

有機反応化学

第2回

2017年4月13日

原子と分子の形（軌道と結合）の続き
アルカン・アルケン・アルキン

大学院理学系研究科化学専攻

後藤 佑樹

理学部化学科 ガイダンス

サイエンスの核をなす化学
～基礎からイノベーションまで～

化学科ってどんなトコ？
どんなことを学べるの？
どんな研究ができるの？
教員や先輩から直接聞いてみよう！

日時
場所

4月20日 金 18:45～ 教養学部13号館1322教室

4月23日 月 18:45～ 教養学部1号館113教室



塩谷学科長



佃教授
物理化学系



西原教授
無機分析化学系



小林教授
有機化学系

お問い合わせ

東京大学理学部 化学科事務室

TEL: 03-5841-4321 E-mail: kagaku@chem.s.u-tokyo.ac.jp

東大理学部化学科

検索

質問/コメント集

- ・分子や結合内の電子の流れを追うと色々な事が分かりそうだなと思いました。
- ・化学で「組み立てていく」という感覚は持ったことがなかったので今後そういう面が出てくると思うと楽しみです。
- ・有機化学は面白くて好きなので楽しみです。よろしくお願いします。
- ・大学の化学を学ぶ面白さと大学の化学の最初のステップが分かって良かった。
- ・高校まででは習わないことがきけてとても楽しかったです。ぜひ履修したいです。
- ・受験期から有機化学が好きで高校でも反応をただ覚えるのではなく反応機構も学んでいたのものでその復習ができ、また深い内容が知ることができそうでとても楽しみです。

- ・僕関西出身です。教授も関西出身ですか？
- ・高校の時に好きだった有機化学をもっと深く学べそうで面白かったです。
あと、ご出身が神戸ということでしたが、僕も神戸出身なので少し安心感（関西弁とか）がありました。
- ・後藤先生の出身高校・東大入学時の科類をもし良ければ教えて下さい！
今日の範囲は高校の時に通っていた塾（鉄緑会）できいたことがあるものが多かったです。
- ・好きな食べ物が何ですか？僕はしょうが焼きが好きです。

- ・お客様の声 教室が狭い プリントがうまく行き渡らない

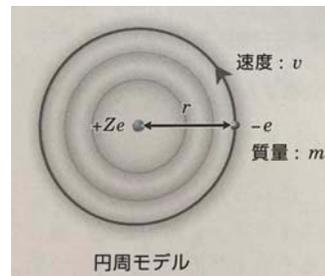
質問/コメント集 ～軌道～

- ・ 電子軌道は電子の存在しうる領域ですか？
- ・ ある電子は常に同じ軌道にいるのですか？
そもそも1s/2s内などで動くか、時間を取りだしてみたら結果的にそれぞれの軌道内に一定数の電子がいるということですか？
- ・ 2sの電子は1sの電子より原子核に近いことがあると先生がおっしゃったのですが、
それでは電子を2sの電子と1sの電子に分ける根拠は何ですか？

量子力学が成立する以前に提唱されていた原子模型では、電子は原子核の周りを古典力学に従ってある軌跡を描いて運動している粒子であった。古典力学によれば、この軌跡が分かれば、電子のある時刻における位置や運動量といった物理量を計算することができると考えられていた。

しかし、量子力学成立後、電子は粒子と波動の二重性を持ち、特定の軌跡を描いて運動しているわけではないことが明らかとなった。その代わりに、電子の状態は波動関数によって表されることが示された。波動関数からは、電子の位置や運動量などの物理量の期待値を計算することができる（つまり、電子の位置や運動量などは確率的にしか知りえない）。（Wikipedia 電子軌道 の項より抜粋）

古典力学では...
(正しく適用できるとするならば)



位置： 正確に決まるはず

エネルギー： 正確に求まるはず

1sと2sの電子が持つエネルギーは明確に違う

量子力学では...



位置： どこかにいる（確率のみ）

エネルギー： 正確に決定

質問/コメント集 ～軌道～

- ・ s, p, d...軌道のいずれも1, 3, 5...と奇数個になっていることに理由はあるのか疑問に思った

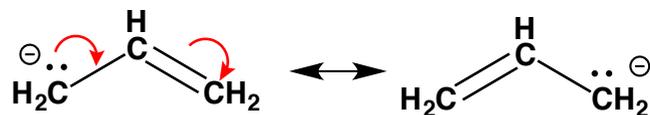
量子数の組合せ														
殻名	K	L			M									
n	1	2			3									
l	0	0	1		0	1		3						
m	0	0	-1	0	1	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
s	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
軌道名	1s	2s	2p		3s	3p		3d						

量子化学の超入門編としてオススメ→

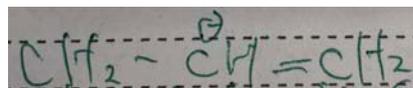


質問/コメント集 ～形式電荷～

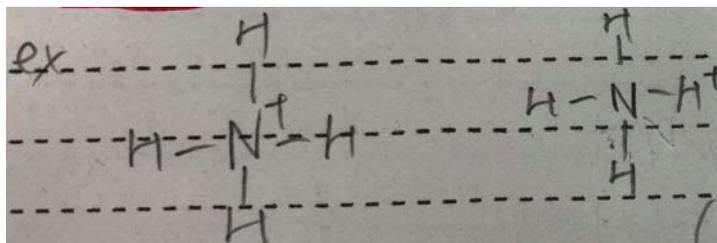
- ・スライド50ページの共鳴構造式で、中央のCが負電荷をもつことも実際にはありえますか？



つまり、こんな形になることはありますか？



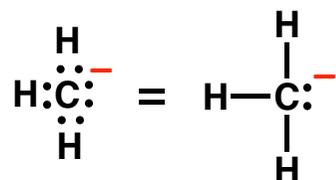
- ・形式電荷をどの原子に押しつけるかはどうやって決めるのか？



形式電荷 = 分子内における各原子の見かけの電荷

分子内における各原子の見かけの電荷

メチルアニオン

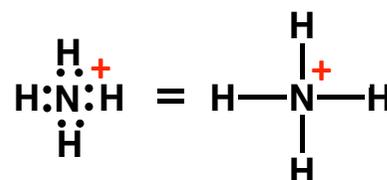


6C

陽子 6個 = 正電荷 6	} 負電荷 7
1s 電子 2個	
非結合電子 2個	
共有電子 3個	

正味 -1	

アンモニウムイオン

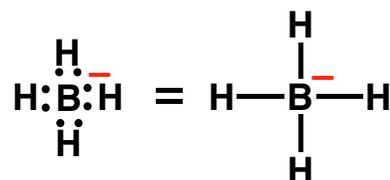


7N

陽子 7個 = 正電荷 7	} 負電荷 6
1s 電子 2個	
共有電子 4個	

正味 +1	

テトラヒドロホウ素

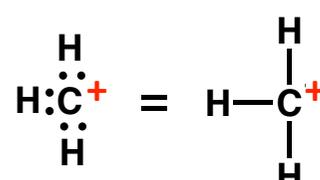


5B

陽子 5個 = 正電荷 5	} 負電荷 6
1s 電子 2個	
共有電子 4個	

正味 -1	

メチルカチオン



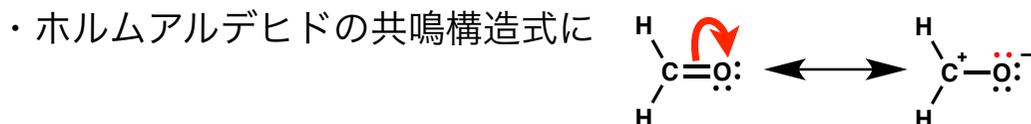
6C

陽子 6個 = 正電荷 6	} 負電荷 5
1s 電子 2個	
共有電子 3個	

正味 +1	

質問/コメント集 ～形式電荷・共鳴構造式～

- Lewis構造式での分子内における各原子の見かけの電荷は電気陰性度は考えないですか？

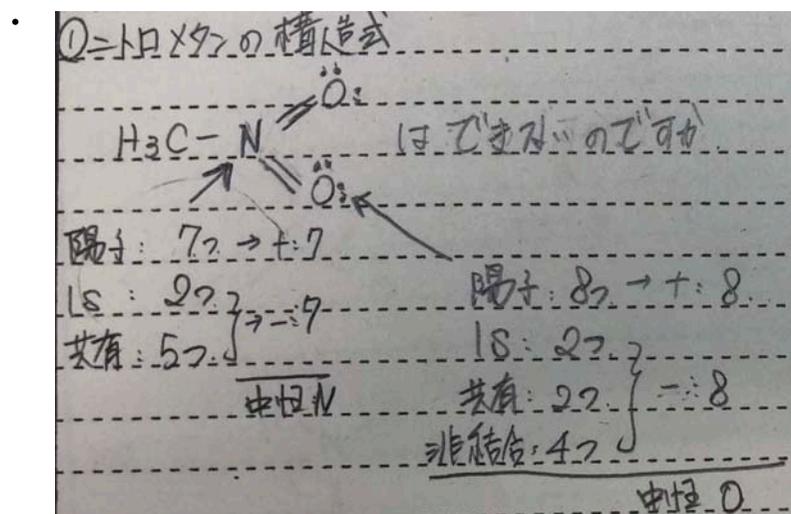


というのがありましたが、C原子とO原子がそれぞれ電荷を帯びている状態はエネルギー的に不安定ではないのでしょうか。

- ホルムアルデヒドの共鳴は他と違って等価(?)ではないですよ？カルボカチオンはすごく不安定なはずなので、大分左に偏っている気がします。あと、これは分極とはどう違うんですか？

- 「幸せになる」、今後使わせて頂きます。

幸せ = 安定 = エネルギーが低い



★★★ (現時点では)

最終的には★★

共鳴構造式の書き方

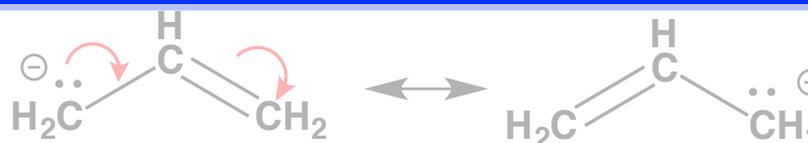
注1 不自然な形式電荷をもつLewis構造式は除く (eg. +2や-2の電荷等)

注2 Lewis構造式を描く場合、オクテット則をオーバーしないように

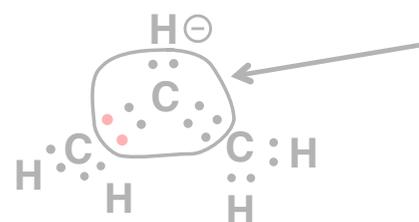
注3 原子を無くしたり、追加したりしたらダメ (化学種が変わる)

注4 原子の繋がりパターンを変えたらダメ (化学種が変わる)

電子式で書くと...



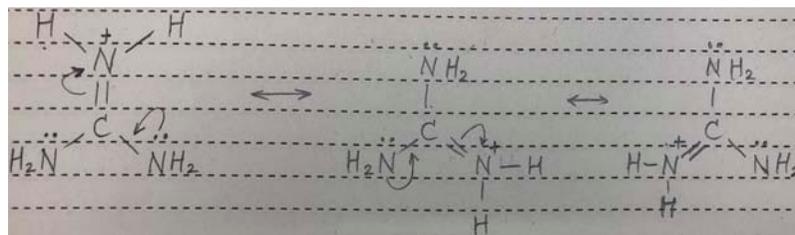
途中で止めてしまうと...



オクテット則をオーバー
(最外殻に10個の電子)
→存在し得ない状態

質問/コメント集 ～共鳴構造式～

- 2番目の化学種については、3つの共鳴構造の書き方が同一でない (N^+ につく $N-H$ 結合のみ単結合を明示した)ものにしてましたが、全て同様に書いた方がいいのでしょうか。

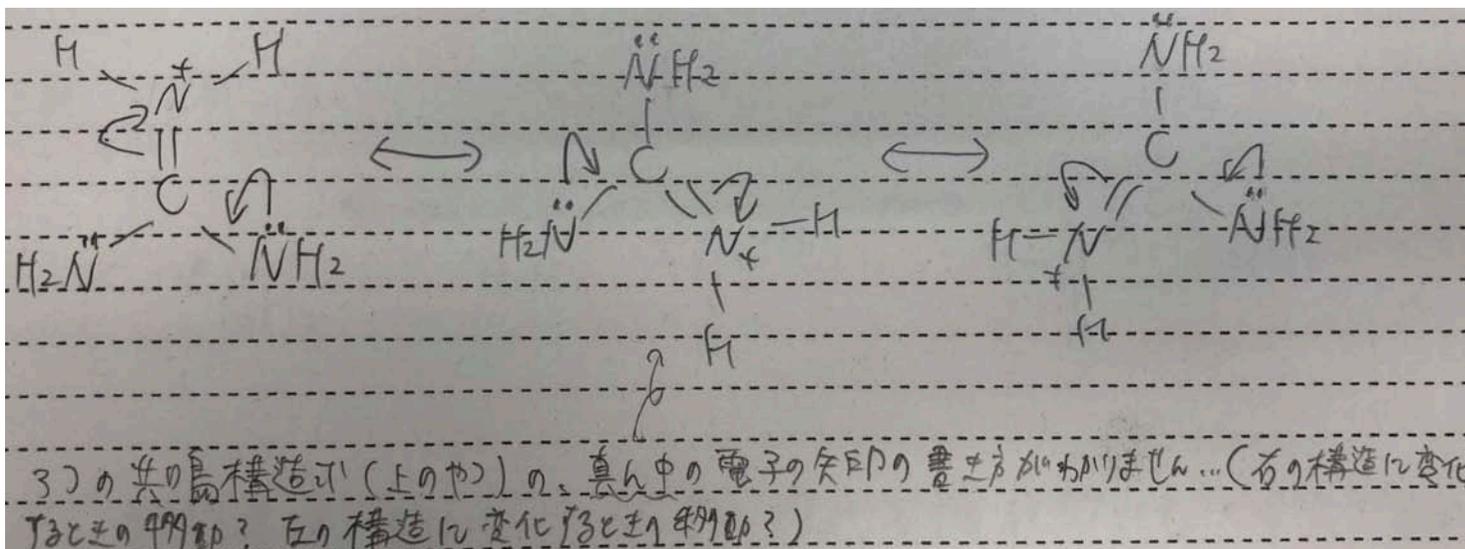


- NH_2 と書いても N^+H と書いても大丈夫ですか？

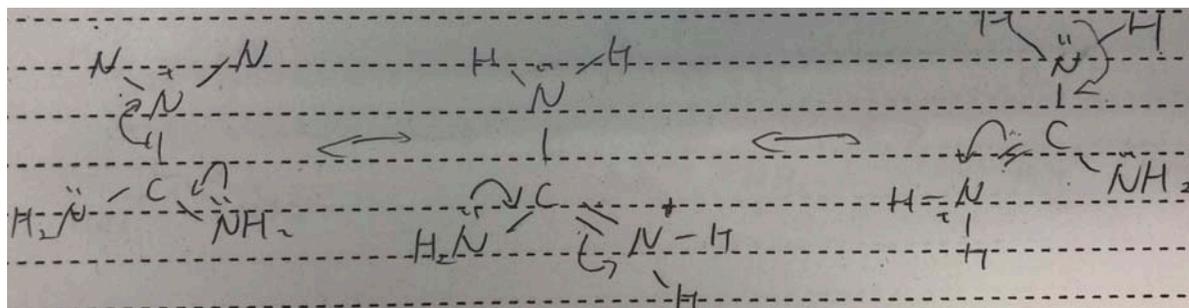
- p.50に出て来た \ominus と p.51に出て来た $-$ の用途や意味の違いはありますか？

- 電子の移動を表す矢印は手書きでも太くしますか？
- 右端のものにも巻き矢印つけたんですけど、必要ないですかね？
(一応左端にもどるとという意味でつけたんですけど)
- 極性共有結合についてもっと知りたかったです。
(どんな例があるのか、 H_2 や F_2 は双極子モーメントを全くない極性共有結合とみなしてよいのかetc)

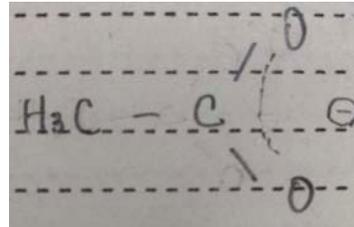
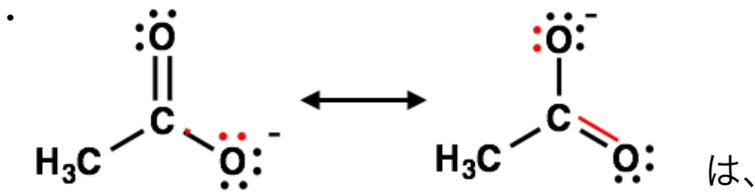
質問/コメント集 ～共鳴構造式～



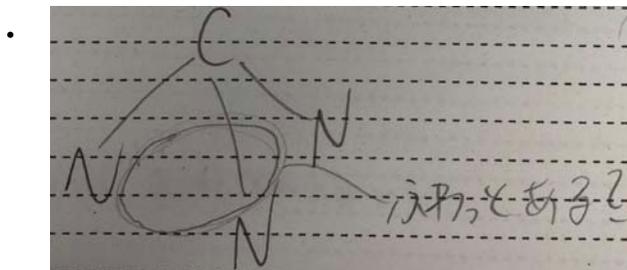
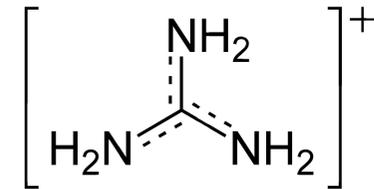
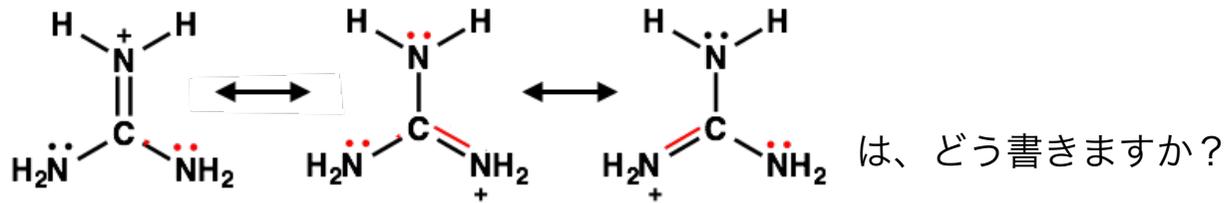
- 右端のものにも巻き矢印つけたんですけど、必要ないですかね?
(一応左端にもどるという意味でつけたんですけど)



質問/コメント集 ～共鳴構造式～



だと思いますが、



質問/コメント集

- ・ 極性共有結合についてもっと知りたかったです。
(どんな例があるのか、 H_2 や F_2 は双極子モーメントを全くない極性共有結合とみなしてよいのかetc)
- ・ 片羽根矢印は具体的にどの様な共鳴構造式で使いますか？
- ・ 教科書はボルハルト・ショアー現代有機化学でも大丈夫ですか？

原子と分子の形

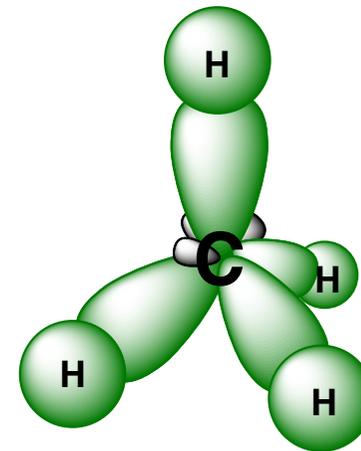
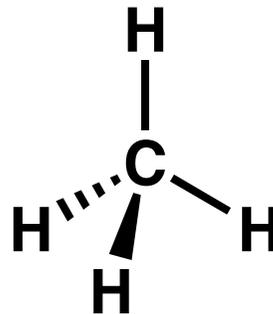
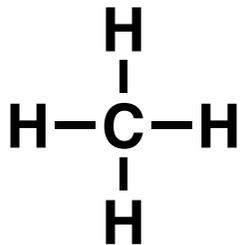
(軌道と結合)

つづき

今回の講義の目標

・メタンの構造をどう表記/理解するか？

メタンの構造式を書いてみよう



メタンの構造をこんな風に
捉えられるようになれば
今日の講義クリア！



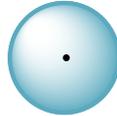
原子の模式図



${}^1\text{H}$
 $1s$



${}^1\text{He}$
 $1s^2$



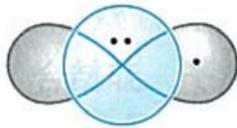
${}^3\text{Li}$
 $1s^2 2s$



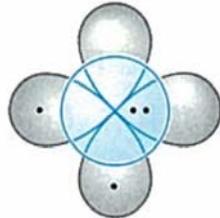
${}^4\text{Be}$
 $1s^2 2s^2$

(Li以降の原子では
1s電子は省略されている)

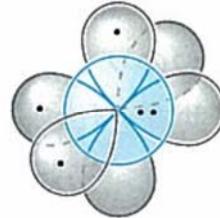
注：あくまで概念図



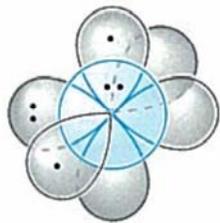
${}^5\text{B}$
 $1s^2 2s^2 2p_x$



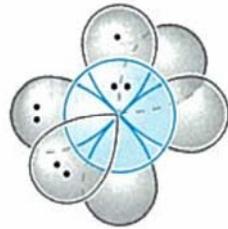
${}^6\text{C}$
 $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$



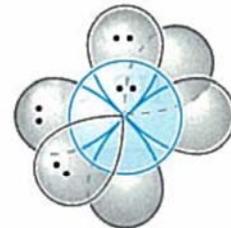
${}^7\text{N}$
 $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$



${}^8\text{O}$
 $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y 2p_z$



${}^9\text{F}$
 $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z$



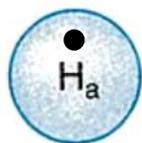
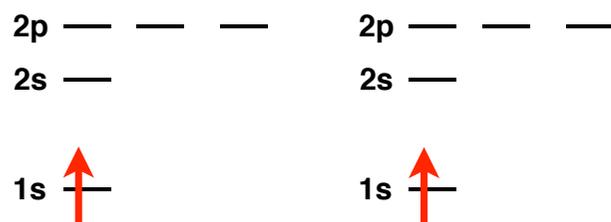
${}^{10}\text{Ne}$
 $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$

原子軌道の形 = 原子の形

最後に、
結合を軌道の観点から考える
つまり、分子を考える

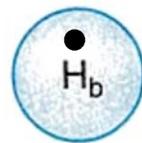
★★

軌道の観点から、 共有結合ができるとはどういうことか？

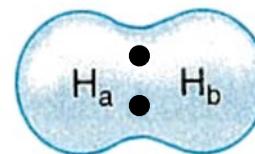


原子軌道1sに
電子が1個

+

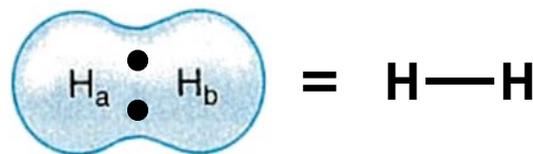


原子軌道1sに
電子が1個



新たに「分子軌道」が形成され
そこに電子が2個

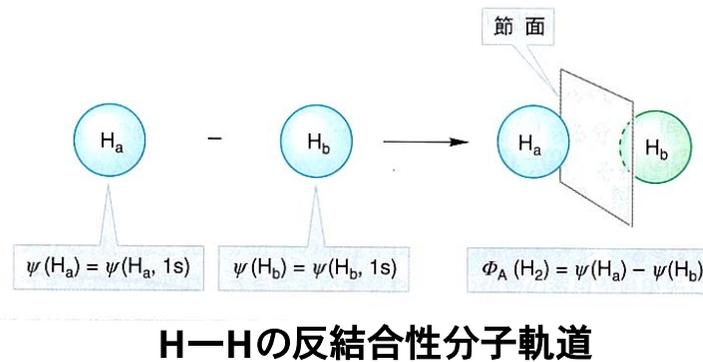
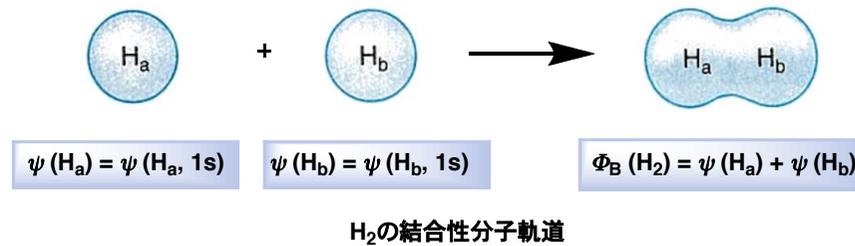
分子軌道の形 = 分子の形





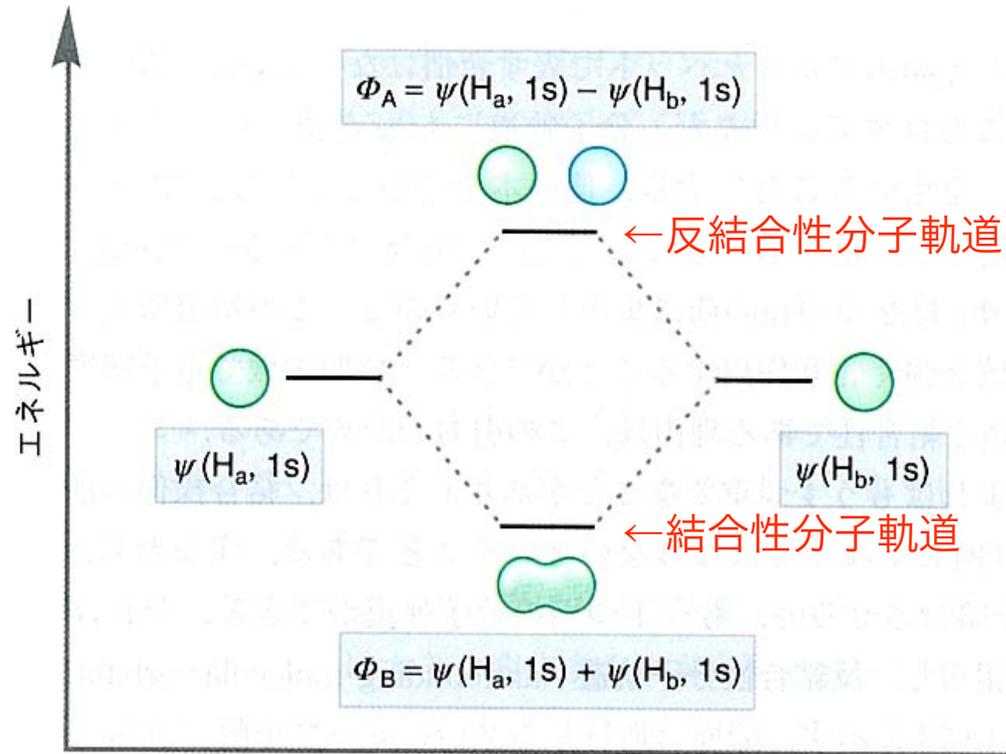
分子軌道（二原子分子にて）

- 結合性分子軌道 (bonding molecular orbital) . . . 二つの原子軌道が組み合わさって生成する二つの分子軌道のうちエネルギーの低い軌道
- 反結合性軌道 (antibonding molecular orbital) . . . 上記のうちエネルギーの高い分子軌道
- 非結合性軌道 (nonbonding orbital) . . . 二つの原子核に何の影響も与えない軌道（より大きな分子で存在）。





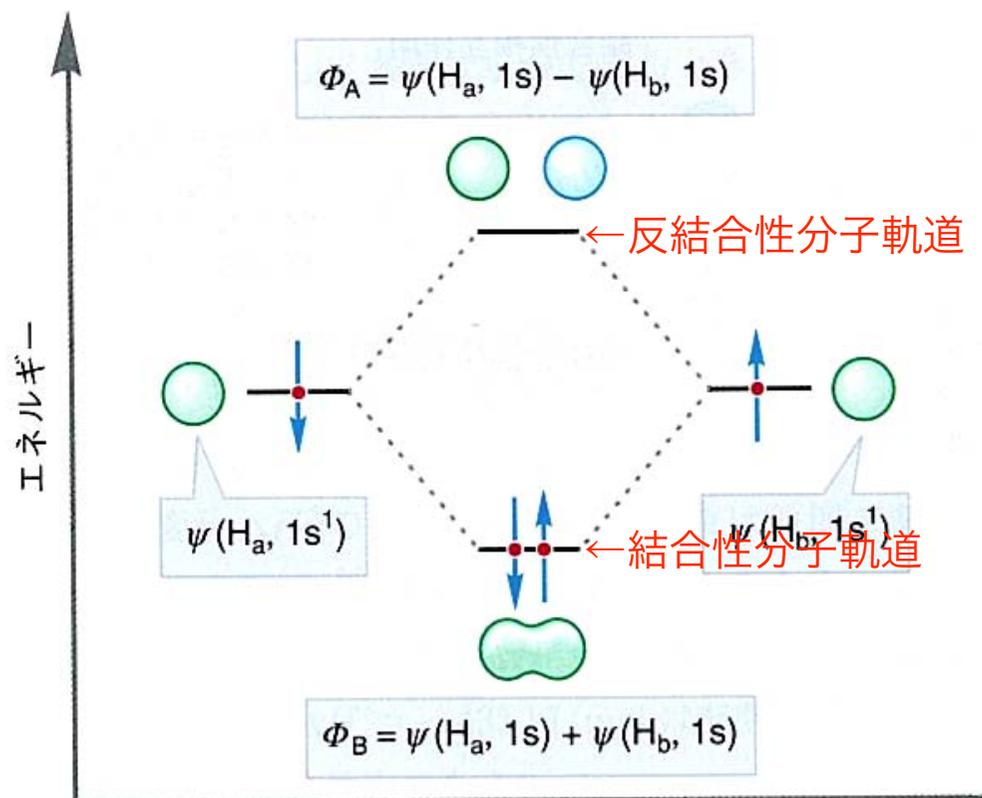
分子軌道のエネルギー図



2つの1s原子軌道の組合わせで新たに結合性分子軌道 ϕ_B および反結合性分子軌道 ϕ_A ができる様子を示すグラフ表示



水素分子の電子の軌道占有





結合の強さ

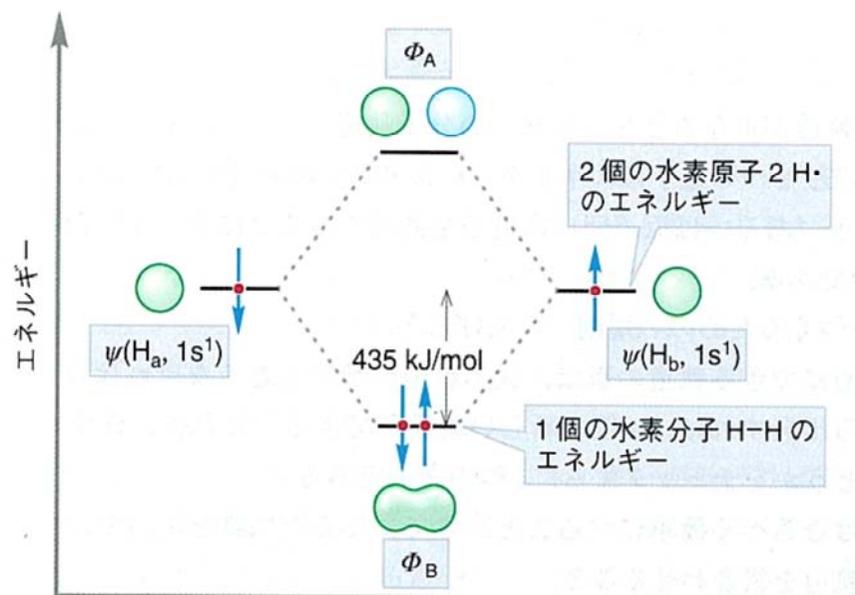
2つの水素原子 \rightleftharpoons H-H 分子すなわち H₂



$\Delta H^\circ = -435 \text{ kJ/mol}$
435 kJ/mol だけ発熱的



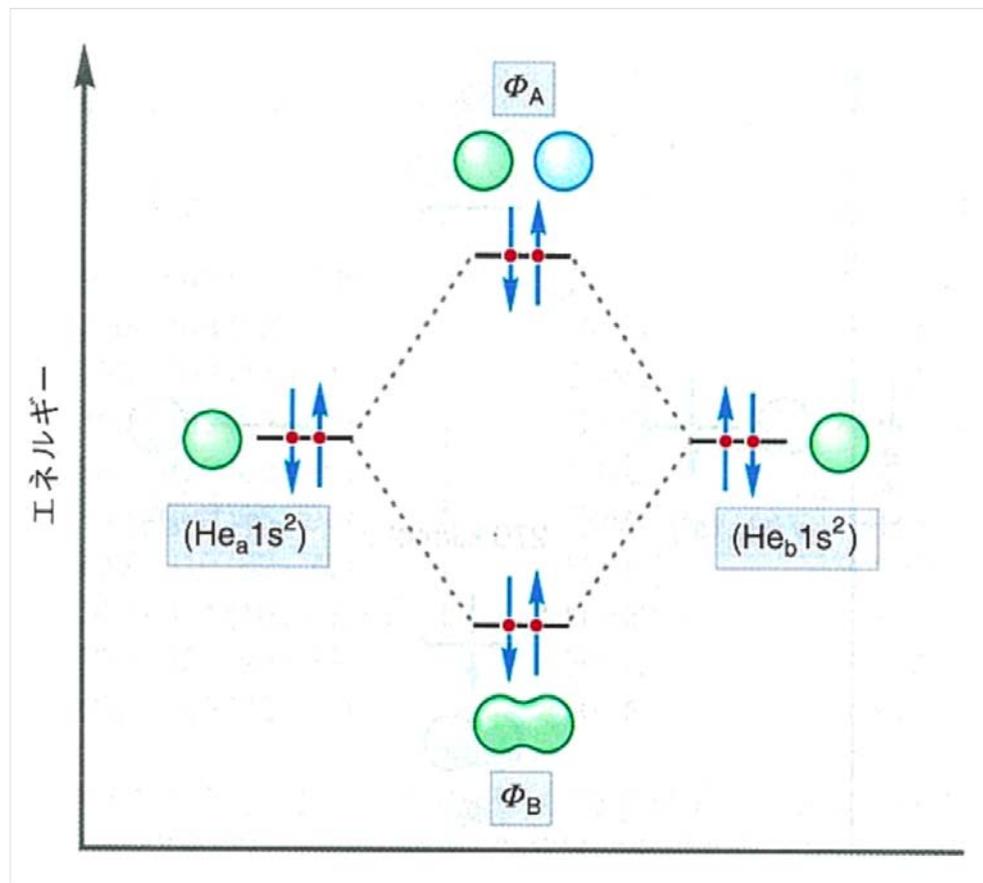
$\Delta H^\circ = +435 \text{ kJ/mol}$
435 kJ/mol だけ吸熱的



水素分子 (H₂) は2つの孤立した水素原子より435 kJ/mol (104 kcal/mol) だけ安定である。



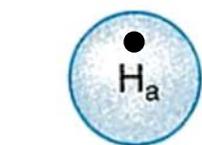
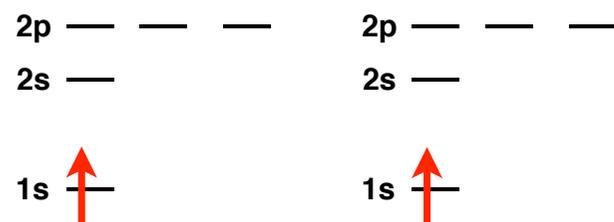
He₂の分子軌道を考えてみる



反結合性分子軌道を使わないと電子を収容できない
He₂分子は安定には存在しない

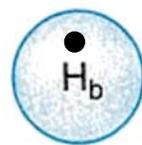


軌道の観点から、 共有結合ができるとはどういうことか？

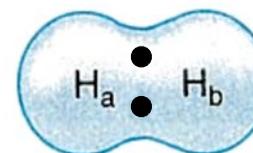


原子軌道1sに
電子が1個

+

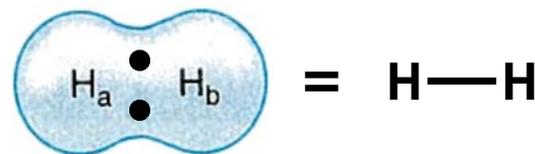


原子軌道1sに
電子が1個



新たに「分子軌道」が形成され
そこに電子が2個

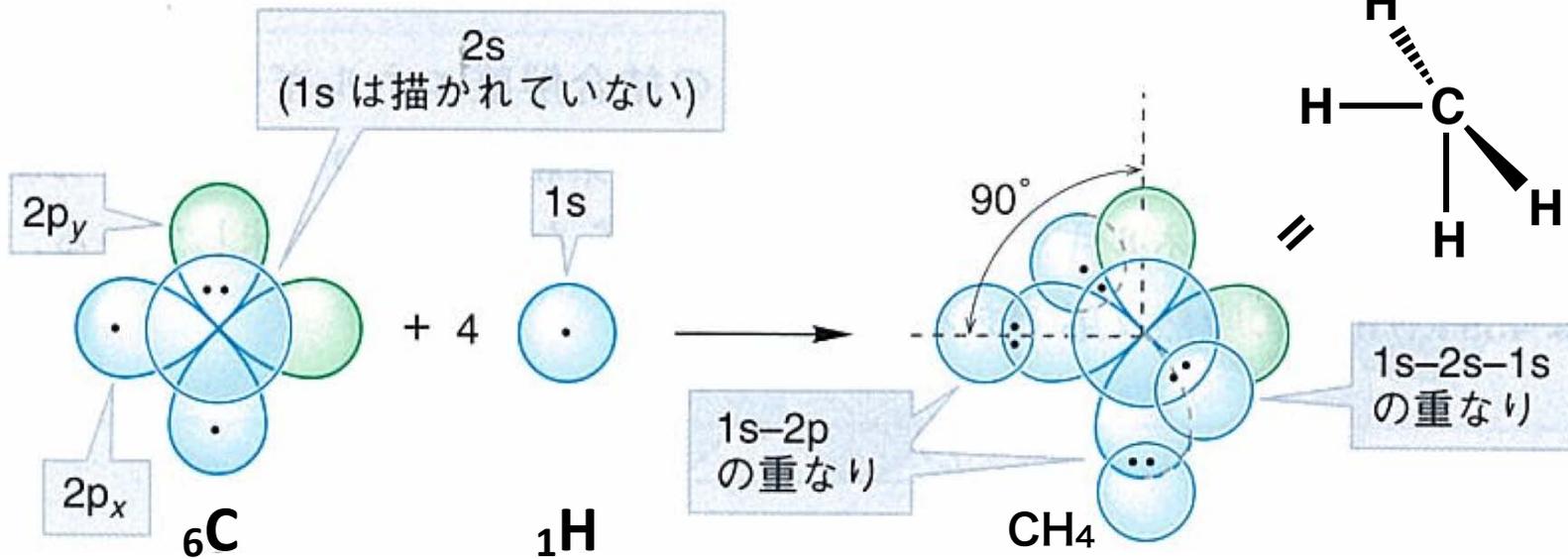
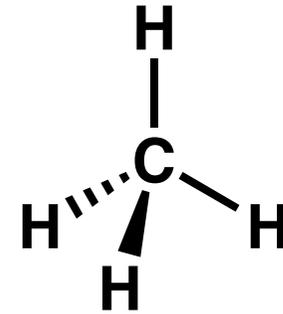
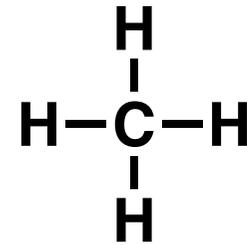
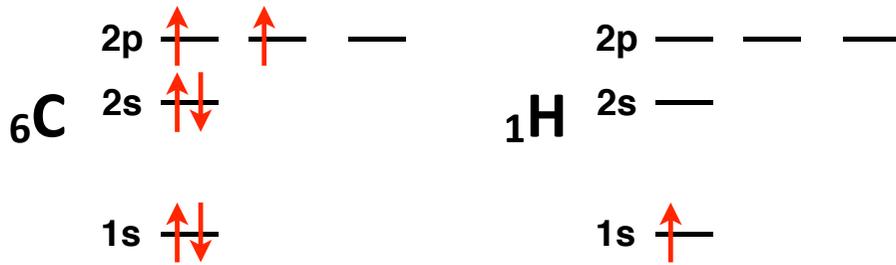
分子軌道の形 = 分子の形



★★

じゃあ、メタンでは？

まずは炭素と水素の原子軌道を考えよう



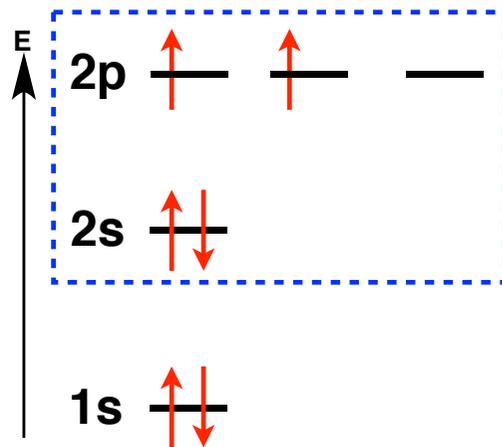
等価なC-H結合2つと、別の等価な2つのC-H結合ができることに...



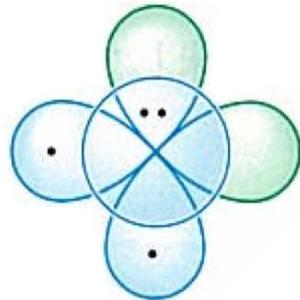
メタン中の炭素原子は sp³混成軌道という特殊な原子軌道を持つ

混成 (hybridization) . . . 複数の原子軌道を組み合わせて
新しい等価な軌道を造り出すこと。

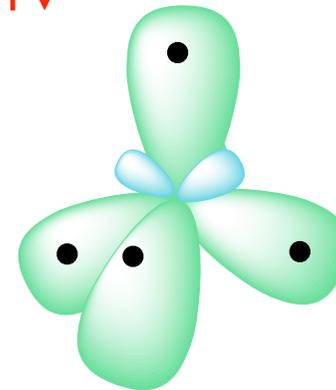
通常の₆C原子は…



メタン中の₆C原子は…

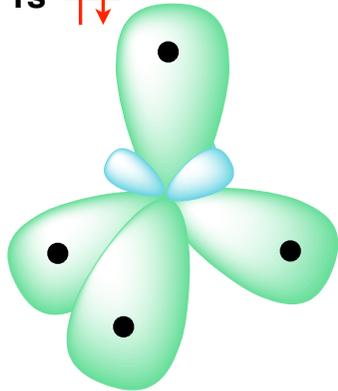
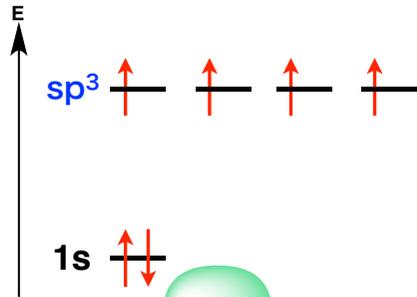


sp³混成

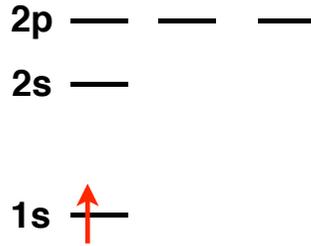


★★ 改めて、メタンの構造を考える

メタンとなる6C原子



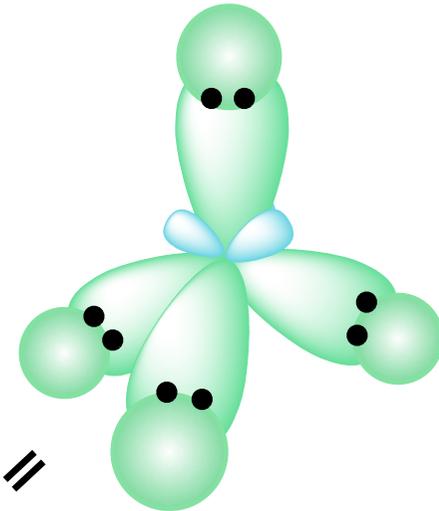
1H原子



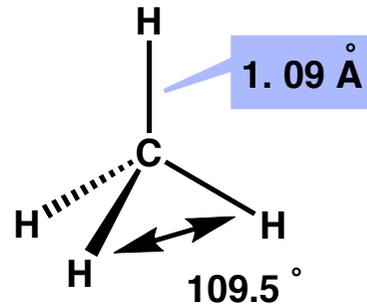
× 4



炭素1個と水素4個の間に
新たにできた4つの分子軌道に
合計8個の電子が入る



等価なC-H結合が4つ！



本日（前回）のまとめ

・🌀 今日のトピック

有機化合物の構造をいかに理解するか？

・🌀 理解して欲しいキーワード達

(イオン化電位)

軌道への電子の入り方

(電子親和力)

形式電荷

極性

共鳴構造式

(双極子モーメント)

巻き矢印表記法

ルイス構造式

分子軌道

オクテット則

sp³混成軌道

原子軌道

1s, 2s, 2p

第2回

アルカン・アルケン・アルキン

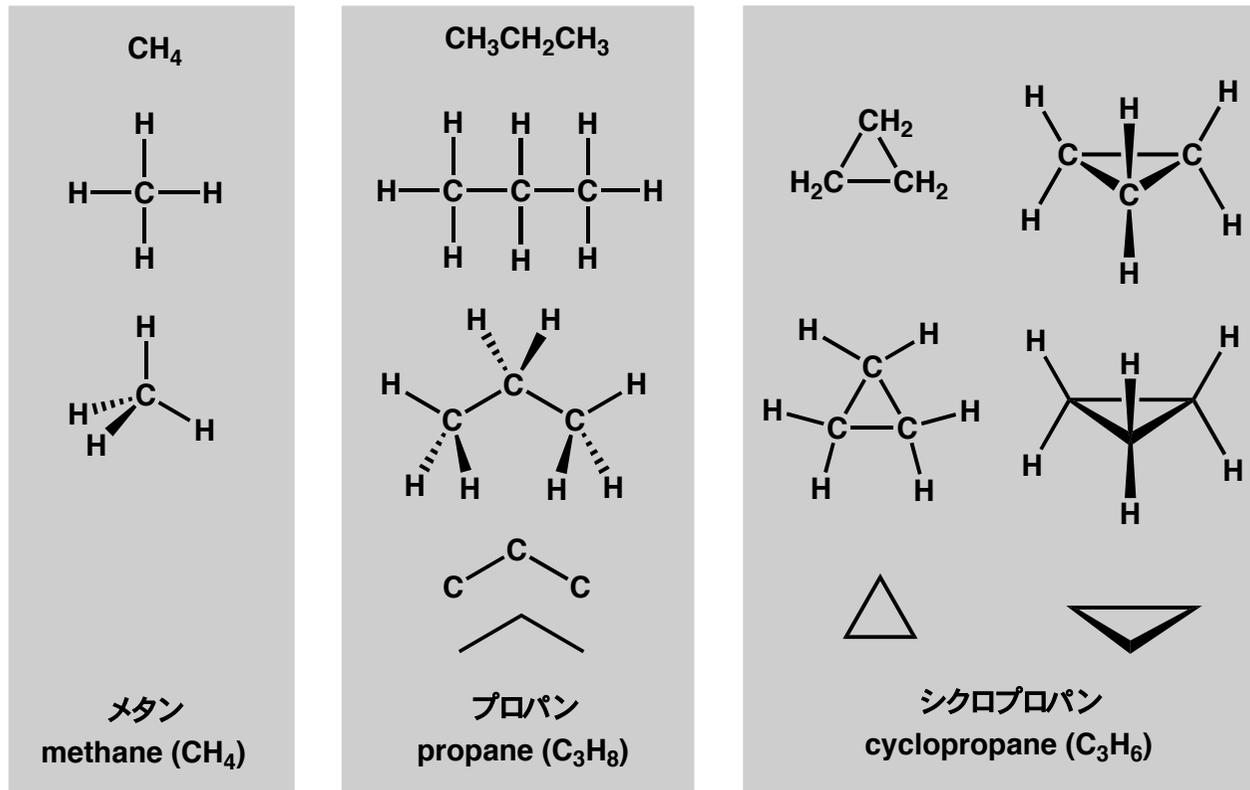
今回の講義で学んで欲しいことまとめ

- ・☞ アルカン、アルケン、アルキンの概略について、復習/理解する
- ・☞ sp^3 混成に加え、 sp^2 混成と sp 混成も理解する
- ・☞ アルカン・アルケン・アルキンの立体構造を理解する
- ・☞ アルカン・アルケン・アルキンを命名できるようになる



アルカン (Alkane)

- 直鎖の物は C_nH_{2n+2} の分子式を持つ。
- 環状のものは C_nH_{2n}



アルカンの構造を描くいろいろな方法



アルケンとアルキン

- ・ アルケン (Alkene) . . . 炭素-炭素二重結合を持つ炭化水素。二重結合を一つ持つ直鎖炭化水素は C_nH_{2n} の構造をもつ。
- ・ アルキン (Alkyne) . . . 炭素-炭素三重結合を持つ炭化水素。三重結合を一つ持つ直鎖炭化水素は C_nH_{2n-2} の構造をもつ。アセチレン類とも呼ばれる。



英語の発音

アルカン (Alkane)

アルケン (Alkene)

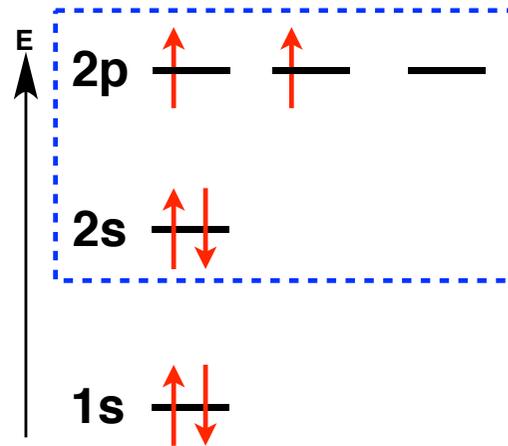
アルキン (Alkyne)

アルカン・アルケン・アルキンの 立体構造を理解する



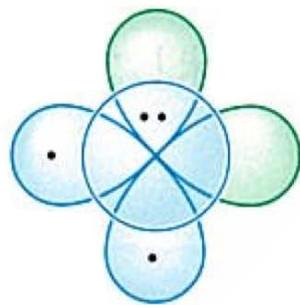
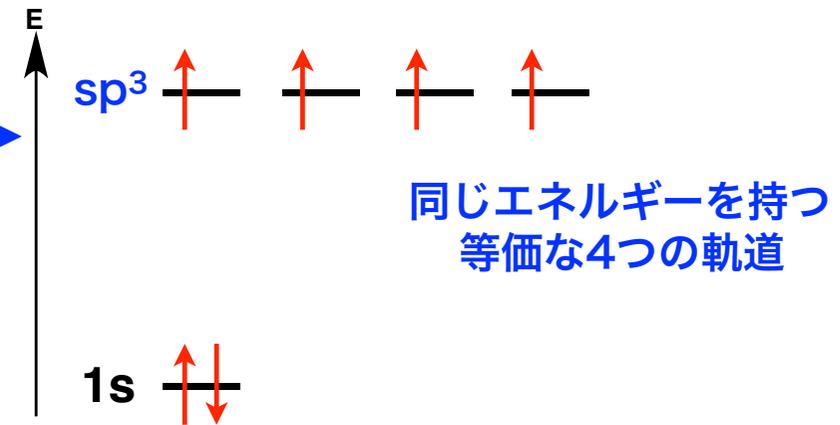
4方向に電子をもつ原子は、 通常、 sp^3 混成軌道をとる

通常の ${}^6\text{C}$ 原子は…

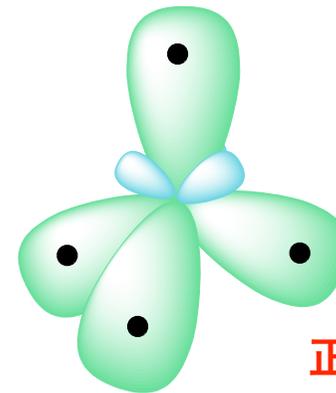


平均化
(sp^3 混成)

sp^3 混成した ${}^6\text{C}$ 原子は…



sp^3 混成



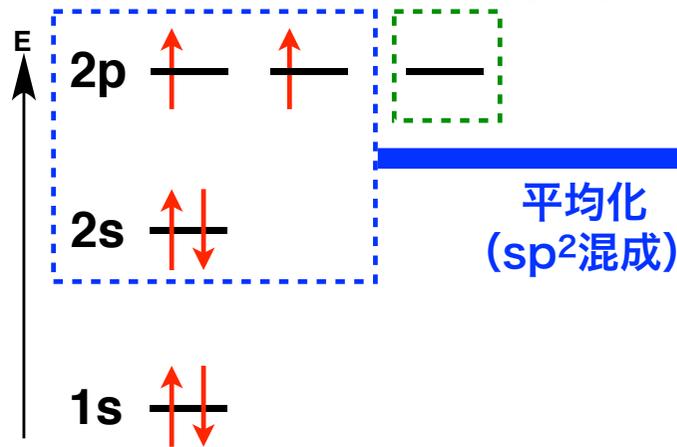
正四面体型

アルカン中の炭素は、通常は sp^3 炭素である

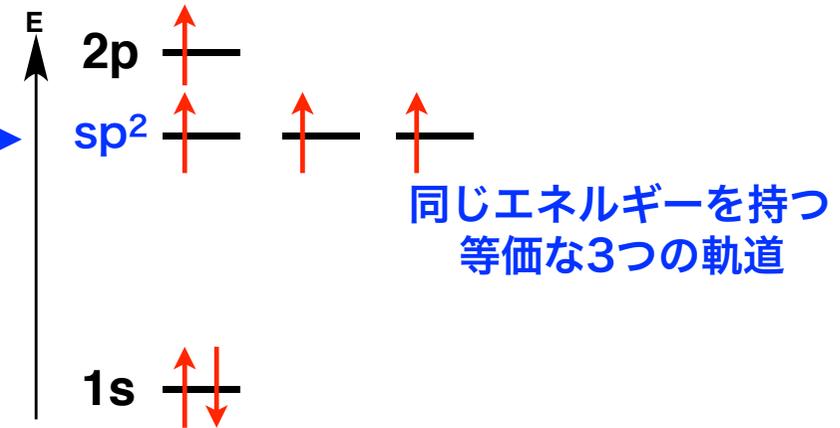
★★

3方向に電子をもつ原子は、通常、 sp^2 混成軌道をとる

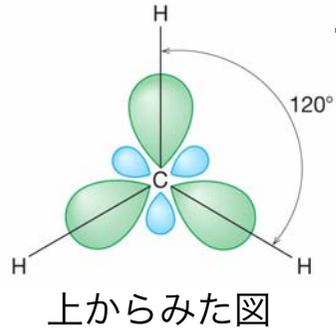
通常の ${}_6\text{C}$ 原子は…



sp^2 混成した ${}_6\text{C}$ 原子は…



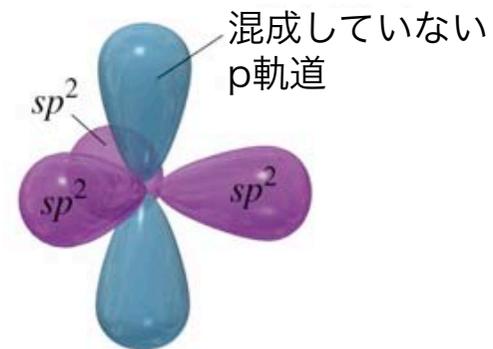
sp^2 混成軌道の形



正三角形 (平面) 型



混成していない2pも重ねると…

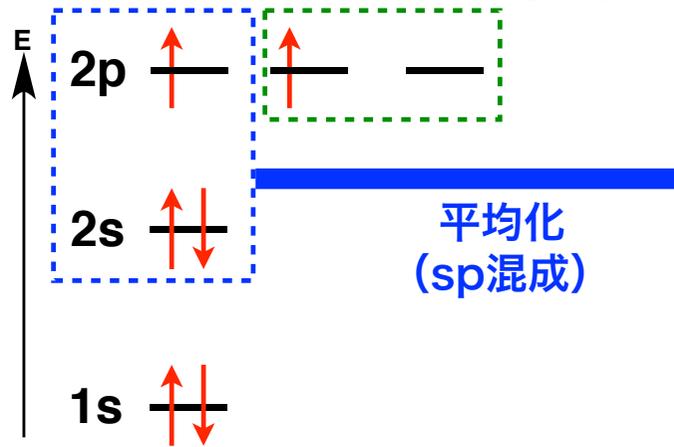


二重結合中の炭素は、通常は sp^2 炭素である

★★

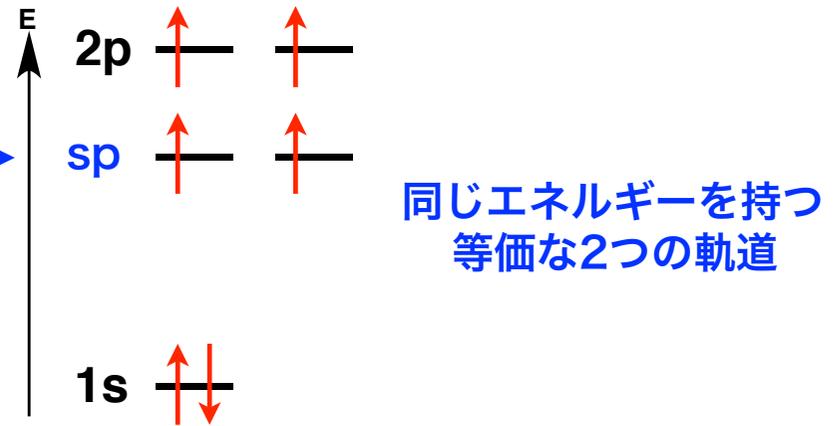
2方向に電子をもつ原子は、 通常、sp混成軌道をとる

通常の ${}^6\text{C}$ 原子は…

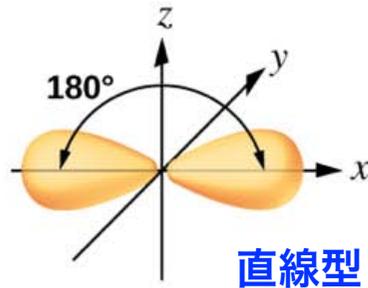


2つはそのまま

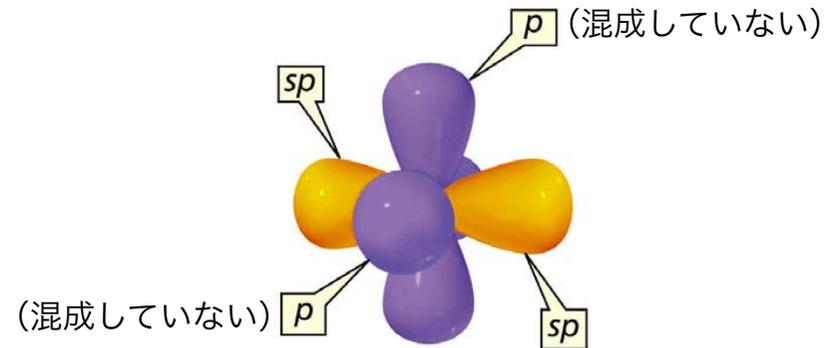
sp混成した ${}^6\text{C}$ 原子は…



sp混成軌道の形



混成していない $2p \times 2$ も重なると…



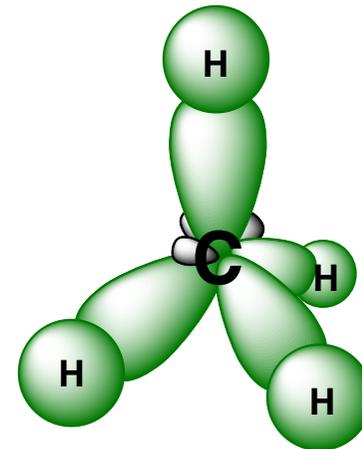
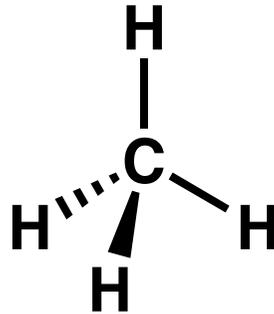
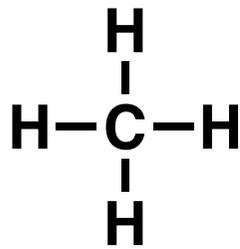
三重結合中の炭素は、通常はsp炭素である

アルカン・アルケン・アルキンの 代表例とその立体構造をみる

(混成軌道の形を考えながら)



メタン (Methane)



正四面体



メチル化合物

- メチル化合物 (methyl compound; $\text{CH}_3\text{-X}$)
- 近似的 sp^3 混成

$\text{H}_3\text{C-OH}$ Methyl alcohol (methanol)

$\text{H}_3\text{C-NH}_2$ Methylamine

$\text{H}_3\text{C-Br}$ Methyl bromide or Bromomethane

命名法

CH_4
methane  $\text{H}_3\text{C-}$
methyl

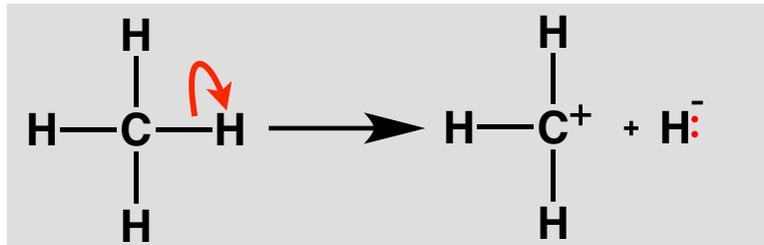
alkane  alkyl

★★

メチルカチオン (+CH₃), メチルアニオン (:CH₃-)

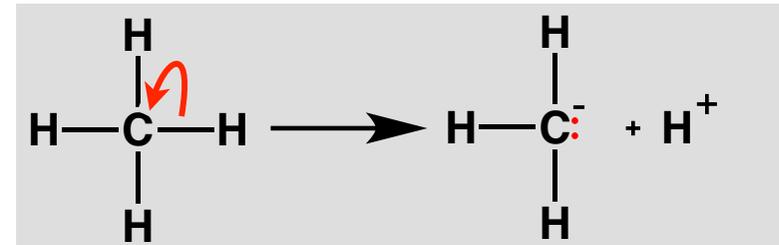
- ・カルボカチオンとカルボアニオンの最も単純な化学種。
プロトン (H⁺)またはヒドリド(H⁻)の引き抜きで生成。

(a) カルボカチオンの生成★★★



メチルカチオン
ヒドリド
(水素化物イオン)

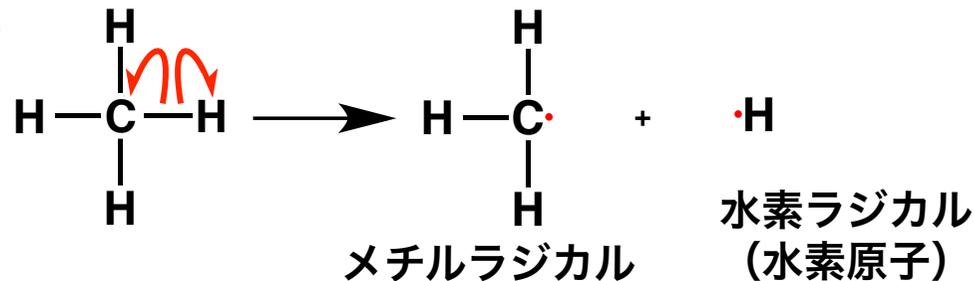
(b) カルボアニオンの生成★★★



メチルアニオン
プロトン
(水素イオン)

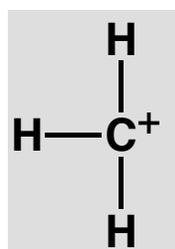
(発展的な内容)

★★★★★

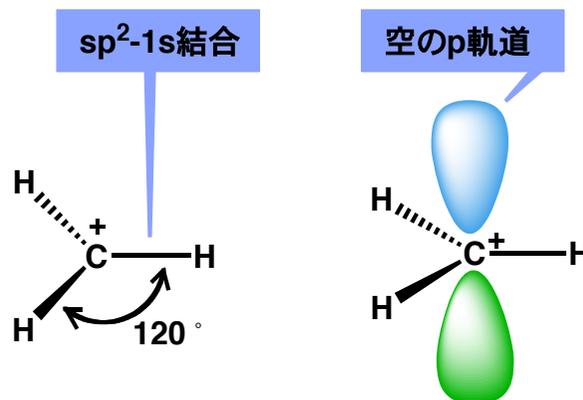


メチルカチオンとメチルアニオンの立体構造

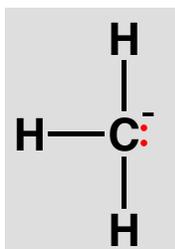
★★



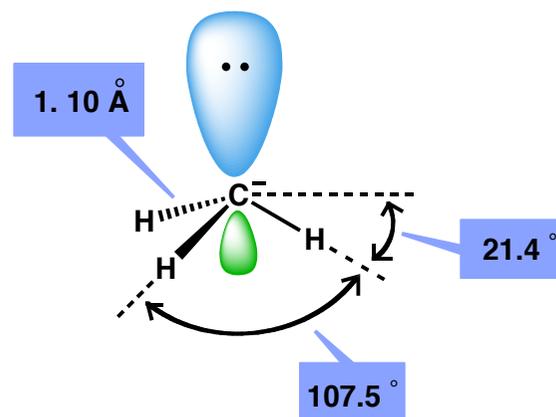
メチルカチオン



メチルカチオンの炭素はsp²混成である



メチルアニオン

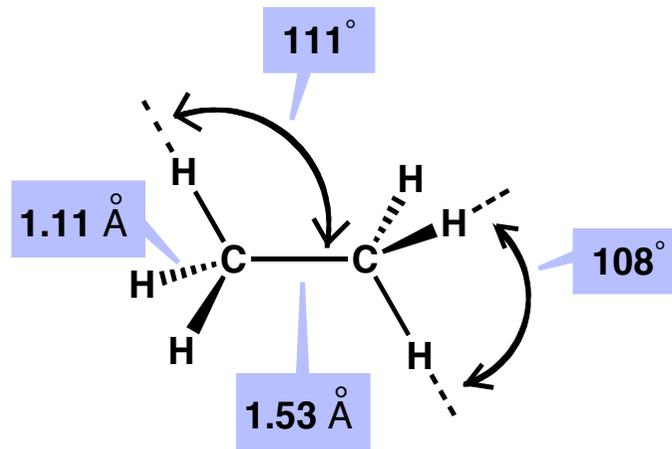
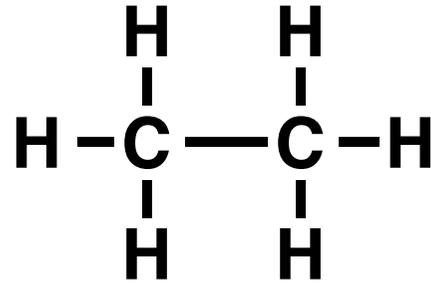


メチルカチオンの炭素はsp³混成(っぽい)である

(ただし、
正四面体ではなく、
三角錐型になる)



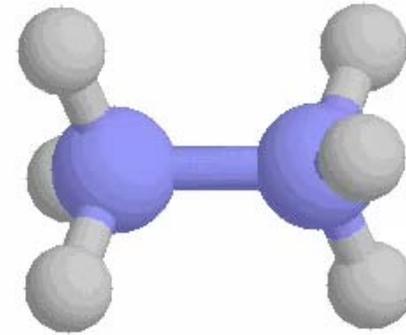
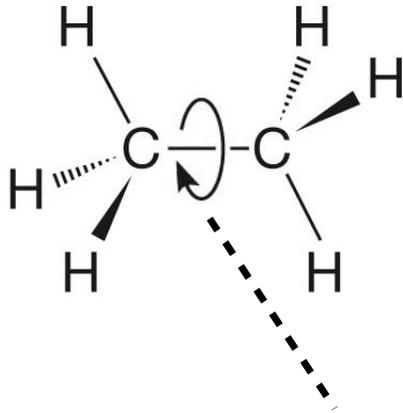
エタン (C₂H₆)



エタンの構造

★★

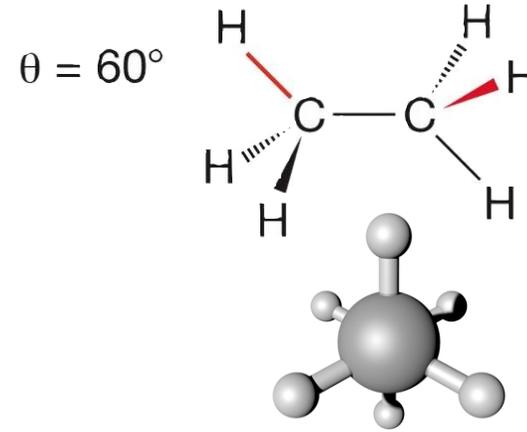
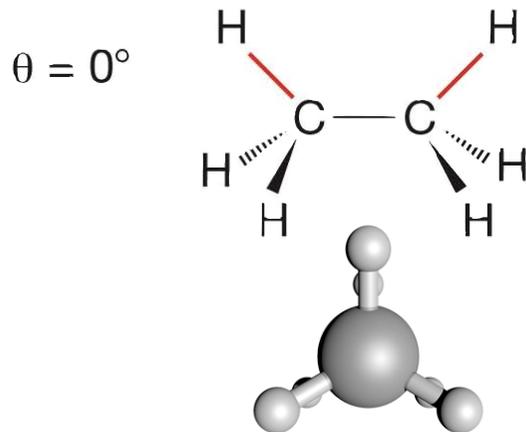
エタンの（立体）配座 (conformation)



この結合は自由回転する → 立体配座の存在

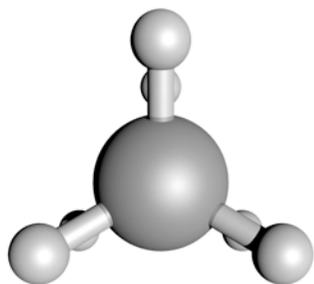
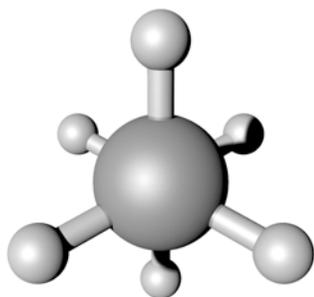
二面角 (dihedral angle)とは？

赤色のC-H結合のなす角度が二面角 θ

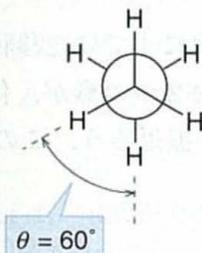
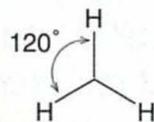
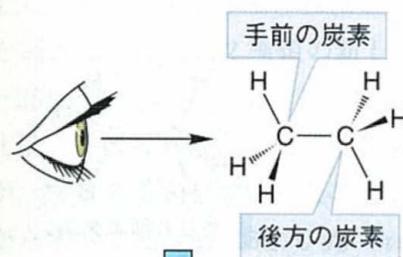


Newman投影式 (Newman projection)

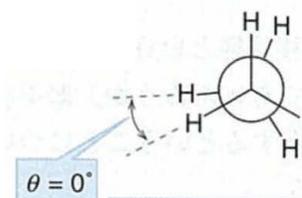
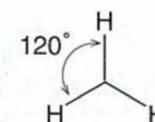
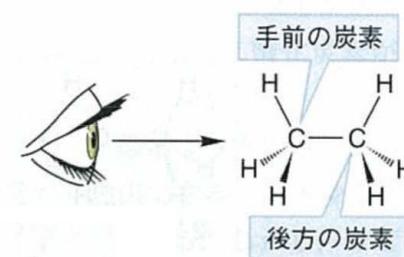
★★



ねじれ形エタン



重なり形エタン



まず手前の炭素とそれに結合する水素を描く. "C" は書かない

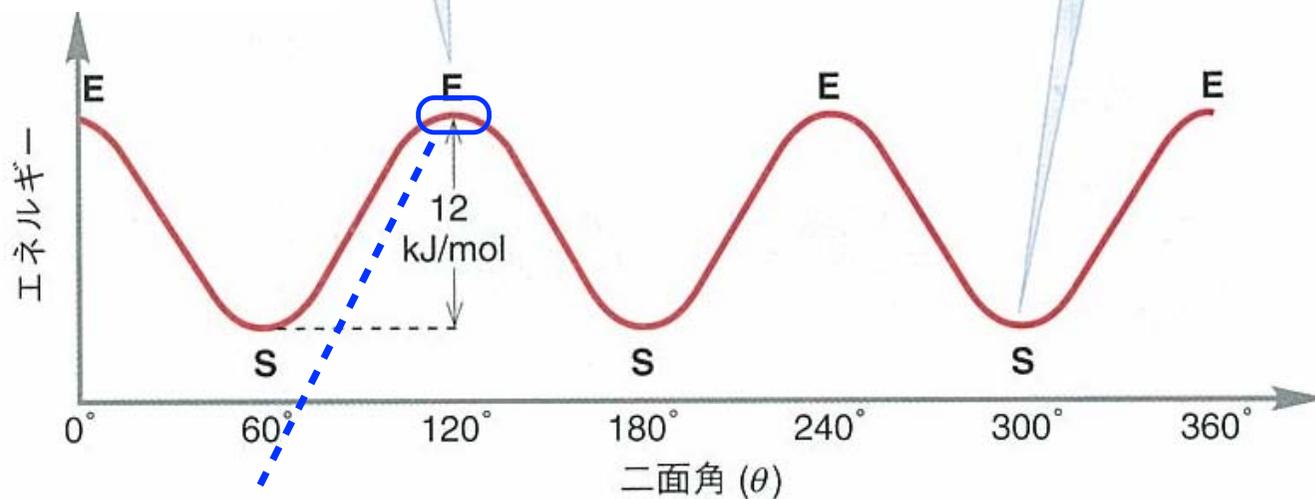
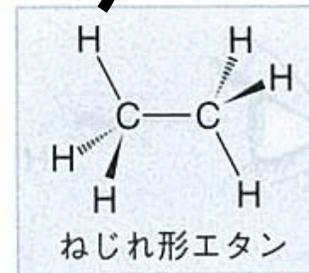
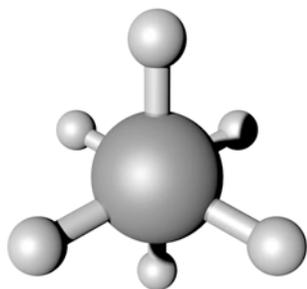
後方の炭素を表す円を描き, その縁から水素への結合を描く

このNewman投影式では後方のC-H結合が見えるように少し回転させていることに注意

どちらのエタンの立体配座の方がより安定か？

★★

エタンの（立体）配座 (conformation)



エネルギー極大点

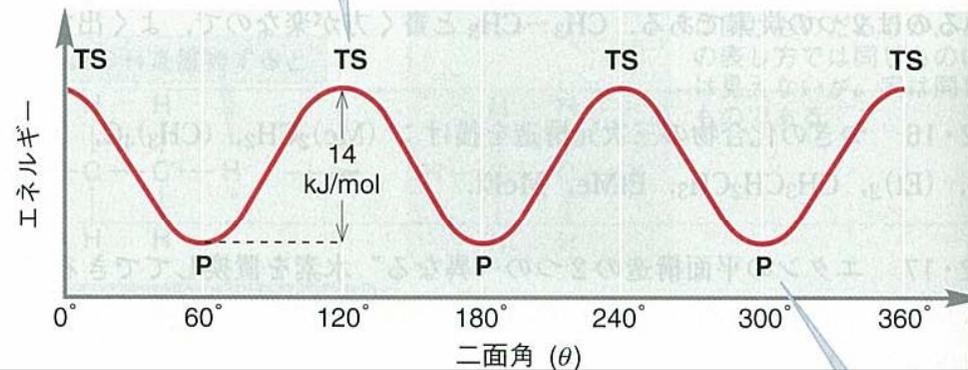
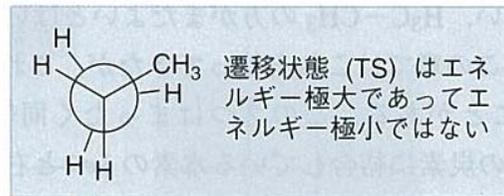
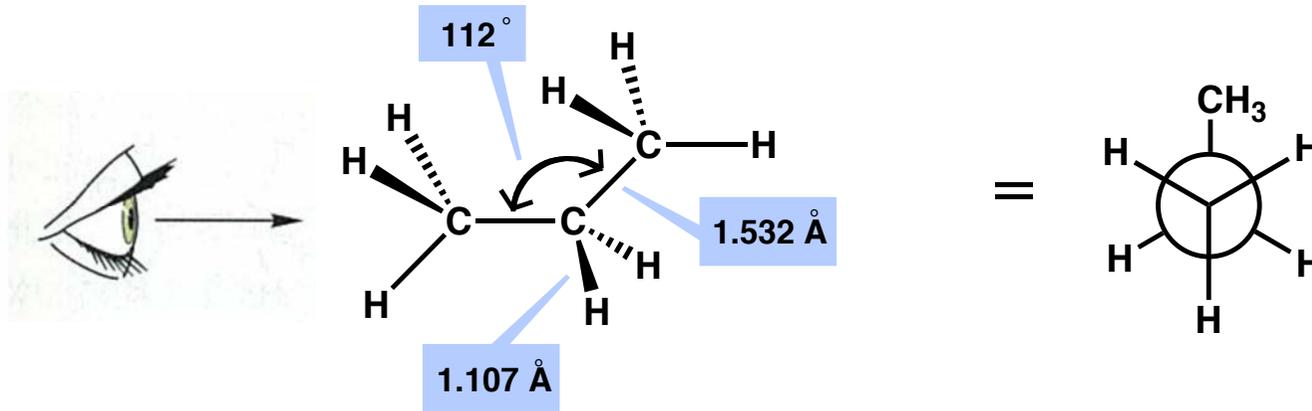
⇓
遷移状態 (transition state, TS)

エタンの回転のための活性化エネルギーは

12 kJ/mol



プロパンの立体配座





ブタンの立体配座

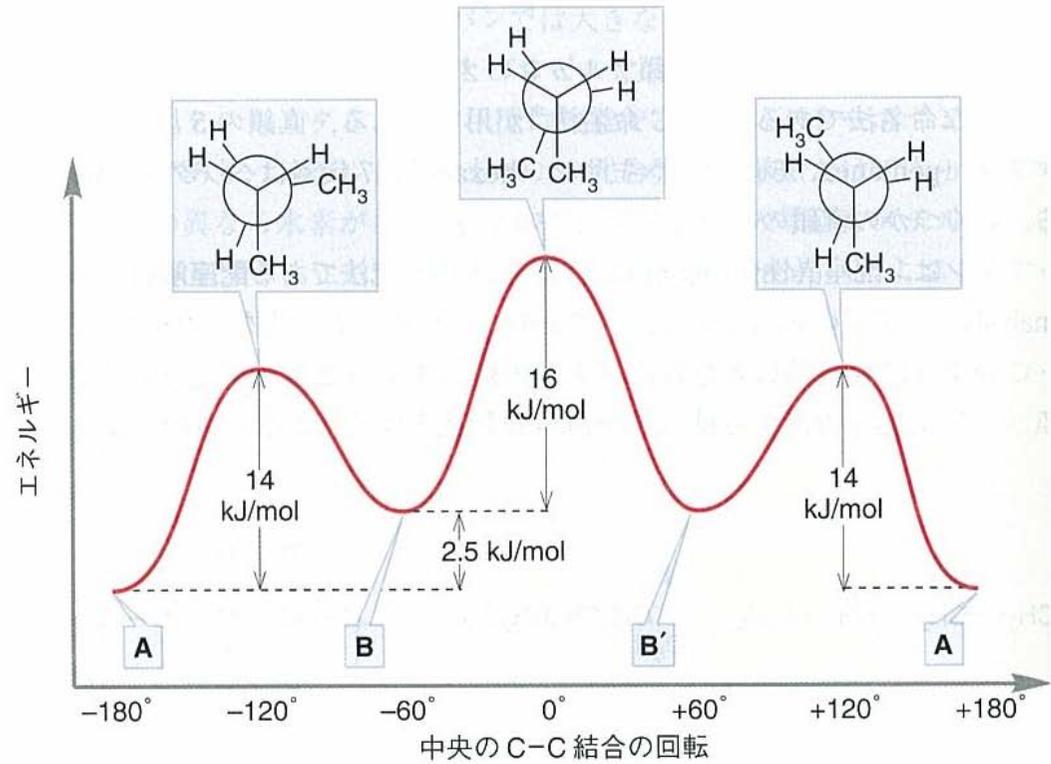
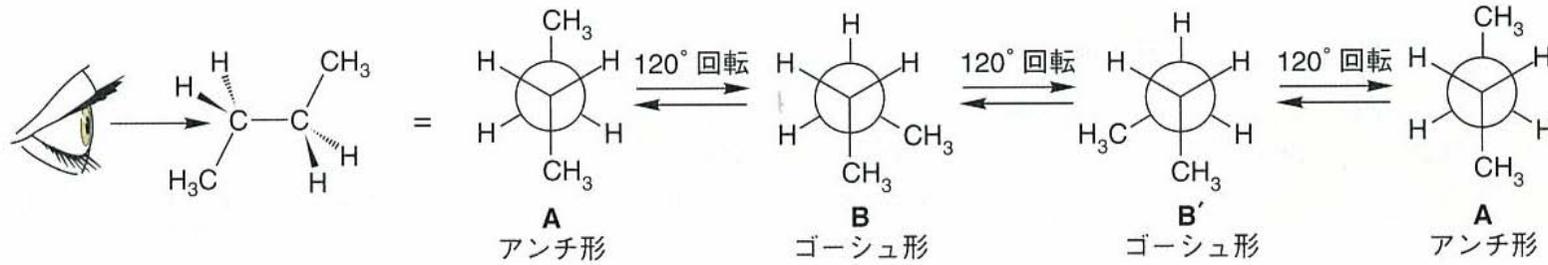


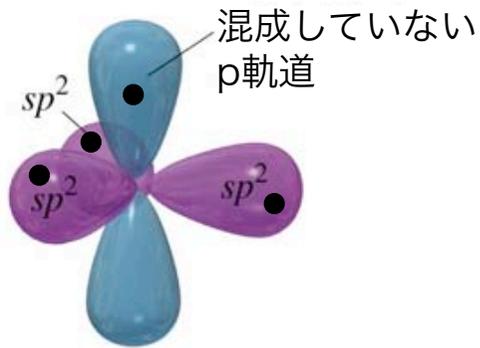
図 2・35 ブタンの二面角 (θ) に対するエネルギー図



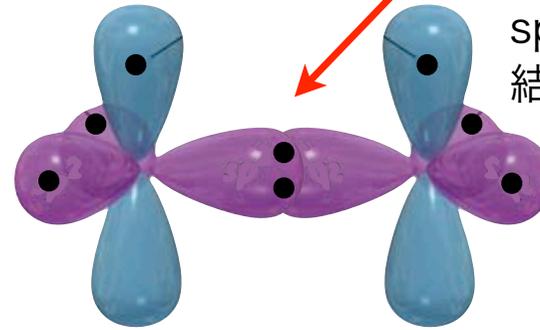
アルケン：構造と結合

エチレンを例に

まずは、 sp^2 の形を思いだそう



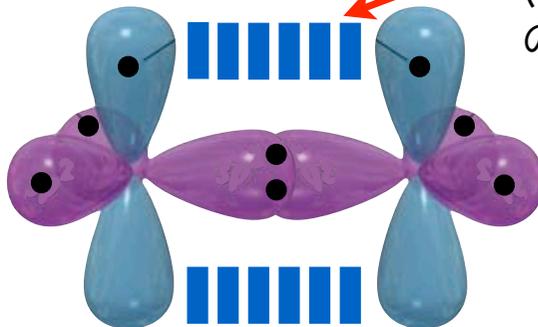
これが二つくっつく



σ 結合

s軌道同士や
 sp^n 混成軌道同士、
 sp^n 混成軌道とs軌道間の
結合を指す

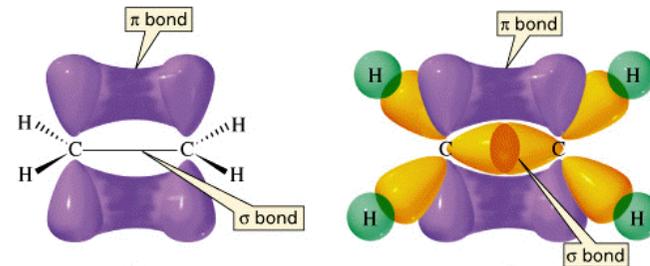
さらに、p電子間も相互作用



π 結合

(一般に)p軌道同士の
結合を指す

C=C二重結合は、
1つの σ 結合と1つの π 結合から成る

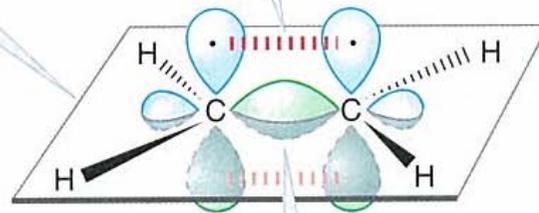




アルケン：構造と結合

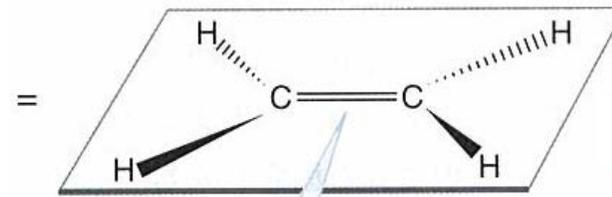
対称面に4個の水素と2個の炭素がすべて載っている

2p-2p の重なりで π 結合ができる



sp²-sp² の重なりで σ 結合ができる

平面・120°

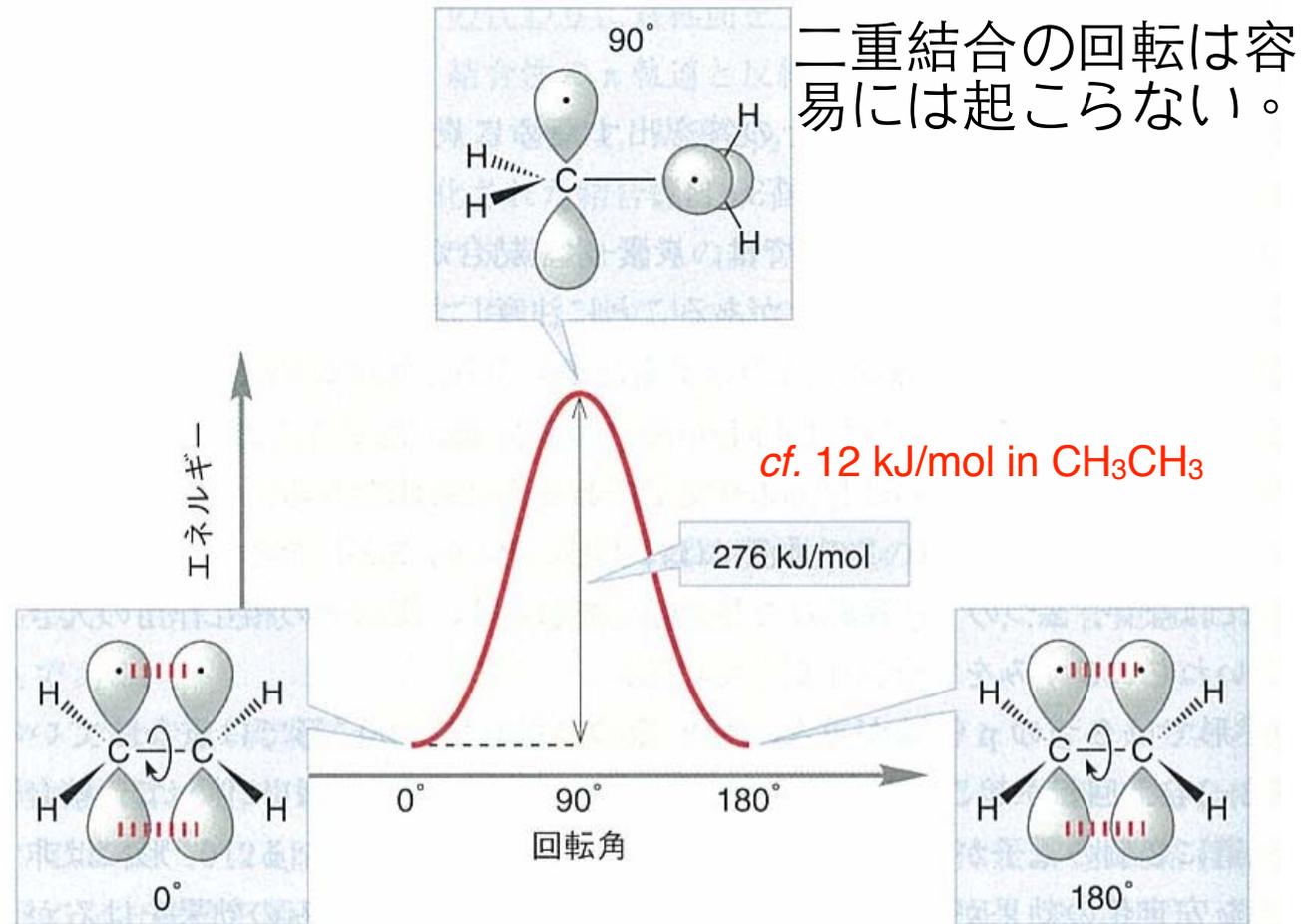


二重結合の簡略表現; σ と π 結合の区別がないことに注意; C=C 結合距離はほぼ 1.33 Å

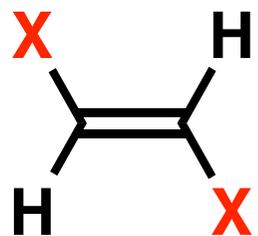
π 結合と σ 結合の違いはアルケンの簡略表現には表れない



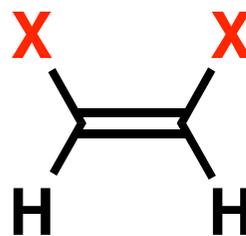
二重結合の回転は…ほぼ起こらない



二重結合の回転は…ほぼ起こらない
なので、置換アルケンには異性体が存在



Trans (トランス)



Cis (シス)

シス-トランス異性体 (cis-trans isomer)

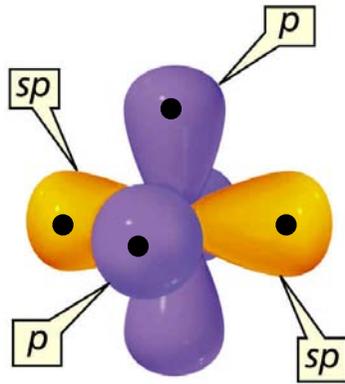
あとで、シス/トランスとは別の呼称を学びます

★★

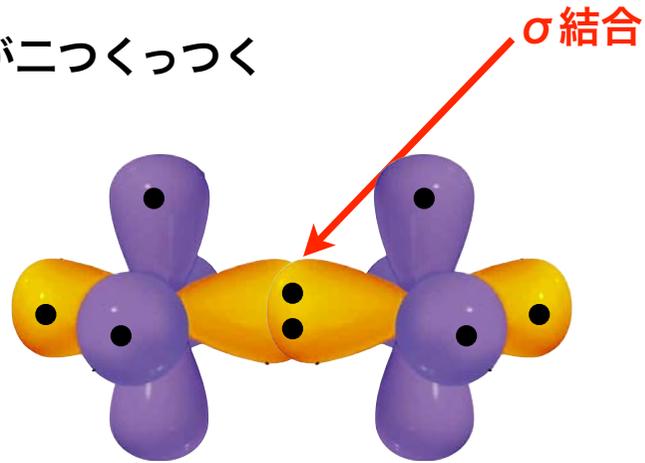
アルキン：構造と結合

アセチレンを例に

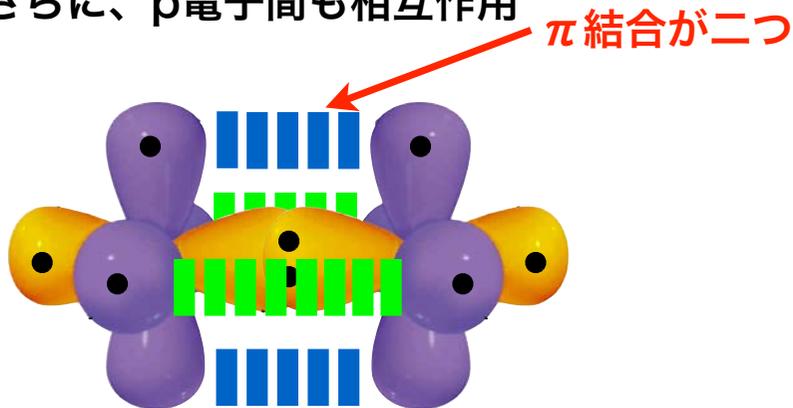
まずは、spの形を思いだそう



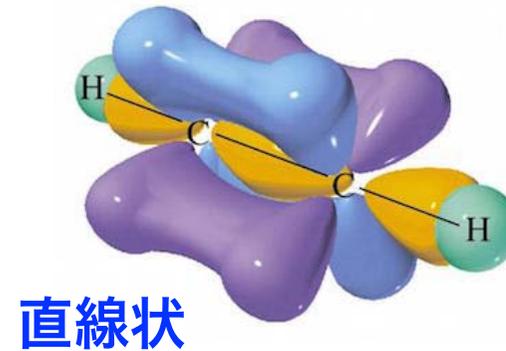
これが二つくっつく



さらに、p電子間も相互作用



$C\equiv C$ 三重結合は、
1つの σ 結合と2つの π 結合から成る



有機化合物の命名法の基礎

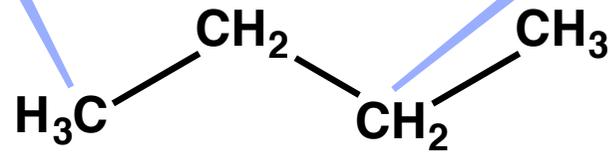
アルカン・アルケン・アルキン
を題材に



炭素の級数

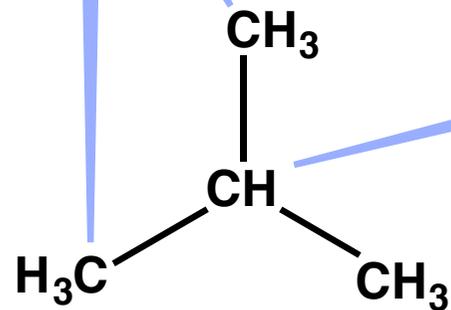
第一級炭素 (primary carbon)

第二級炭素 (secondary carbon)



第一級炭素 (primary carbon)

第三級炭素 (tertiary carbon)





アルカンの名称

直鎖のアルカンの例

名称		化学式	融点 (°C)	沸点 (°C)
メタン	methane	CH ₄	-182.5	-164
エタン	ethane	CH ₃ CH ₃	-183.3	-88.6
プロパン	propane	CH ₃ CH ₂ CH ₃	-189.7	-43.1
ブタン	butane	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	-138.4	-0.5
ペンタン	pentane	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	-129.7	36.1
ヘキサン	hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	-95	69
ヘプタン	heptane	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	-90.6	98.4
オクタン	octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	-56.8	125.7
ノナン	nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	-51	150.8
デカン	decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	-29.7	174.1
ウンデカン	undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	-25.6	195.9
ドデカン	dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	-9.6	216.3
イコサン	icosane	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	36.8	343.0
トリアコンタン	triacontane	CH ₃ (CH ₂) ₂₈ CH ₃	66	449.7
ペンタコンタン	pentacontane	CH ₃ (CH ₂) ₄₈ CH ₃	92	



アルカンの慣用名

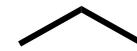
化合物：



メタン
methane

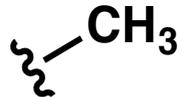


エタン
ethane



プロパン
propane

置換基：



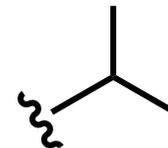
メチル
methyl



エチル
ethyl



プロピル
propyl
(*n*-propyl)



イソプロピル
isopropyl

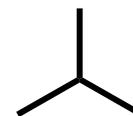
★★

アルカンの慣用名

化合物：



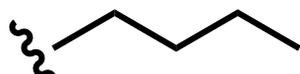
ブタン
butane



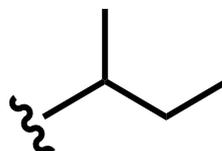
イソブタン
isobutane

★★★

置換基：



ブチル
butyl
(*n*-butyl)



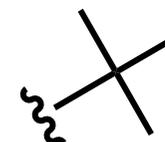
s-ブチル
s-butyl
(*sec*-butyl)

★★★



イソブチル
isobutyl

★★★



t-ブチル
t-butyl
(*tert*-butyl)

★★★



より体系的な命名法

国際純正・応用化学連合 (IUPAC) が定めた命名法：IUPAC名

○ 語幹が炭素数を表す

1: meth-

5: pent-

9: non-

2: eth-

6: hex-

10: deca-

3: prop-

7: hept-

4: but-

8: oct-

○ 接尾語がどんな官能基を持つかを表す

-ane = アルカン

-anol = アルコール

-ene = アルケン

-anal = アルデヒド ★★★

-yne = アルキン

-anoic acid = カルボン酸 ★★★

-yl = アルキル基

-enyl = アルケニル基 ★★★

-ynyl = アルキニル基 ★★★

など



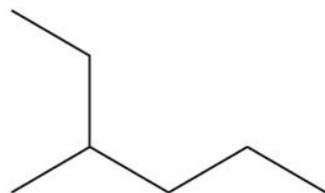
分岐アルカンのIUPAC命名法

1. 最も長い炭素の直鎖（主鎖）を探す。
2. 位置番号を振る。置換基の位置番号ができるだけ小さくなるように。
3. 複数の置換基がある場合： a) 同じ置換基がある場合にはその数を示す di, tri, tetra などの接頭語を用いる。 b) 置換基が同じでない場合にはアルファベット順に並べる。その順序を決める際には s- や t- などの接頭語は無視する。
4. それでも決まらない場合には小さな数字で始まる名前を選ぶ。

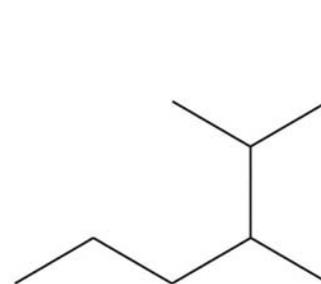


分岐アルカンのIUPAC命名法

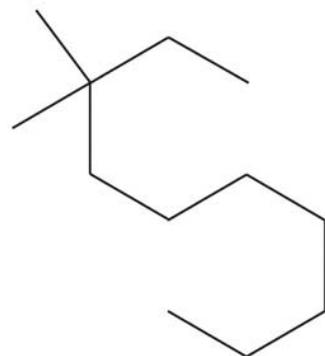
1. 最も長い炭素の直鎖（主鎖）を探す。
2. 位置番号を振る。置換基の位置番号ができるだけ小さくなるように。



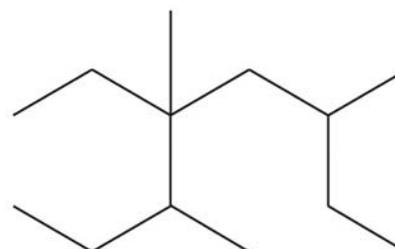
置換ヘキサン



置換ヘプタン



置換デカン

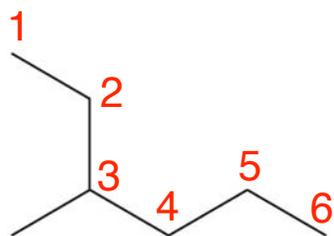


置換オクタン

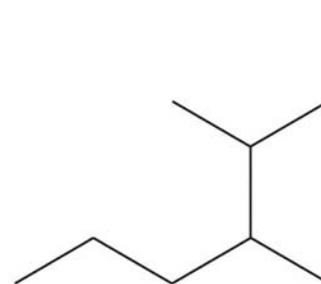


分岐アルカンのIUPAC命名法

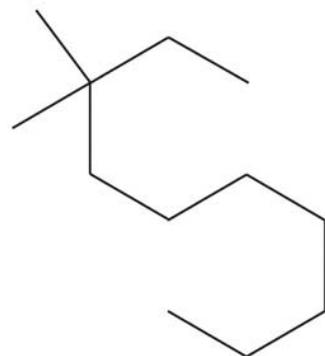
1. 最も長い炭素の直鎖（主鎖）を探す。
2. 位置番号を振る。置換基の位置番号ができるだけ小さくなるように。



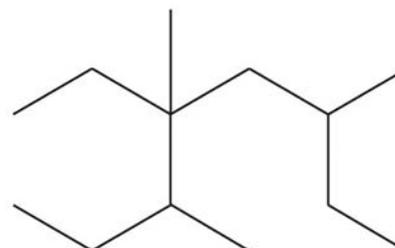
置換ヘキサン
3-methylhexane



置換ヘプタン



置換デカン

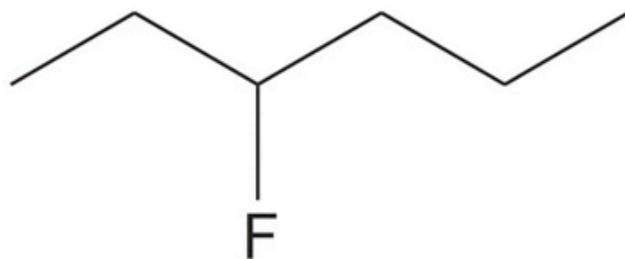
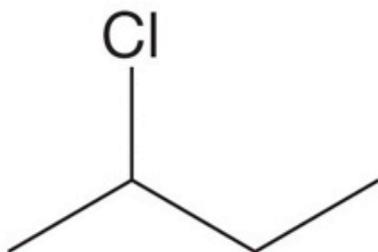


置換オクタン

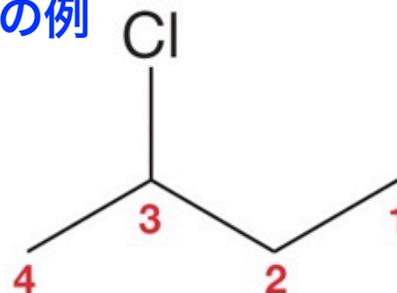


分岐アルカンのIUPAC命名法

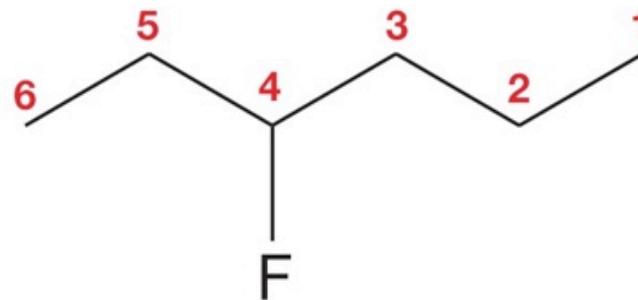
2. 位置番号を振る。置換基の位置番号ができるだけ小さくなるように。



間違いの例



not **3-Chlorobutane**

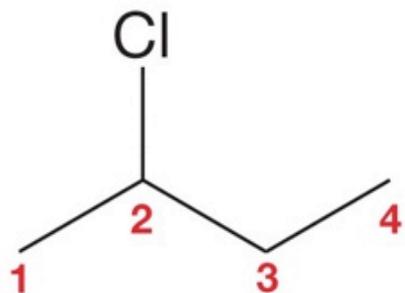


not **4-Fluorohexane**

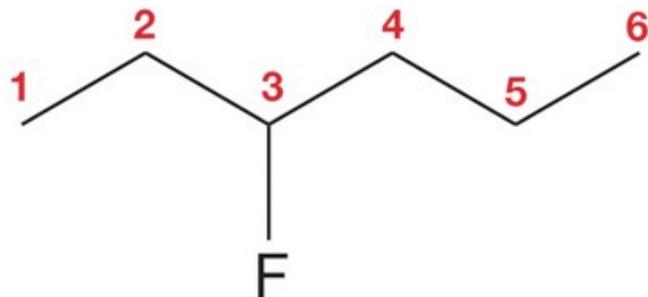


分岐アルカンのIUPAC命名法

2. 位置番号を振る。置換基の位置番号ができるだけ小さくなるように。

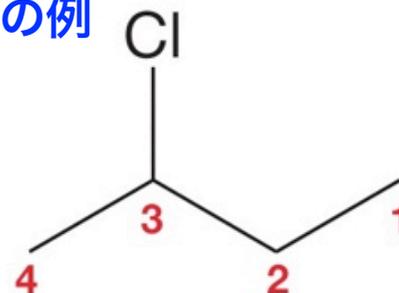


2-Chlorobutane

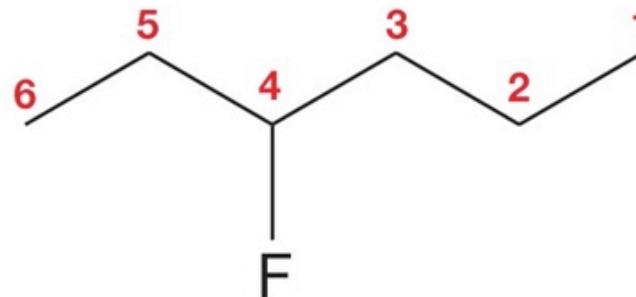


3-Fluorohexane

間違いの例



not **3-Chlorobutane**



not **4-Fluorohexane**



分岐アルカンのIUPAC命名法

2. 位置番号を振る。置換基の位置番号ができるだけ小さくなるように。

代表的な置換基の名称

R- : アルキル (alkyl)

F- : フルオロ (fluoro)

Cl- : クロロ (chloro)

Br- : ブロモ (bromo)

I- : ヨード (iodo)

NO₂- : ニトロ (nitro)

★★★★ CH₃O- : メトキシ (methoxy)

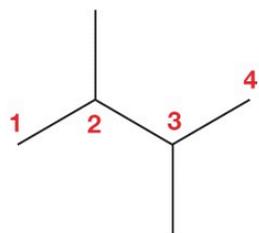
★★★★ CH₃CH₂O- : エトキシ (ethoxy)



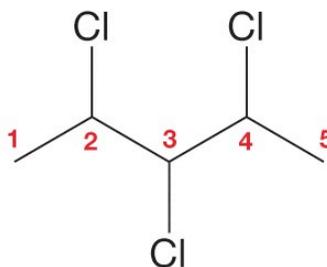
分岐アルカンのIUPAC命名法

3. 複数の置換基がある場合：a) 同じ置換基がある場合にはその数を示すdi, tri, tetraなどの接頭語を用いる。

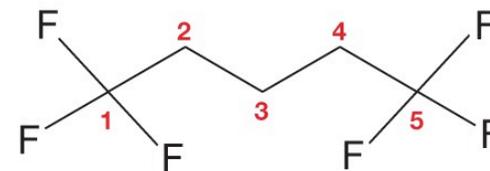
2: di- 5: penta-
3: tri- 6: hexa-
4: tetra- 7: hepta-



2,3-Dimethylbutane



2,3,4-Trichloropentane

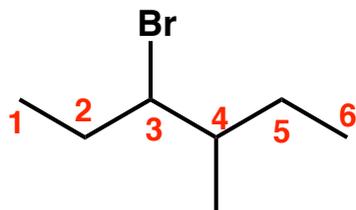


1,1,1,5,5,5-Hexafluoropentane



分岐アルカンのIUPAC命名法

3. 複数の置換基がある場合：b)置換基が同じでない場合にはアルファベット順に並べる。その順序を決める際にはs-やt-などの接頭語は無視する。

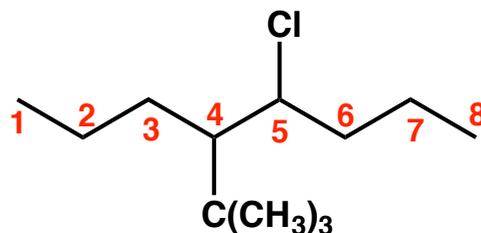


3-ブromo-4-メチルヘキサン

3-bromo-4-methylhexane

4-ブromo-3-メチルヘキサンでも

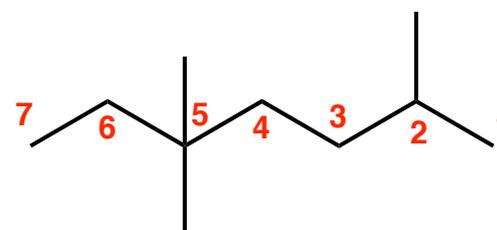
3-メチル-4-ブromoヘキサンでもない



4-*t*-ブチル-5-クロロオクタン

4-*t*-butyl-5-chlorooctane

4-クロロ-5-*t*-ブチルオクタンではない



2, 5, 5-トリメチルヘプタン

2, 5, 5-trimethylheptane

3, 3, 6-トリメチルヘプタンではない

良く出てくる 接頭語たち

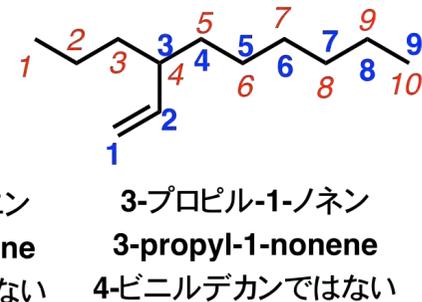
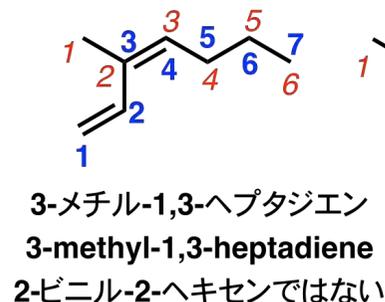
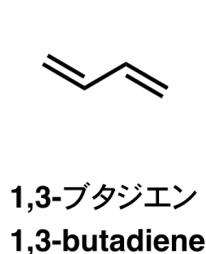
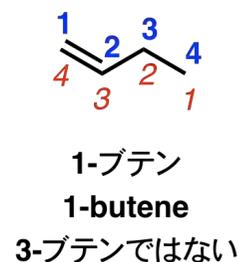


接頭語	例	アルファベット順に含めるか
ジ- (di-)	同じ基が2つ	含めない
トリ- (tri-)	同じ基が3つ	含めない
テトラ- (tetra-)	同じ基が4つ	含めない
イソ (iso)	イソプロピル (isopropyl) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	含める
ネオ (neo)	ネオペンチル (neopentyl) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-$	含める
s-	s-ブチル (s-butyl) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$	含めない
t-	t-ブチル (t-butyl) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	含めない

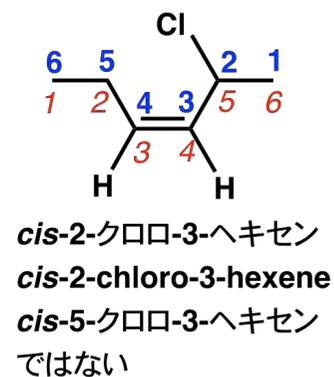
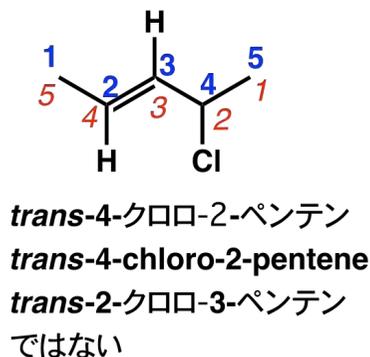


アルケンの命名法

- 二重結合を含む最も長い鎖を基礎（主鎖）にする。常に最長の炭素鎖が主鎖になるとは限らない。（赤字イタリックの番号付けは誤りの例）



- 二重結合になるべく小さい番号が付くように炭素鎖に番号付けをする。アルカンの時の置換基の位置による番号付けよりも優先する。





より体系的な命名法

国際純正・応用化学連合 (IUPAC) が定めた命名法：IUPAC名

○ 語幹が炭素数を表す

1: meth-

5: pent-

9: non-

2: eth-

6: hex-

10: deca-

3: prop-

7: hept-

4: but-

8: oct-

○ 接尾語がどんな官能基を持つかを表す

-ane = アルカン

-anol = アルコール

-ene = アルケン

-anal = アルデヒド ★★★

-yne = アルキン

-anoic acid = カルボン酸 ★★★

-yl = アルキル基

-enyl = アルケニル基 ★★★

-ynyl = アルキニル基 ★★★

など

★★ 置換アルケンの命名：E/Z異性体



どっちがCisでどっちがTrans??

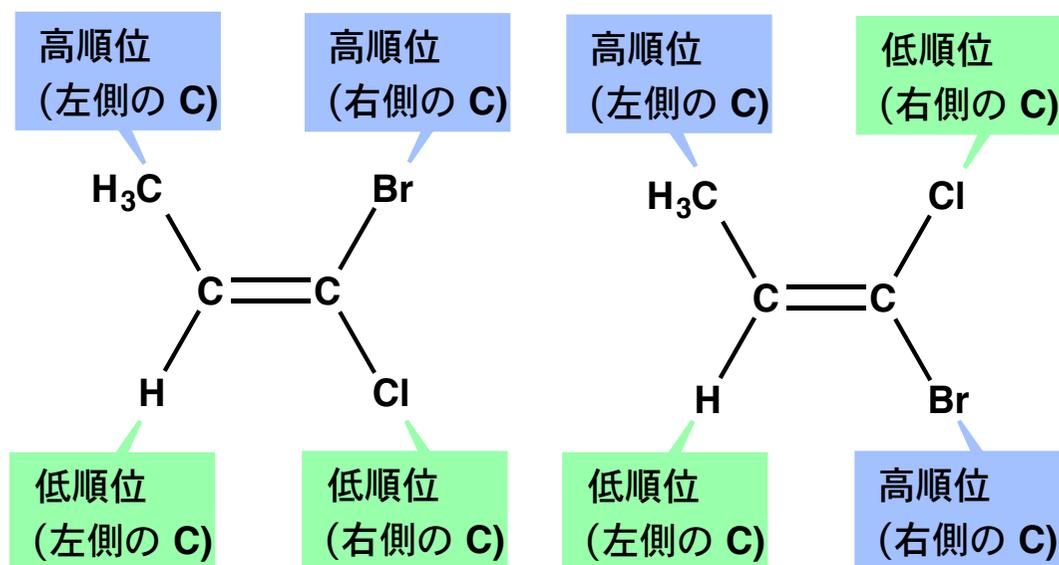
この場合、*cis/trans*命名法は無力... *E/Z*命名法を使う

1. 置換基にランキングをつける。
 - 原子番号の大きな原子は順位が高い。
 - 同じ原子の場合、その原子に結合している基を比較する。
 - 二重結合や三重結合は、単結合が2本あるいは3本あるとして扱う。
2. 高順位の基が同じ側にあると、*Z*異性体 (*cis*的)
高順位の基が反対側にあると、*E*異性体 (*trans*的)

★★ 置換アルケンの命名：E/Z異性体

例 1. 置換基にランキングをつける。

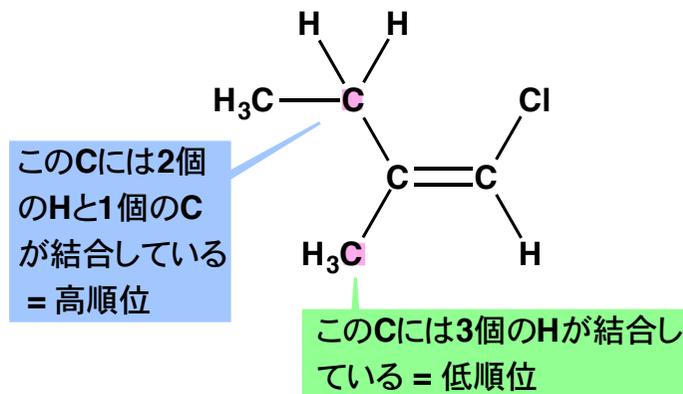
- ・ 原子番号の大きな原子は順位が高い。



★★ 置換アルケンの命名：E/Z異性体

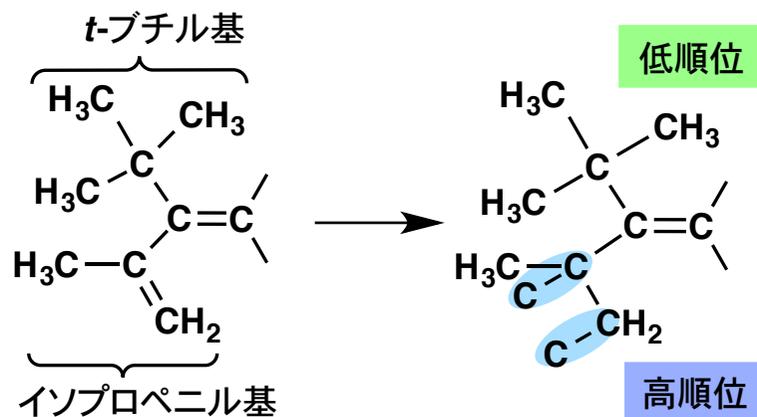
例 1. 置換基にランキングをつける。

- 同じ原子の場合、その原子に結合している基を比較する。



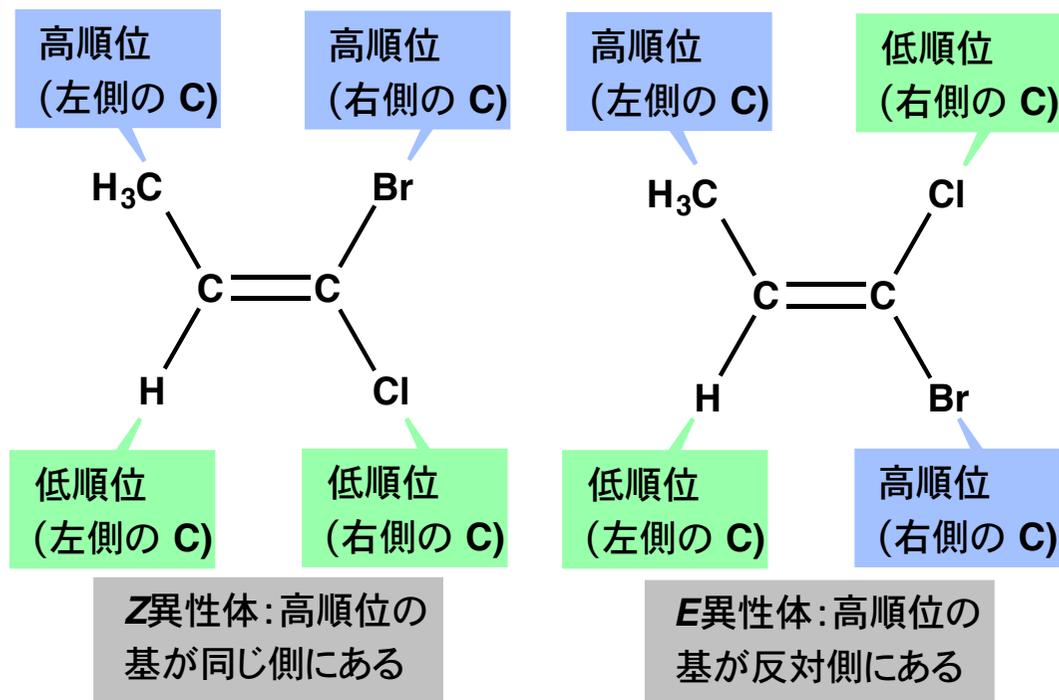
- 二重結合や三重結合は、単結合が2本あるいは3本あるとして扱う。

★★★



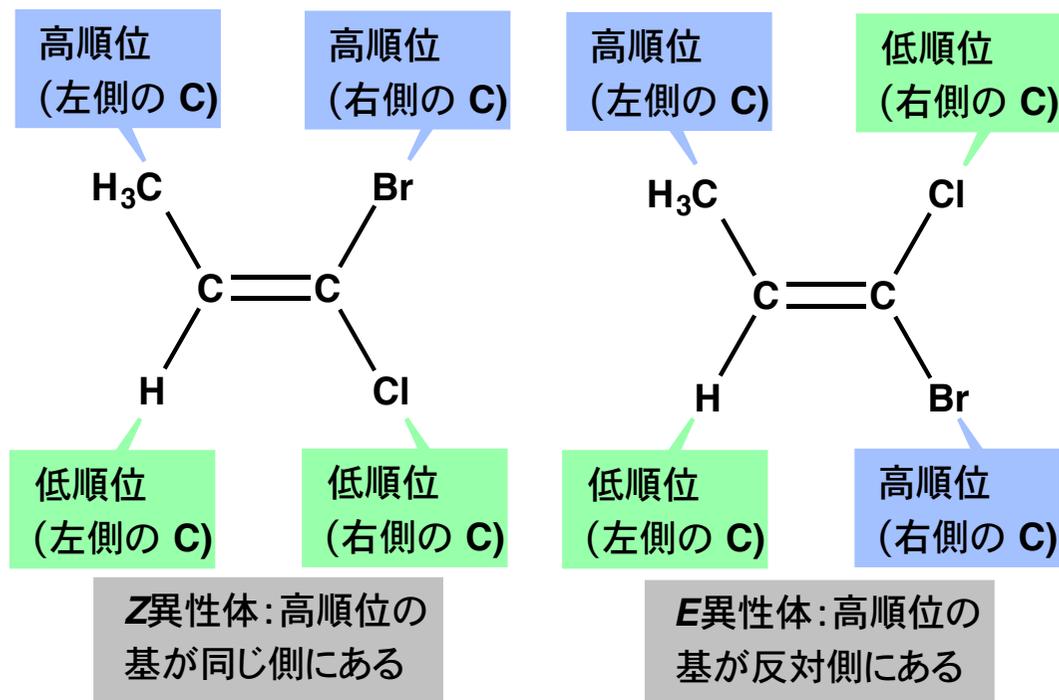
★★ 置換アルケンの命名：E/Z異性体

- 例 2. 高順位の基が同じ側にあると、Z異性体 (*cis*的)
高順位の基が反対側にあると、E異性体 (*trans*的)



★★ 置換アルケンの命名：E/Z異性体

例 3. EとZは () にいれてイタリックで。最初に置いてハイフン。



(Z)-1-bromo-1-chloro-1-propene

(E)-1-bromo-1-chloro-1-propene

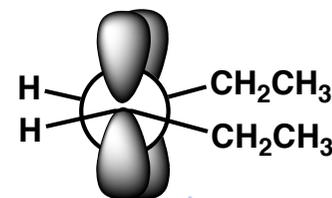


アルケンの相対的安定性 (ヘキセン類の生成熱)

ヘキセン類の生成熱 ΔH_f° (単位kJ/mol, 括弧内は kcal/mol)

異性体	ΔH_f°	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-41.8 (-10.0)	最も不安定
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (シス体)	-46.9 (-11.2)	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (トランス体)	-50.6 (-12.1)	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-66.9 (-16.0)	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-69.5 (-16.6)	

- 生成熱：標準状態にある構成元素が反応して、その化合物が生成する際のエンタルピー変化量
- Cis体よりtrans体の方が安定（置換基同士の反発が少ない）。
- 二重結合の置換基の数が多い異性体の方が安定。

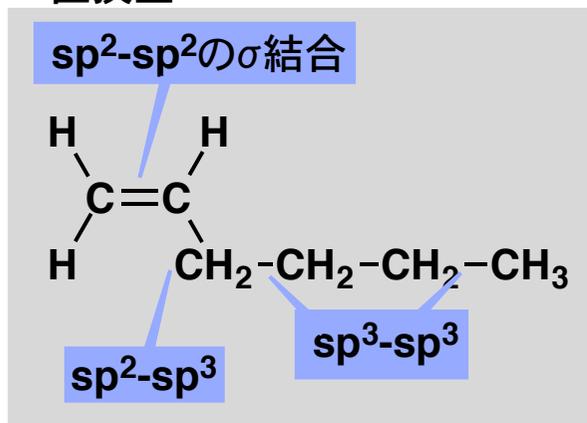


シス体には重なり形になったエチル基同士がぶつかり合うエネルギーの大きな不安定化相互作用がある

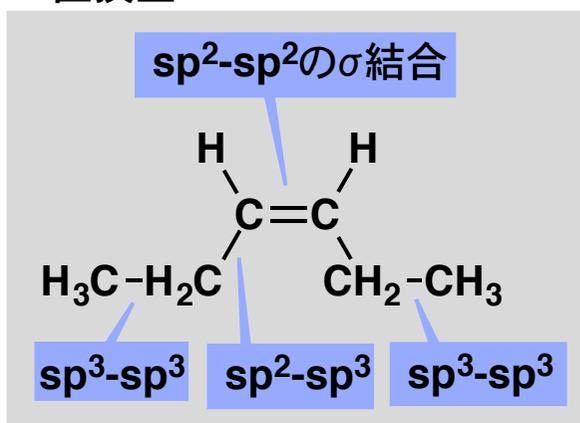


ヘキセンの異性体

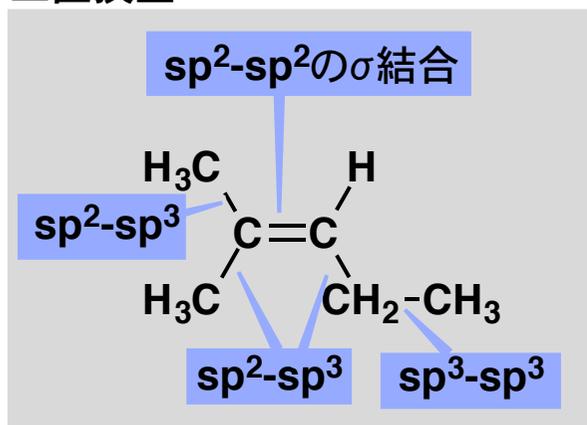
一置換型



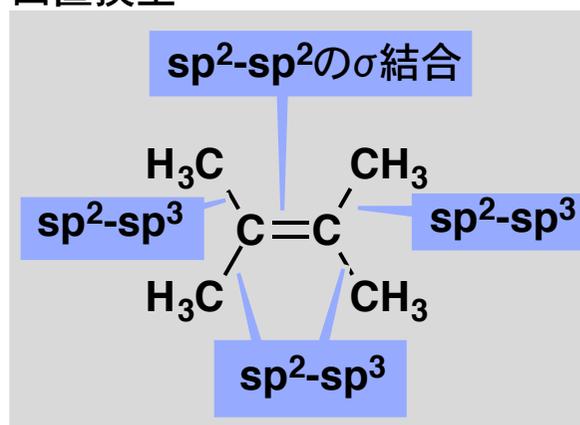
二置換型



三置換型



四置換型



- 置換基の多い二重結合を有するアルケンがより安定・・・炭素-炭素結合での sp^2 混成軌道を有する結合の数による。
→混成軌道のs性が高い方が軌道のエネルギーが低いことに由来。



ヘキセンの異性体

C-C
σ結合



sp²-sp²

1

1

1

1

sp²-sp³

4

3

2

1

sp³-sp³

0

1

2

3

最も安定

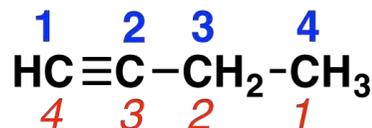
最も不安定

エネルギー



アルキン類の命名

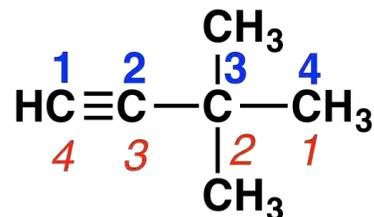
アルケンの命名に類似。赤字イタリックの番号付けは誤りの例。



1-ブチン

1-butyne

3-ブチンではない



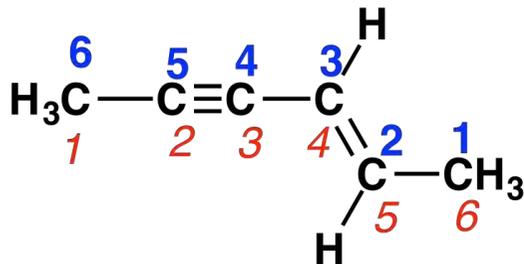
3,3-ジメチル-1-ブチン

3,3-dimethyl-1-butyne

2,2-ジメチル-3-ブチンではない



二重結合と三重結合が共存する場合、まず多重結合に小さい番号が付くようにし、両端から同じ位置にある時は二重結合に小さい番号を付ける。



trans-2-ヘキセン-4-イン

trans-2-hexen-4-yne

trans-4-ヘキセン-2-インではない

本日のまとめ

- ・ 軌道の混成の概念
- ・ アルカンの構造と命名法
- ・ アルケンの構造と命名法および異性体
- ・ アルキンの構造と命名法