

バイオ研究者が ちゃんと知っておきたい 化学

本連載では、若手のバイオ研究者に向けて、化学に興味をもつきっかけになることを目標に、化学の理論や考え方などを専門家が解説いたします。

齋藤勝裕（名古屋工業大学名誉教授）

短期連載
第2回

OH基が酸になるとき

アルコールが中性であることは皆さんご存知だと思います。しかし、同じOH基でもフェノールのOH基は H^+ を脱離して酸性を示します。さらにカルボキシル基のなかにはOHがありますが、ここから H^+ が脱離するためカルボン酸も酸性を示します。何が違うのでしょうか。

前回、分子の性質を考える場合、電子のエネルギー準位や軌道が大切だという話をしました。じつは、今回も軌道で説明できるのです。すなわち、分子における電子の動きを考えれば、OHがときには中性で、またあるときには酸性になる「からくり」が見えてくるのです。それでは、早速始めたいと思いますが、今回は軌道の基本をすっ飛ばして説明してしまいましたので、今回は原子軌道の復習を少ししてから始めたいと思います。

原子を構成する電子は電子殻に入ります。電子殻は内側のものから順にK殻、L殻…と名前がついていて、その順にエネルギーが高くなります。また、電子殻はいくつかの軌道に分かれています。軌道にはs軌道、p軌道、d軌道などがあり、同じ電子殻に属する軌道ならば、そのエネルギーは $s < p < d$ の順に高くなります。前回話したようにs軌道は1個で、p軌道はエネルギーの等しい p_x 、 p_y 、 p_z の3個がセットになっています。d軌道は今回省きます。

そして、K殻はs軌道1個からなり、L殻はs軌道1個とp軌道3個からなります。各軌道に電子は2個ま

で入ることができ、詳しい電子配置の規則は省きますが、例えば酸素原子の電子配置は図1のようになっています。

ところで、軌道には独特の形があります。これは、その軌道に属した電子が形作る電子雲の形のことで、s軌道の形は球形です。p軌道の形は図2のように3個とも同じ形ですが、方向が違います。すなわち、 p_x はx軸方向に向いていて、 p_y 、 p_z はそれぞれy軸、z軸方向を向いています。

σ結合とπ結合からなる共有結合

共有結合はσ（シグマ）結合とπ（パイ）結合とい

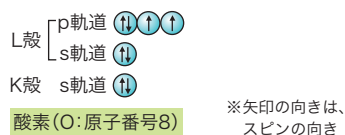


図1 酸素の電子配置

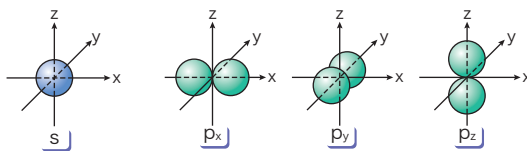


図2 s軌道とp軌道の形

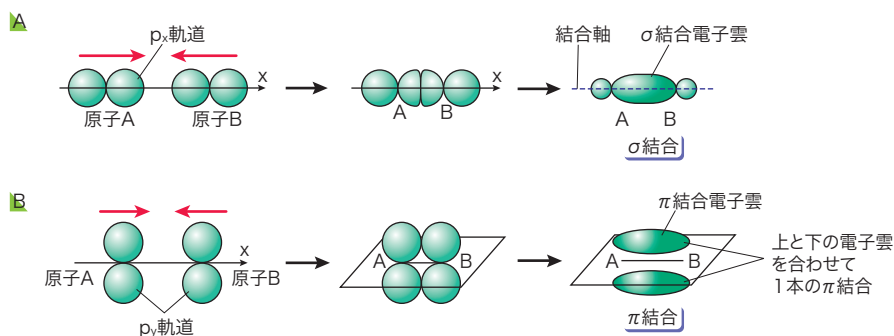


図3 σ 結合と π 結合

要素に大きく分けることができます。つまり、共有結合は σ 結合と π 結合が組み合わさることによってできたものです。

2個の原子A、Bがx軸上を移動して近づくときの様子をみてみましょう。そうすると、原子A、Bの p_x 軌道がx軸上で接触し、図3Aに示したように、結合軸に沿って結合電子雲を形成します。すなわち、結合が成立したことになります。この結合を σ 結合といいます。

一方、原子A、Bがx軸に沿って近づくと、 p_y 軌道(p_z 軌道でも構いません)は互いに平行の状態です。この結果、図3Bのように結合は結合軸の上下2カ所で起こることになり、結合電子雲も2カ所に存在することになります。このような結合を π 結合といいます。

単結合は σ 結合だけでできた結合です。それに対して二重結合は σ 結合1本と π 結合1本によって二重に結合した結合であり、三重結合は1本の σ 結合と2本の π 結合によって三重に結合したもののなのです。

共有結合の強弱は軌道の重なりによって見積もることができます。 π 結合は σ 結合に対して重なり程度が小さいので σ 結合より弱くゆるい結合といえます。これは、 π 結合電子雲が軟らかく変形しやすいことを意味します。 π 結合のこのような性質が二重結合をもつ有機分子の性質に大きく影響することになります。

共役二重結合は π 結合がつながる

単結合と二重結合が交互に繋がった結合を全体として共役二重結合といいます。共役二重結合をもつも

とも単純な分子はブタジエンです。ここでは2個の二重結合が単結合で連結されています。すなわち図4Aに示したように、 C_1 - C_2 、 C_3 - C_4 間が二重結合であり、 C_2 - C_3 間は単結合になっています。

ブタジエンの4個の炭素はすべて二重結合を作っていますので、すべての炭素上に1個ずつの π 結合を形成するp軌道があります。図4Bはこのp軌道を強調したものです。図によれば、4個の炭素はすべてピッタリと横腹を接してくっついていました。これは π 結合を構成する電子、 π 電子が、 C_1 から C_4 に至るすべての炭素上に広がっていることを意味します。このような π 結合を非局在 π 結合といいます。すなわち、炭素間の結合はすべて等価ということです。

π 電子の個数を数えてみましょう。エチレン

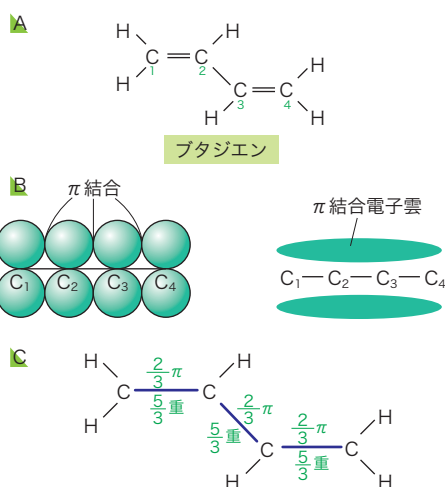


図4 ブタジエンの構造

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ では2個の π 電子で1本の π 結合を作っています。しかしブタジエンでは4個の π 電子で3本の π 結合を作っています。単純計算をすると、ブタジエンの1つの π 結合を構成する π 電子の個数はエチレンの場合の2/3なのです(図4C)。すなわち、各炭素間に存在する π 結合は2/3なのですから、その結合は σ 結合の1を足して5/3重結合というような結合なのです。これが共役二重結合の本質です。共役二重結合ではすべての結合が等しく、単結合と二重結合の間なのです。

共役二重結合には非常に大きな特徴があります。それはエネルギーが低くて安定であるということです。そのため、分子は共役できる場合には必ず共役系となります。すなわち隣り合っていて平行なp軌道が連続している場合、非局在 π 結合ができるのです。これは非常に大切なことです。

フェノールが酸性の理由

さて、本題に入りましょう。OとHで電気陰性度が異なるため、ヒドロキシ基OHのHは電荷がプラスに偏っていますが、 H^+ として外れるほどではありません。ですからアルコールは中性です。しかしフェノールの場合は異なります。フェノールのHは H^+ として外れるのでフェノールは酸性です。なぜでしょう。

まず、酸素の電子状態は図5のようにになっていますが、不対電子の入った2つのp軌道はHやフェニル基のCと σ 結合を形成します。そして残りの非共有電子対の入ったp軌道はというと、安定化のためフェニル基の共役系と共役するのです。それは、Oの非共有電

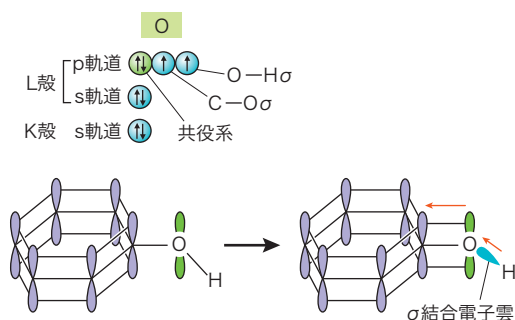


図5 フェノールのOは共役する

子対の電子がベンゼン環にバラまかれることを意味します。すなわち、計7個(C 6個、O 1個)の原子に8個の電子が分布するので、原子1個あたり8/7個となります。もともと中性のOは2個の電子をもっていたので、この結果Oは6/7だけ電子不足になってプラスに荷電します。このことはO-Hの結合電子雲がOに引かれ、Hがますますプラスに荷電していることを意味します。このような理由によってフェノールのHは H^+ として外れやすいのです。

カルボン酸が酸性の理由

カルボキシル基COOHは H^+ を放出して、カルボキシル陰イオン CO_2^- になります。カルボキシル基はカルボニル基 $\text{C}=\text{O}$ とヒドロキシ基OHが結合した複合的な置換基と考えることができます。ここではカルボキシル基とカルボキシル陰イオンの両方の結合をみてみましょう。

カルボキシル基の $\text{C}=\text{O}$ 部分は二重結合なのでCとOのp軌道で π 結合を形成しています。O-H部分のOにはフェノールと同様に、非共有電子対の入ったp軌道があります。この結果、図6左に示したように $\text{C}=\text{O}$ の π 結合と非共有電子対の入ったヒドロキシ基Oのp軌道が共役することになります。共役する3原子上に4

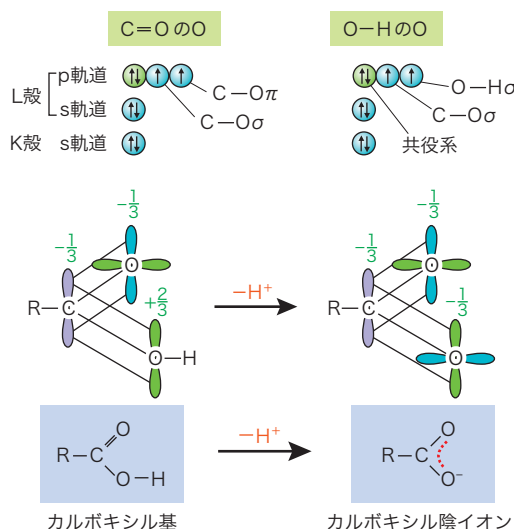


図6 カルボキシル基の結合状態

電子がバラまかれることになるので、OHの酸素原子は+2/3に荷電することになります。このため、フェノールの場合と同様にO-H結合が弱くなり、HがH⁺となって脱離しやすくなるのです。

次に、カルボキシル基からH⁺が外れたカルボキシル陰イオンの結合状態は図6右のようになります。すなわち、H⁺が外れることによってヒドロキソ酸素上に残った-1価がもともとあった+2/3の荷電を中和して-1/3にするのです。この結果、2個の酸素原子は平等に-1/3に荷電することになります。すなわち、2個の酸素には何の違いもなくなるのです。

したがって、結果的にマイナス電荷をO-C-Oの3原子が平等に担うことになります。このように共役系のおかげで、酸素原子上のマイナス電荷が3原子の上に分散することによって、系が安定化するのです。

つまり、カルボキシル基においてはO-H結合が切れやすく、生じたカルボキシル陰イオンが安定化されるという、二重の理由によってカルボキシル基はH⁺を

放出しやすくなっているのです。

今回の話はいかがだったでしょうか。もしかしたら、何となく腑に落ちないという方もおられるかもしれません。じつは紙面の都合上、説明を若干端折ってしまった部分もあります。しかし、周りの環境（電子状態）によってOHの電子状態が影響され、同じOH基でも性質に違いが出ることは伝わったのではないのでしょうか。これは他の官能基でも言えることです。そして、それを見抜くためには軌道の知識が必須なのです。

下記広告にある「バイオ研究者がもっと知っておきたい化学1」では、前回と今回の内容も含め、化学結合について省略なく順序立てて説明しています。もっと深いところにも踏み込んでいるので、興味をもたれた方がおられましたらぜひ読んでみてください。

※ 本連載のバックナンバーが全文無料ダウンロードできます！詳しくは実験医学のウェブサイト「実験医学online (www.yodosha.co.jp/jikkenigaku/)」にて！

齋藤勝裕 (Katsuhiko Saito)

Profile

名古屋工業大学名誉教授，名古屋市立大学特任教授。専門は有機物理化学，超分子化学，環状付加反応，不安定中間体，有機半導体，有機EL，有機太陽電池と，気は多い。趣味はアルコール鑑賞，ステンドグラス作製，彩木画作製，木彫，チェロ演奏？，ハムスター飼育，五目釣り，これもまた気は多い。貧乏性で休むことができず，執筆歴はここ数年と浅いが，出版点数は70点を超える。目標は化学の伝道者になることである。

もっと
バイオ研究者が知っておきたい

化学 1

化学結合でみえてくる分子の性質

齋藤勝裕／著

- ◆ 定価(本体3,200円＋税)
- ◆ B5判 ◆ 182頁
- ◆ ISBN978-4-7581-2006-7

- ❖ 化学の土台をしっかりと固めたい人向けの体系テキスト
- ❖ バイオ研究に活かせる一歩踏み込んだ内容をやさしく解説！
- ❖ 化学結合を知れば、分子の物性、反応性、構造がもっとわかる！



バイオ研究者
が知っておきたい
化学の知識

好評発売中

齋藤勝裕／著

待望の続刊いよいよ登場!!

新刊



化学に手をを出してみようと思ったら、こちら！

- ◆ 定価(本体3,200円＋税)
- ◆ B5判 ◆ 183頁
- ◆ ISBN978-4-7581-0732-7

発行 羊土社