

Ⅲ. 산염기 반응과 pKa

1. 정의: Bronster-Lowry 산염기와 Lewis 산염기
2. 대표적인 pKa 값들
3. pKa에 영향을 미치는 요인

1. 정의: Bronster-Lowry 산염기와 Lewis 산염기

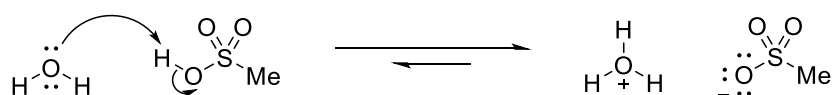
(1) 일반론

- i) pKa는 산과 짝염기의 **상대적인 안정도 차이**를 나타내는 지표이다.
- ii) 강산은 **안정한 짝염기**를, 강염기는 **안정한 짝산**을 가진다.
- iii) 산염기 반응은 **더 안정한 짝염기와 짝산**을 얻을 수 있는 방향으로 진행된다.
(일반적으로 열역학적 생성물)
- iv) 산염기 반응은 여러 종류의 반응 중 **가장 빠르게 일어나는 반응**이다.
- v) 유기 반응에서 산과 염기는 많은 경우 **촉매**로 반응에 참여한다.

(2) 산과 염기의 분류

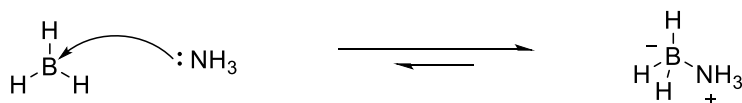
1) Bronsted-Lowry 산염기

산은 **양성자_{proton}**을 주는 물질_{양성자주개}이고 염기는 양성자를 받는 물질_{양성자받개}이다.



2) Lewis 산염기:

염기는 **전자쌍**을 주는 물질_{전자쌍주개}이고, 산은 전자쌍을 받는 물질_{전자쌍받개}이다.



2. 대표적인 pKa 값들

(1) pKa의 정의

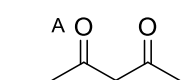
물은 용액인 경우에는 물의 농도가 일정하므로 이를 상수로 다루어 Ka 값을 얻을 수 있다. 물과 MsOH 사이의 산염기 반응에 대한 Ka 값은 다음과 같다. Ka이 클수록 강산이며 작을수록 약산이다.

$$K_a = K[H_2O] = \frac{[H_3O^+][CH_3SO_3^-]}{[CH_3SO_3H]}$$

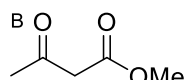
반면 $pK_a = -\log K_a$ 이므로 pKa 값이 작을수록 강산이다.

(2) 대표적인 pKa 값들 (수용액기준)

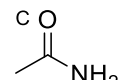
H ₂ O	15.7	HI	-11	H ₂ CrO ₄	-1	H ₂ O	15.7
H ₂ S	7.0	HBr	-9	H ₂ SO ₄	-3	MeOH	15.5
H ₃ N	38	HCl	-8	CH ₃ SO ₃ H	-2.6	iPrOH	16.5
H ₃ O ⁺	-1.7	HF	3.17	CF ₃ SO ₃ H	-14	tBuOH	17
CH ₃ COOH	4.76	MeOH	15.5	CH ₃ COCH ₃	~20		
CH ₂ FCO ₂ H	2.66	PhOH	10	A	~9		
CH ₂ ClCO ₂ H	2.86	CH ₃ COOH	4.76	B	~11		
CH ₂ ICo ₂ H	3.12	CH ₃ CO ₃ H	8.2	C	15		



pentane-2,4-dione



methyl 3-oxobutanoate



acetamide

3. pKa에 영향을 미치는 요인

(1) 크기

짝염기는 크기가 클수록 전자를 잘 비편재화 시킨다. 따라서 동족인 경우에는 주기가 클수록 산도가 증가하는 경향성을 보인다. 대표적인 사례로 17족을 들 수 있다.

(2) 전기 음성도 (Electronegativity)

같은 주기인 경우에는 전기 음성도가 클수록 짝염기의 (-) Charge를 더 잘 안정화 할 수 있다. 따라서 아래와 같은 서열을 확인할 수 있다.

산의 세기 : CH₃-H < NH₂-H < HO-H < F-H

염기의 세기: CH₃⁻ > NH₂⁻ > HO⁻ > F⁻

(3) 혼성화

s-Character가 크면 클수록 더 안정한 짝염기이다. 전자가 원자핵에 더 가까워 효과적으로 안정화 되기 때문이다. 아래와 같은 값을 확인할 수 있다.

	CH ₃ -CH ₂ -H	CH ₂ =CH-H	HC≡C-H
pKa	50	44	25

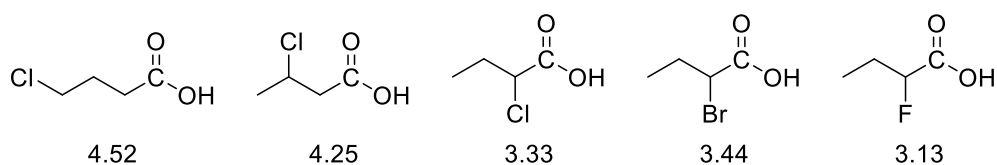
(4) 공명효과 (Resonance effect)

π 결합의 전자쌍이나 비공유전자쌍은 Resonance를 통하여 비편재될 수 있다. (-) Charge가 비편재된 구조의 기여도가 크면 클수록 짝염기가 안정화된다.

	MeO-H	CH ₃ COO-H	CH ₃ COOO-H
pKa	15.5	4.76	8.2

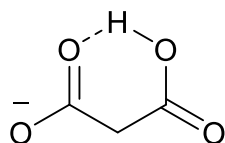
(5) 유도효과 (Inductive effect)

Electronegativity가 다른 원자끼리 연결된 경우에는 **σ 결합**을 통하여 전자가 끌리게 된다. 유도효과는 i) 거리가 가까울수록, ii) 전자를 강하게 당기는 치환기일수록 음전화를 안정화 시키는 데 기여한다.

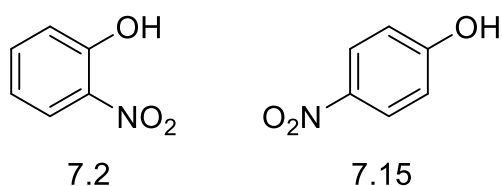


(6) 분자 내 수소결합

반응 후 강한 분자 내 수소결합이 가능한 경우에는 pKa가 낮아지게 된다. 이는 산염기 반응의 생성물이 안정해지기 때문이다. 가령 말론산(Malonic acid)은 카르복시산 보다 더 강한 산이다.



역으로 분자 내 수소결합에 의하여 반응물이 더 안정화되는 경우에는 pKa가 높아지게 된다. 산염기 반응을 통하여 얻을 수 있는 안정화 효과가 상대적으로 적기 때문이다.



(7) 용매화 효과

극성 용매의 경우, 짝염기와 상호작용하여 짝염기를 안정화 하는데 기여할 수 있다. 만일 짝염기에 용매의 접근이 용이하지 않는다면 이와 같은 안정화 효과가 적어지게 되며, 결과적으로 생성물이 덜 안정화 된다.

	MeO-H	iPrO-H	tBuO-H
pKa	15.5	16.5	17

