

有機反応化学

第2回

2019年4月19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

質問/コメント集 ～Lewis構造式共鳴構造式～

- ・電荷が－だったり⊖だったりするのはどちらでも良いですか？

好みです。あとは目立つかどうか。

形式電荷をもつ原子上に描かないとダメ。
原子の右上が一般的だが、
右下でも左上でも左下でも、紛らわしくなければ一応OK

- ・共鳴構造式の原子の電荷の表記について
 - 位置にルールはありますか？
 - 丸で囲むかどうかは自由ですか？

同上

- ・Lewis構造式は、非共有電子は点で描き、共有電子は結合の線で描くということで合っていますか？（基本的なことですみません）

色々流派はあるかと思いますが、それが一番主流だと思います。

つまり「結合を作っている電子は線で、結合を作っていない電子は点で示す」です。

- ・また、形式電荷が存在する場合、明記した方が良いでしょうか？

実用上、構造式を描く場合には、ほぼ確実に形式電荷は明記します。

- ・それと、共鳴構造式を描くときに巻き矢印を記すのは必須ですか。

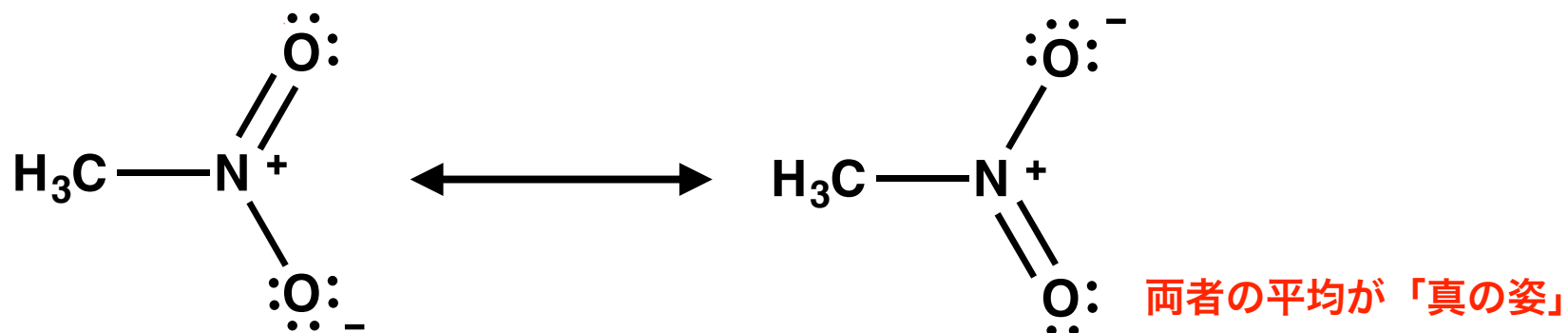
必須ではありません。考えやすいため、また巻き矢印の練習のため、です。

質問/コメント集 ～Lewis構造式共鳴構造式～

- ・ 共鳴構造がちょっと理解しきれなかったのですが、ニトロメタンの例で言うと、「片方の酸素が単結合で片方の酸素が二重結合」というわけではないってことですか？

その通り！

Lewis構造式は電荷状態や結合様式を理解するために便利だけでも、化合物の「真の姿」の描写ではないということです。

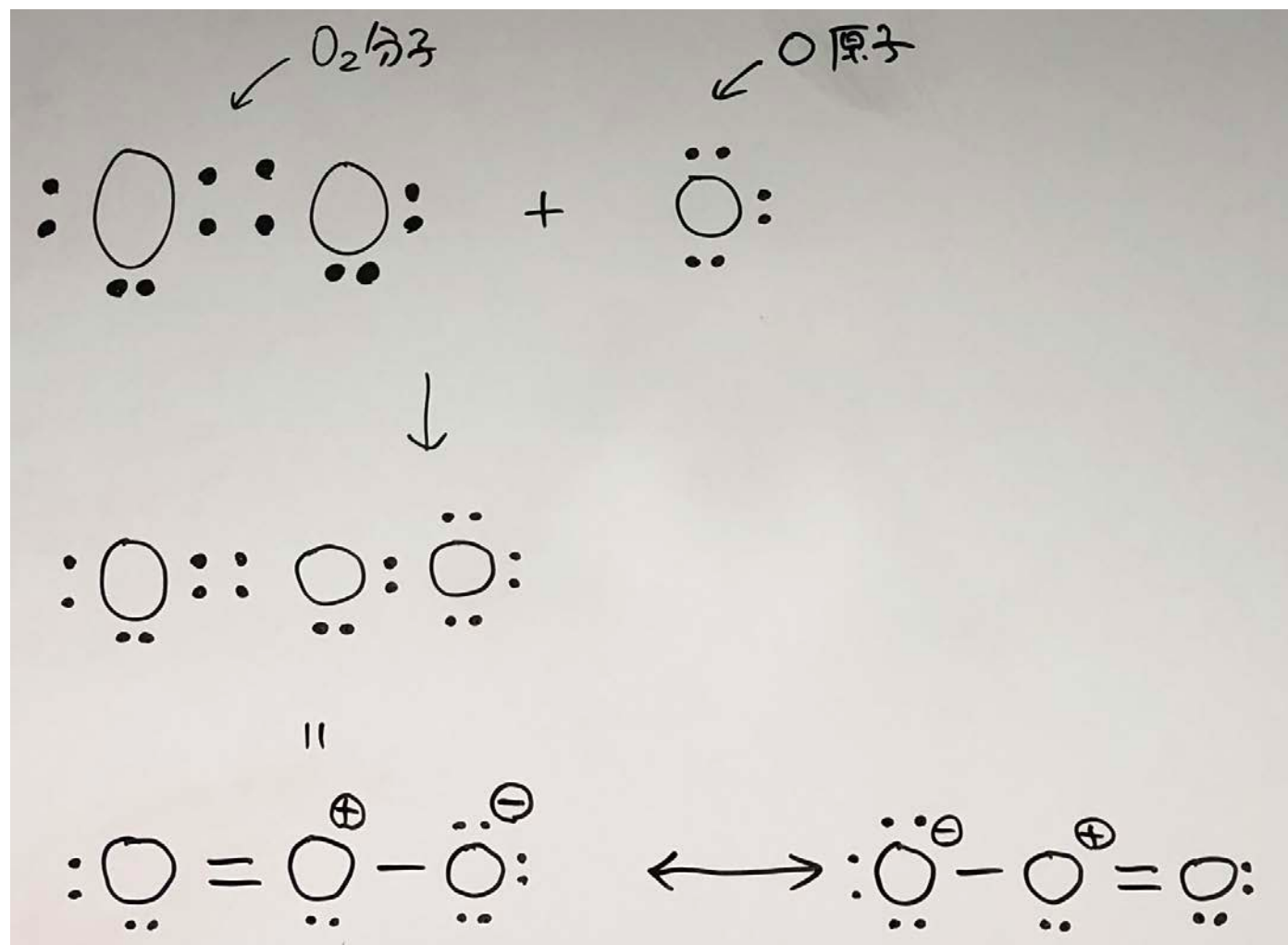


- ・ 巻き矢印表記法、ゆっくりやれば分からないことも無いけれど、何回だな、と思いました。たくさん演習問題を解いて慣れていきたいです。

大丈夫。慣れます。

質問/コメント集 ～Lewis構造式共鳴構造式～

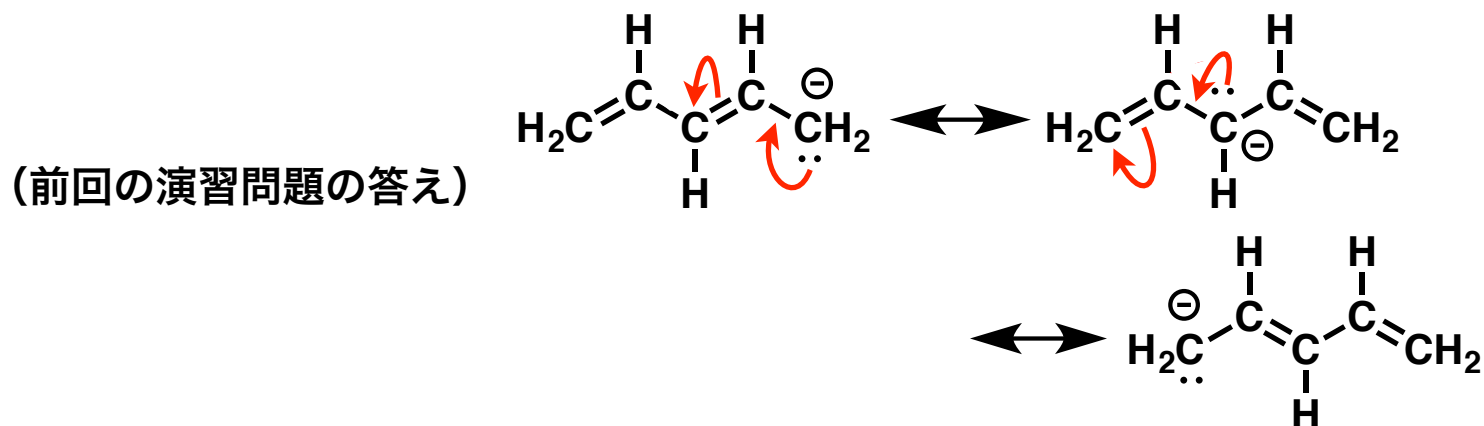
- ・オゾンのルイス構造の組み立て方が分かりません。コツなどありますか？



これでどうでしょう？

質問/コメント集 ～Lewis構造式共鳴構造式～

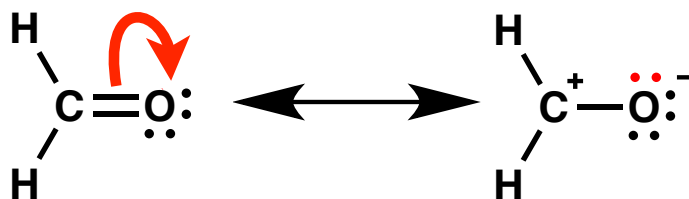
- ・ 共鳴構造式を考えると、対称な形のLewis構造式が考えられるのは偶然ですか？



対称な構造式中に動ける電子がある場合、偶然ではなく必然的に共鳴構造ができるはず。

確かに、講義で扱う共鳴構造は（分かり易いから）対称的なものが多い。

でも、共鳴構造 = 常に対称ではない。



ホルムアルデヒド

質問/コメント集 ～その他～

- ・ 演習問題の発表を早めて頂けるとありがたいです。
講義の進み方に応じて変えちゃうのよね...
それでもよい？
- ・ 少々寒いです。
- ・ 補講（5/31）について... S1タームで完結の基礎科目 物性化学、生命化学、（基礎実験）の定期試験の直前になるので、S2ターム補講日か「平成最後の日」に授業をして頂けると助かります（独り言です...）
- ・ 平成最後の日楽しみです。
意見が割れてるので、口頭にて。
- ・ 化学系の学部を進学先にする場合、この有機反応化学を学んでおかないと進学後厳しいですか？
そんなことはないハズ。
- ・ 関西弁よいですね！「モータープール」通じますか？
最高の褒め言葉ありがとう。 分かるけど、使わんよね。昭和的。
- ・ 「がめてる」というのは関西の方言ですか？ ごめんなさい、そうなのかもしれません。
どういう意味で、どうやって使うんですか？ 前は、「独り占めする」の意味で使いました。

質問/コメント集 ～その他～

- ・ 構造化学は50可でしたが頑張ります。 **おめでとう！**
- ・ 落とすと留年する履修にしたので落とさないで下さい。
**こちらこそ、留年させたくはないので、落ちないで下さい。
てか、もう少し履修増やしません？**
- ・ 逆評定に鬼と書かれていますが、心境はどうですか？
心境は口頭にて。

と思ったら、落とした人がここにいました…。ごめんね。

- ・ 去年は明らかに勉強不足で落としましたが、今年は落とさないようにします。
(オモロイ話が2回聞けるのはラッキー！?)
結合性軌道、反結合性軌道の話は構造化学でやったので理解しやすいです。
と思ったら、こちらの方は…

質問/コメント集 ～その他～

- ・ 構造化学は50可でしたが頑張ります。 **おめでとう！**
- ・ 落とすと留年する履修にしたので落とさないで下さい。
**こちらこそ、留年させたくはないので、落ちないで下さい。
てか、もう少し履修増やしません？**
- ・ 逆評定に鬼と書かれていますが、心境はどうですか？
気になってつけた成績調べてみた。
未受験除いて受講者○名、50可○名、不可○名。どお？
- と思ったら、落とした人がここにいました…。ごめんね。**
- ・ 去年は明らかに勉強不足で落としましたが、今年は落とさないようにします。
(オモロイ話が2回聞けるのはラッキー！?)
結合性軌道、反結合性軌道の話は構造化学でやったので理解しやすいです。
と思って、気になってつけた成績調べてみた。

質問/コメント集 ～その他～

- ・先生がご自身の名前をGoogle検索されるときに、検索候補に「五等分の花嫁」と出てきましたが、先生はオタクなのでしょうか？ 気になって眠れませんでした (>_<)

残念ながら、Googleの仕様のようです↓



しかし、あの一瞬を逃さないとは、君こそオタクですか？

ちなみに、僕はジャンプ派、そしてゴルゴ派です。

質問/コメント集 ～その他～

- ・ 高校化学の復習ができた。共鳴構造にする理解が深まった。
- ・ 今学期よろしくをお願いします。理解できるように頑張ります。
- ・ 復習的な内容だったからかもしれないが、少し早かった。スライド配布はありがたい。
- ・ 化学の復習になりました。
- ・ わかりやすいです。
- ・ 頑張ります。
- ・ 丁寧な説明でした。
- ・ 興味湧いてきました。
- ・ 高校化学の復習ができた。共鳴構造に対する理解が深まった。
- ・ 有機化学には以前から興味があり、とてもこの授業は楽しみにしていました。
よろしくをお願いします。
- ・ きのうサークルで朝まで作業していたので少し眠かったです、すみません。
- ・ わかりやすいです。履修しようと思います。
- ・ 説明分かりやすかったので最後まで頑張れそうです。 **ありがとう。皆さんがんばりましょう。**
理化の話聞きたいです。

ならば、コチラへ→

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 5月16日 木 18:45~ 教養学部1号館113教室
場所 5月23日 木 18:45~ 教養学部1号館113教室

山内学科長
合田教授
物理化学系
小澤教授
無機分析化学系
菅教授
有機化学系
(代理: 佐藤准教授)

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 教務課

僕も説明しに行きます。

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

5月16日 木 18:45～ 教養学部1号館113教室

5月23日 木 18:45～ 教養学部1号館113教室



山内学科長



合田教授
物理化学系



小澤教授
無機分析化学系



菅教授
有機化学系
(代理：後藤准教授)

原子と分子の形

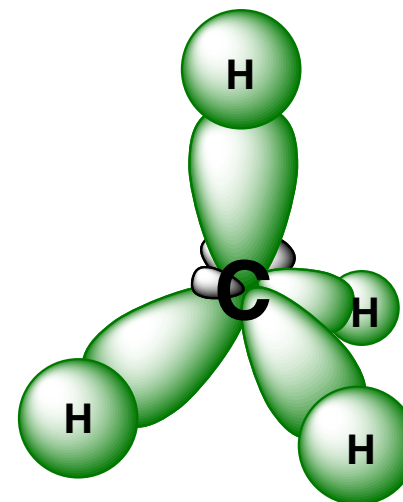
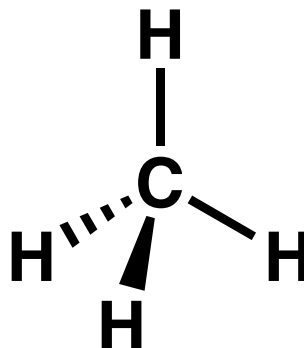
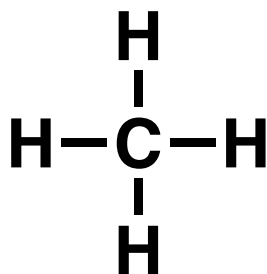
(軌道と結合)

つづき

前回 ~~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

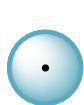


メタンの構造をこんな風に
捉えられるようになれば
今日の講義クリア！



原子の模式図

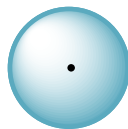
エネルギー準位図で電子いる軌道だけを描くと…



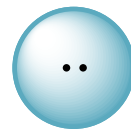
${}^1\text{H}$
 $1s$



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



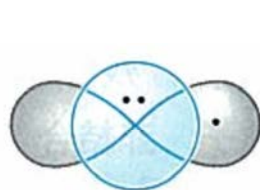
${}^3\text{Li}$
 $1s^2 2s$



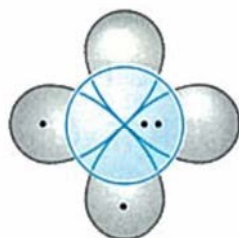
${}^4\text{Be}$
 $1s^2 2s^2$

(Li以降の原子では
1s電子は省略されている)

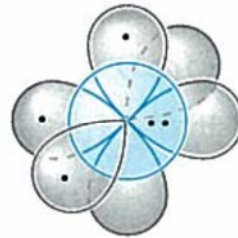
注：あくまで概念図



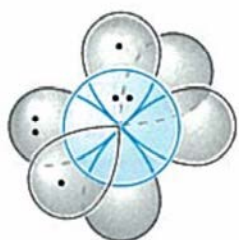
${}^5\text{B}$
 $1s^2 2s^2 2p_x$



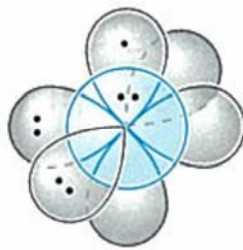
${}^6\text{C}$
 $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$



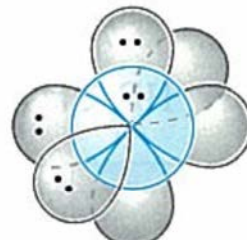
${}^7\text{N}$
 $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$



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



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



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

電子の入った原子軌道の形 = 原子の形

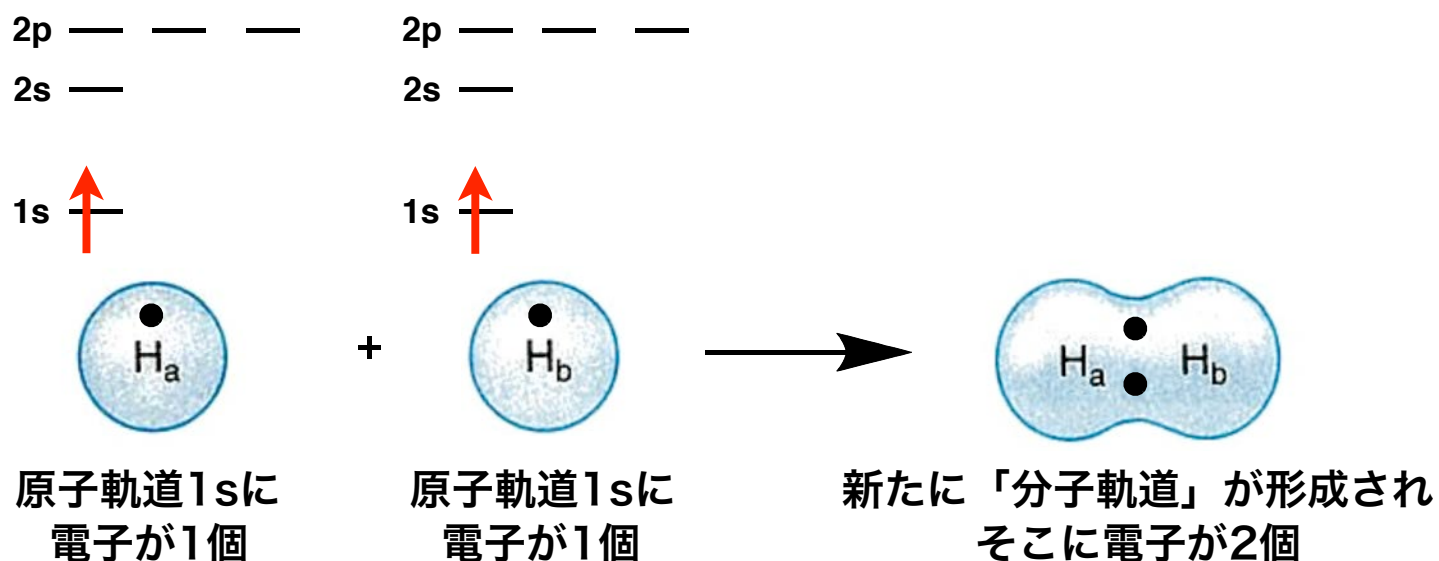
最後に、

結合を軌道の観点から考える

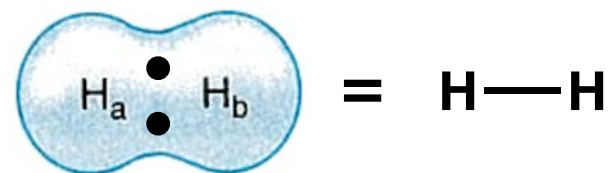
つまり、分子を考える



軌道の観点から、 共有結合ができるとはどういうことか？

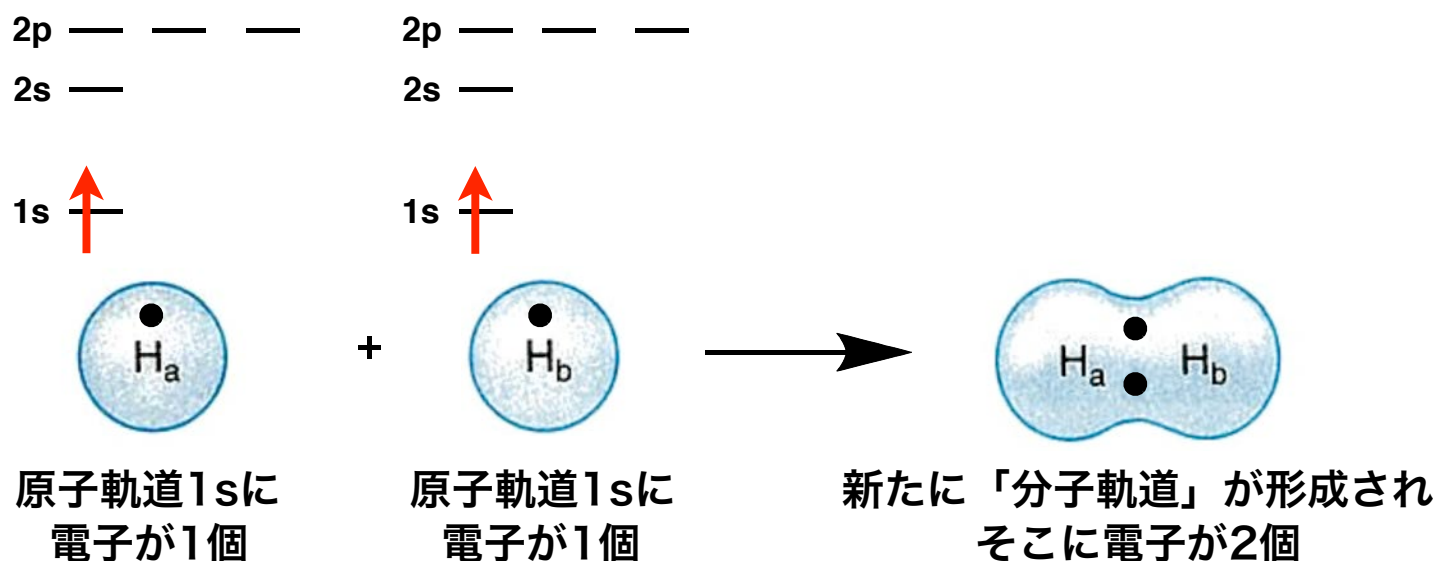


分子軌道の形＝分子の形

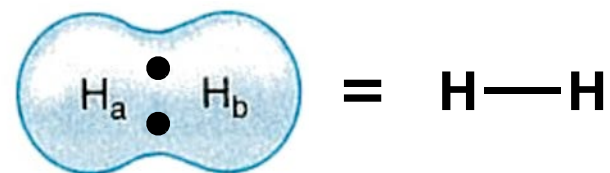




軌道の観点から、 共有結合ができるとはどういうことか？



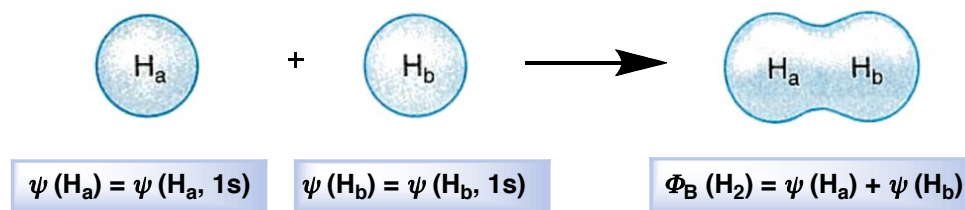
分子軌道の形＝分子の形



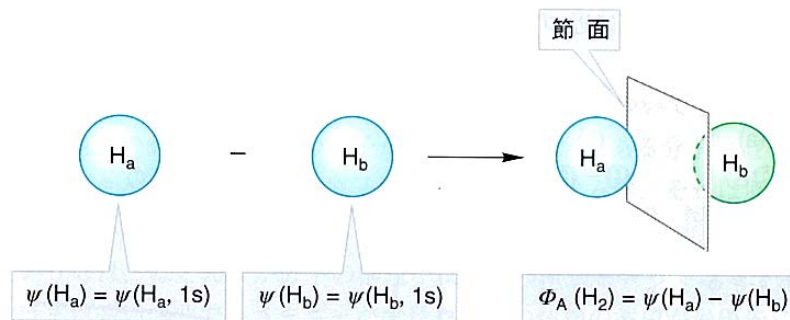


分子軌道（二原子分子にて）

- 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）。



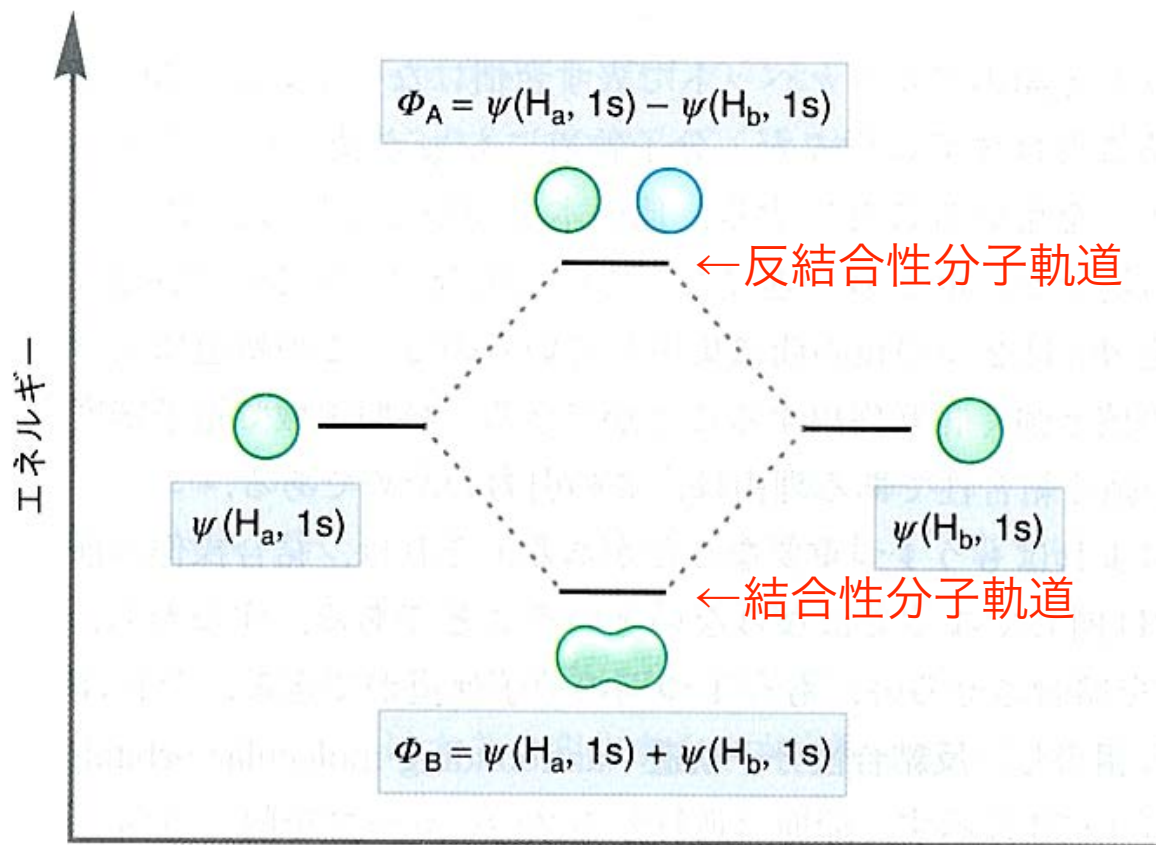
H₂の結合性分子軌道



H—Hの反結合性分子軌道



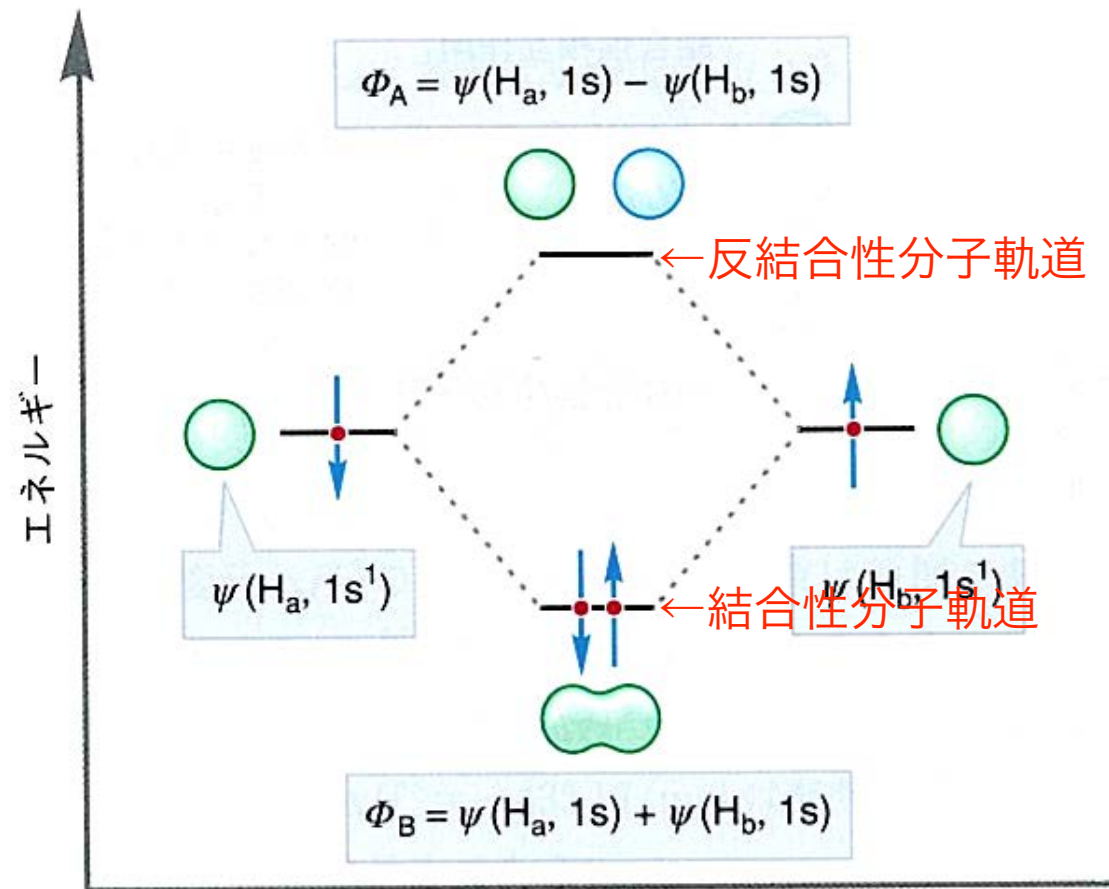
分子軌道のエネルギー図



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



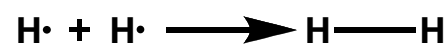
水素分子の電子の軌道占有





結合の強さ

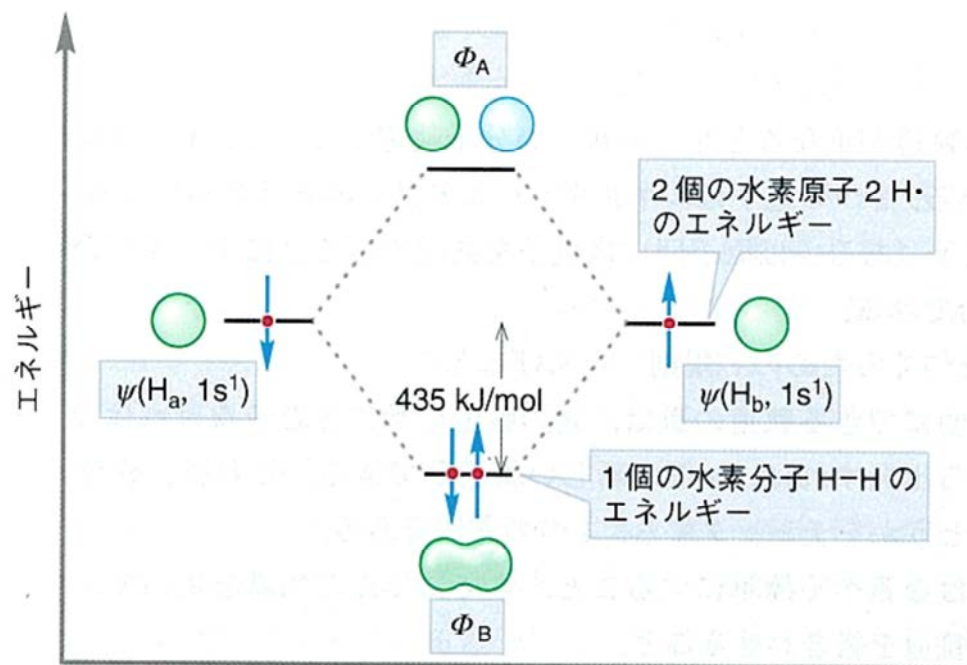
2つの水素原子 $\rightleftharpoons$ H-H 分子すなわち H_2



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



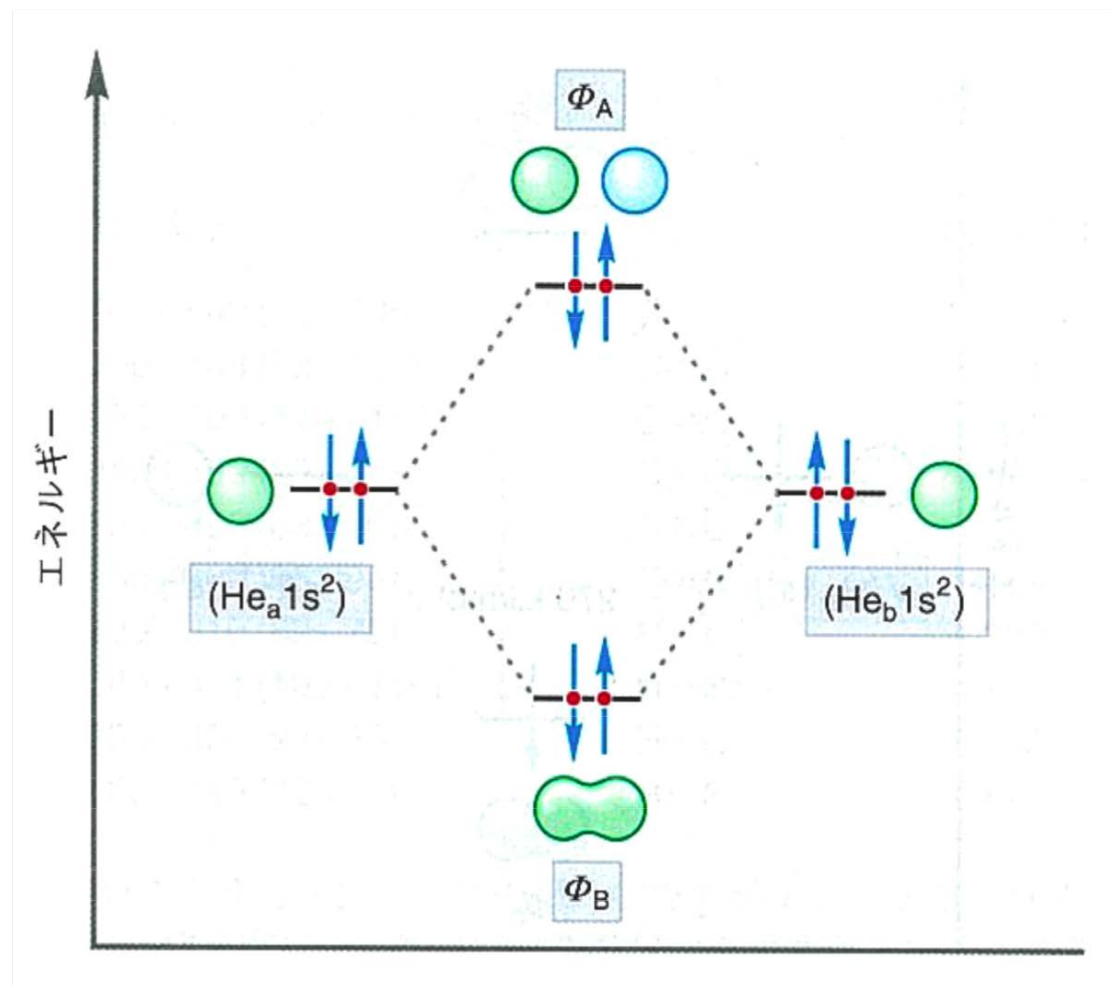
$\Delta H^\circ = +435 \text{ kJ/mol}$
435 kJ/mol だけ吸熱的



水素分子 (H_2) 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



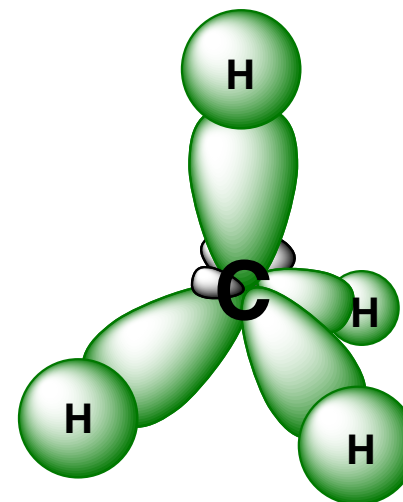
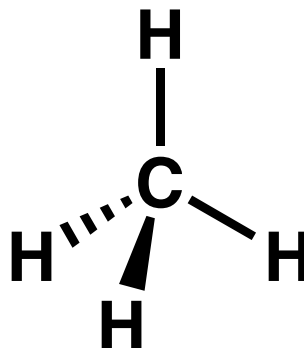
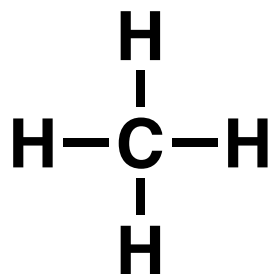
反結合性分子軌道を使わないと電子を収容できない

He₂分子は安定には存在しない

前回 ~~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

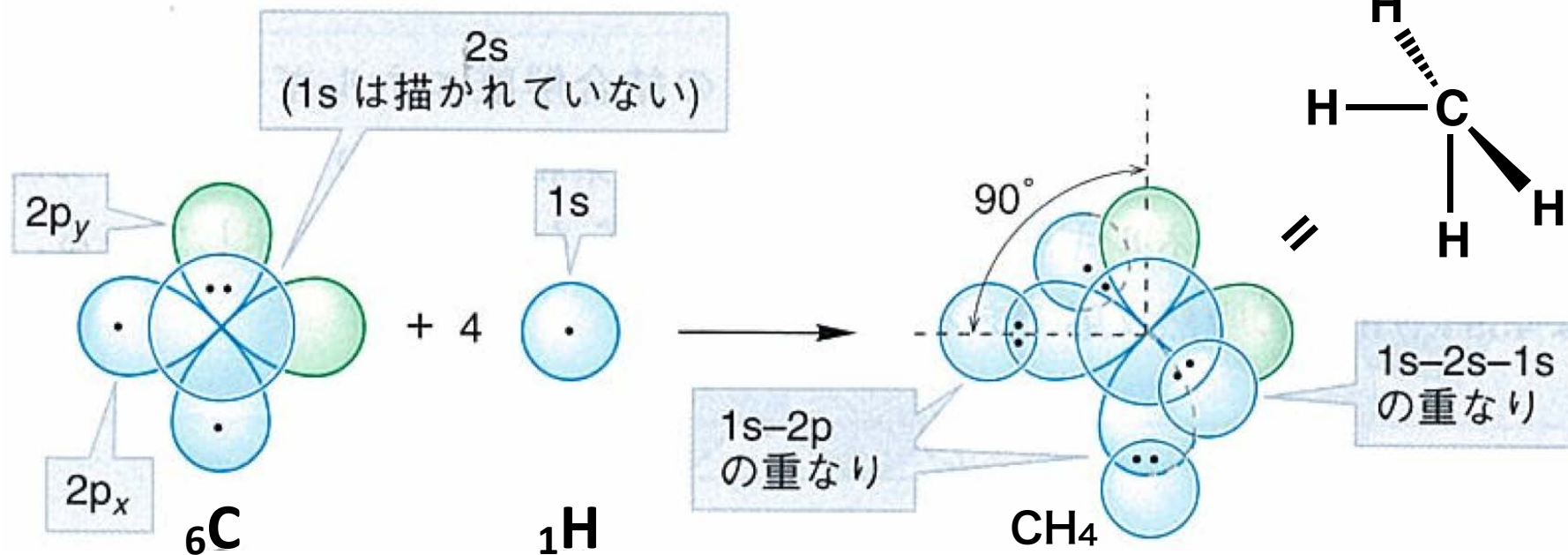
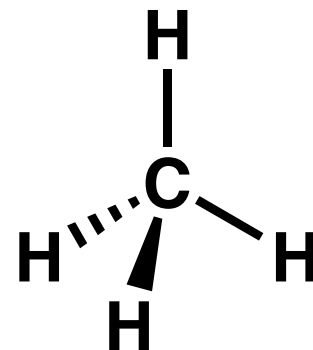
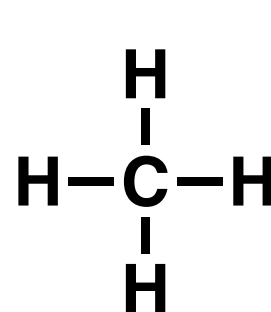
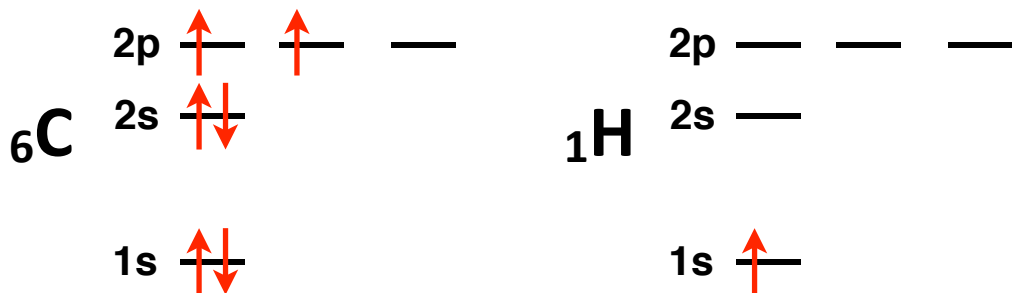


メタンの構造をこんな風に
捉えられるようになれば
今日の講義クリア！



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



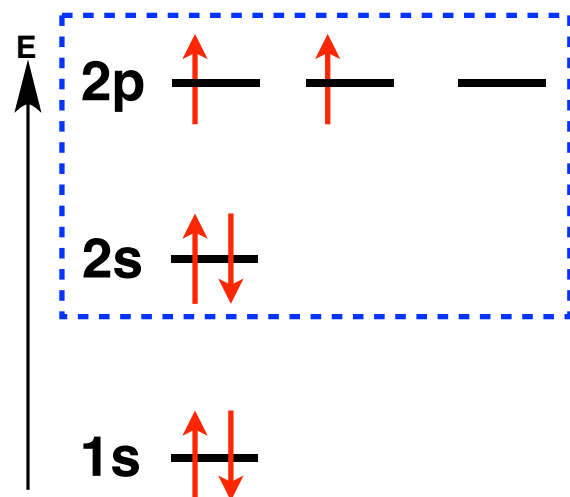
等価なC-H結合2つと、
別の等価な2つのC-H結合ができることに…



メタン中の炭素原子は sp^3 混成軌道という特殊な原子軌道を持つ

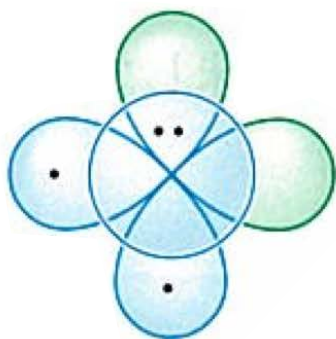
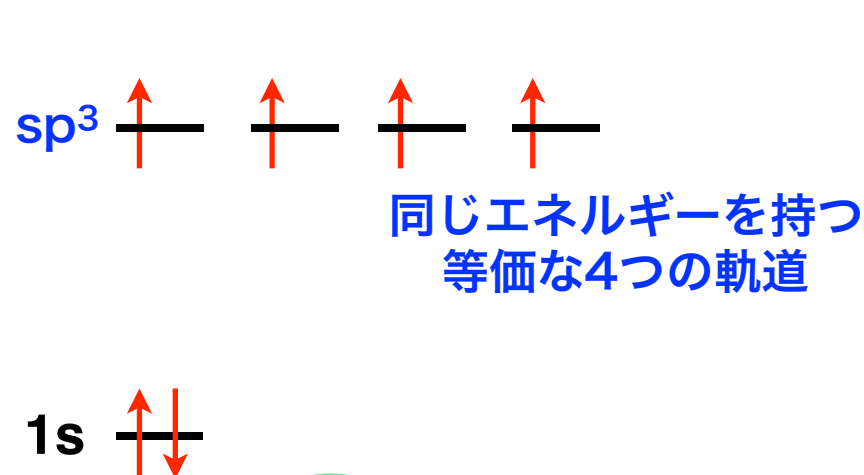
・✂・ 混成 (hybridization) ・ ・ ・ 複数の原子軌道を組み合わせ
新しい等価な軌道を造り出すこと。

通常の ${}_6\text{C}$ 原子は…

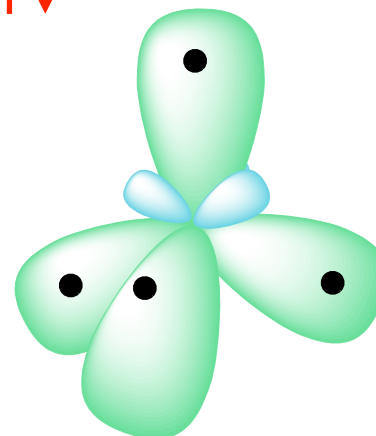


平均化
(sp^3 混成)

メタン中の ${}_6\text{C}$ 原子は…

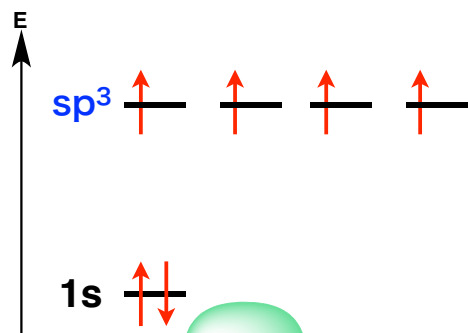


sp^3 混成

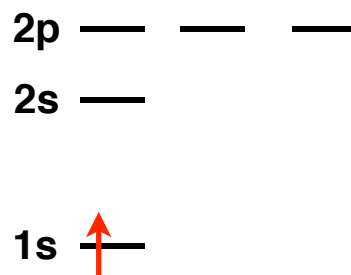


★★ 改めて、メタンの構造を考える

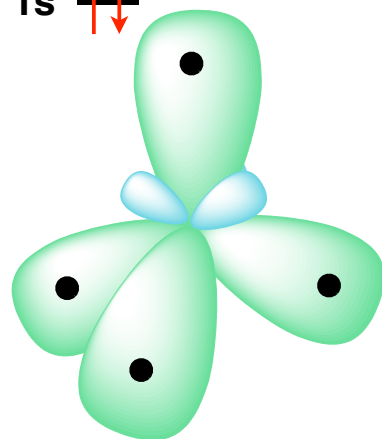
メタンとなる ${}^6\text{C}$ 原子



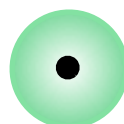
${}^1\text{H}$ 原子



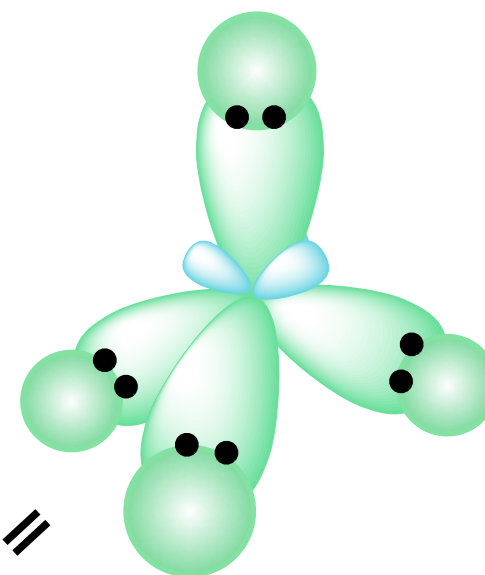
炭素1個と水素4個の間に
新たにできた4つの分子軌道に
合計8個の電子が入る



+

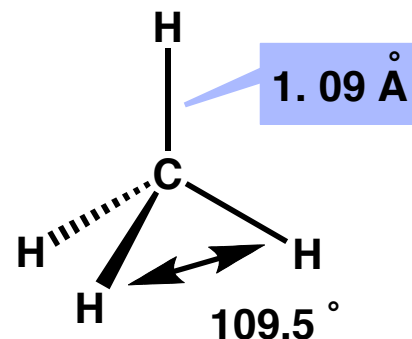


× 4



≡

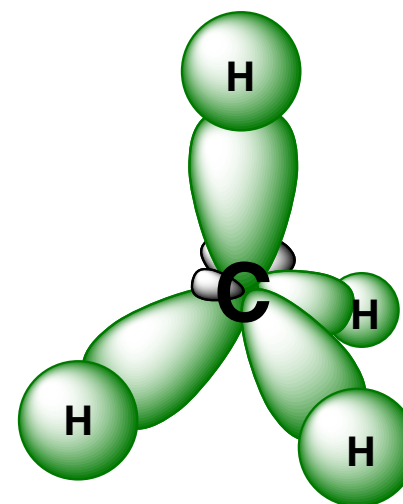
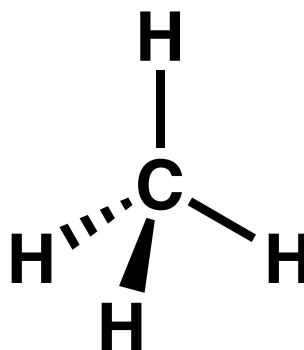
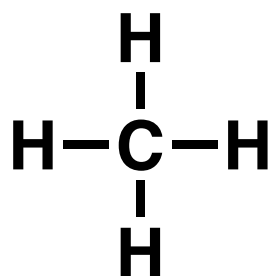
等価なC-H結合が4つ！



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！

第2回

アルカン・アルケン・アルキン

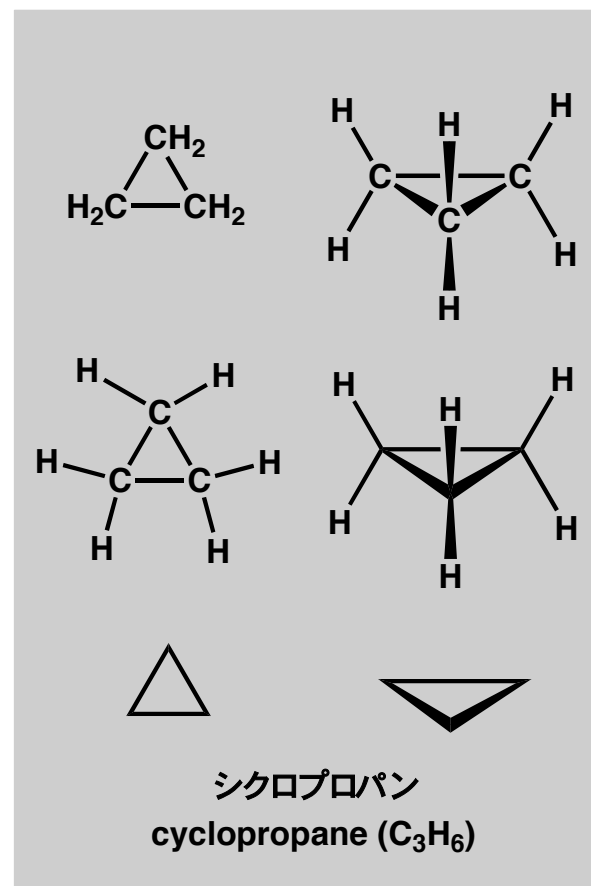
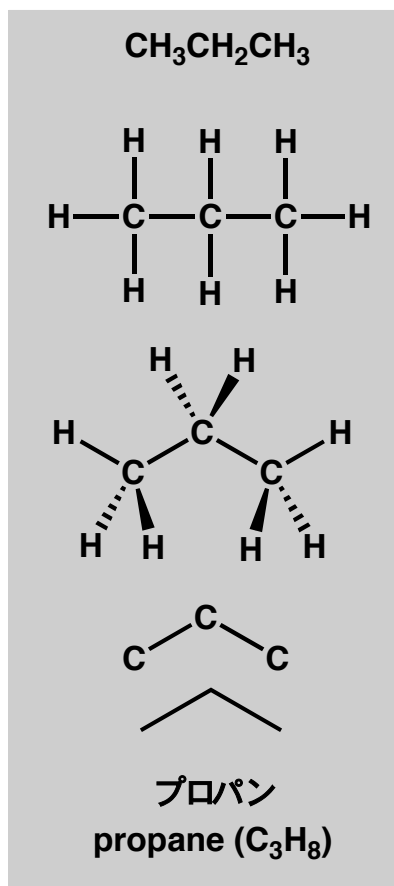
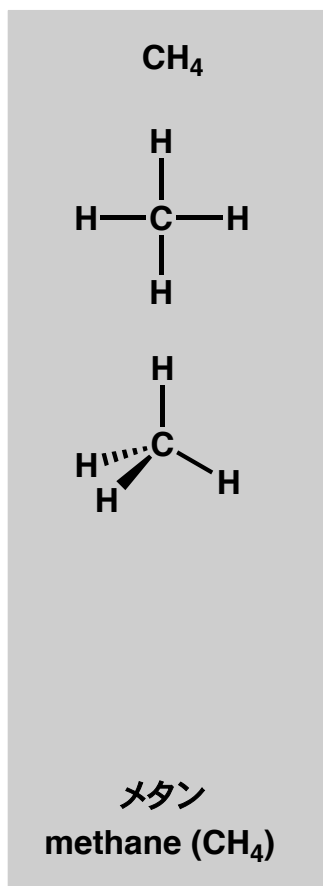
今回の講義で学んで欲しいことまとめ

- ・✿ 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)

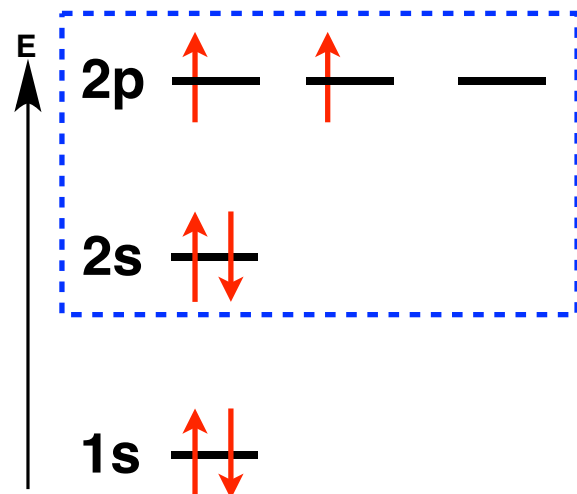
アルキン (Alkyne)

アルカン・アルケン・アルキンの 立体構造を理解する



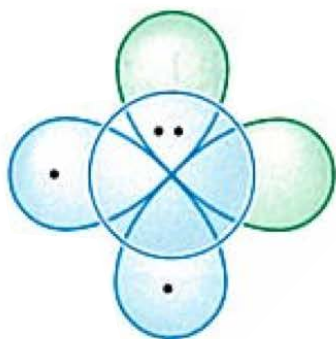
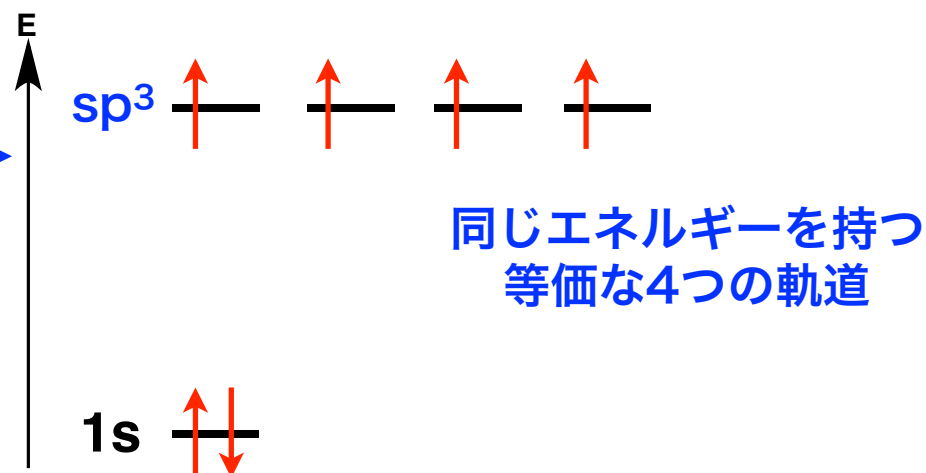
4方向に電子をもつ原子は、 通常、 sp^3 混成軌道をとる

通常の ${}_6\text{C}$ 原子は…

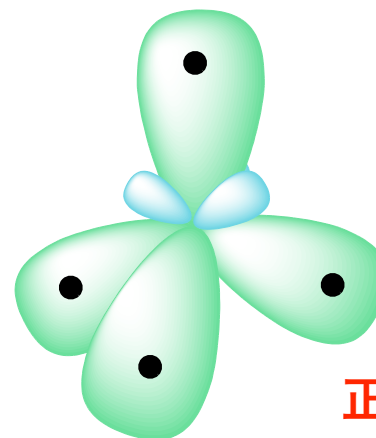


平均化
(sp^3 混成)

sp^3 混成した ${}_6\text{C}$ 原子は…



sp^3 混成



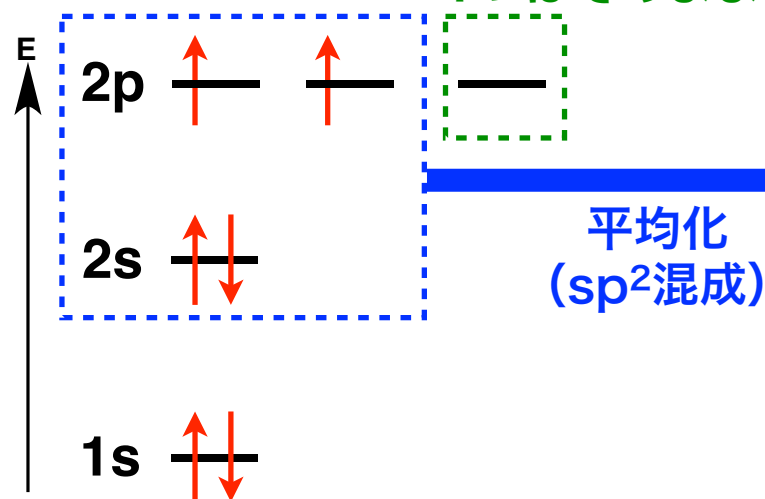
正四面体型

アルカン中の炭素は、通常は sp^3 炭素である

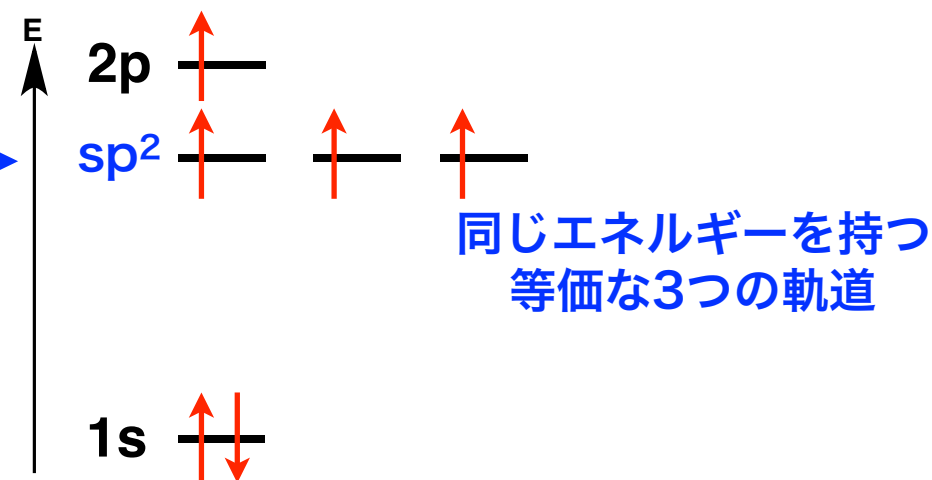
★★

3方向に電子をもつ原子は、 通常、 sp^2 混成軌道をとる

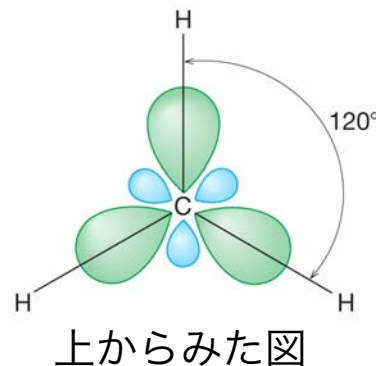
通常の ${}^6\text{C}$ 原子は…



sp^2 混成した ${}^6\text{C}$ 原子は…



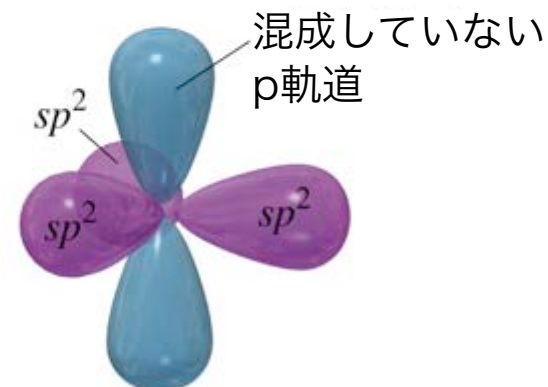
sp^2 混成軌道の形



正三角形 (平面) 型



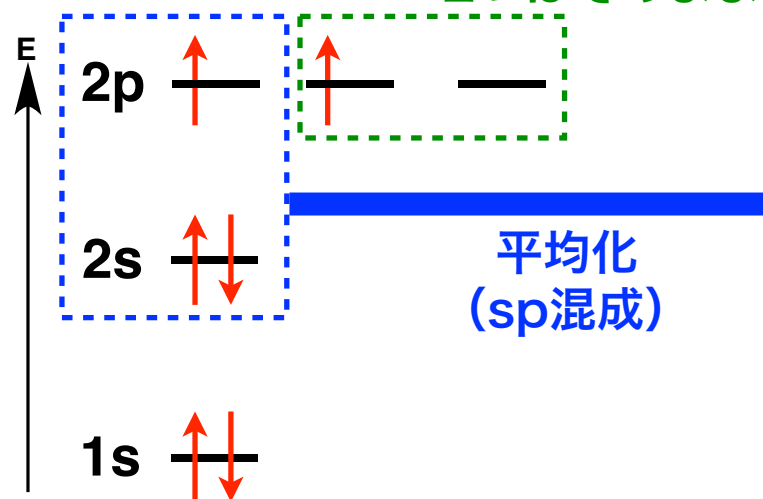
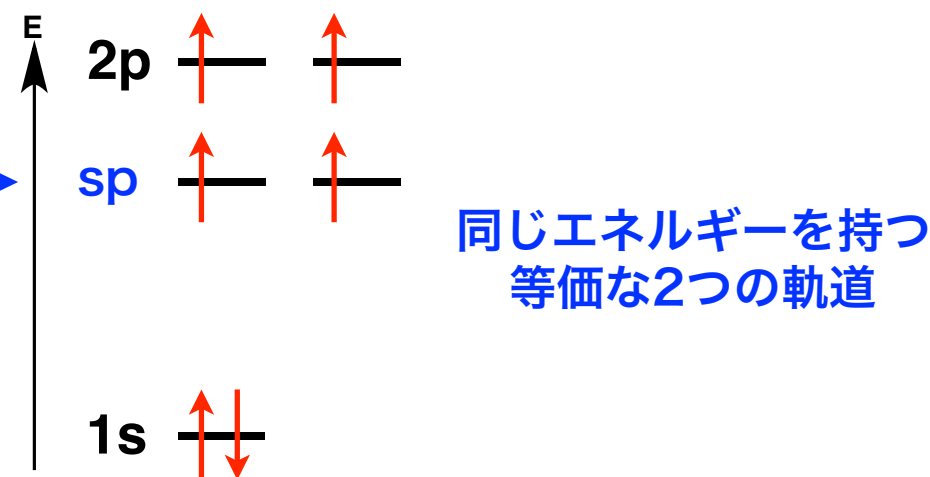
混成していない2pも重ねると…



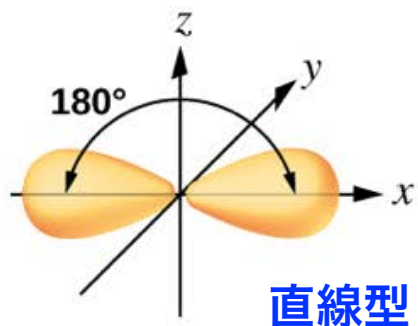
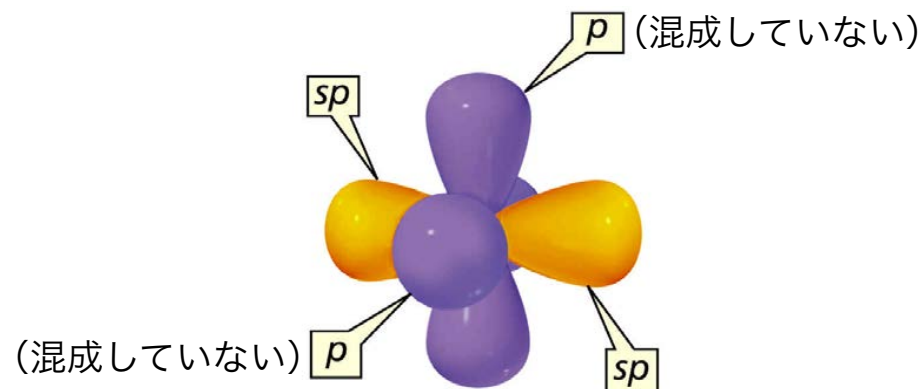
二重結合中の炭素は、通常は sp^2 炭素である

★★

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…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 $2p \times 2$ も重ねると…

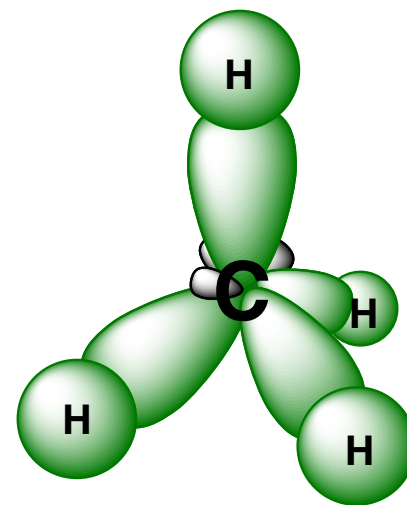
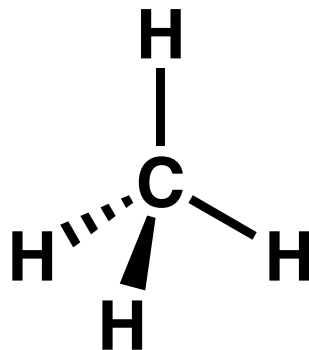
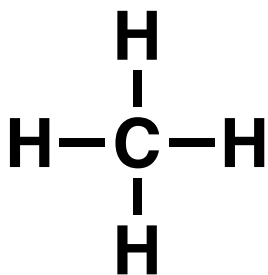
三重結合中の炭素は、通常はsp炭素である

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)



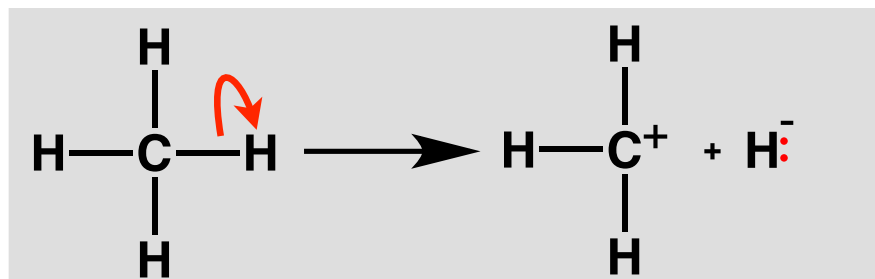
正四面体

★★

メチルカチオン (+CH₃), メチルアニオン (:CH₃⁻)

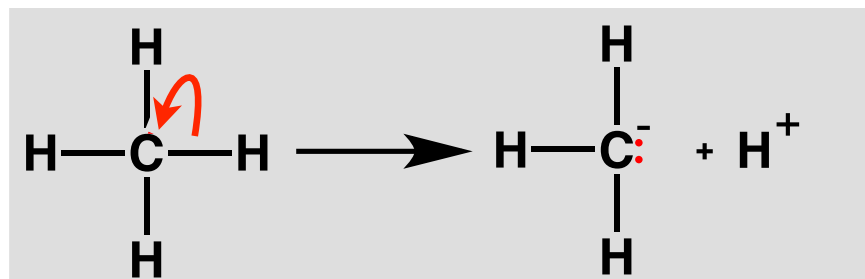
- カルボカチオンとカルボアニオンの最も単純な化学種。
プロトン (H⁺) またはヒドリド (H⁻) の引き抜きで生成。

(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)

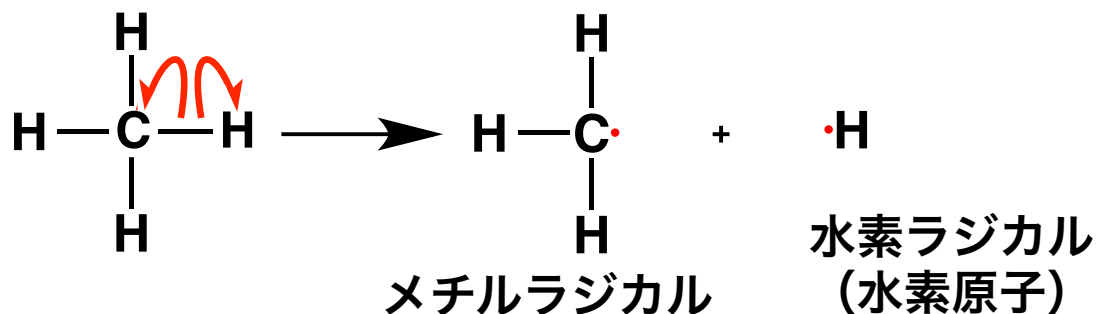
(b) カルボアニオンの生成 ★★★



メチルアニオン
プロトン
(水素イオン)

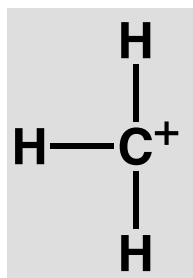
(発展的な内容)

★★★★★



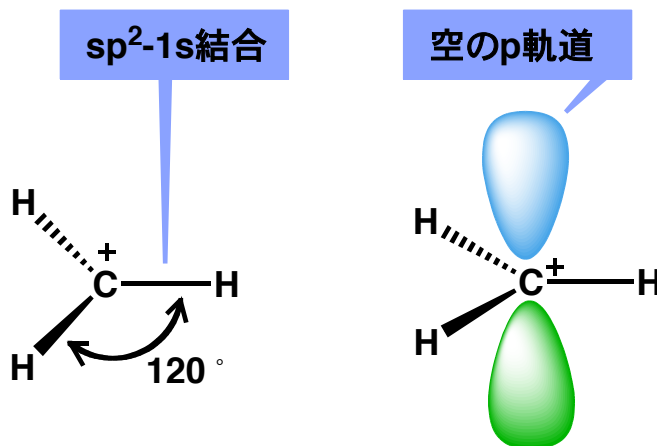
メチルカチオンとメチルアニオンの立体構造

★★

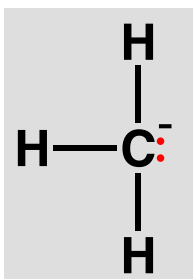


メチルカチオン

「3方向に電子→ sp^2 混成」

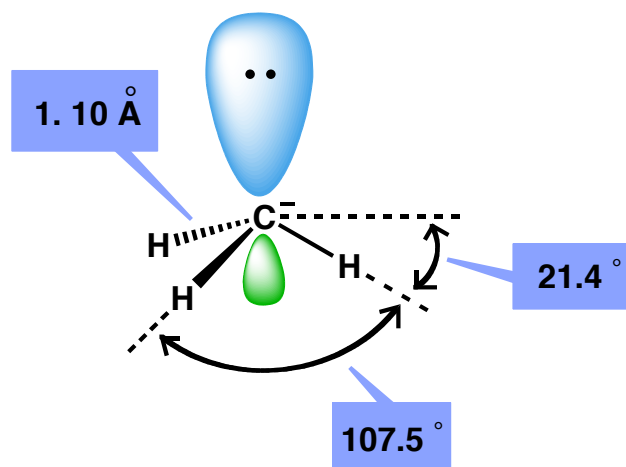


メチルカチオンの炭素は sp^2 混成である



メチルアニオン

「4方向に電子→ sp^3 混成」

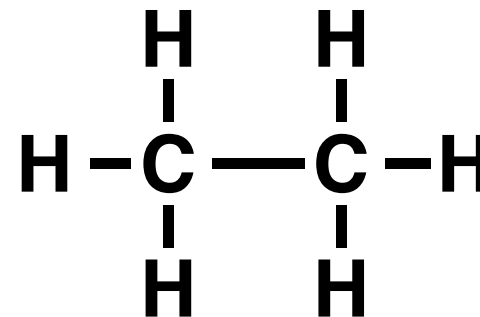


(ただし、
正四面体ではなく、
三角錐型になる)

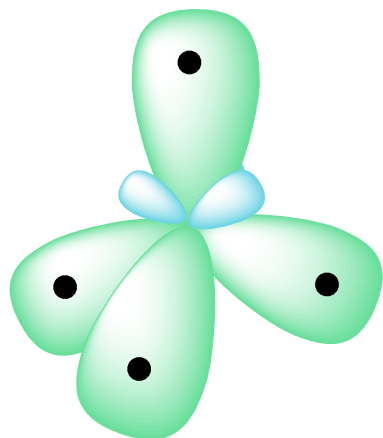
メチルカチオンの炭素は sp^3 混成である (厳密には“ほぼ” sp^3 混成)



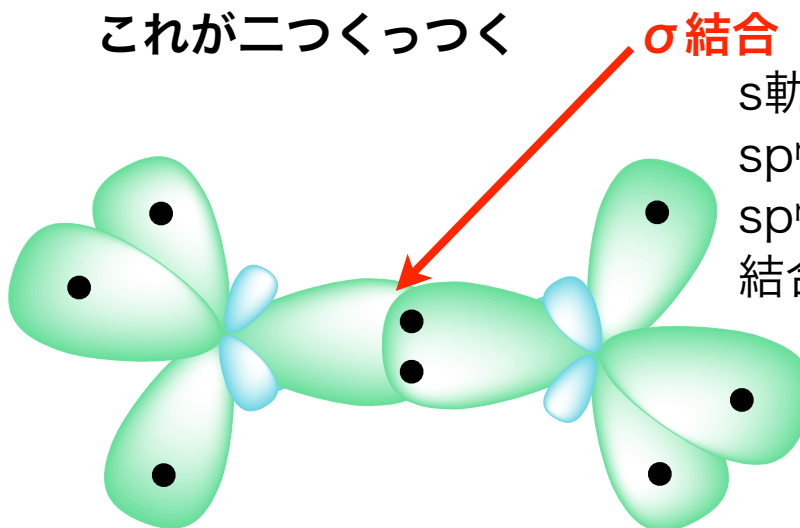
エタン (C₂H₆)



まずは、sp³の形を
思いだそう

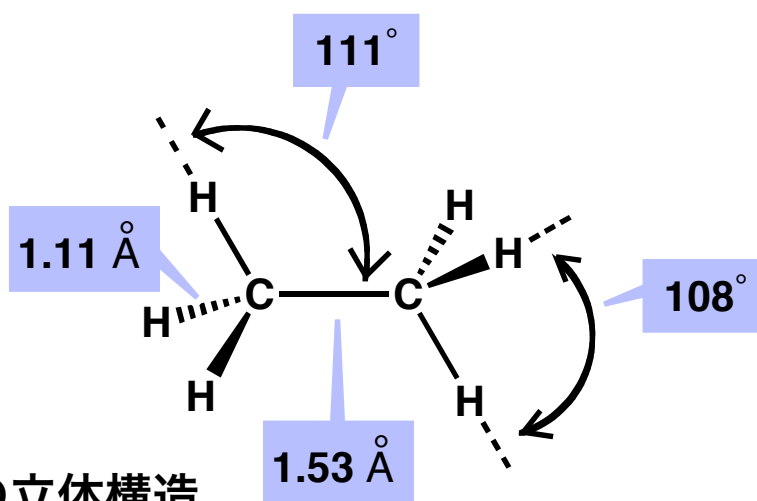


これが二つくっつく



σ結合

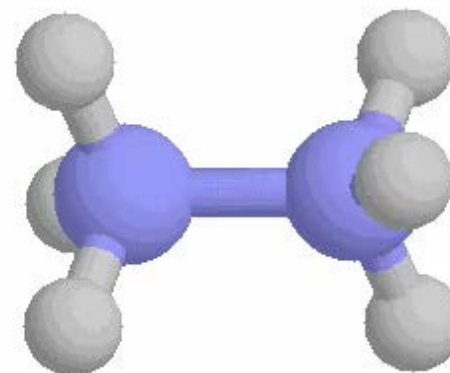
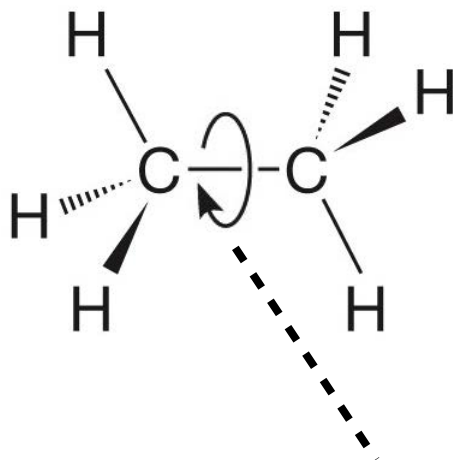
s軌道同士や
spⁿ混成軌道同士、
spⁿ混成軌道とs軌道間の
結合を指す



エタンの立体構造



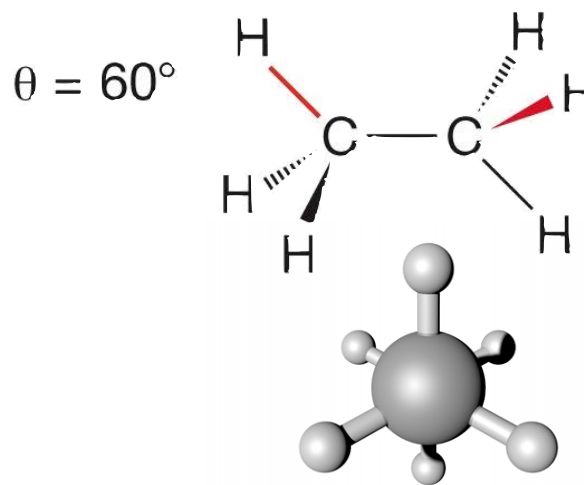
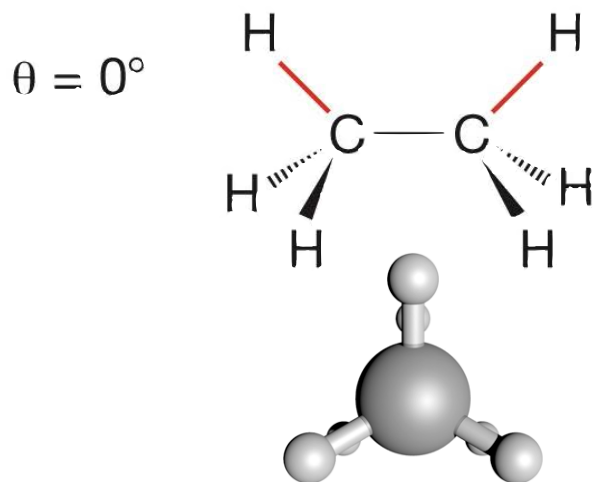
エタンの（立体）配座 (conformation)



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

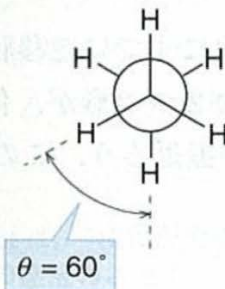
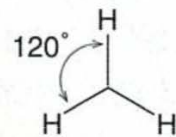
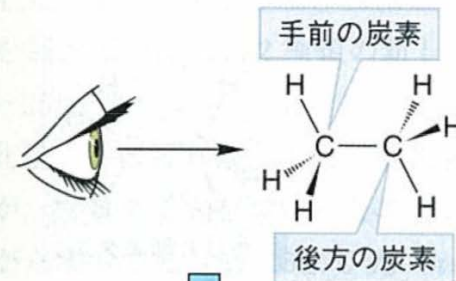
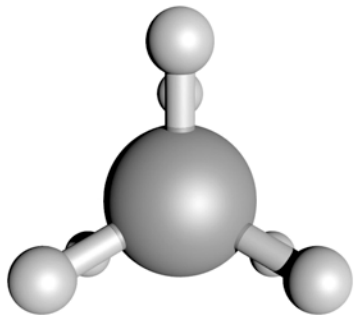
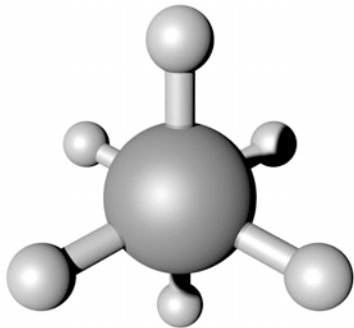


Newman投影式 (Newman projection)



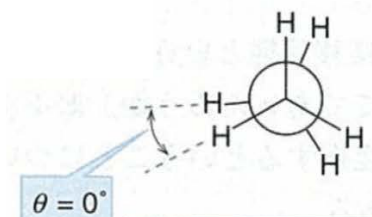
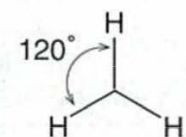
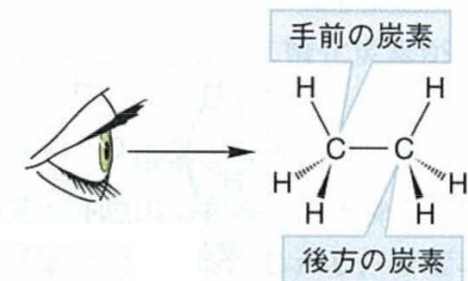
ねじれ形エタン

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

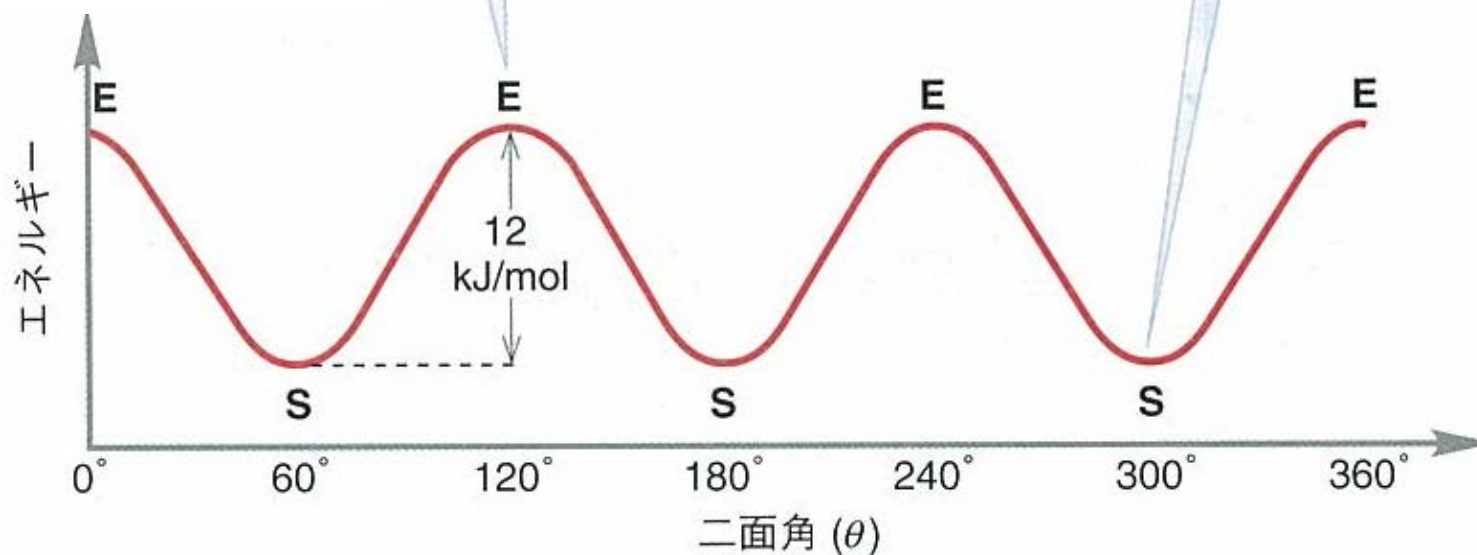
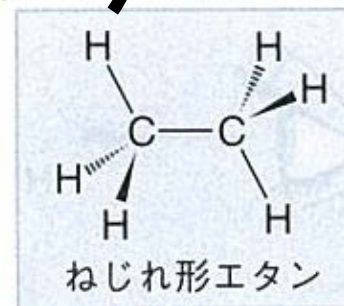
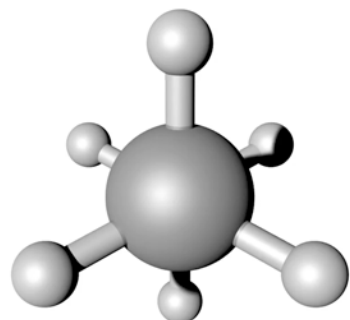


このNewman投影式では後方のC-H結合が見えるように少し回転させていることに注意

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)



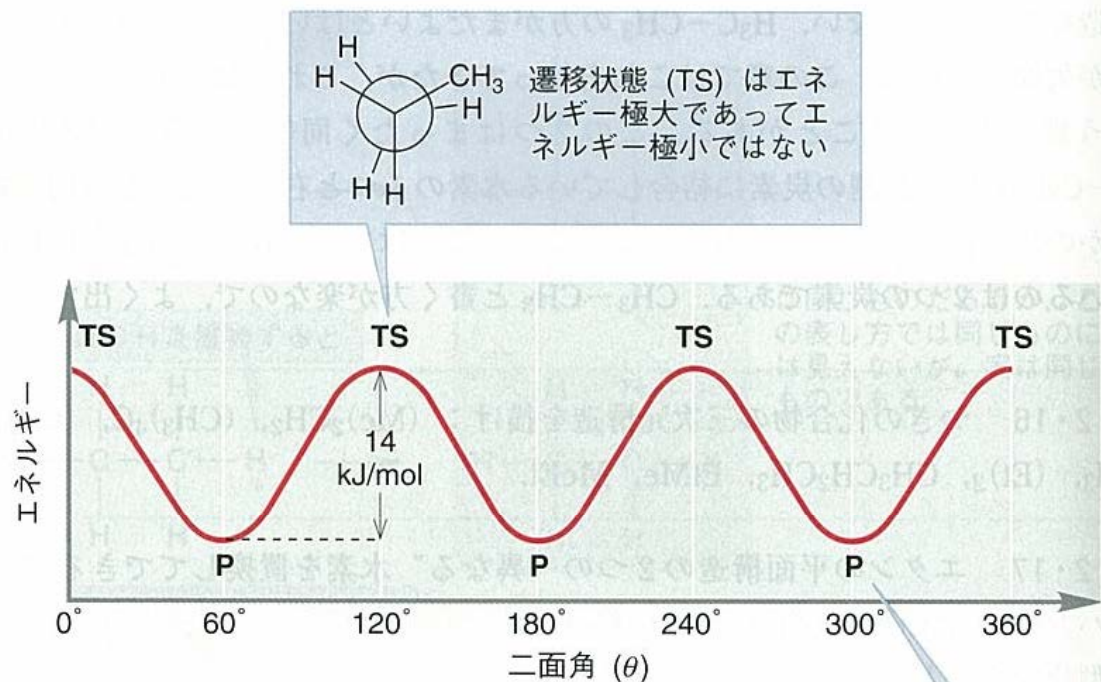
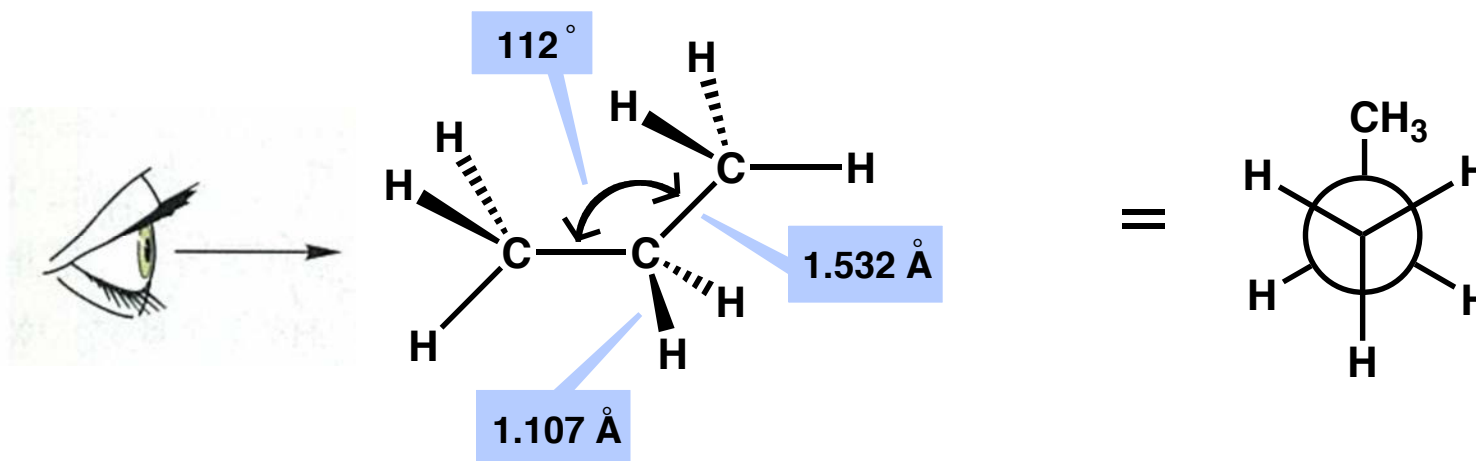
エタンの回転のための活性化エネルギーは

12 kJ/mol



(エタンとほぼ一緒なので省略)

プロパンの立体配座





ブタンの立体配座

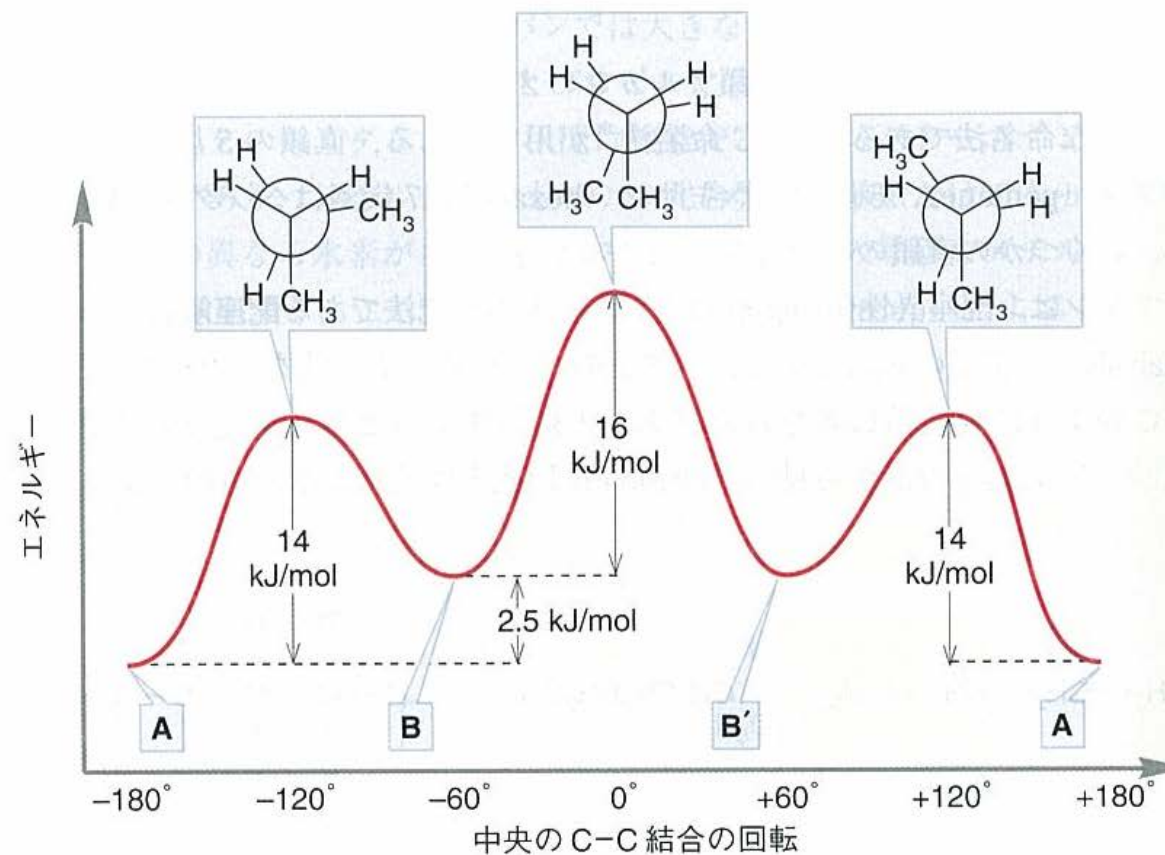
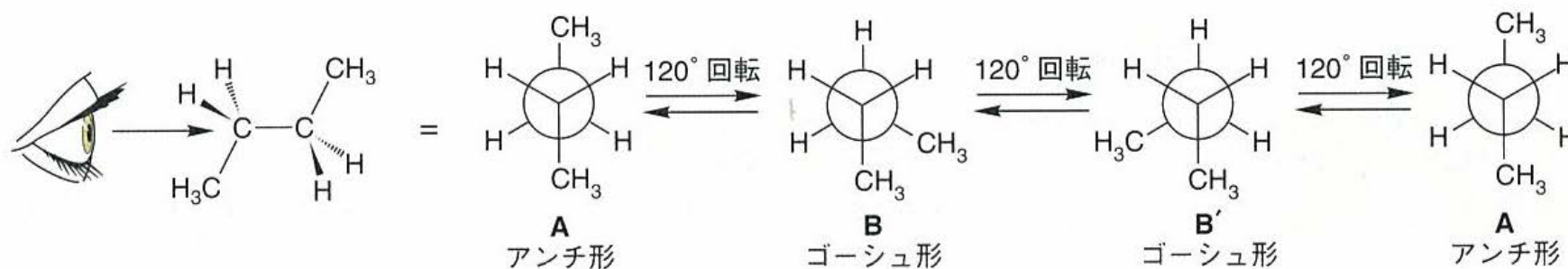


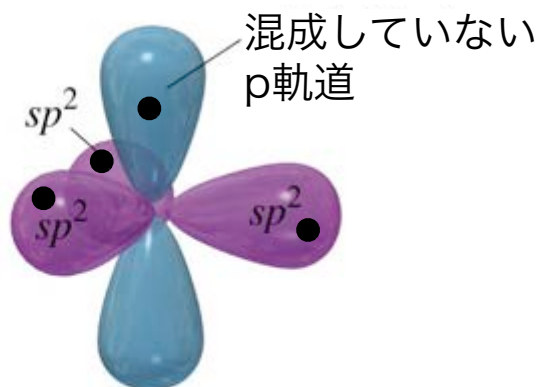
図 2・35 ブタンの二面角 (θ) に対するエネルギー図



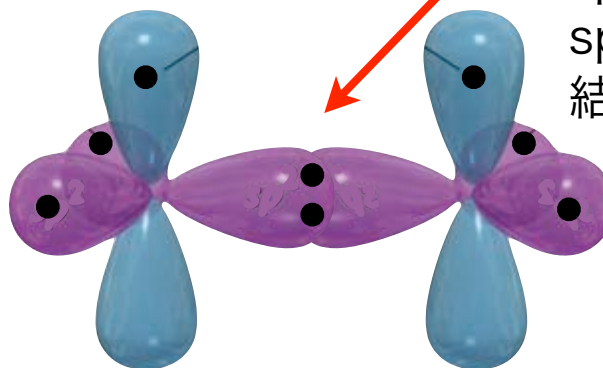
アルケン：構造と結合

エチレンを例に

まずは、 sp^2 の形を思いだそう



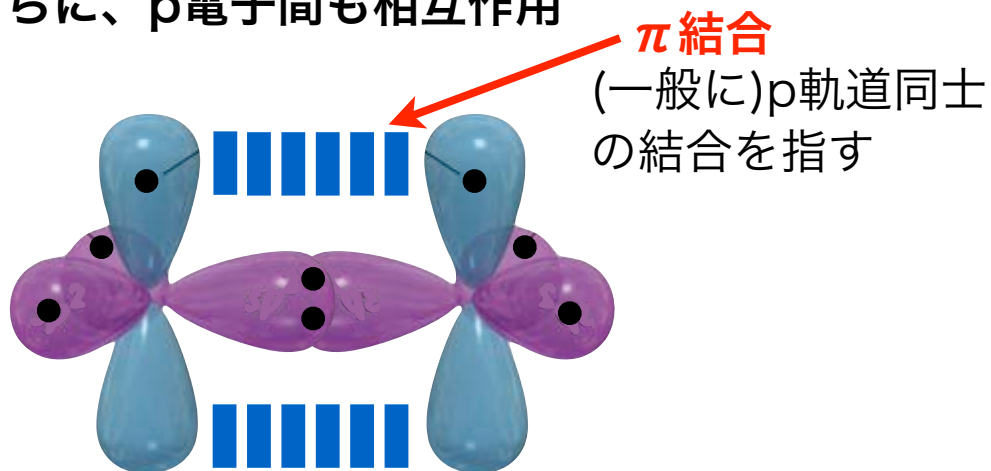
これが二つくっつく



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

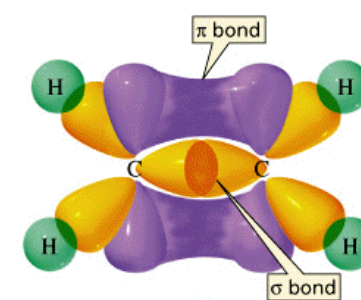
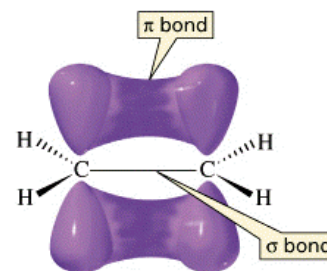
さらに、p電子間も相互作用



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

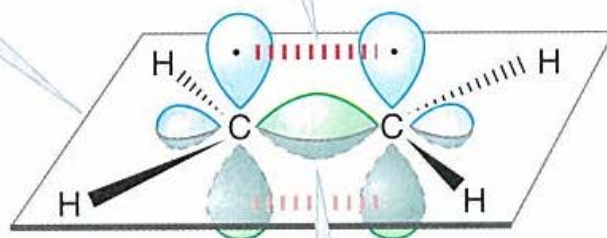




アルケン：構造と結合

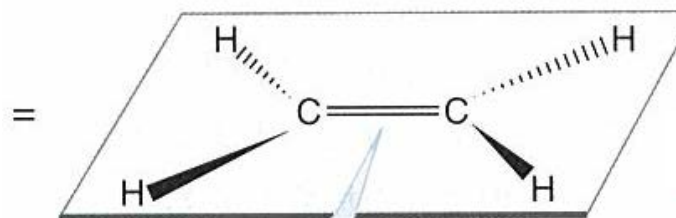
対称面に4個の水素と2個の炭素がすべて載っている

2p-2p の重なりで π 結合ができる



sp^2-sp^2 の重なりで σ 結合ができる

平面・ 120°

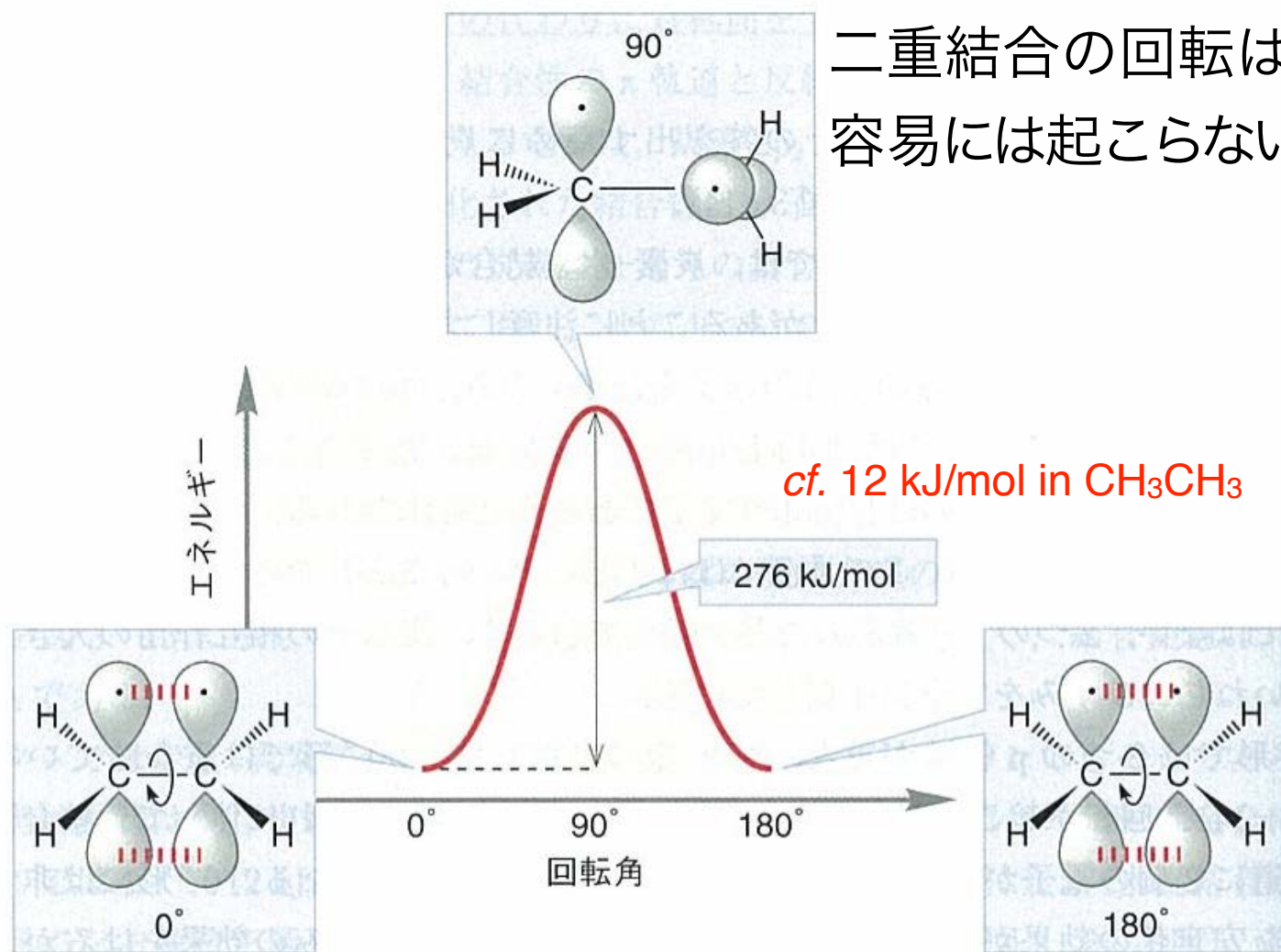


二重結合の簡略表現； σ と π 結合の区別がないことに注意；C=C 結合距離はほぼ $1.33 \text{ \AA}$

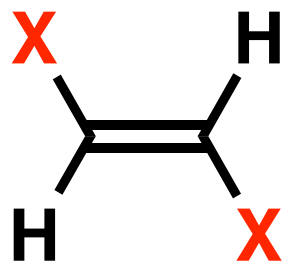
π 結合と σ 結合の違いはアルケンの簡略表現には表れない



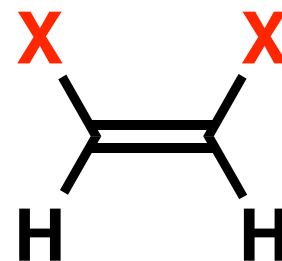
二重結合の回転は…ほぼ起こらない



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)

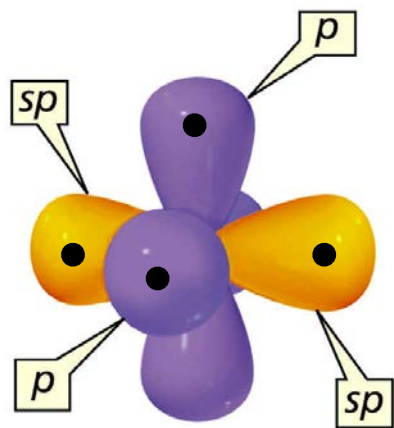
あとで、シス/トランスとは別の呼称を学びます



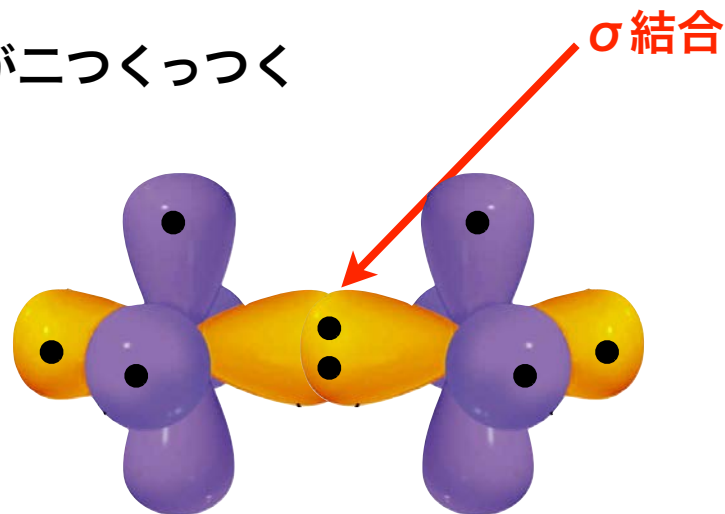
アルキン：構造と結合

アセチレンを例に

まずは、spの形を思いだそう

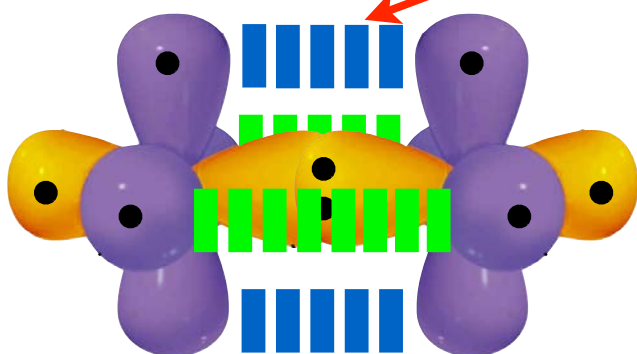


これが二つくっつく

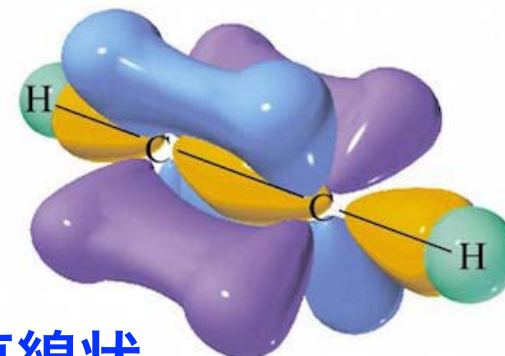


さらに、p電子間も相互作用

π結合が二つ



C≡C三重結合は、
1つのσ結合と2つのπ結合から成る



直線状

有機化合物の命名法の基礎

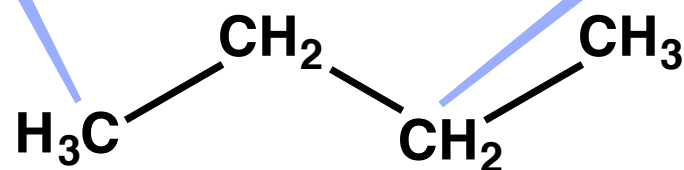
アルカン・アルケン・アルキン
を題材に



炭素の級数

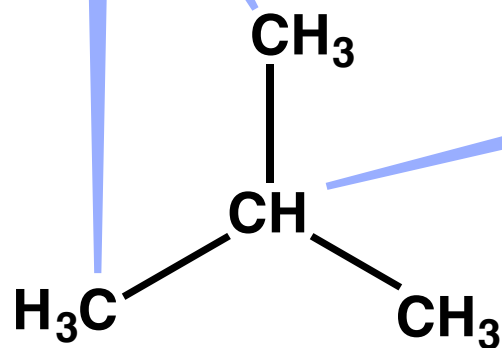
第一級炭素 (primary carbon)

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_3CH_3	-183.3	-88.6
プロパン	propane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-189.7	-43.1
ブタン	butane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-138.4	-0.5
ペンタン	pentane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-129.7	36.1
ヘキサン	hexane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-95	69
ヘプタン	heptane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-90.6	98.4
オクタン	octane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	-56.8	125.7
ノナン	nonane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	-51	150.8
デカン	decane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	-29.7	174.1
ウンデカン	undecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	-25.6	195.9
ドデカン	dodecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	-9.6	216.3
イコサン	icosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	36.8	343.0
トリアコンタン	triacontane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{CH}_3$	66	449.7
ペンタコンタン	pentacontane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{48}\text{CH}_3$	92	



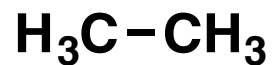


アルカンの慣用名

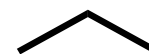
化合物：



メタン
methane

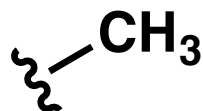


エタン
ethane

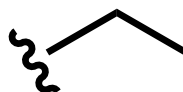


プロパン
propane

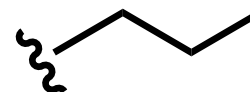
置換基：



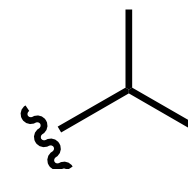
メチル
methyl



エチル
ethyl



プロピル
propyl
(*n*-propyl)



イソプロピル
isopropyl
★★★★

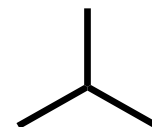


アルカンの慣用名

化合物：



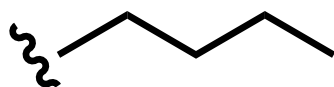
ブタン
butane



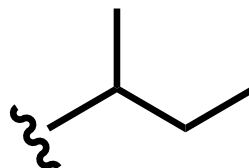
イソブタン
isobutane



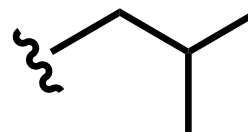
置換基：



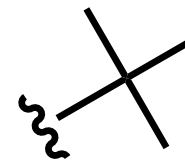
ブチル
butyl
(*n*-butyl)



s-ブチル
s-butyl
(*sec*-butyl)



イソブチル
isobutyl



t-ブチル
t-butyl
(*tert*-butyl)





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



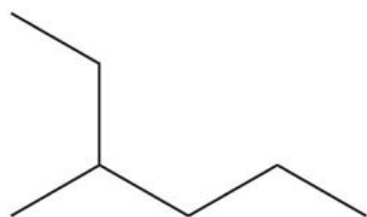
分岐アルカンのIUPAC命名法

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。

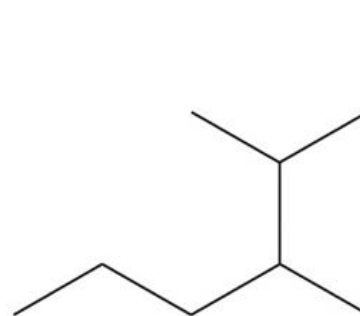


分岐アルカンのIUPAC命名法

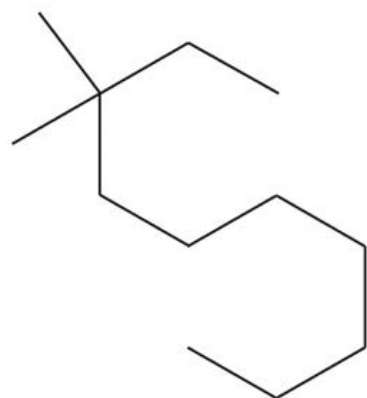
1. 最も長い炭素の直鎖（主鎖）を探す。
2. 位置番号を振る。置換基の位置番号ができるだけ小さくなるように。



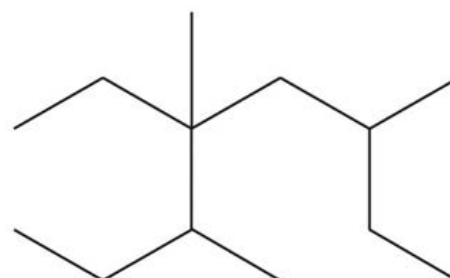
置換ヘキサン



置換ヘプタン



置換デカン

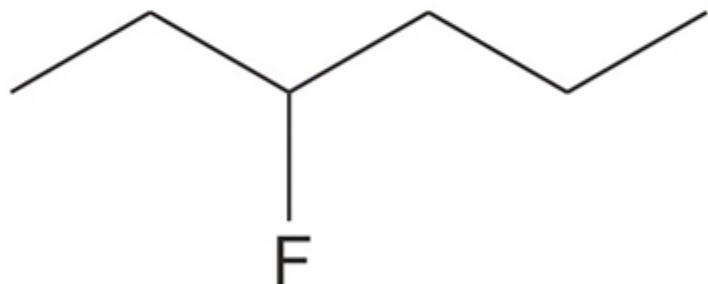
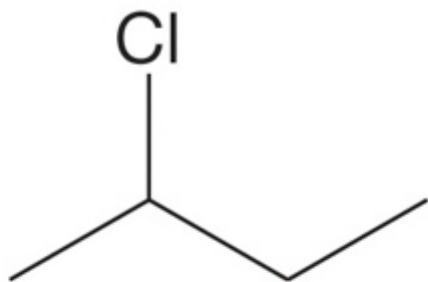


置換オクタン

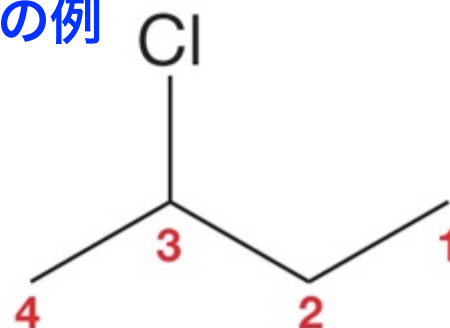


分岐アルカンのIUPAC命名法

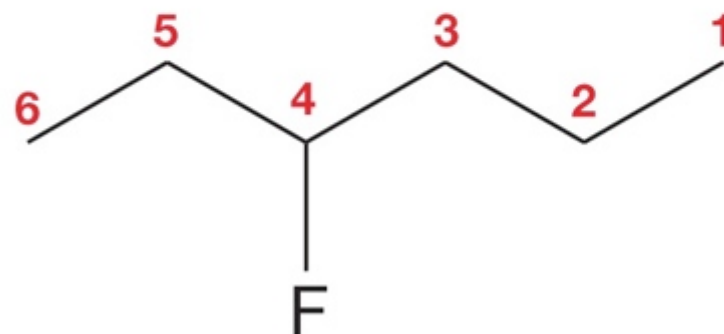
2. 位置番号を振る。置換基の位置番号ができるだけ小さくなるように。



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。

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-

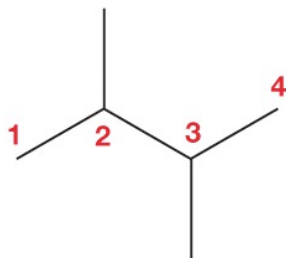
5: penta-

3: tri-

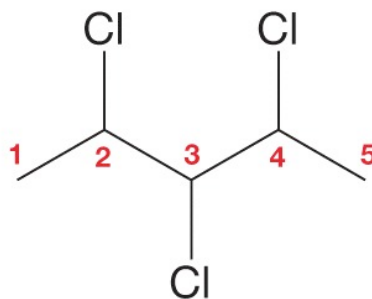
6: hexa-

4: tetra-

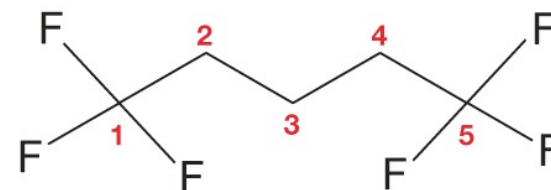
7: hepta-



2,3-Dimethylbutane



2,3,4-Trichloropentane

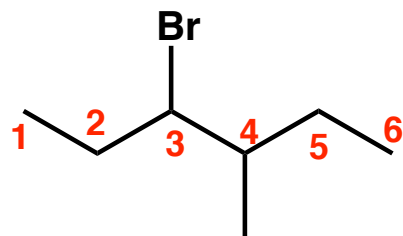


1,1,1,5,5,5-Hexafluoropentane



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。

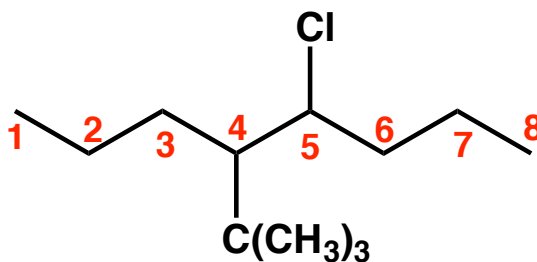


3-ブromo-4-メチルヘキサン

3-bromo-4-methylhexane

4-ブromo-3-メチルヘキサンでも

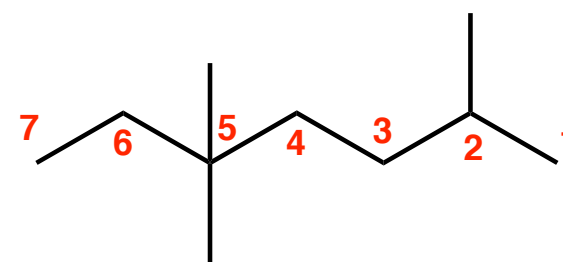
3-メチル-4-ブromoヘキサンでもない



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) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$

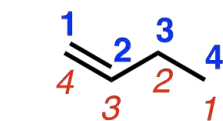
含めない



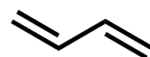
アルケンの命名法

とにかく二重結合に若い番号を！

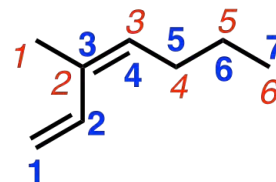
- 二重結合を含む最も長い鎖を基礎（主鎖）にする。常に最長の炭素鎖が主鎖になるとは限らない。（赤字イタリックの番号付けは誤りの例）



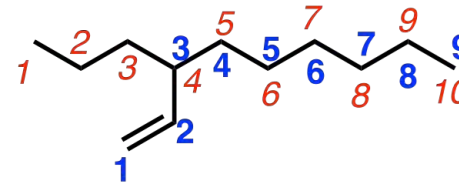
1-ブテン
1-butene
3-ブテンではない



1,3-ブタジエン
1,3-butadiene

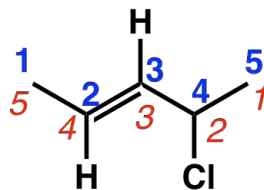


3-メチル-1,3-ヘプタジエン
3-methyl-1,3-heptadiene
2-ビニル-2-ヘキセンではない

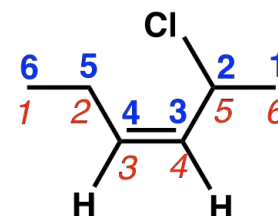


3-プロピル-1-ノネン
3-propyl-1-nonene
4-ビニルデカンではない

- 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。



trans-4-クロロ-2-ペンテン
trans-4-chloro-2-pentene
trans-2-クロロ-3-ペンテン
ではない



cis-2-クロロ-3-ヘキセン
cis-2-chloro-3-hexene
cis-5-クロロ-3-ヘキセン
ではない

★★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。

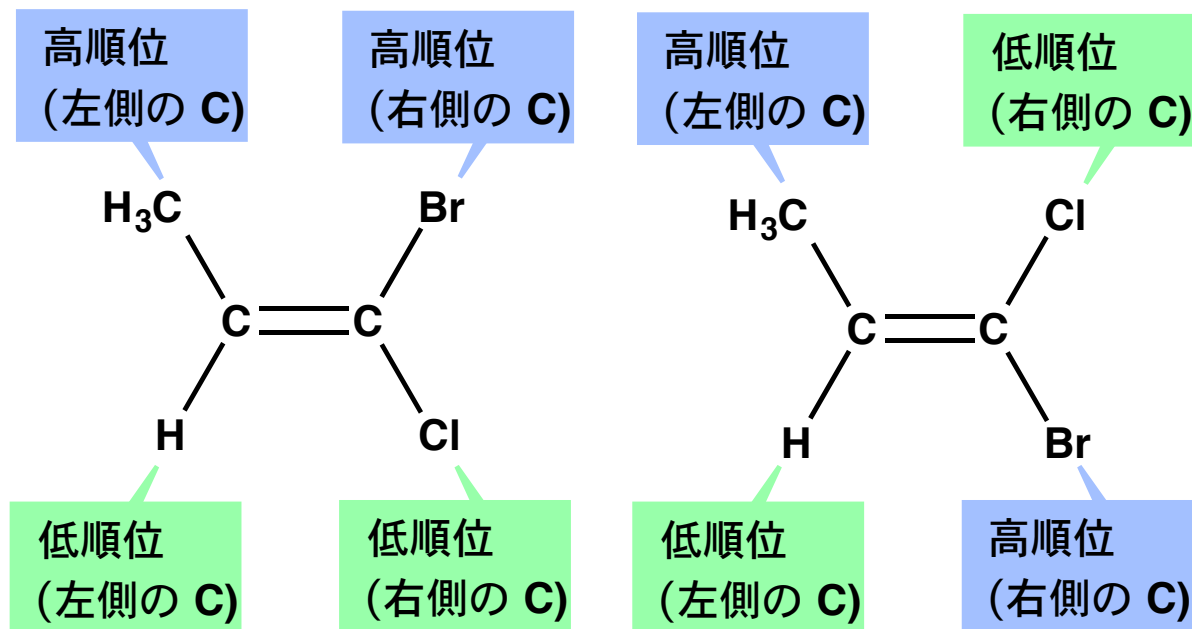
2. 高順位の基が同じ側にあると、*Z*異性体 (*cis*的)

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。

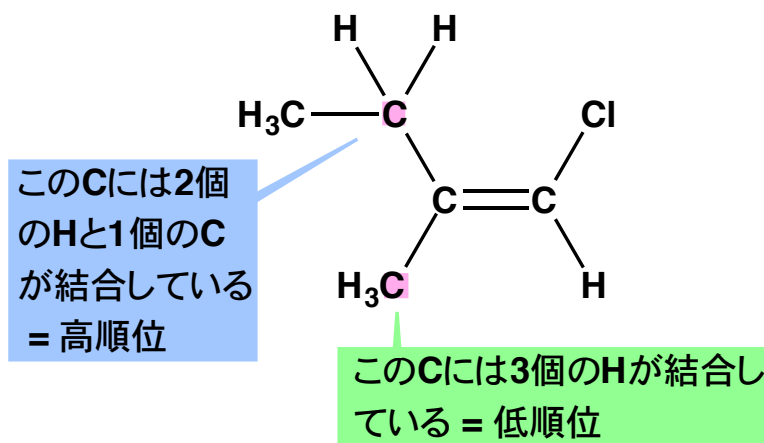
- 原子番号の大きな原子は順位が高い。



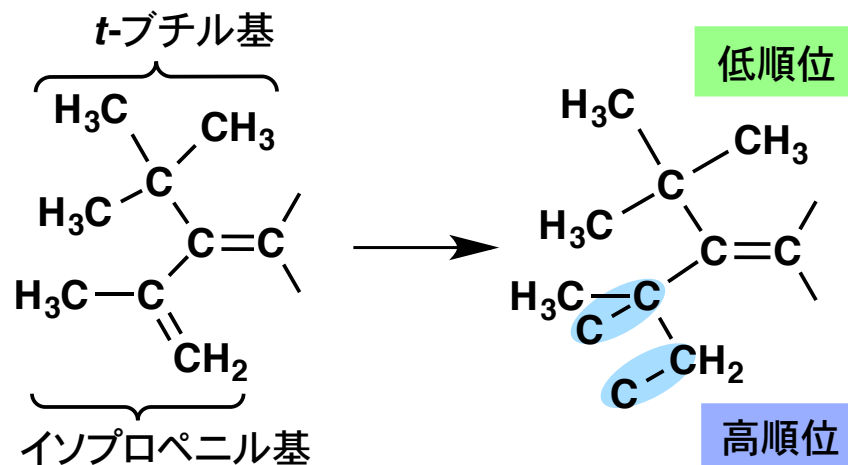
★★置換アルケンの命名：E/Z異性体

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。

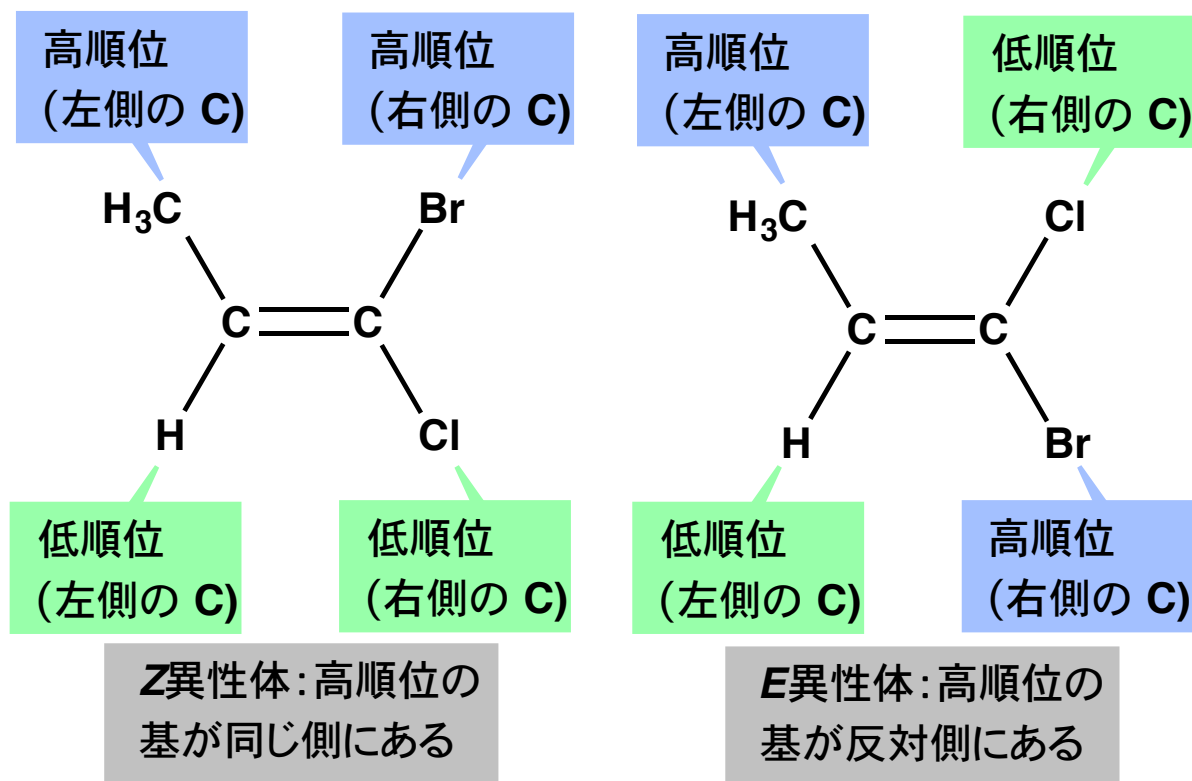


★★★★★・ 二重結合や三重結合は、単結合が2本あるいは3本あるとして扱う。



★★置換アルケンの命名：E/Z異性体

例 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

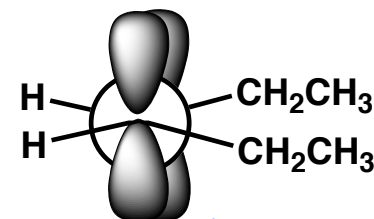


アルケンの相対的安定性 (ヘキセン類の生成熱)

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)	最も安定

- 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。

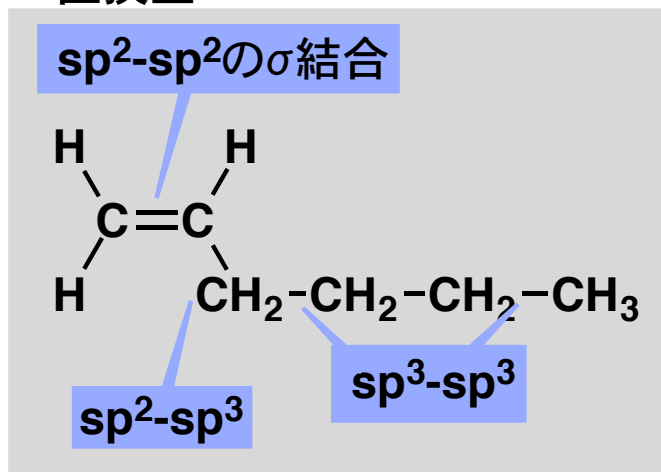


シス体には重なり形になったエチル基同士がぶつかり合うエネルギーの大きな不安定化相互作用がある

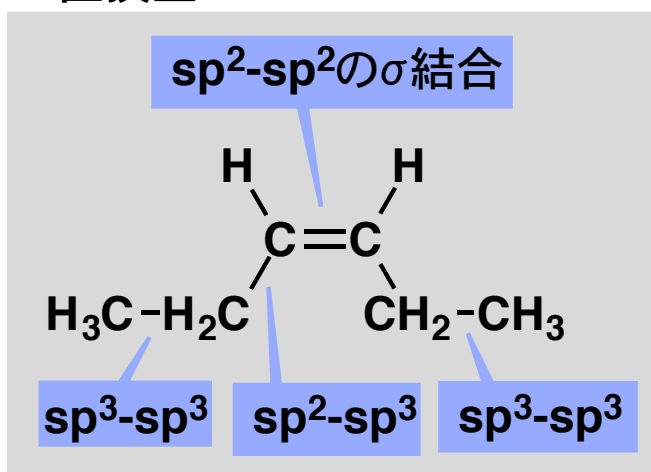


ヘキセンの異性体

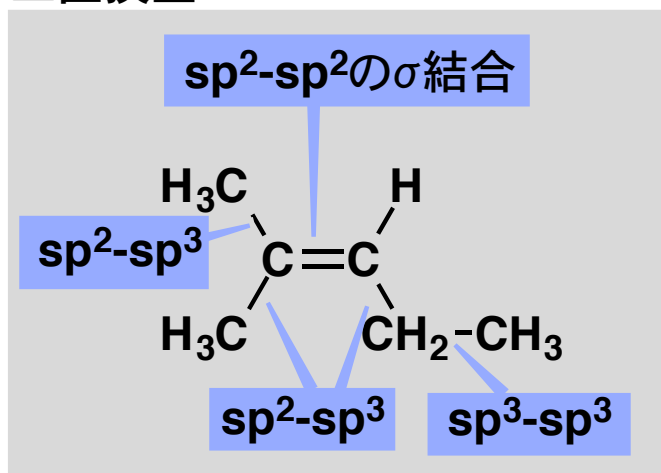
一置換型



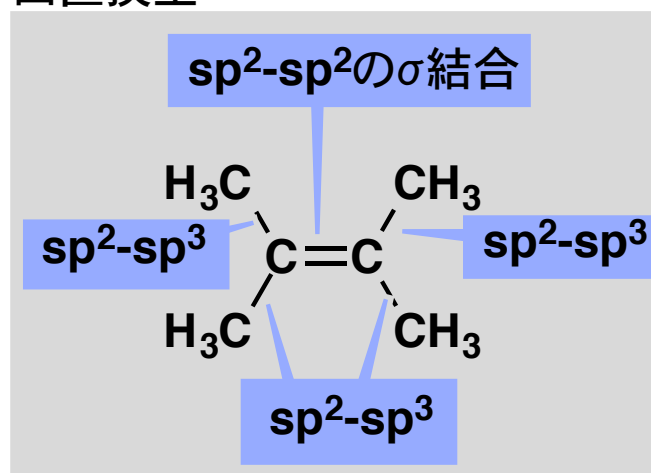
二置換型



三置換型



四置換型

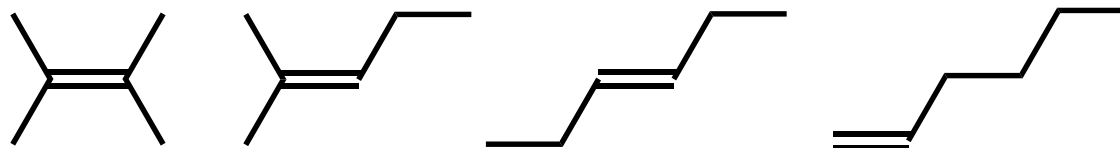


- 置換基の多い二重結合を有するアルケンがより安定・・・炭素-炭素結合での sp^2 混成軌道を有する結合の数による。
→混成軌道のs性が高い方が軌道のエネルギーが低いことに由来。



ヘキセンの異性体

C-C
 σ 結合



sp^2-sp^2

1

1

1

1

sp^2-sp^3

4

3

2

1

sp^3-sp^3

0

1

2

3

最も安定

最も不安定

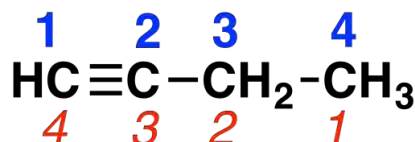
エネルギー



アルキン類の命名

とにかく三重結合に若い番号を！

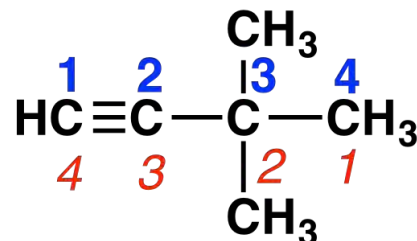
アルケンの命名に類似。赤字イタリックの番号付けは誤りの例。



1-ブチン

1-butyne

3-ブチンではない



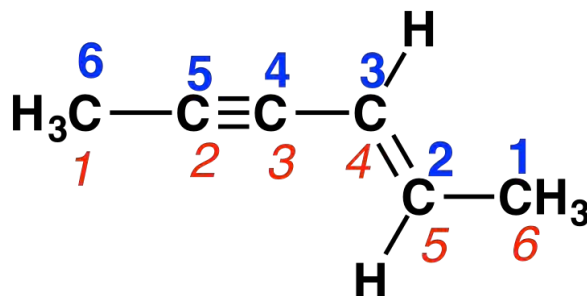
3,3-ジメチル-1-ブチン

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