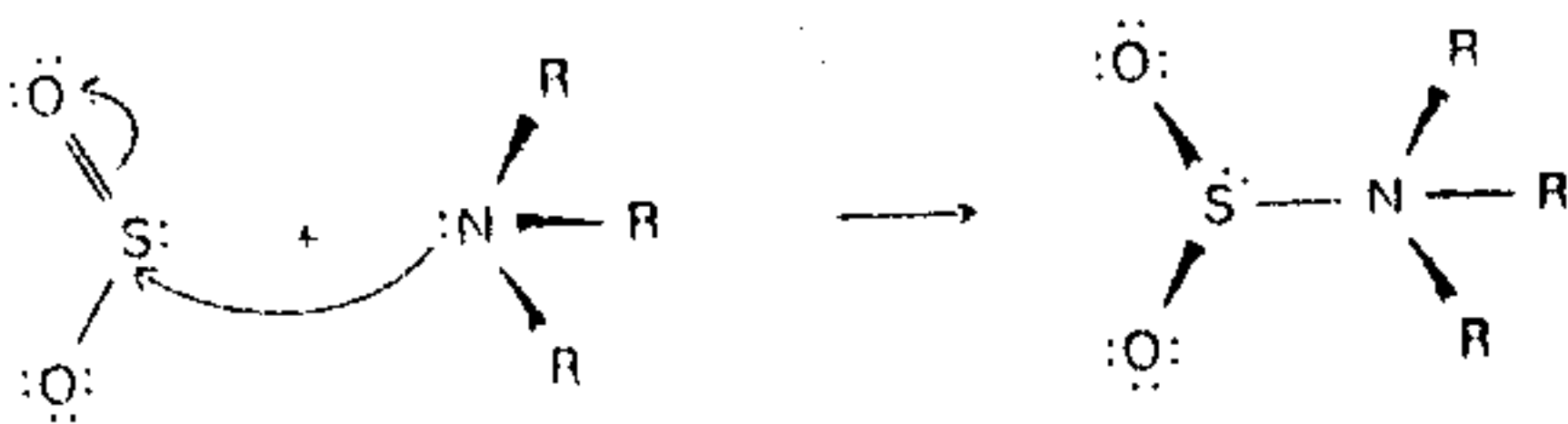
エネルギー-プロセス論2 (教科)

7.5

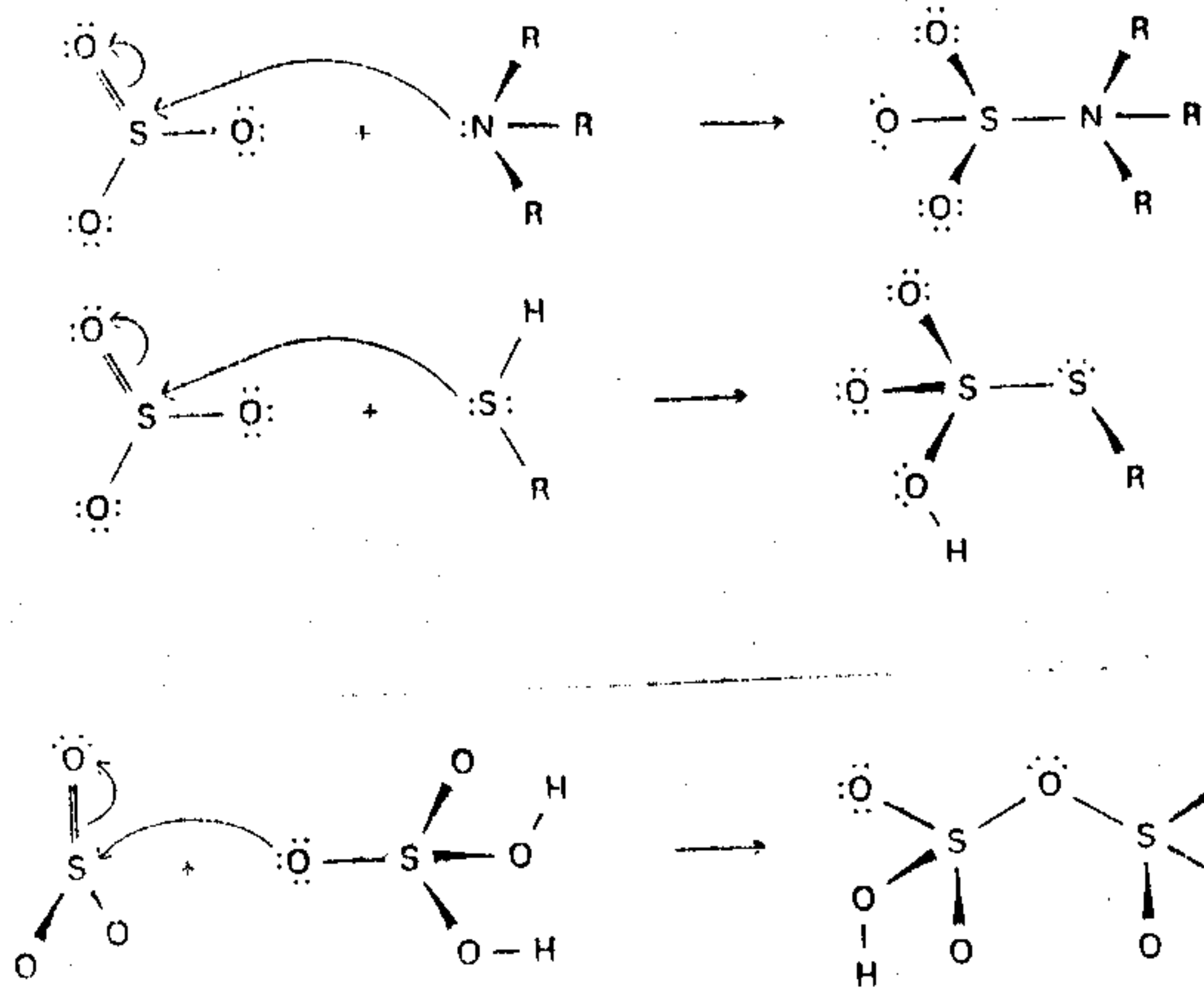
超酸 HF or HSO<sub>3</sub>F + SbF<sub>5</sub> → 非常に強い Brønsted酸  
↑  
Lewis酸



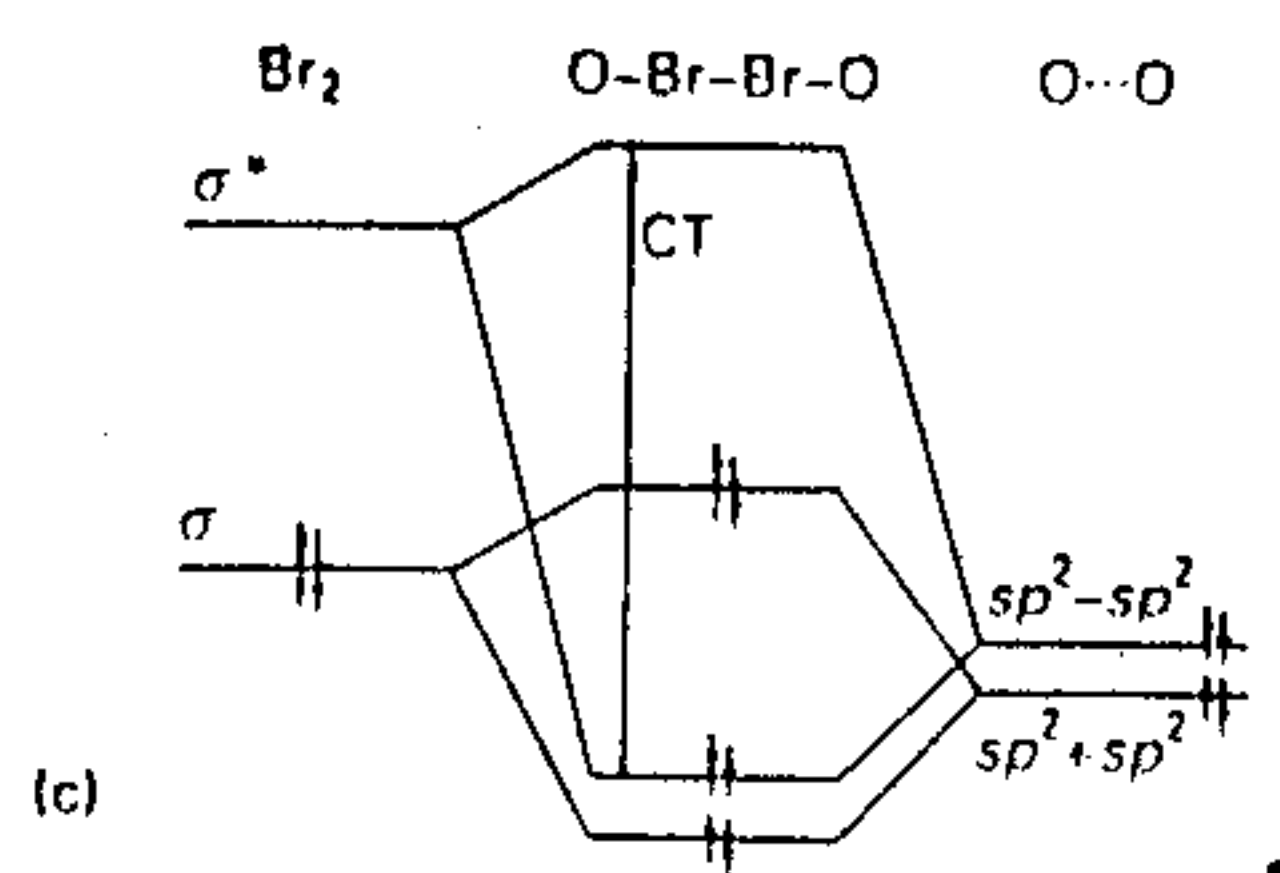
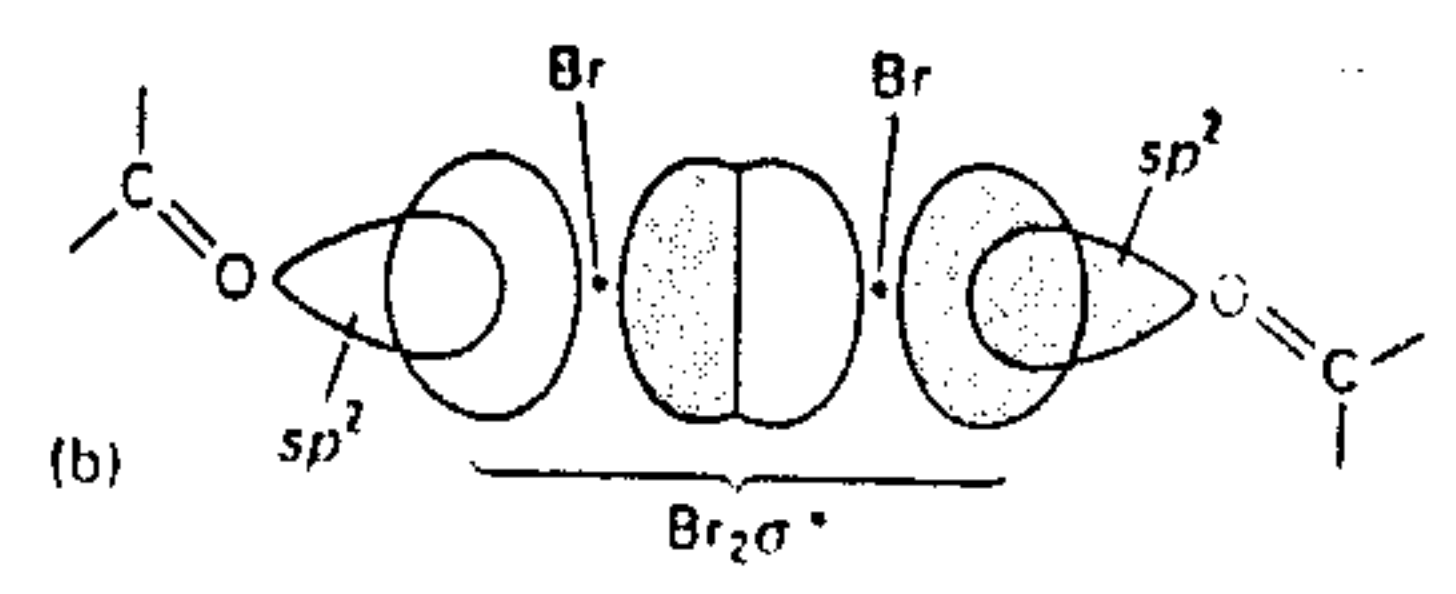
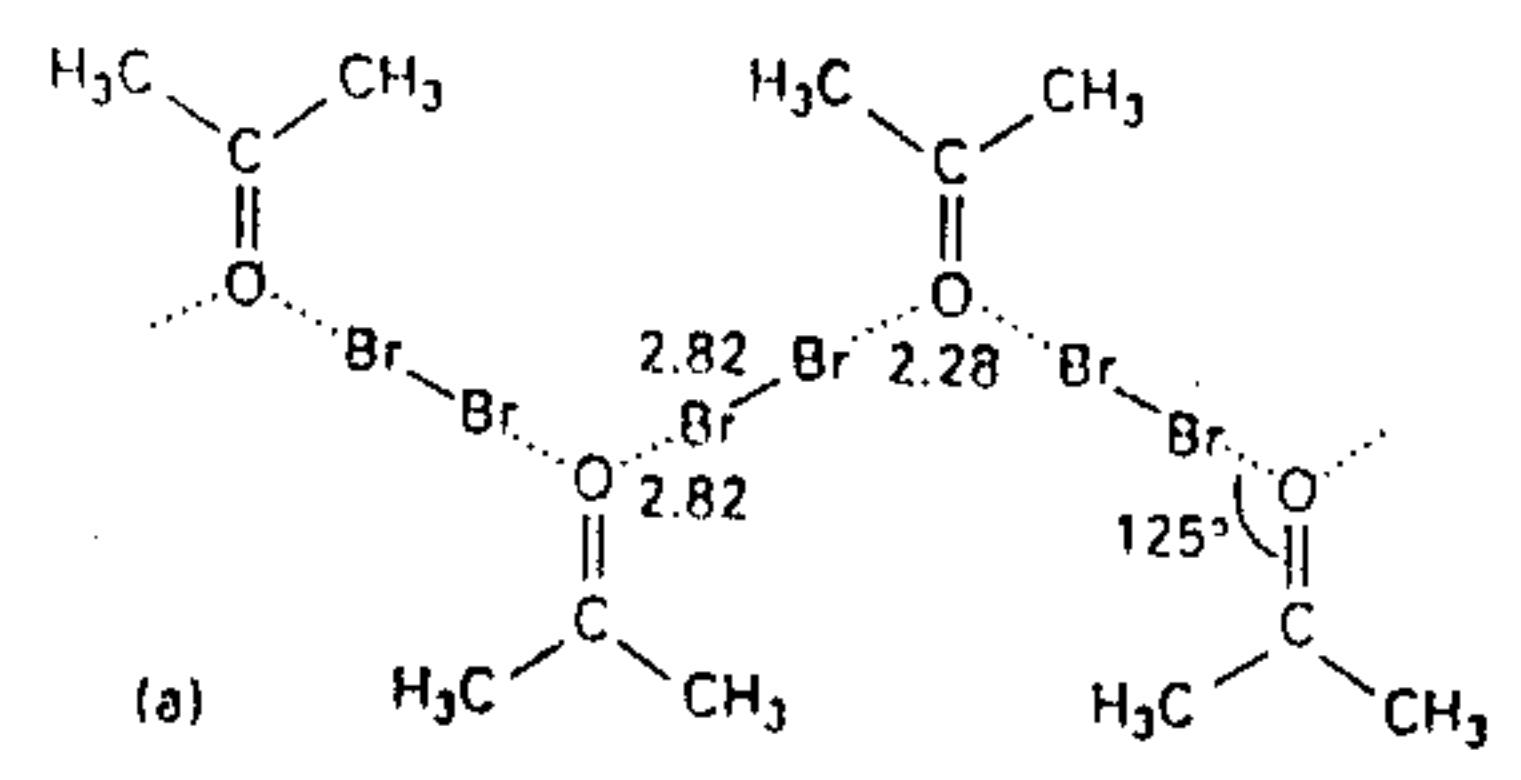
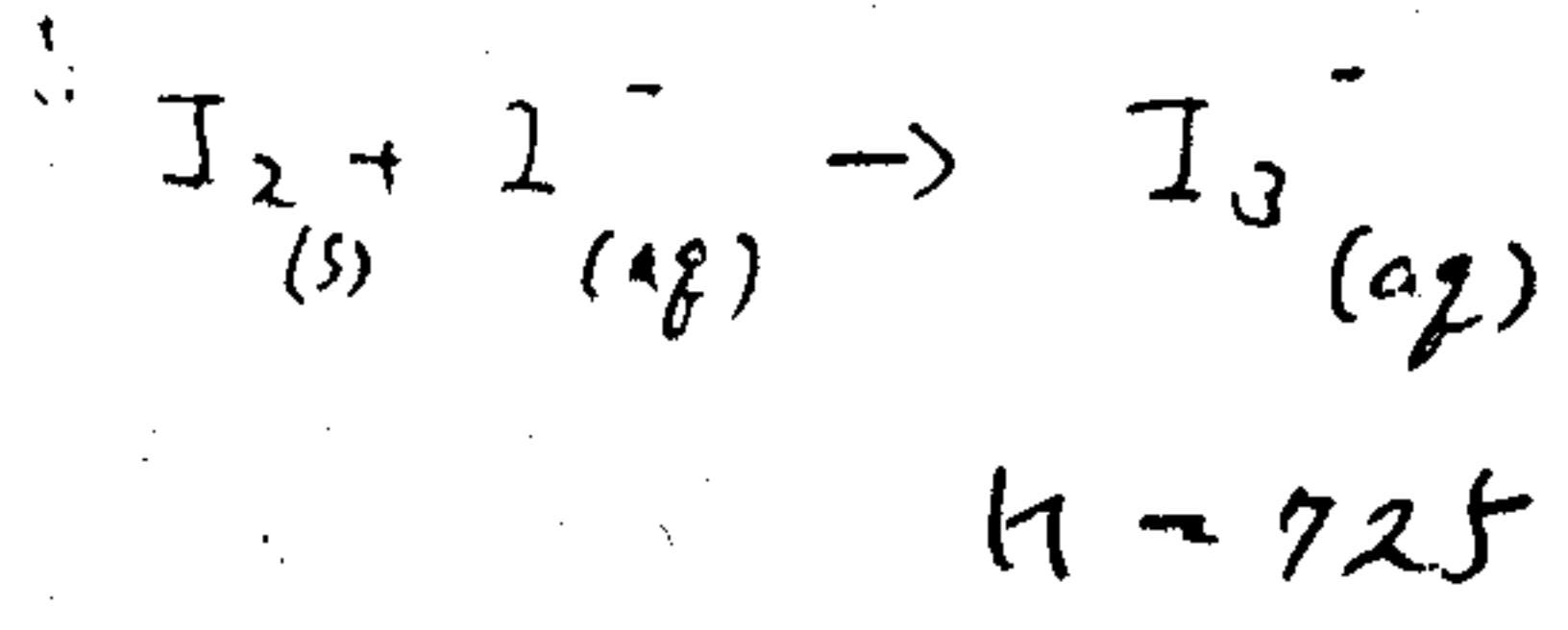
SO<sub>2</sub> 両性 Lewis酸性 弱 Lewis碱性 } 両方の孤立電子対原子の提供



SO<sub>2</sub>



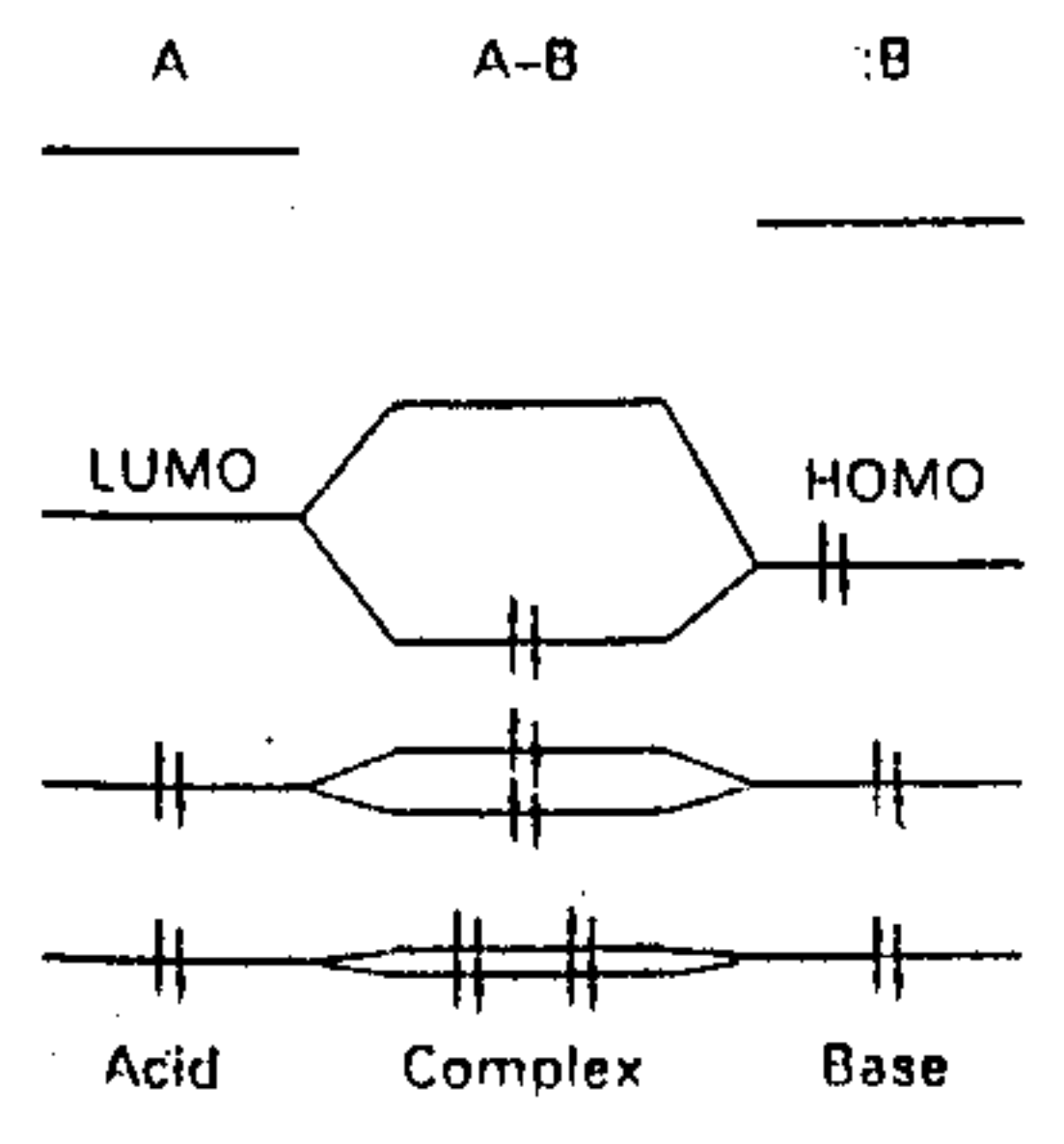
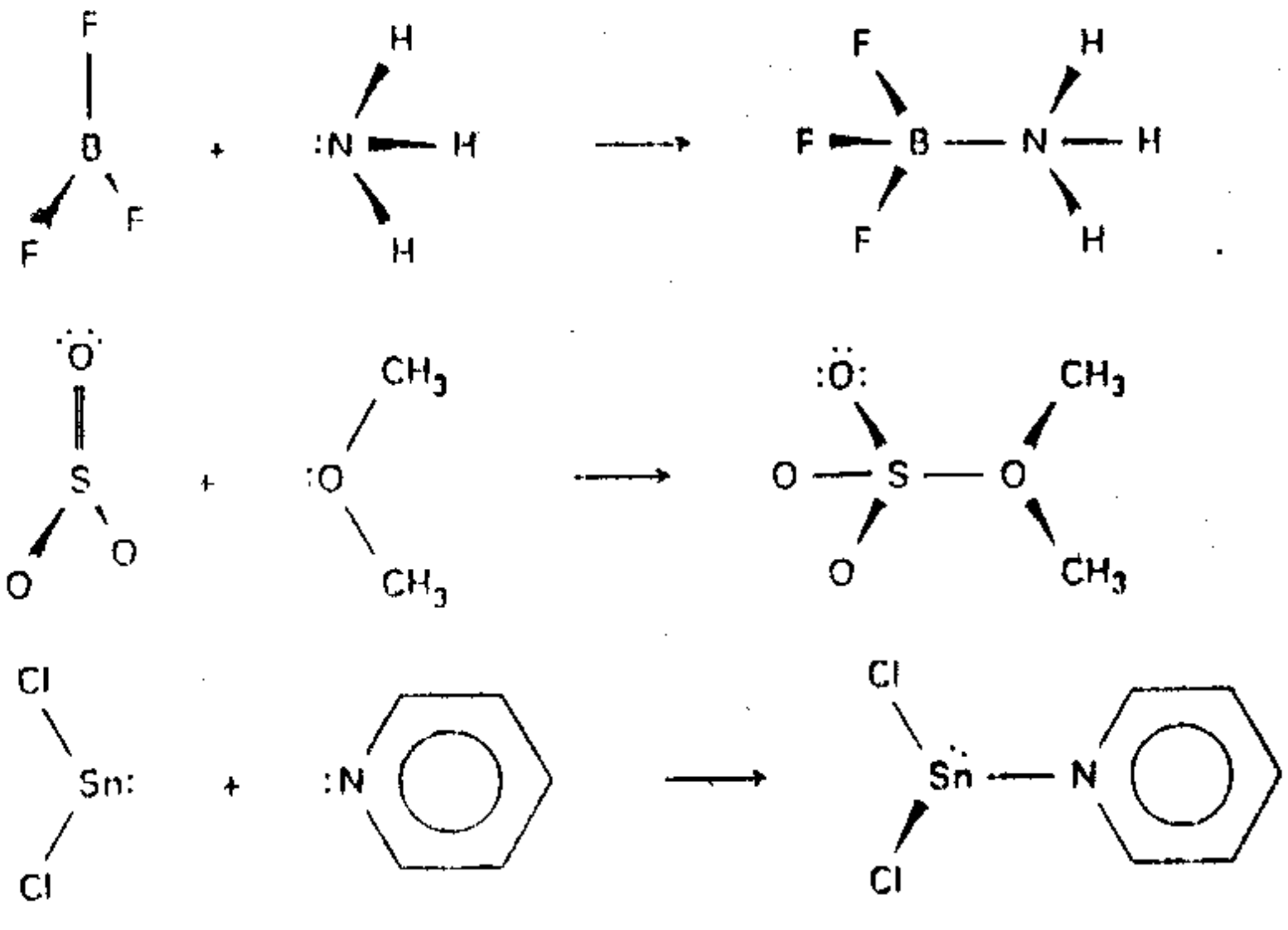
Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>



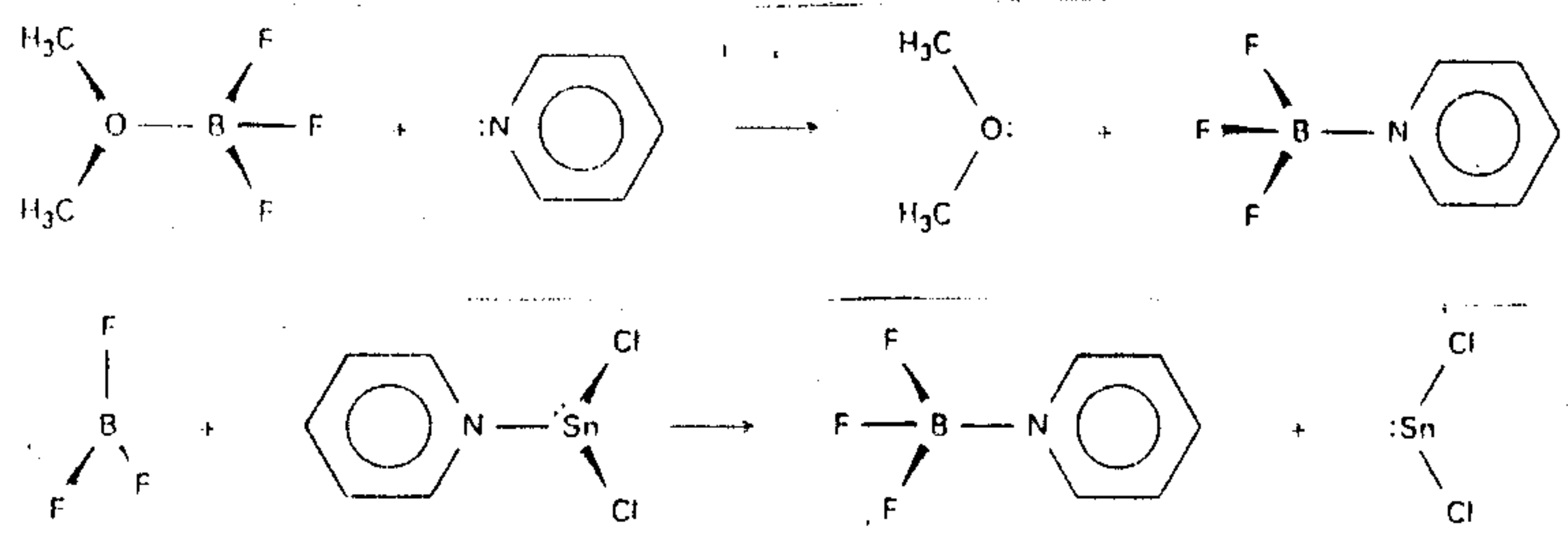
電子の遷移：環基の孤立電子対から酸のLUMOへ  
電荷移動型遷移

ルイス酸塩基の反応

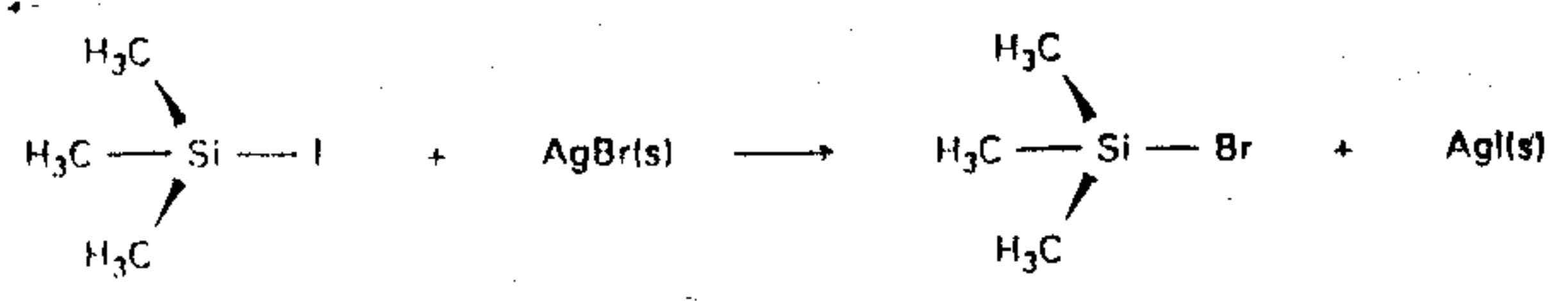
付加化合物の生成



置換反応



二重置換反応



酸塩基の硬さ、やわらかさ

ハロゲンイオンとの酸塩基反応において 酸Aの



Kの序列が

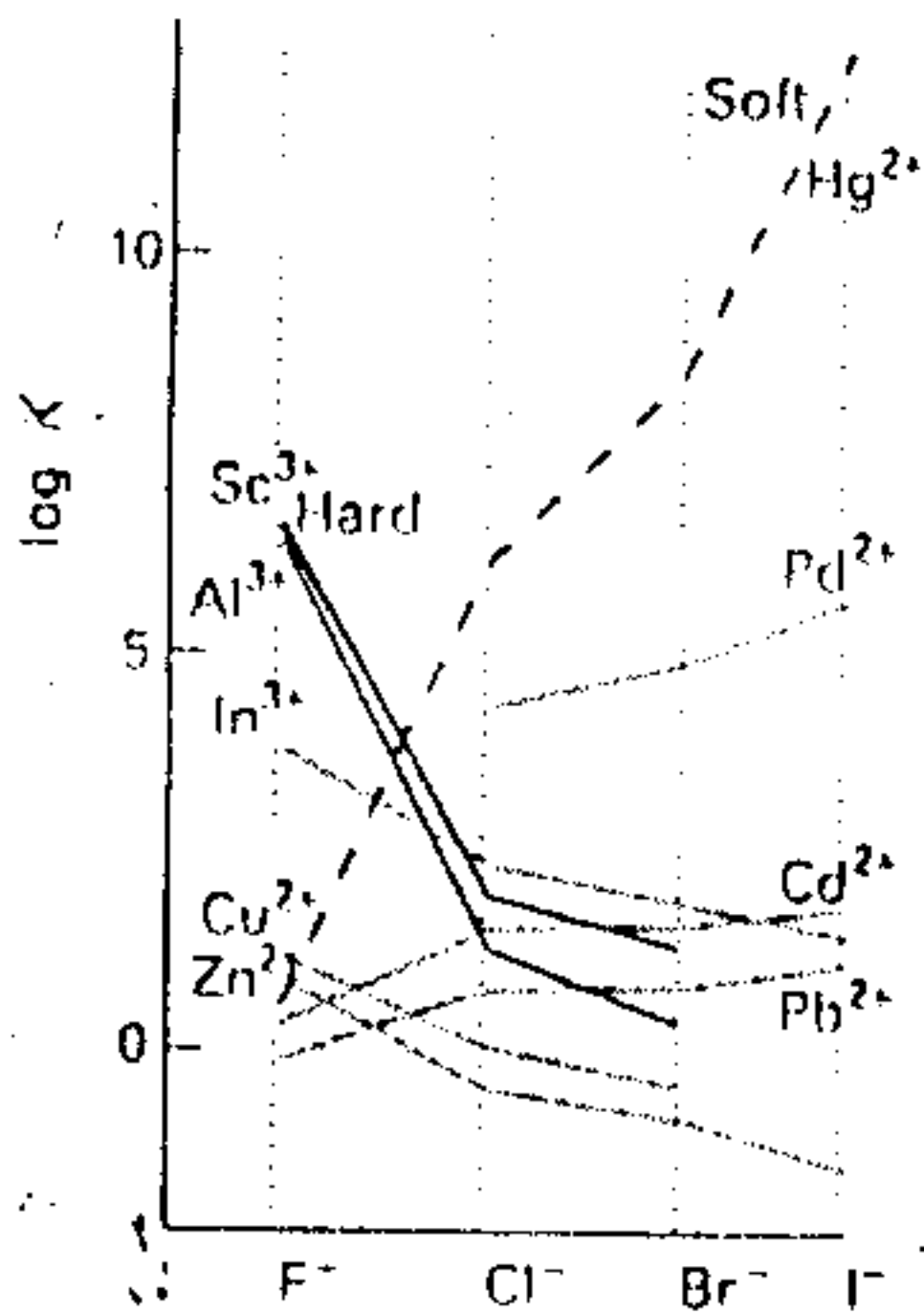
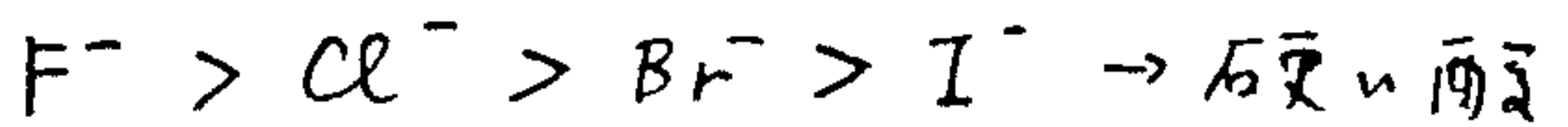


Table 5.4 The classification of Lewis acids and bases\*

Hard	Borderline	Soft
Acids $H^+, Li^+, Na^+, K^+$ $Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}$ $Cr^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}$ $SO_3, BF_3$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ $Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}$ $SO_2, BBr_3$	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Pt^+, Hg^+$ $Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}$ $BH_3$
Bases $F^-, OH^-, H_2O, NH_3$ $CO_3^{2-}, NO_3^-, O^{2-}$ $SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_4^-$	$NO_2^-, SO_3^{2-}, Br^-$ $N_3^-, N_2$ $C_6H_5N, SCN^-$	$I^-, R^-, CN^-, CO, I^-$ $SCN^-, R_3P, C_6H_6$ $R_2S$

\*The underlined element is the site of attachment to which the classification refers.

酸-塩基反応において生成する結合の付着性が高い

$\rightarrow$  硬い

"

共有結合 "

$\rightarrow$  やわらかい

硬い酸は 硬い塩基と結合しやすい (強い結合を作る)  
 やわらかい " やわらかい " ( " )