pK_a 第二部　応用編

解説

細川　善一郎

以下は参考文献。

1) Introduction to Organic Chemistry, Revised Printing (4th Edition), 著者　Andrew Streitwieser, Heathcock and Kosower, Prentice Hall, 1992.

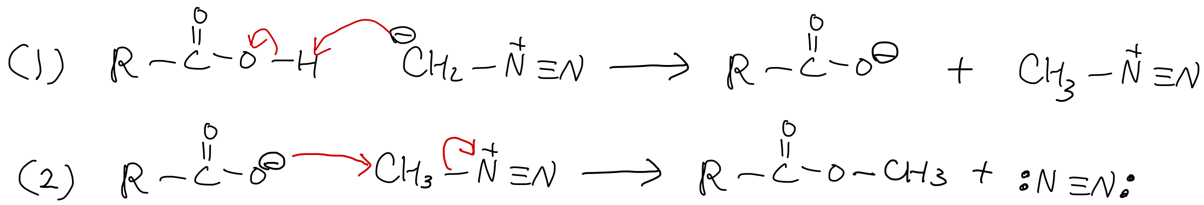
2) 「演習で学ぶ有機反応機構」 化学同人　ISBN：9784759810455

3) 「化学事典」東京化学同人　ISBN: 9784807904112

❶ Bracher, F.; Schulte, B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, (21), 2619-2622.

① ジアゾメタンは，沸点が 約 0 °C の黄色の気体。

The first step is a simple acid-base reaction; the moderately acidic carboxylic acid transfers a proton to the basic carbon atom of the diazomethane. The pair of ions thus formed immediately reacts by the S_N2 mechanism; carboxylate ion is the entering nucleophile and nitrogen is the leaving group.



「Introduction to Organic Chemistry, Revised Printing (4th Edition) 」の 497 ページより

ジアゾメタンの pK_a は約 10。

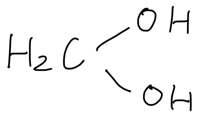
McGarrity, J. F.; Smyth, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1980,** 102, (24), 7303-7308.

② 水素結合。

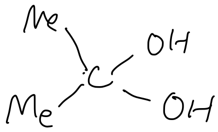
❷ ①

1) Roush, W. R.; Lin, X.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995,** 117, (8), 2236-2250.
2) C. A. E.; Lee, J.-C.; Chang, S.-W.; Liao, C.-C.; Chi, F.-C.; Chen, C.-S.; Wen, Y.-S.; Wang, C.-C.; Kulkarni, S. S.; Puranik, R.; Liu, Y.-H.; Hung, S.-C. *Chem.–Eur. J.* **2004,** 10, (2), 399-415.
3) Nudelman, A.; Herzig, J.; Gottlieb, H. E.; Keinan, E.; Sterling, J. *Carbohydr. Res.* **1987,** 162, (1), 145-152.

「$\mathrm{p}K_\mathrm{a}$の値は，共役塩基の脱離能の目安になる」ことを念頭に。糖のアノマー位のヒドロキシ基はヘミアセタール。



pKa 13



14

Bell, R. P., The Reversible Hydration of Carbonyl Compounds. In *Adv. Phys. Org. Chem.*, Gold, V., Ed. Academic Press: 1966; Vol. 4, pp 1-29.

グルコースの $\mathrm{p}K_\mathrm{a}$は 12.3（元気が出る，頭にインプットしやすい値）。トリフルオロエタノールと同じくらいの値。

Eigen, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964,** 3, (1), 1-19.

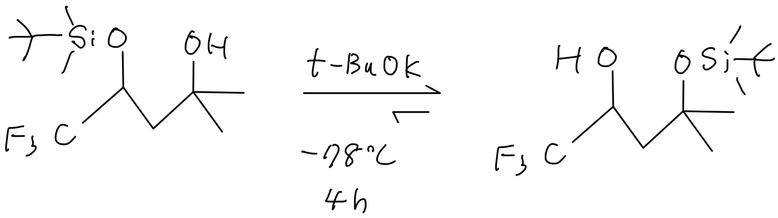
さらに発展：フグ毒のヘミラクタール（hemilactal）構造は，溶媒効果による $\mathrm{p}K_\mathrm{a}$の変化を観察して決定された。 すなわち後藤らは 50%アルコールの水溶液中で，またウッドワードらはジオキサンと水（7：3）の混合溶液中でフグ毒の $\mathrm{p}K_\mathrm{a}$を測定して，水溶液中の $\mathrm{p}K_\mathrm{a}$と比較した。そしてフグ毒の $\mathrm{p}K_\mathrm{a}$の帰属として，「酸性のプロトン解離」によると判断。これにより，フグ毒の zwitter ion 構造を提出した。

後藤　俊夫著「動的天然物化学」; 講談社: 1983.
Woodward, R. B. *Pure Appl. Chem.,* **1964,** 9, (1), 49-74.　ウッドワードの報告を読んでいると，息苦しくなります。IUPAC のホームページよりダウンロードしてください。

溶媒効果による $\mathrm{p}K_\mathrm{a}$の変化に関しては，Paula Y. Bruice 著; 大船泰史; 香月勗; 西郷和彦; 冨岡清(翻訳), 「ブルース有機化学 (第 5 版)　上」; 化学同人；2009；東京化学同人の 423 ページを参照。

② Lassaletta, J. M.; Schmidt, R. R. *Synlett* **1995,** 1995, (09), 925-927.

下記の式でなっとく。



Yamazaki, T.; Ichige, T.; Kitazume, T. *Org. Lett.* **2004,** 6, (22), 4073-4076.

❸

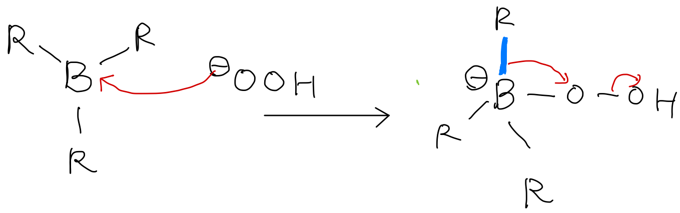
Bret E. Huff, T. M. K., David Mitchell, and Michael A. Staszak. *Org. Synth.* **1998,** 75, 53.

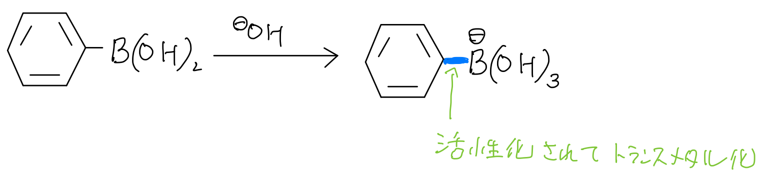
① $B(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons {}^{-}B(OH)_4 + H^+$

② H_3BO_3 の pK_a は 9.24 。中性の水溶液中では，ほとんどホウ酸（H_3BO_3）として存在。電荷を持たない。水中で膜を透過しやすい。

③ 5% Na_2CO_3 水溶液の pH は，おおよそ 10。

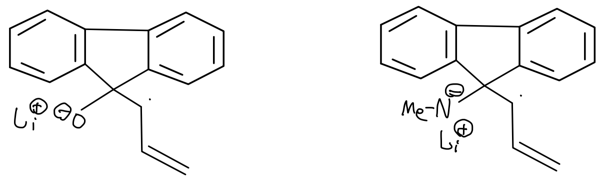
④ 学部授業の定番：ate complex になると，炭素−ホウ素結合が活性化されて反応に参加します。





❹ [2,3] Wittig 転位

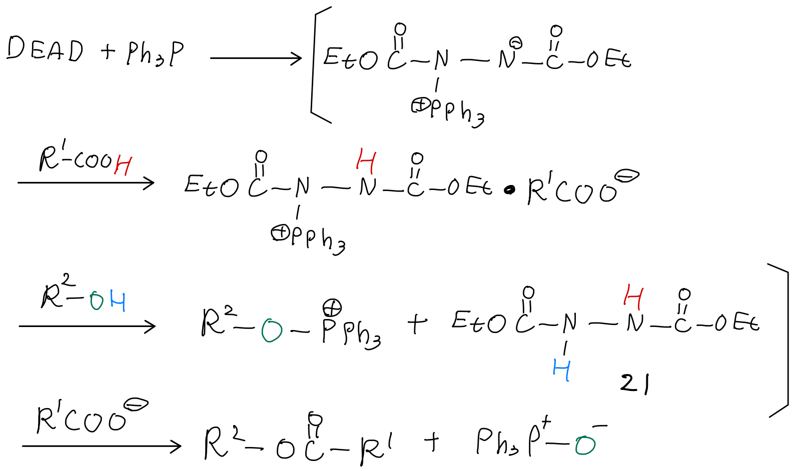
This difference might be due to the higher stability of the rearranged product RO⁻Li⁺ as compared to $R_2N^-Li^+$.



Vogel, C. *Synthesis* **1997,** 1997, (05), 497-505.
Schöllkopf, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970,** 9, (10), 763-773.
Reetz, M. T.; Schinzer, D. *Tetrahedron Lett.* **1975,** 16, (40), 3485-3486.

❺

「・・・ pK_a が 13 以上になると酸成分として使えないことも分った。これは，多分 **21** の pK_a がその近辺にあるためだと考えられるが，C−C 結合生成には有効でないことを示している。 ・・・」



1) 光延 旺洋. 有機合成化学協会誌 **1991,** 49, (3), 234-239.
2) Tsunoda, T.; Yamamiya, Y.; Itô, S. *Tetrahedron Lett.* **1993,** 34, (10), 1639-1642.

コメント：光延反応は，酸化・還元反応を組み合わせた，「水素と酸素を別々に取り去る脱水反応」です。生成する ⁺P–O⁻ 結合エネルギーの値（130 kcal mol⁻ ;「Introduction to Organic Chemistry, Revised Printing (4 th Edition) 」の 851 ページより）に反応の駆動力を感得します。