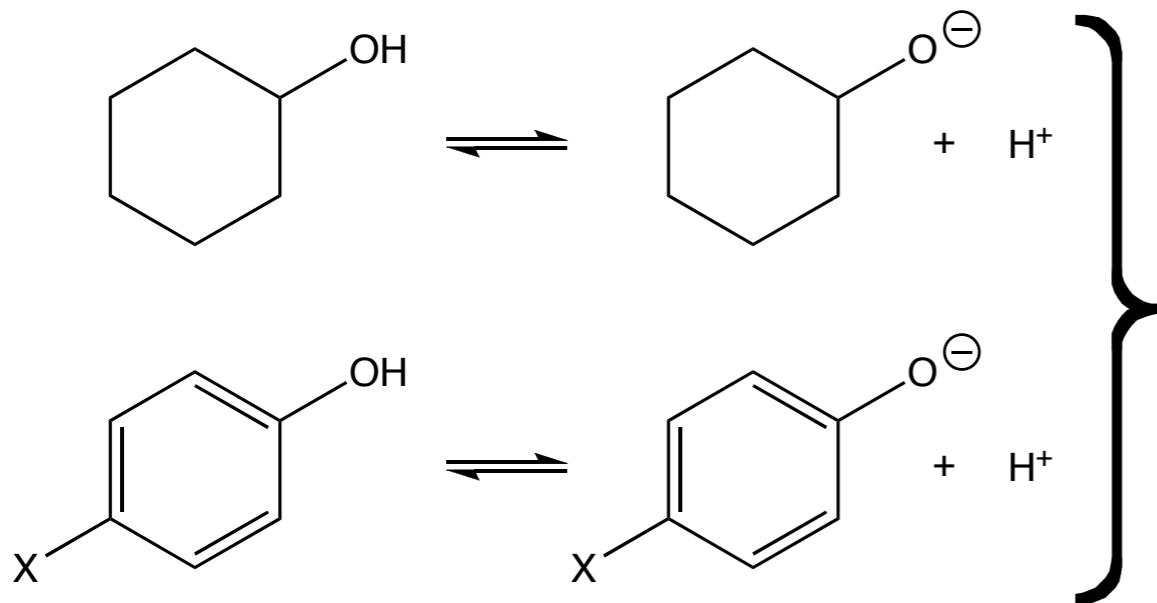


【問題】 1) 次の化合物を、水中におけるpKaが小さい順に並べよ。理由も答えよ。

フェノール、シクロヘキサノール、p-ニトロフェノール

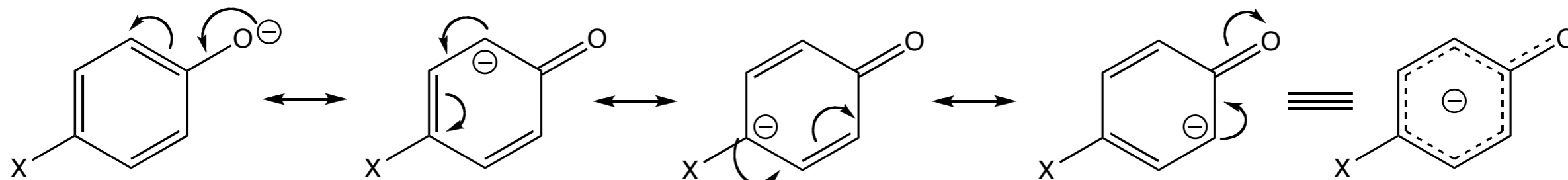


A. pKaの小さい順に、  
p-ニトロフェノール、フェノール、シクロヘキサノール

【考え方】

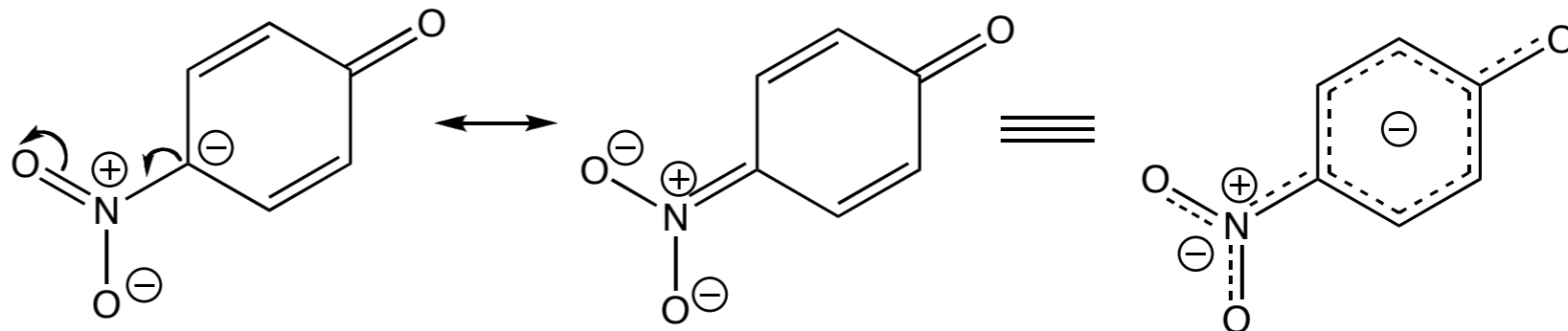
化合物のpKa（酸性度）を比べる時は、プロトン( $H^+$ )が解離した後に生成するアニオン（共役塩基）の安定性を比較すればよい。共役塩基が安定化されるほど、平衡はプロトン解離の方向にかたよる。すなわち、化合物のpKaは小さくなる（酸性度は上がる）。

★フェノールの共役塩基は、下記に示す共鳴により安定化されている。

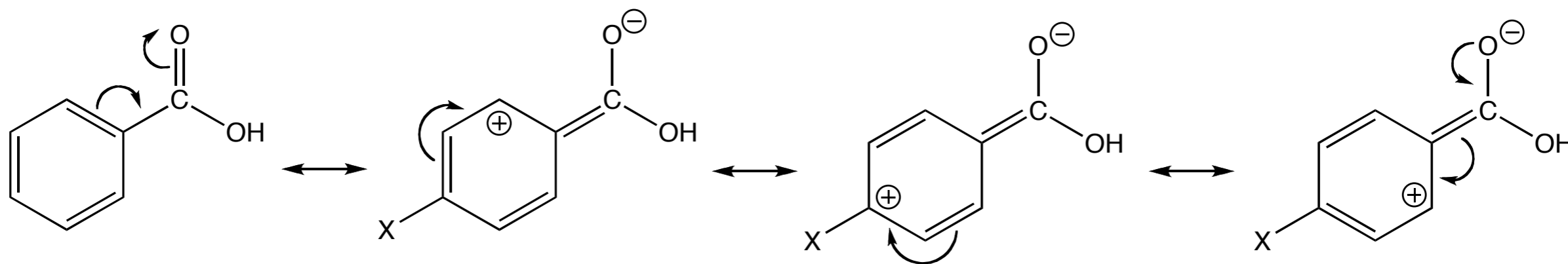
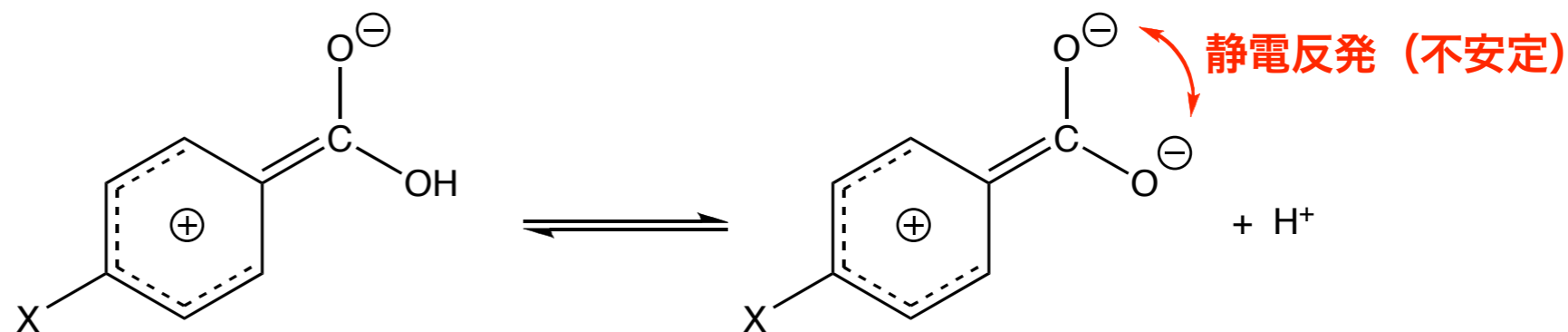


X = NO<sub>2</sub>のとき

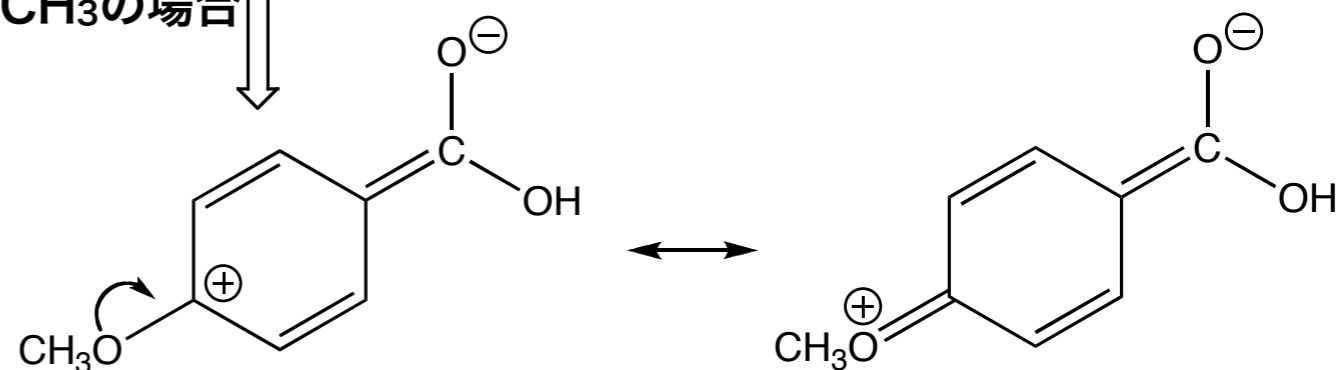
★p-ニトロフェノールの場合、ニトロ基の電子吸引効果（-R効果）により、共役塩基はさらに安定化される。



【問題】 2) 安息香酸およびp-メトキシ安息香酸の共鳴構造式を書き、どちらがより強い酸か予測しなさい。



X = OCH<sub>3</sub>の場合



(この極限構造の寄与大)

A. 安息香酸の方が強い酸である。

(解釈)

メトキシ基上の非共有電子対は、共役系を通してカルボキシ基に流れ込む。これにより静電反発が増大し、共役塩基が不安定化される。