

有機反応化学

第4回

2018年4月27日

置換アルカン、酸/塩基

大学院理学系研究科化学専攻

後藤 佑樹

質問/コメント集

- ・突然のカラー印刷・片面印刷で資源消費が早そうです。
- ・カラープリントはとても見やすいです！
- ・カラープリント最高です！

- ・授業で解説していない/プリントに載っていないが試験に出るものがあることはありますか？
そんなに鬼畜ではないです まんまではなく、考える必要がある問題は出すと思いますが
- ・工学部の化学系学科に進みたい場合、今の内から買っておくことを推奨する参考書はありますか？

- ・授業前のQ&Aコーナー好きです！とてもためになります。
- ・先生の説明が非常に分かりやすく楽しかったです。
「ジョーンズ有機化学」も購入したので発展的内容も学びたいと思います。
- ・楽しいです。
- ・楽しくなってきました！
- ・かなり発展的で面白かった **ありがとう！**

- ・分子モデルが欲しいです。いらないやつくれませんか。
やです
でもそんなにバカ高くないですよ 生協で1500円くらい？から売ってる

質問/コメント集

- ・ スライド56がとても分かり易かったです。

スライド56って

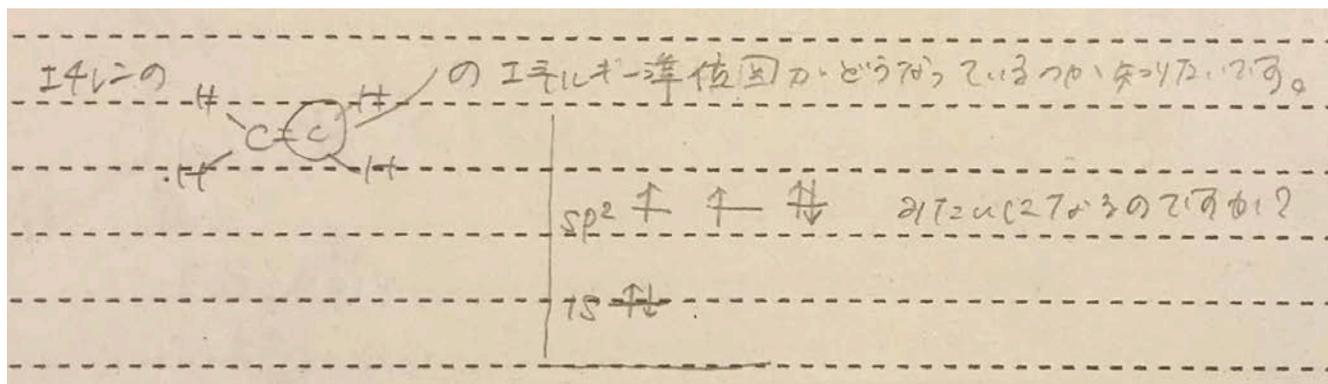


環状化合物

←コレ???

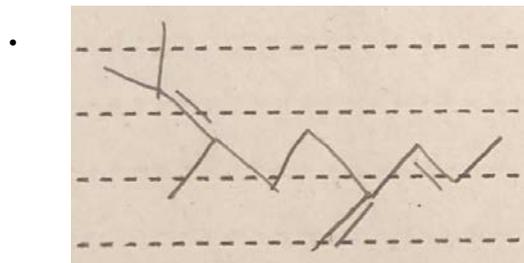
- ・ 第2回自習問題4(f)の解答例、ヘプテンになってませんか？

そのとおり！ 指摘ありがとう Webにあげてるのは修正済み

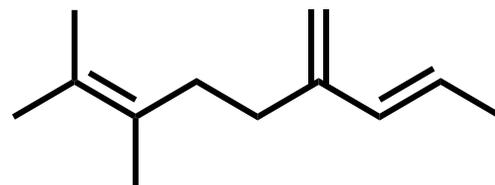


前回のQ&Aで解説済み

質問/コメント集 ～命名法～



左のような場合どれを主鎖にしますか？



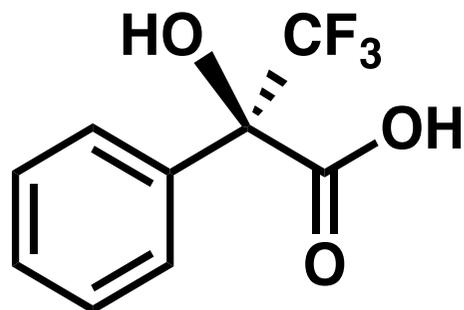
(E)-2,3-dimethyl-6-methylene-2,7-nonadiene

• 演習問題（3）の名前は何ですか？

ベンゼンを主鎖にしないとすると、

(R)-3,3,3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-フェニルプロパン酸 になる気がします。

正解！



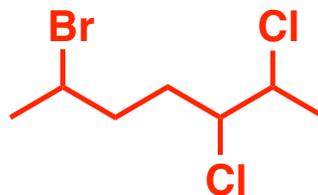
(R)-3,3,3-trifluoro-2-hydroxy-2-phenylpropanoic acid

質問/コメント集 ～命名法～

- 命名法で、数字の和が小さくなるように命名すると高校でやったのは誤りですか？

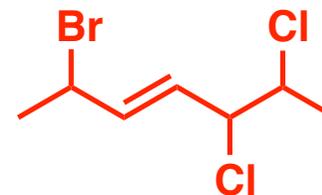


2-bromo-6-chloroheptane



6-bromo-2,3-dichloroheptane

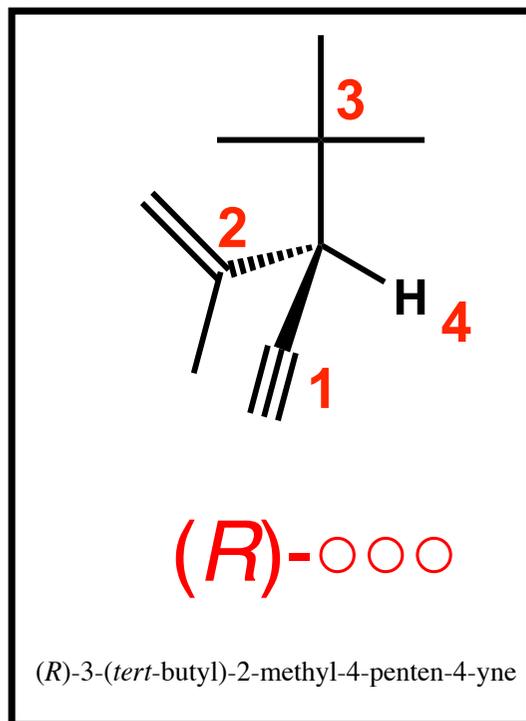
2-bromo-5,6-dichloroheptaneは×



(E)-2-bromo-5,6-dichloro-3-heptene

(E)-6-bromo-2,3-dichloro-4-hepteneは×

- スライド43の



(R)-3-(*tert*-butyl)-2-methyl-**1**-penten-4-yne

だと思います。

そのとおり！ 指摘ありがとう

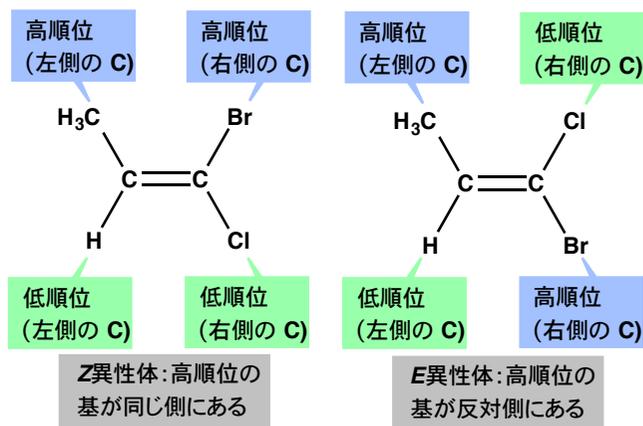
★★★★ 炭素主鎖の決め方の優先順位 をまとめたのがコチラ

1. 主原子団にしようとしている置換基の数が一番多いもの。
2. 二重結合と三重結合の合計数が一番多いもの。
3. 炭素原子数が一番多いもの。
4. 二重結合の数が一番多いもの。
5. **主原子団の位置番号（接尾辞の位置番号）が一番小さいもの。**
6. **不飽和結合の位置番号が一番小さいもの。**
7. 二重結合の位置番号が一番小さいもの。
8. 接頭辞で表される置換基の数が一番多いもの。
9. **主鎖の置換基で接頭辞で表されているもの全部の位置番号が一番小さいもの。**
10. **アルファベット順で先に記載される方。**
11. **アルファベット順に記載されている接頭辞のうち、最初に記載されている置換基の位置番号が一番小さいもの。**

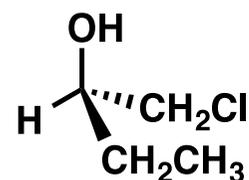
特に重要なものを赤字で示した

質問/コメント集 ～異性体～

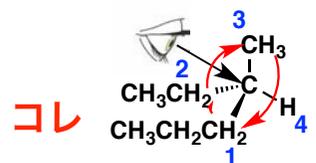
- ・ R/Sを考えるのが楽しかったです。
- ・ R/S表記、高校で軽くやったんですけどあんまり理解できていなかったの理解できて楽しかったです。
あと、僕も甲陽出身です！
- ・ R/SとE/Zあたりの理解があいまいな気がするのできちんと復習しようと思います。
 - ・ E/Zの命名復習。 4つの官能基を比較するのじゃなくて、2つずつ比較する
 - ・ R/S表記とは。くさび形を書いて数字を付けることではないよ 目を描くことでもないよ



3. 次の化合物のキラル中心の絶対配置をR/S表示を用いて示せ。



「R」が答え

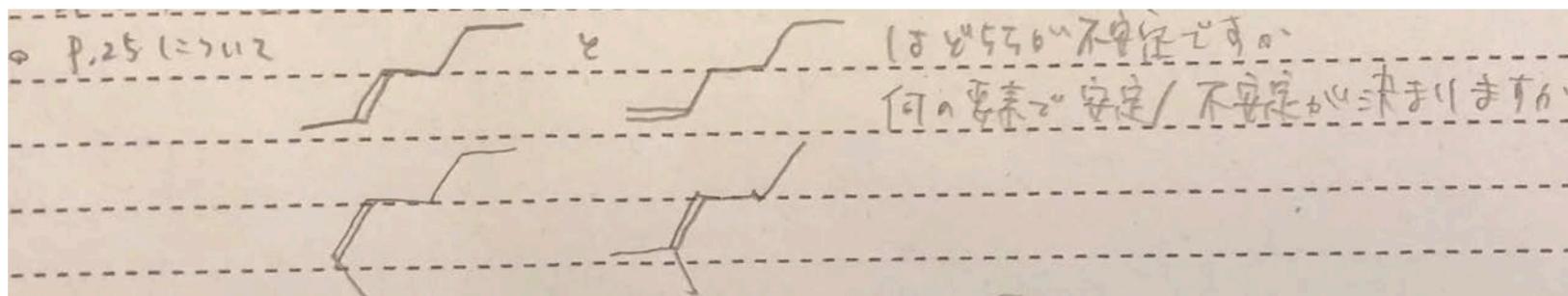


はあくまでも考え方

質問/コメント集 ～異性体～

・ 二重結合のないE/Z異性体を初めてしたので理解したいと思う。 ???

・ P.25について、



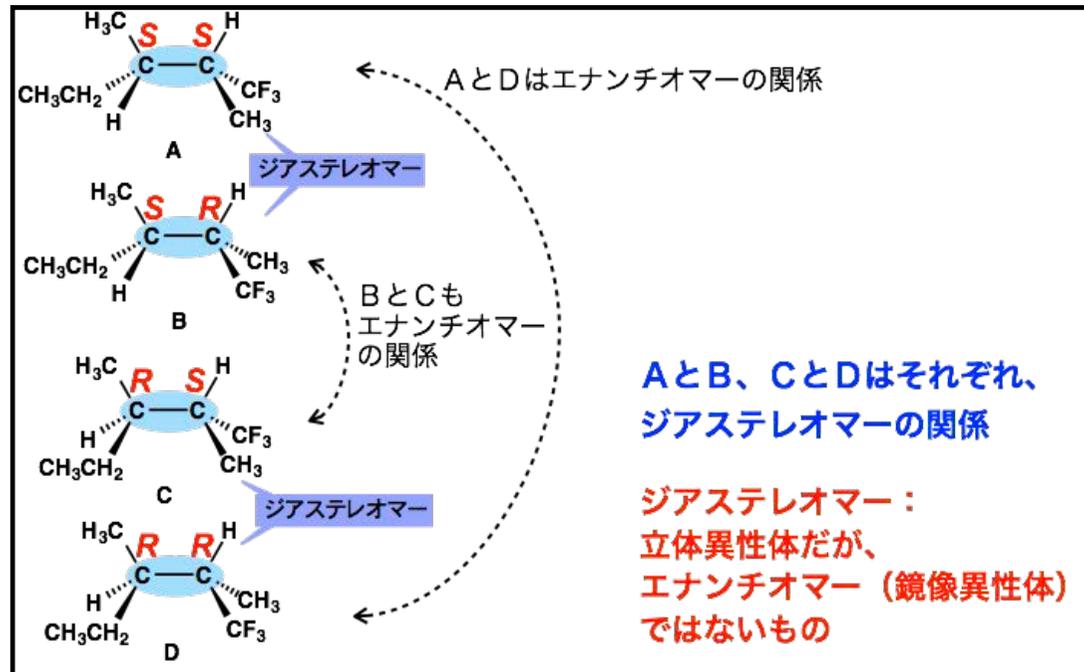
P.23の下の方に記載あり



- ・ 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。

質問/コメント集 ～異性体～

- ・ P.46のAとC、 BとDはジアステレオマーですか？ **スライドには書いてなかったけど、そうです。**



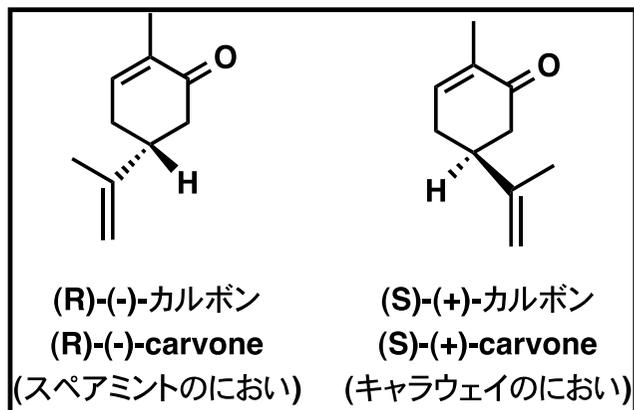
- ・ ジアステレオマーはシス/トランスと複数のキラルを持つものしかないのですか。

基本そう。

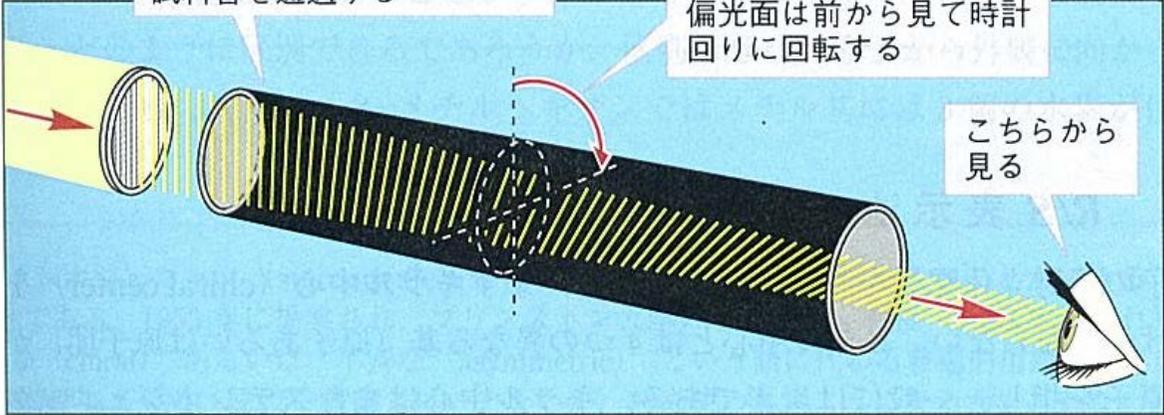
発展で触れたキラル中心を持たないキラル化合物に関連するものは例外としてあるが。

質問/コメント集 ～異性体～

・ P.51の (+) (-) の意味は何ですか？



★★★★★



面偏光が 3-メチルヘキサンの一方の鏡像異性体を含む試料管を通過する

偏光面は前から見て時計回りに回転する

こちらから見る

(+)鏡像異性体は面偏光の面を時計回りに回転させる。(-)鏡像異性体は、ここには示していないが、偏光面を同じ角度だけ反時計回りに回転させる。

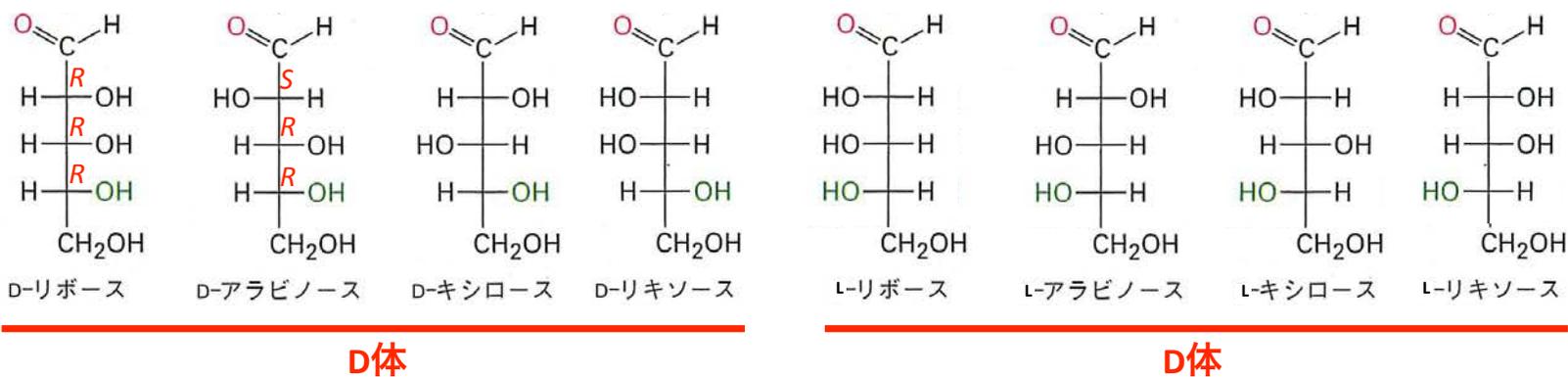
+/-表記は鏡像体の物性を示すもの。
R/SやD/Lの様に、化合物の構造を示すものではないことに注意。

質問/コメント集 ～異性体～

・ D,L表記はどの様に決めているのですか？ [似た質問複数あり](#)

R/Sでは考えてないですよ。R/Sとは全く別の考え方

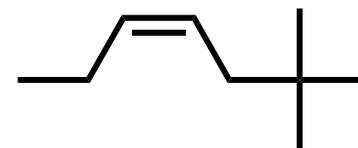
「フィッシャー投影図」という方法で構造式を書いた時に、一番端の官能基が左にあればL体、右にあればD体



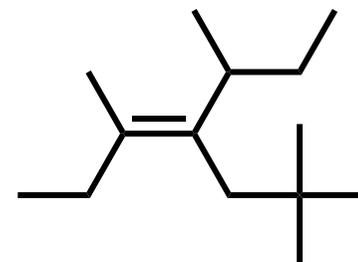
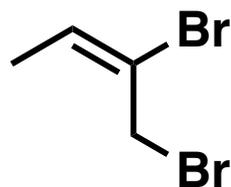
質問/コメント集 ～異性体～

・ cis/transをE/Zで書いても良いのでしょうか？

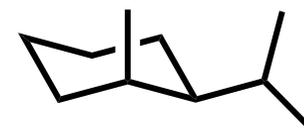
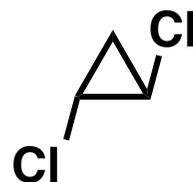
どちらでも良い場合



一般にE/Zのみを使う場合



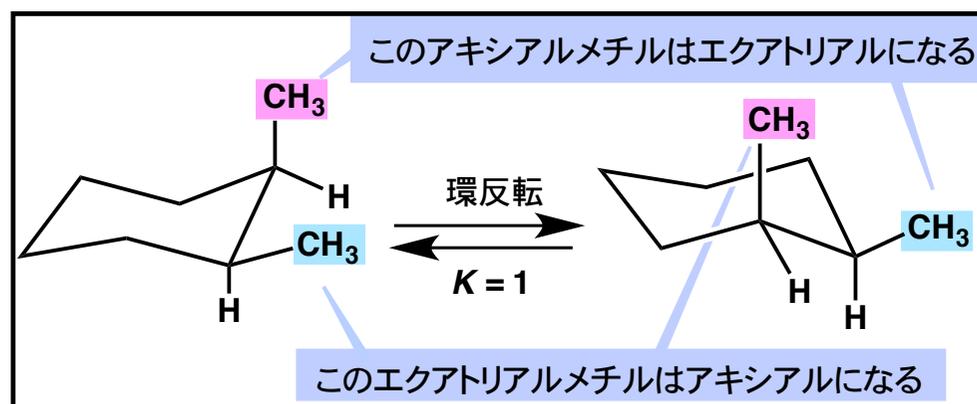
一般にcis/transのみを使う場合



質問/コメント集 ～立体配座～

- ・アキシアルのHがエクアトリアルに移動するのが可視化によって具体的にイメージできたのが良かったです。
- ・だまし舟の例が秀逸
- ・模型が分かりやすかったです！
- ・スライド73の $K=1$ ってなんですか？ [似た質問複数あり](#)

ありがとう



平衡定数が1
つまり半々

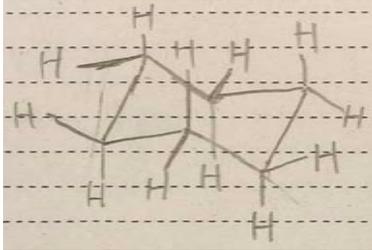
表5・3 25°Cにおけるアルキルシクロヘキサンのアキシアル-エクアトリアルのエネ
ルギー差 ΔG (単位 kJ/mol. 括弧内は kcal/mol) と平衡定数 K

化合物		$-\Delta G$	K
メチルシクロヘキサン	methylcyclohexane	7.28 (1.74)	19.5
エチルシクロヘキサン	ethylcyclohexane	7.49 (1.79)	21.2
プロピルシクロヘキサン	propylcyclohexane	9.25 (2.21)	43.4
イソプロピルシクロヘキサン	isopropylcyclohexane	10.92 (2.61)	86.0
<i>t</i> -ブチルシクロヘキサン	<i>t</i> -butylcyclohexane	23.01 (5.5)	11,916

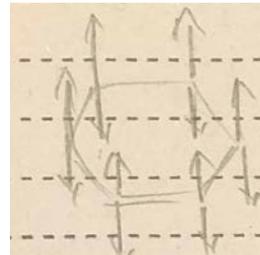
P.70にも
登場していました

質問/コメント集 ～立体配座～

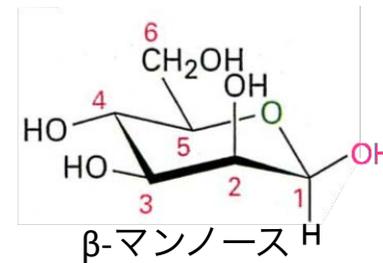
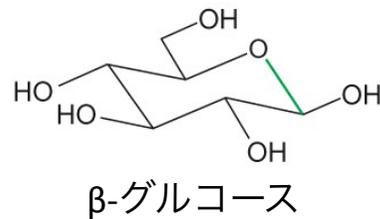
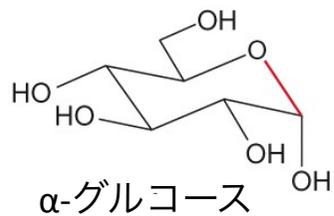
- ・上手に書けました！



良い感じです



- ・これまでシクロヘキサンはこういうイメージ→
で捉えていましたが、本当はアキシアルとエクアトリアルエクアトリアルの2種類ということが分かりました。
グルコースなどの六員環の糖にある -OH 基や -H 基もアキシアルとエクアトリアルエクアトリアルの配置ですか。

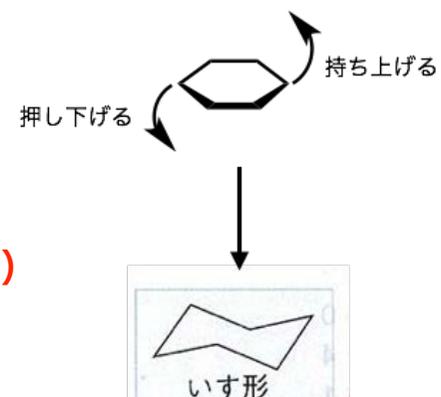


そうです

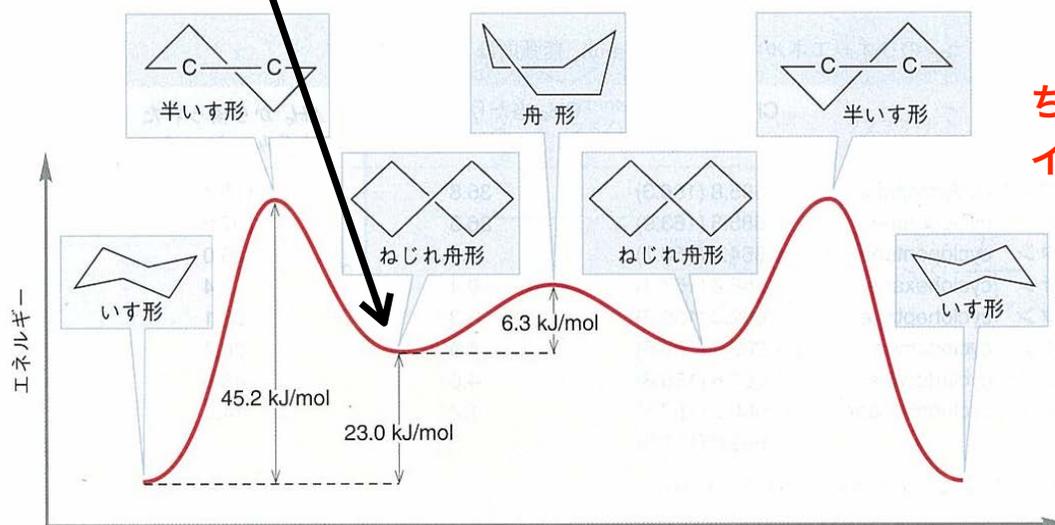
質問/コメント集 ～立体配座～

- ・シクロヘキサンの各C原子は対等ですか？ **等価です**
持ち上げ/押し下げた計4つと真ん中の2つは別のように見えます。

**それは気のせいです
(模型で確認してみてください)**



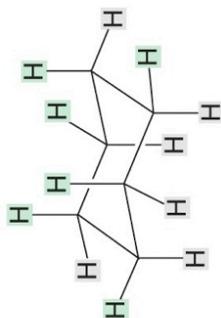
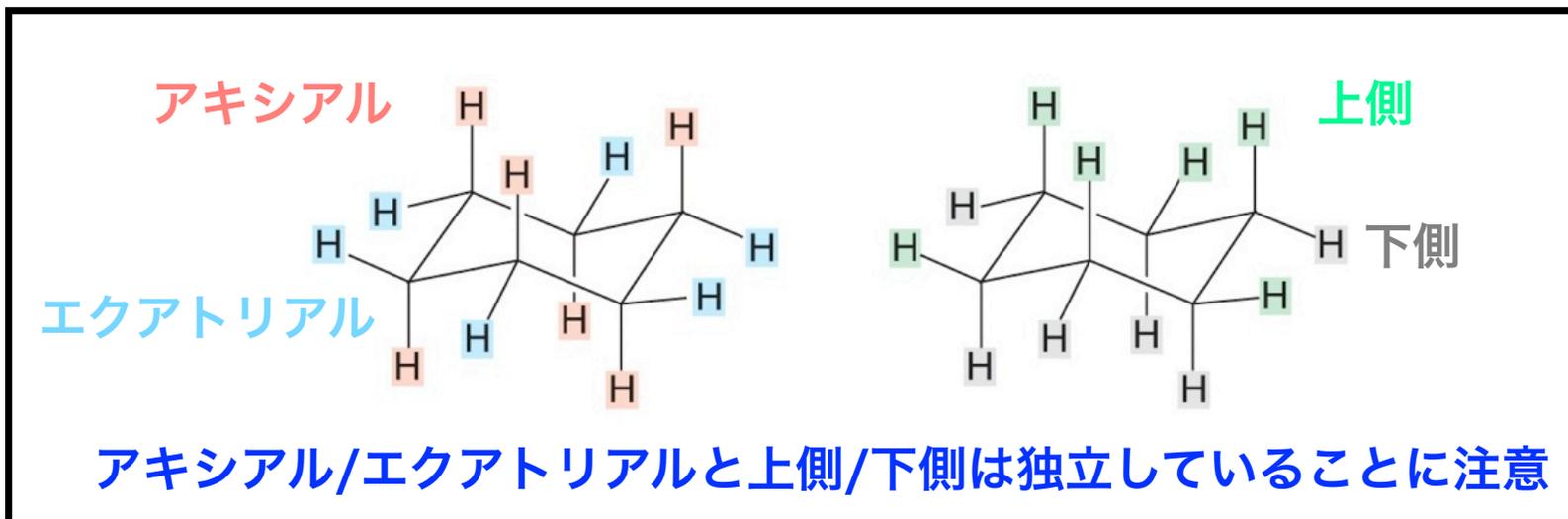
- ・シクロヘキサンのこの部分に来てエネルギーを失ったらここで安定化するんですか？



**ちょっと語弊があるけど、
イメージ的にはそう**

質問/コメント集 ～立体配座～

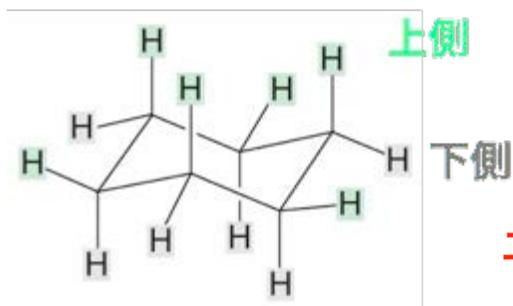
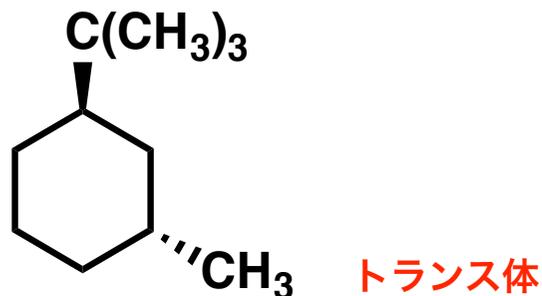
- ・ P68の上側/下側というのは紙面上の図での上下ということでもいいですか？



紙の上での上/下というより、環のどちら側かということ

演習問題解説

2. 次の分子の代表的な立体配座を二つ図示せよ。また、二つの立体配座の相対的安定性について考察せよ。



なので、

二つの置換基は、上と下でいうと反対側に位置する



より大きなtBu基がエクアトリアルになっている左の配座がより安定

第4回

置換アルカン、酸/塩基

今回の講義で学んで欲しいことまとめ

- ・🌀 ハロアルカン・アルコール・アミン・エーテルの命名
- ・🌀 ハロアルカン・アルコール・アミン・エーテルの構造と性質
- ・🌀 **有機化学における酸と塩基の概念**
- ・🌀 ハロアルカン・アルコール・アミン・エーテルの化学的性質

置換アルカンの命名法

- ハロアルカン
- アルコール
- アミン
- エーテル

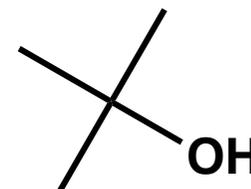
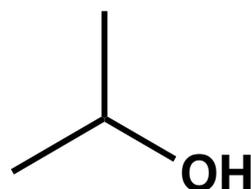
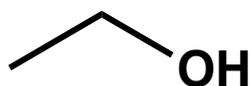
ハロアルカン (ハロゲン化アルキル) (Alkyl halide)

- ・ アルカンの水素がハロゲンで置換。
- ・ 慣用的な命名法と体系的な置換命名法が用いられるが、分子が複雑になるつれて置換命名法が主に用いられる。

化合物	慣用名 	体系名 
$\text{CH}_3\text{-F}$	フッ化メチル methyl fluoride	フルオロメタン fluoromethane
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Br}$	臭化エチル ethyl bromide	ブロモエタン bromoethane
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-I}$	ヨウ化イソプロピル isopropyl iodide	2-ヨードプロパン 2-iodopropane
$(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}$	塩化 <i>t</i> -ブチル <i>t</i> -butyl chloride	2-クロロ-2-メチルプロパン 2-chloro-2-methylpropane
CH_2Br_2	臭化メチレン methylene bromide	ジブロモメタン dibromomethane
CHCl_3	クロロホルム chloroform	トリクロロメタン trichloromethane
$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	臭化ビニル vinyl bromide	ブロモエテン bromoethene
$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{Cl}$	塩化アリル allyl chloride	3-クロロプロペン 3-chloropropene

アルコール

- ・ アルカンの水素がOHで置換されたもの。



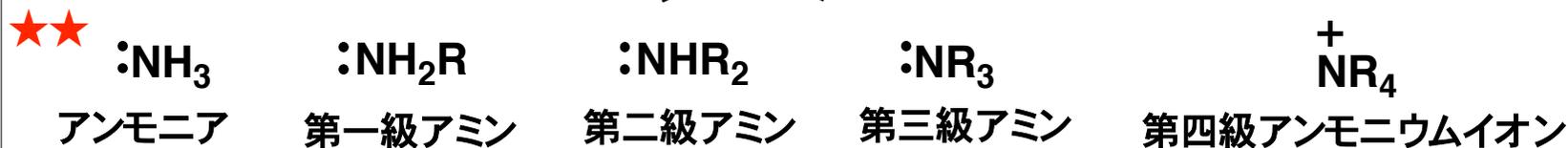
★★ 一級アルコール
(primary)

二級アルコール
(secondary)

三級アルコール
(tertiary)

水酸基が結合した炭素の置換度で分類される

アミン

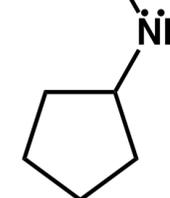
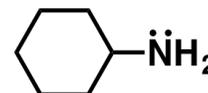
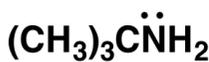
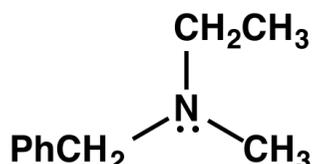
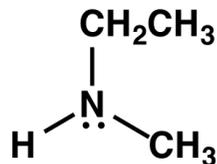
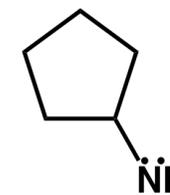
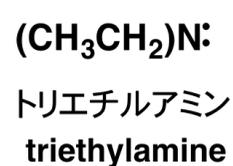
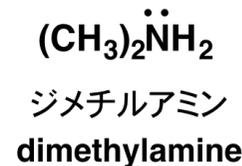
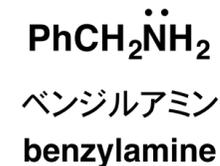
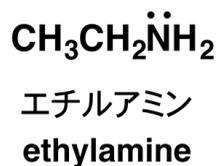
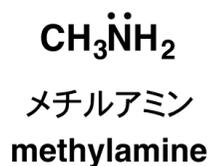


窒素の置換度で分類される

★★★★★

命名法

第一級アミンは置換基の名前に接尾語”アミン”をつけて命名する。同じ置換基を持つ第二級、第三級アミンはジアルキル、トリアルキルアミンとなる。異なる場合にはアルファベット順に並べる。



エチルメチルアミン
ethylmethylamine
(メチルエチルアミンで
はない)

ベンジリエチル
メチルアミン
benzylethl-
methylamine

t-ブチルアミン
t-butylamine

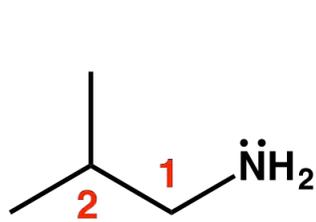
プロピルアミン
propylamine

シクロヘキシルアミン
cyclohexylamine

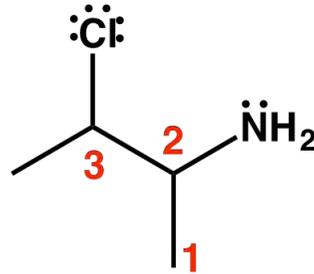
ジシクロペンチルアミン
dicyclopentylamine



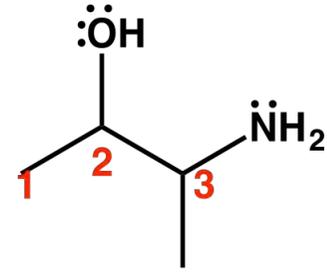
官能基のあるアミンの命名



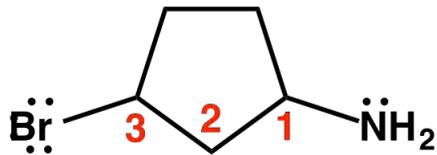
イソブチルアミン
isobutylamine
または
2-メチル-1-プロパンアミン
2-methyl-1-propanamine



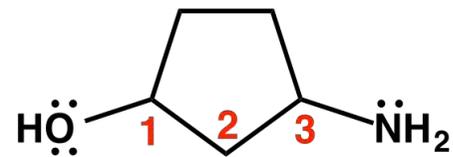
3-クロロ-2-ブタンアミン
3-chloro-2-butanamine
(2-クロロ-3-ブタンアミンではない;
2-アミノ-3-クロロブタンは使わない
方がよい)



3-アミノ-2-ブタノール
3-amino-2-butanol
(2-アミノ-3-ブタノール, 3-アミノ
-2-ヒドロキシブタン, あるいは 2-
アミノ-3-ヒドロキシブタンは誤り)



3-ブロモシクロペンチルアミン
3-bromocyclopentylamine
(3-ブロモアミノシクロペンタンではない)



3-アミノシクロペンタノール
3-aminocyclopentanol
(3-ヒドロキシシクロペンチル
アミンではない)

より優先度の高い官能基がある場合、
アミノ基を置換基として命名する

エーテル (ether)

★★

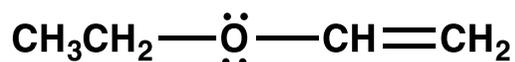
- 慣用名・・・酸素によって結ばれた2つの基の名前をアルファベット順に並べて、エーテルという語を添える。

★★★★

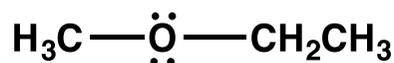
- 置換命名法では、接尾辞のoxyを用いて官能基を命名する。



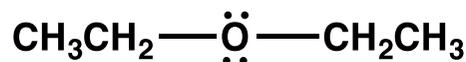
ジメチルエーテル
dimethyl ether



エチルビニルエーテル
ethyl vinyl ether

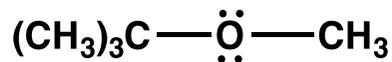


エチルメチルエーテル
ethyl methyl ether



ジエチルエーテル
diethyl ether

(エーテル ether)



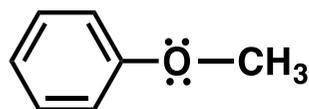
t-ブチルメチルエーテル
t-butyl methyl ether



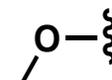
★★★★
フラン
furan



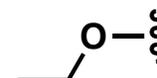
★★★★
テトラヒドロフラン
tetrahydrofuran (THF)



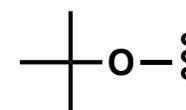
メチルフェニルエーテル
methyl phenyl ether
(アニソール anisole)



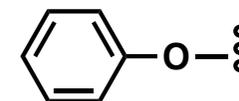
methoxy



ethoxy



t-butoxy



phenoxy

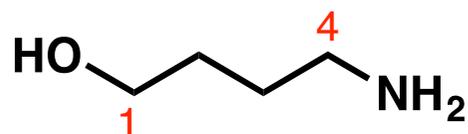


ここで、命名法の補足1

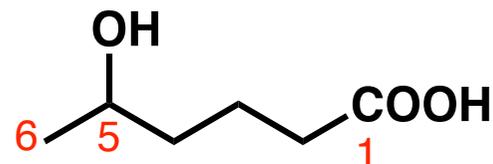
- どの官能基を主原子団（接尾辞表記）として示すか？

これらはどう命名する？

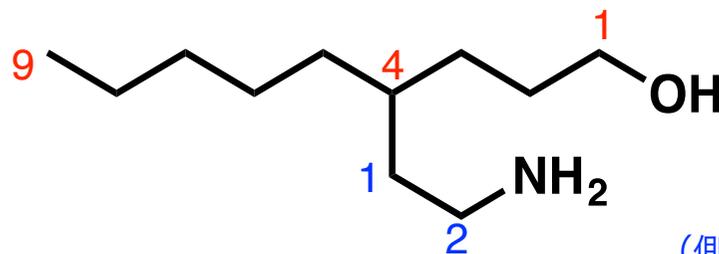
優先順位：COOH > OH > NH₂



4-amino-1-butanol



5-hydroxyhexanoic acid



4-(2-aminoethyl)-1-nonanol

(側鎖の炭素鎖の位置番号は、
主鎖に接続している炭素を1とする)



ここで、命名法の補足 2

主原子団の優先順位をまとめたのがコチラ

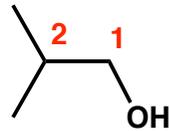
1. Oniumと類似の陽イオン (ammonium等)
2. **酸** : **COOH**, COOOH, 両者のS誘導体, Se誘導体、次にスルホン酸, スルフィン酸の順
3. **酸誘導体** : **無水物**、**エステル**、アシルハライド、アミド、ヒドラジド、イミド、アミジンなどの順
4. ニトリル、次にイソシアニド
5. **アルデヒド**、そのS類似体、Se類似体、これらの誘導体
6. **ケトン**、その類似体と誘導体 (アルデヒドと同じ順序)
7. **アルコールとフェノール**、次にS、Se、Te、類似体、次に (ハロゲン化水素以外の) 無機酸の中性エステルを同じ順に。
8. ヒドロ過酸化物
9. **アミン**、イミン、ヒドラジンなどの順
10. **エーテル**、S類似体、Se類似体
11. 過酸化物

この講義で扱う予定の化合物を赤字で示した

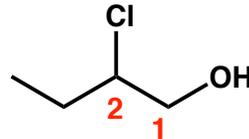


いくつか命名例

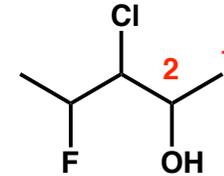
参考までに



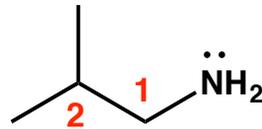
2-メチル-1-プロパノール
2-methyl-1-propanol
(イソブチルアルコール
isobutyl alcohol)



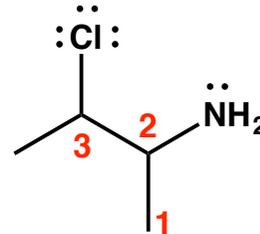
2-クロロ-1-ブタノール
2-chloro-1-butanol



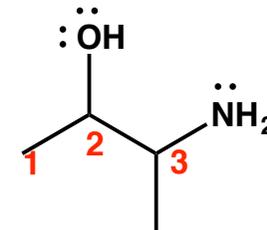
3-クロロ-4-フルオロ-
2-ペンタノール
3-chloro-4-fluoro-2-pentanol



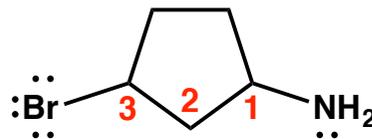
イソブチルアミン
isobutylamine
または
2-メチル-1-プロパンアミン
2-methyl-1-propanamine



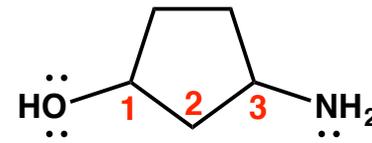
3-クロロ-2-ブタンアミン
3-chloro-2-butanamine
(2-クロロ-3-ブタンアミンではない;
2-アミノ-3-クロロブタンは使わない
方がよい)



3-アミノ-2-ブタノール
3-amino-2-butanol
(2-アミノ-3-ブタノール, 3-アミノ
-2-ヒドロキシブタン, あるいは 2-
アミノ-3-ヒドロキシブタンは誤り)



3-ブロモシクロペンチルアミン
3-bromocyclopentylamine
(3-ブロモアミノシクロペンタンではない)



3-アミノシクロペンタノール
3-aminocyclopentanol
(3-ヒドロキシシクロペンチル
アミンではない)

置換アルカンの 構造と物理的性質

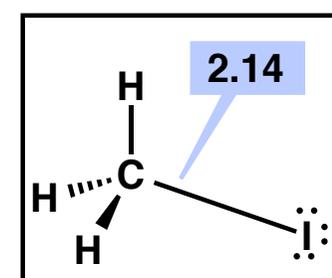
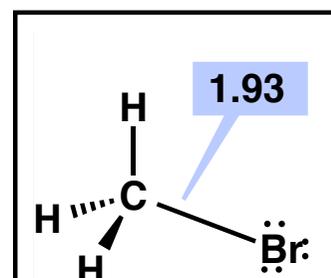
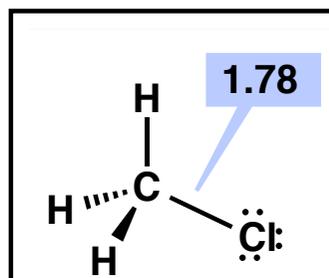
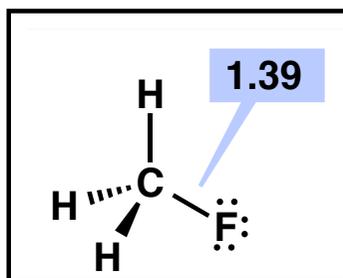
- ハロアルカン
- アルコール
- アミン
- エーテル



ハロゲンアルカンの構造

- ・ 単純なハロゲン化アルキルはほぼ**正四面体構造**で、その結合炭素は**sp³混成**.
- ・ 周期表を下がるに従いC-X結合距離が長くなり、結合強度は弱くなる.

C-X 結合距離 (Å)



結合エネルギー (kJ/mol, 括弧内は kcal/mol)

481 (115)

351 (84)

301 (72)

243 (58)

上記結合エネルギーは均一結合開裂 (2つの中性ラジカルの生成) に必要なエネルギー



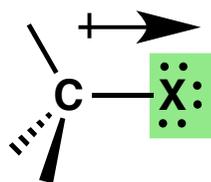
ちょっと脱線して…

双極子モーメント

(ハロアルカンの物理的性質と共に)

ハロアルカン为例に…

- ・ハロゲンは電気陰性原子であり，炭素-ハロゲン結合の電子を強く求引する。
- ・ハロアルカンは約 2D (デバイ) の双極子モーメントを持つ。



\rightarrow は $\delta^+ - \delta^-$ を表す

炭素-ハロゲン結合は分極しており大きな双極子モーメントをもつ。

X = F, Cl, Br, I

双極子モーメントの大きな分子は
 沸点が高くなる傾向がある
 (双極子-双極子間引力)

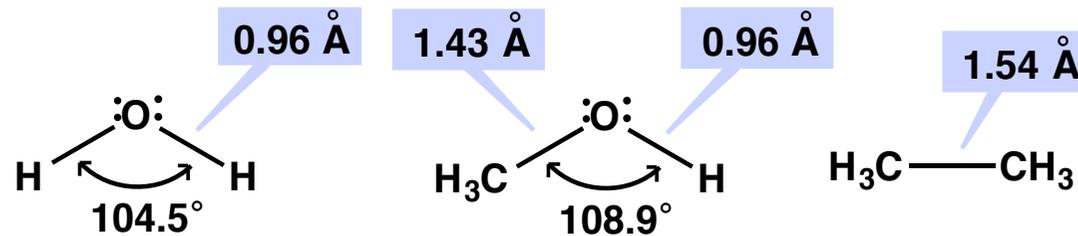
ハロゲン化
アルキル

双極子
モーメント
(D)

フッ化メチル	1.85
フッ化エチル	1.94
塩化メチル	1.87
塩化エチル	2.05
臭化メチル	1.81
臭化エチル	2.03
ヨウ化メチル	1.62
ヨウ化エチル	1.91

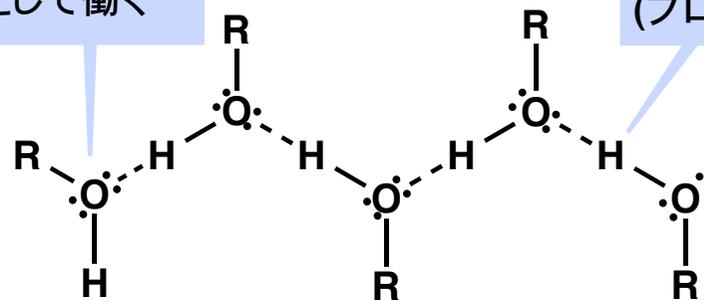
★★ アルコールの構造と物理的性質

- その構造は水に近く、R-O-Hの結合角は水のそれよりも少し広がっている。
- 炭素-酸素の結合距離は炭素-炭素よりも少し短く、強い結合である。
- 酸素の存在により大きく分極しており、**大きな双極子モーメント**を持つ。
- アルコール分子は**双極子-双極子相互作用**と**水素結合**(hydrogen bonding)のために強く会合している(20 kJ/mol)→**沸点高**。また、分子量の小さいアルコールは**水への溶解性大**。



酸素原子はブレンステッド塩基
(プロトン受容体)として働く

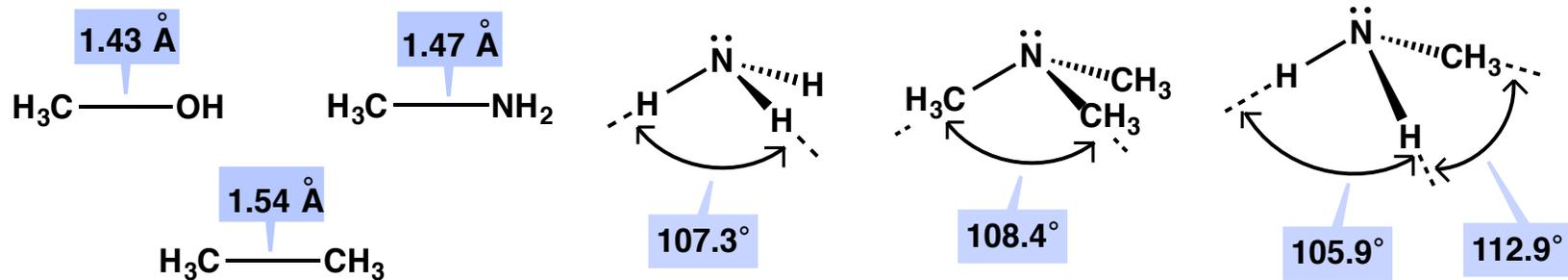
水素原子はブレンステッド酸
(プロトン供与体)として働く





アミンの構造

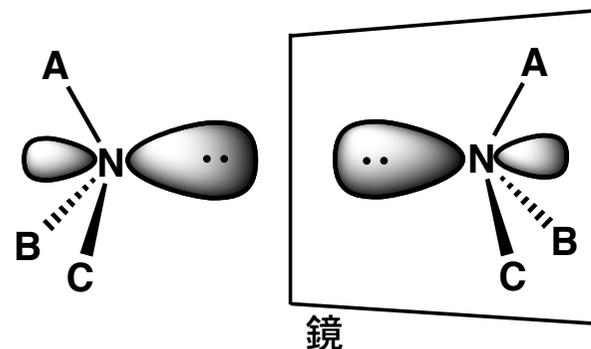
- 炭素-窒素結合は炭素-炭素結合よりもわずかに短い。
- アミンの窒素は sp^3 混成。三角錐構造。





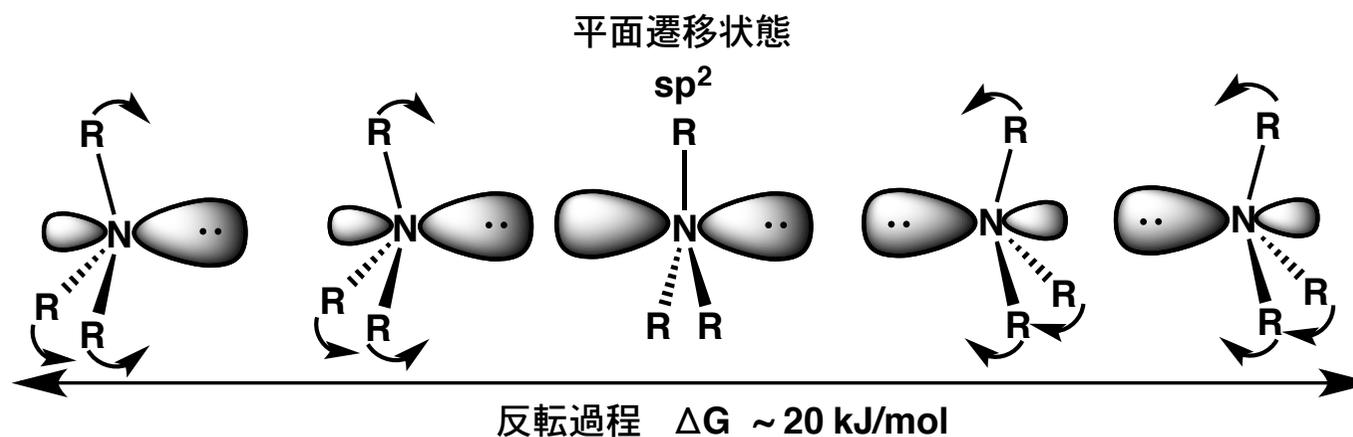
アミンの窒素上の立体

実は…、アミンの窒素はキラル中心である



反転して鏡像の三角錐ができる

但し、両者は互いに相互に入れ替わる（アミンの反転）ため、
実質的にラセミ体として存在する。

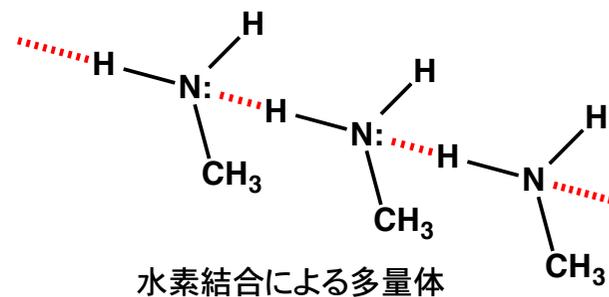
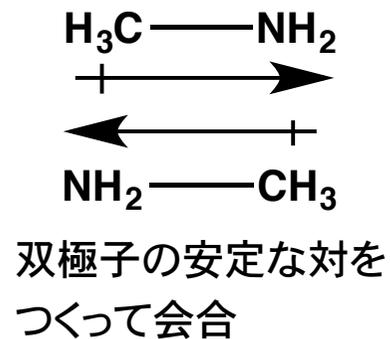


反転速度は極めて速く、低温でも一方の鏡像体を単離することは困難。



アミンの物理的性質

- 同じ分子量の炭化水素よりもずっと高い沸点を示す。これは、アルコールの時と同様に**双極子-双極子相互作用**と**水素結合**が影響している。



置換アルカンの
化学的性質
の前に…

酸・塩基



有機化学における酸・塩基

有機化学における酸・塩基には、大きく分けて二種類ある

ブレンステッド酸/ブレンステッド塩基 (Brønsted)

高校での酸/塩基はコレ！

プロトン (H^+) を供与する分子：ブレンステッド酸

プロトン (H^+) を受けとる分子：ブレンステッド塩基

ルイス酸/ルイス塩基 (Lewis)

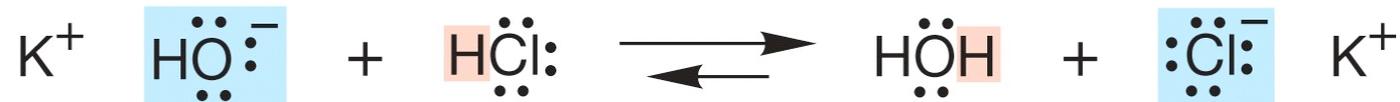
(多分) 新しい概念

電子対を受けとる分子：ルイス酸

電子対を供与する分子：ルイス塩基

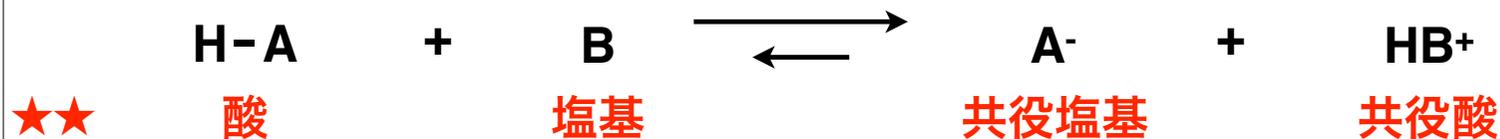
★ ブレンステッド酸と塩基 (高校の復習も)

ブレンステッド酸/塩基間の反応の例



ここでは、水酸化物イオンと塩化物イオンがH⁺を求めて競っている。
(より強い塩基である水酸化物イオンが勝つ)

ブレンステッド酸/塩基間の反応の一般式



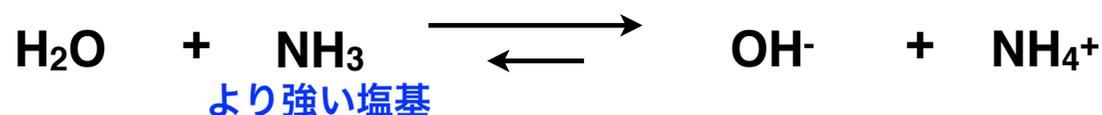
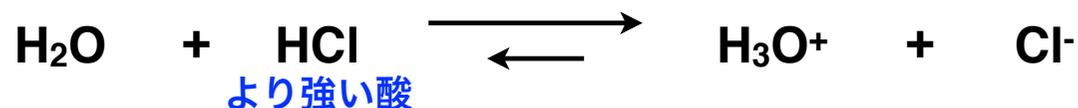
逆反応時にそれぞれ塩基・酸として働くことになるから、
共役塩基・共役酸と呼ぶ

クイズ：上の反応式において、酸・塩基・共役塩基・共役酸の働きをしているのはそれぞれ何か？

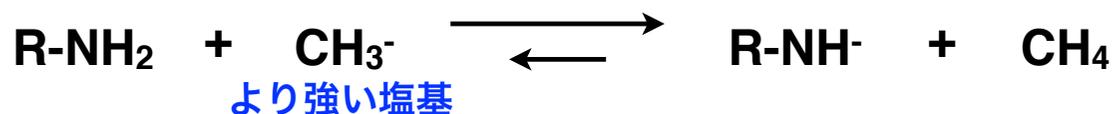
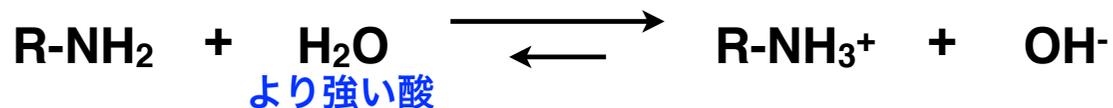
★★ 酸と塩基：絶対に理解して欲しいこと

酸や塩基というのは、絶対的なものではなく、相対的なもの

例1 水はブレンステッド酸としてもブレンステッド塩基としても働く



例2 アミンでもブレンステッド酸としてもブレンステッド塩基としても働く



相手がいて初めて酸/塩基として働ける というイメージを持とう



酸の強さの指標：pKa値

ブレンステッド酸の水中での解離の一般式



平衡定数は、

$$K = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

溶媒の水は過剰で
濃度一定なので、

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

pHの時の同様に、

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

pKaが小さいほど、強い酸



酸の強さの指標：pKa値

代表的な化合物のpKa値

化合物	pKa	化合物	pKa
HI	-10	H ₄ N ⁺	9.2
H ₂ SO ₄	-3	CH ₃ OH _H	15.5
HBr	-9	H ₂ O	15.7
HCl	-8	ROH _H	16~18
ROH ₂ ⁺	-2	HC≡CH	24
H ₃ O ⁺	-1.7	NH ₃	38
HNO ₃	-1.3	H ₂ C=CH ₂	44
HF	3.2	(CH ₂) ₃ (シクロプロパン)	46
RCOOH _H	4~5	CH ₄	50~60
H ₂ S	7.0	(CH ₃) ₃ CH _H	50~70

異なる種類の H がある場合、H が酸として解離する。

酸や塩基というのは、絶対的なものではなく、相対的なもの
一般的な「酸」であっても、より強い酸がいれば塩基として働く



酸の強さの指標：pKa値

ブレンステッド酸の強さは何で決まるか？

共役塩基がどれだけ安定か

(いかにH⁺を放出してA⁻になりたがっているか？)



$$pK_a = -\log K_a$$

化合物	pK _a	化合物	pK _a
HI	-10	H ₄ N ⁺	9.2
H ₂ SO ₄	-3	CH ₃ OH	15.5
HBr	-9	H ₂ O	15.7
HCl	-8	ROH	16~18
ROH ₂ ⁺	-2	HC≡CH	24
H ₃ O ⁺	-1.7	NH ₃	38
HNO ₃	-1.3	H ₂ C=CH ₂	44
HF	3.2	(CH ₂) ₃ (シクロプロパン)	46
RCOOH	4~5	CH ₄	50~60
H ₂ S	7.0	(CH ₃) ₃ CH	50~70

異なる種類のHがある場合、Hが酸として解離する。

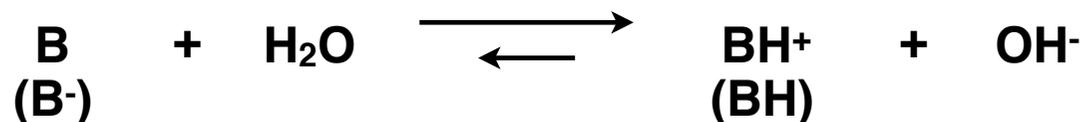
クイズ：上の表のうち、HCl・RCOOH・NH₄⁺・NH₃・ROH₂⁺・ROHについて、対応する共役塩基は何か？またアミン・アルコールはそれぞれ、pH7の水中でそれぞれどんな電荷状態で存在するのが安定と考えられるか？



塩基の強さの指標

ブレンステッド塩基の強さは何で決まるか？

共役酸がどれだけ弱い酸か



塩基の共役酸の pK_a を

pK_{aH} という

化合物	pK_a	化合物	pK_a
HI	-10	H_4N^+	9.2
H_2SO_4	-3	CH_3OH	15.5
HBr	-9	H_2O	15.7
HCl	-8	ROH	16~18
ROH_2^+	-2	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	24
H_3O^+	-1.7	NH_3	38
HNO_3	-1.3	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	44
HF	3.2	$(\text{CH}_2)_3$ (シクロプロパン)	46
RCOOH	4~5	CH_4	50~60
H_2S	7.0	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	50~70

異なる種類の H がある場合、H が酸として解離する。

クイズ： $\text{ROH} \cdot \text{RO}^- \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_2^- \cdot \text{HC}\equiv\text{C}^- \cdot \text{CH}_3^-$
を塩基性の強い順に並べよ。

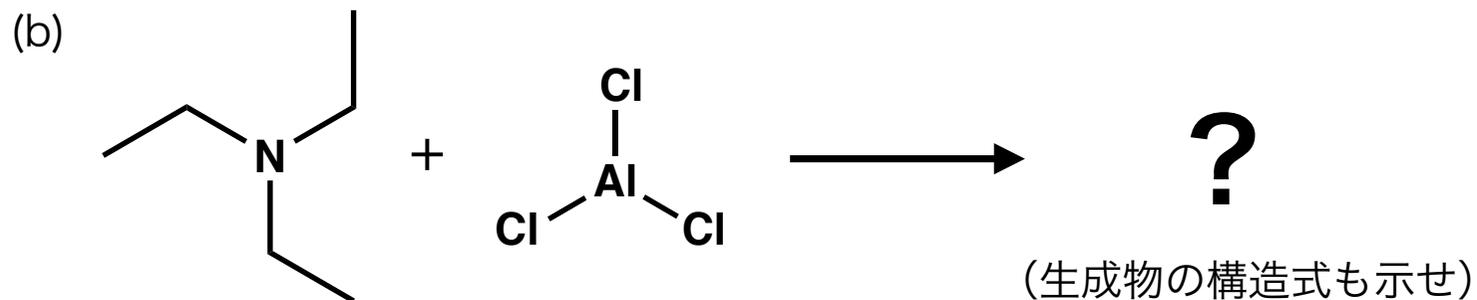
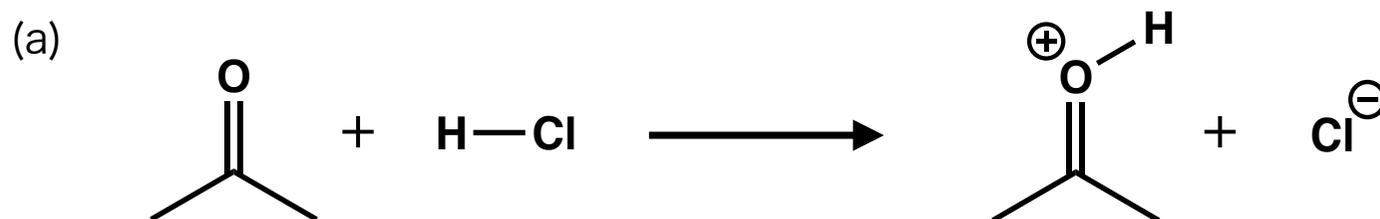


演習問題

★★ 1. 次の化学種を塩基性の強い順に並べよ。



★★ 2. 次の酸塩基反応について、電子の矢印を示せ。

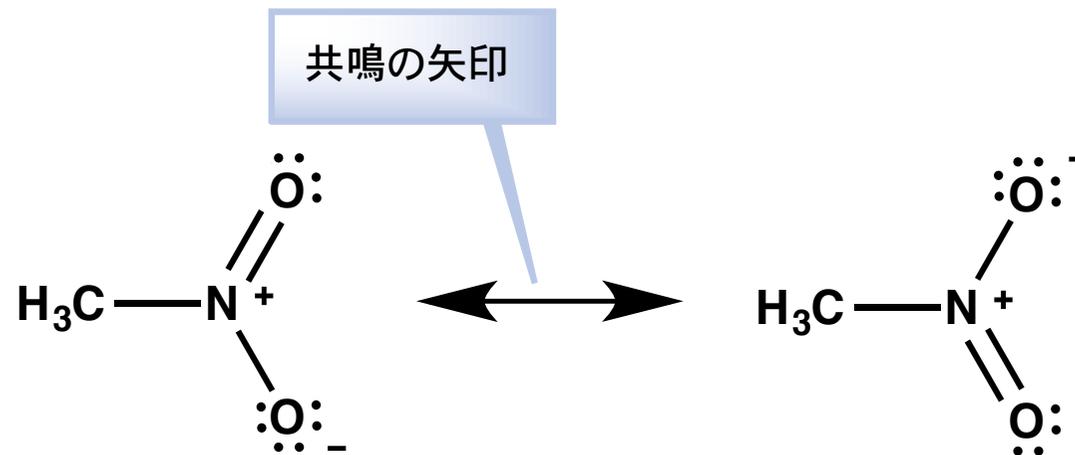


3. 授業の感想や質問などをどうぞ。





ちょっと復習：電子の矢印



★★★ (現時点では)
最終的には★★

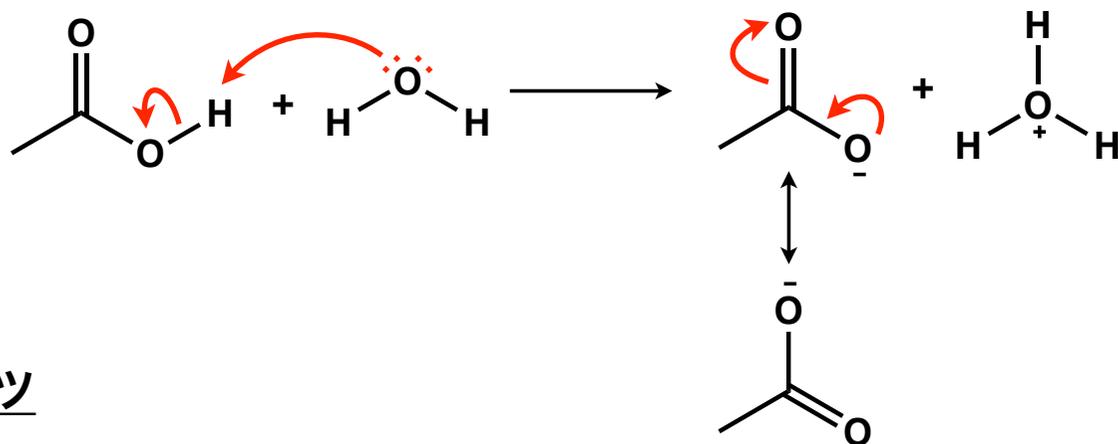
電子の矢印の書き方 まとめ

ルールとコツ

- 両羽矢印は電子2つ分の移動を示す。
- 非共有電子対だけでなく、結合1つ分も電子2つと考える。
- 電子が余っているところ→電子を欲しがっている/受け取れるところ へと描く
- 矢印のスタートは、**電子対 or 結合**
- 矢印のゴールは、**原子 or 結合** (or 原子間の空間 【発展】)
 - スタートが結合の場合 = **結合が解裂 or 結合の多重度が減る**
 - スタートが原子の場合 = その原子の**電荷が一段階正に**
 - (スタートは電子対でも結合でも) ゴールが既にある結合の場合 = **結合が一段階多重に**
 - (スタートは電子対でも結合でも) ゴールがこれまで結合してなかった原子の場合 = **結合が形成**
 - (スタートが結合で) ゴールが分子内の原子の場合 = その原子の**電荷が一段階負に**
- 矢印を1つ書いてみた後の状態が不自然な場合、さらに次の矢印を書いていく。

★★★ (現時点では)
最終的には★★

電子の矢印の書き方 まとめ



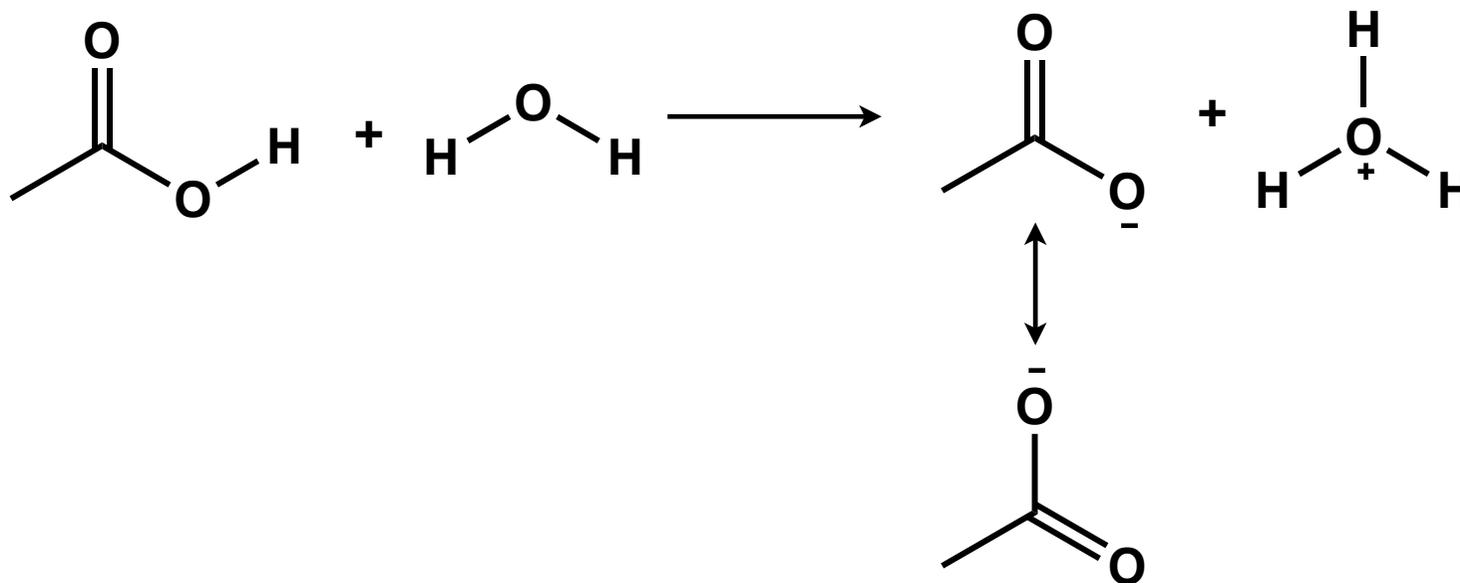
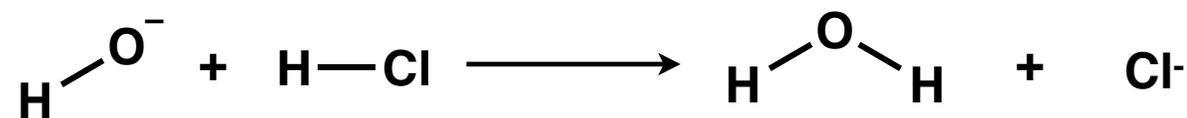
ルールとコツ

- ・ 矢印のスタートは、**電子対 or 結合**
- ・ 矢印のゴールは、**原子 or 結合** (or 原子間の空間 [発展])
 - スタートが結合の場合 = **結合が解裂 or 結合の多重度が減る**
 - スタートが原子の場合 = その原子の**電荷が一段階正に**
 - (スタートは電子対でも結合でも) ゴールが既にある結合の場合 = **結合が一段階多重に**
 - (スタートは電子対でも結合でも) ゴールがこれまで結合してなかった原子の場合 = **結合が形成**
 - (スタートが結合で) ゴールが分子内の原子の場合 = その原子の**電荷が一段階負に**
- ・ 矢印を1つ書いてみた後の状態が不自然な場合、さらに次の矢印を書いていく。

電子の矢印を酸塩基反応に応用してみよう

★★

以下の反応式の電子の矢印を書いてみよう





ルイス酸とルイス塩基

ルイス酸とルイス塩基に触れる前に…

次の反応の矢印も書いてみよう





ルイス酸とルイス塩基

ルイス酸とルイス塩基に触れる前に…

次の反応の矢印も書いてみよう



電子対を受けとる分子：ルイス酸

電子対を供与する分子：ルイス塩基

なので、

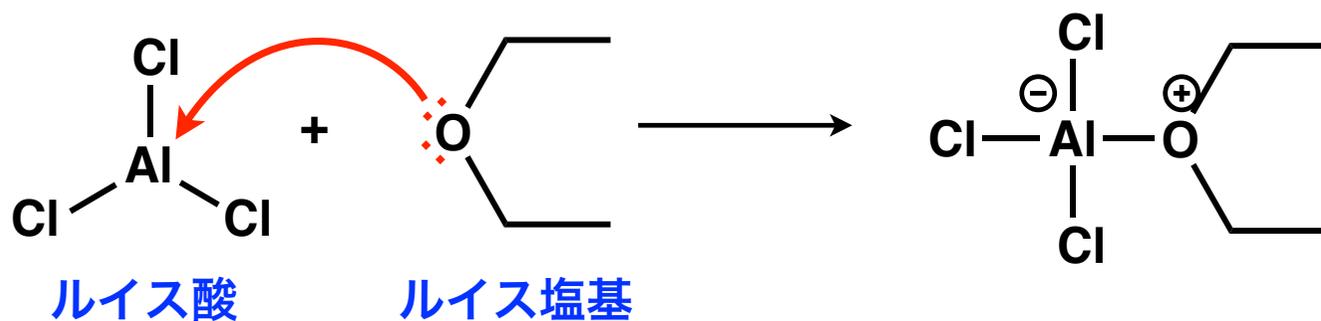
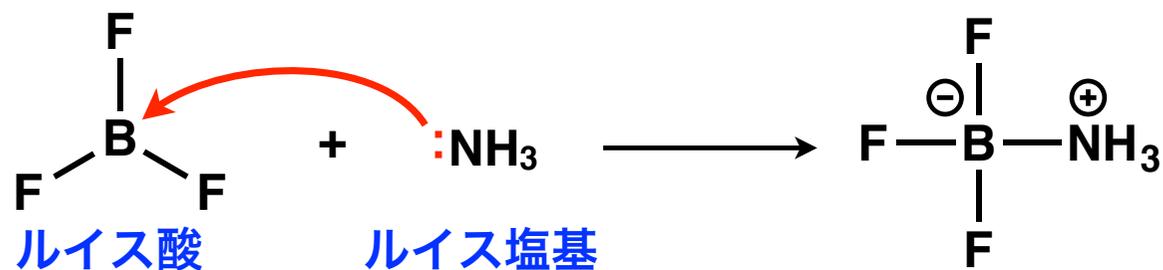


もちろん、ブレンステッド酸 ブレンステッド塩基 でもある。



ルイス酸とルイス塩基

他にルイス酸/塩基の例



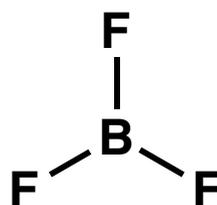


ルイス酸/塩基の見極め方

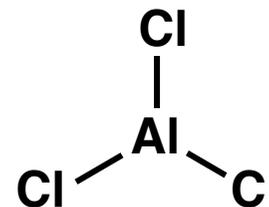
ルイス酸には、電子を受けとるための空の軌道が、



空の1s軌道



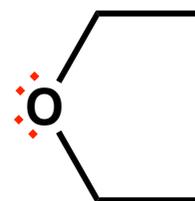
空の2p軌道



空の3p軌道

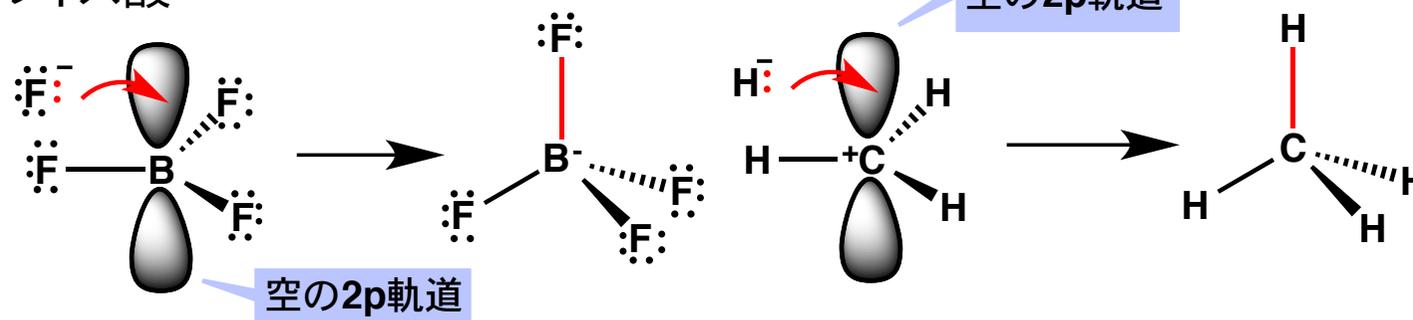
(練習：これらが空の軌道を持っていることを軌道の準位図と電子の数を考慮して確認してみよう)

ルイス塩基には、電子を供与するための非共有電子対が、



あることが見分けポイント！

ルイス酸



ルイス塩基



10

置換アルカンの化学的性質 (酸/塩基の観点から)

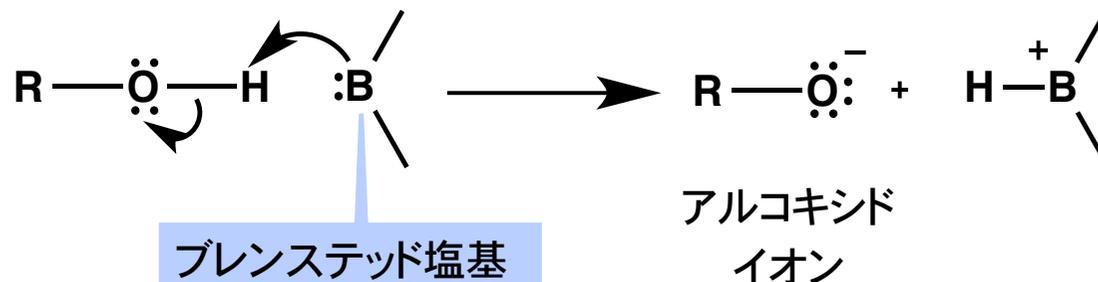
- ・ ハロアルカン
- ・ アルコール
- ・ アミン
- ・ エーテル



酸としてのアルコール

(脱プロトン化してアルコキシドイオン alkoxide ion を生成)

アルコールがブレンステッド塩基存在下脱プロトン化を受けると、アルコキシドイオンを生じる。アルコールは水とほぼ同程度の酸性を示す。



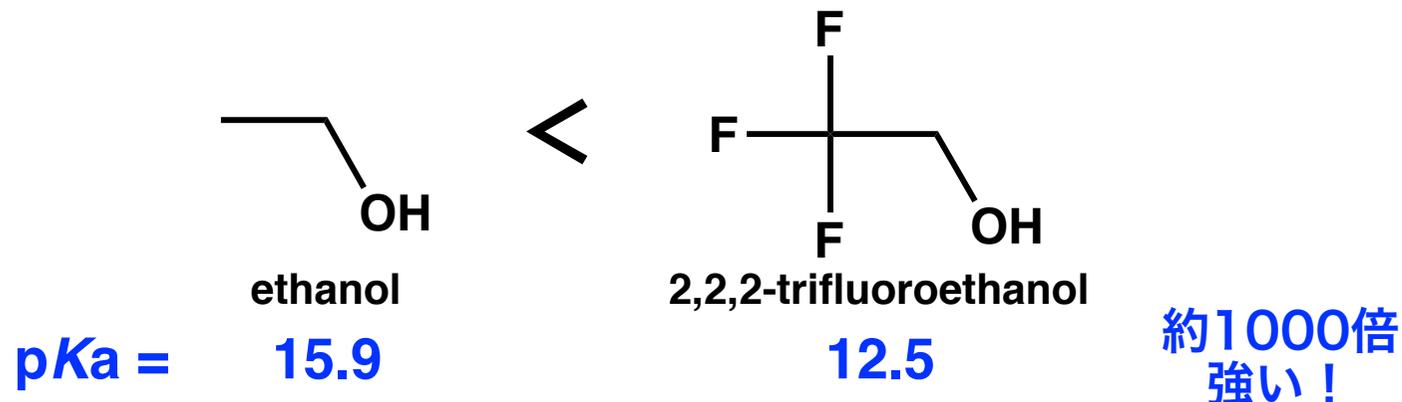
単純なアルコールのpK_a 値

化合物		pK _a (下線の H の脱離)
水	H ₂ O	15.7
メタノール	CH ₃ OH	15.2
エタノール	CH ₃ CH ₂ OH	15.9
2-プロパノール	(CH ₃) ₂ CHOH	16.5
2-メチル-2-プロパノール	(CH ₃) ₃ COH	17



アルコール置換基の酸性度への影響

アルキル部位の置換基の電子的性質がアルコールの酸性度に影響する。
例えば、フッ素置換されたアルコールはより強い酸性を示す。



なぜ？

ブレンステッド酸の強さは何で決まるか？

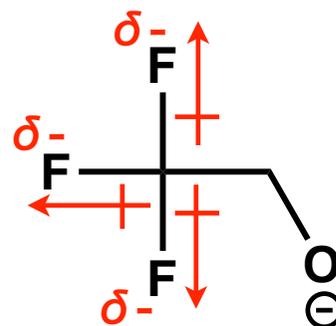
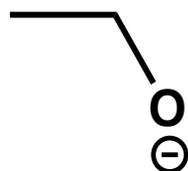
共役塩基がどれだけ安定か

を思い出そう。



アルコール置換基の酸性度への影響

それぞれの共役塩基は、



電気陰性度の低いフッ素（電子吸引性官能基）の誘起効果のため、酸素原子上の負電荷がすこし非局在下し、アルコキシドイオンが安定化される。

電荷が非局在化 = 安定化される

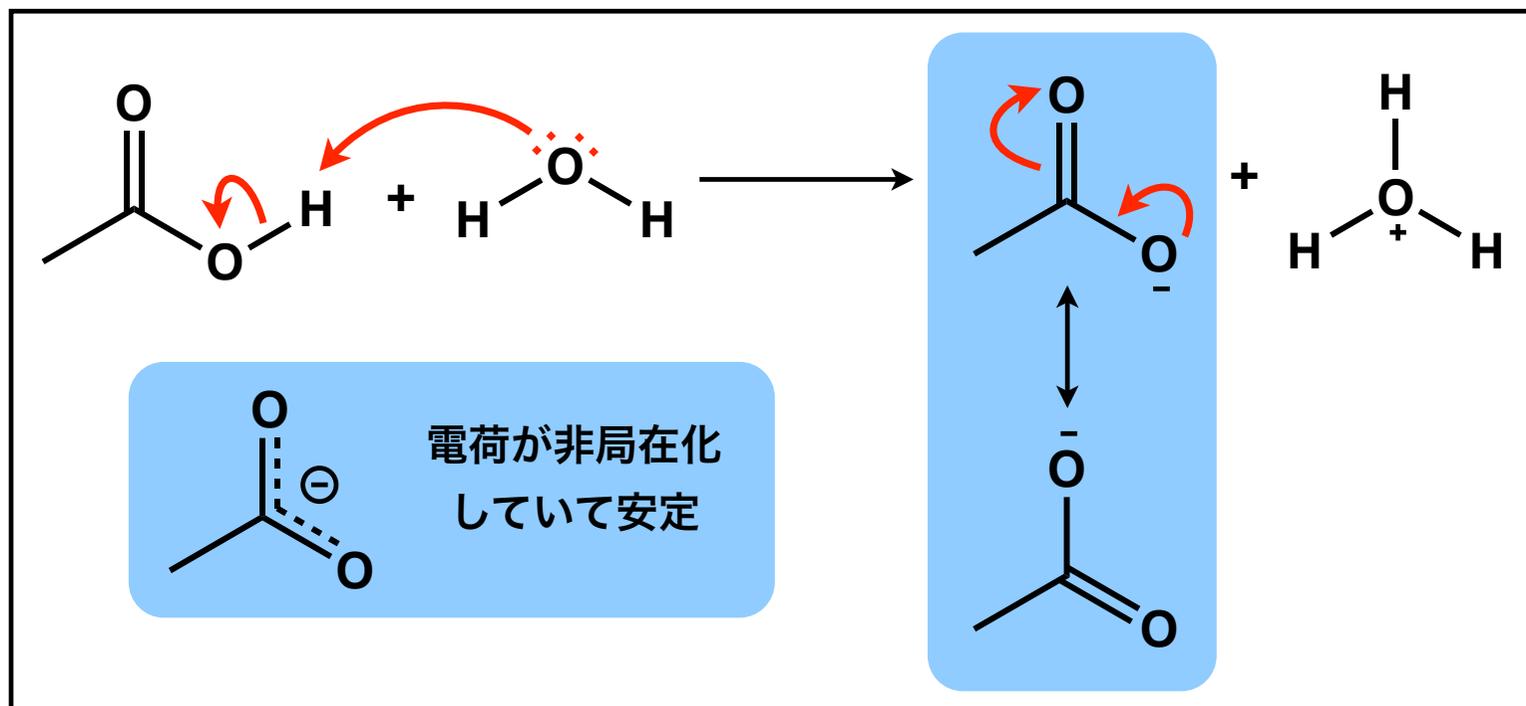
（これは、酸/塩基に限らず、有機化学全般に当てはまる原則なので大事）

今日の講義で同じような例がすでに出てきた？

共鳴構造式がたくさん書ける = 安定な化学種

★★

アルコール置換基の酸性度への影響



電荷が非局在化 = 安定化される

(これは、酸/塩基に限らず、有機化学全般に当てはまる原則なので大事)

今日の講義で同じような例がすでに出てきた？

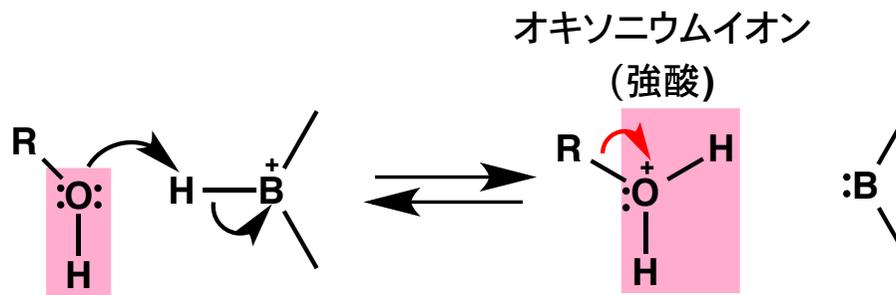
共鳴構造式がたくさん書ける = 安定な化学種



塩基としてのアルコール

(プロトン化してオキソニウムイオン oxonium ion を生成)

- アルコールのOH基は、強酸を用いてプロトン化することによって、オキソニウムイオンとなる。
- 生成するオキソニウムイオンは強酸性である。



各種オキソニウムイオンのpK_a値

化合物	pK _a
H ₃ O ⁺	-1.74
CH ₃ OH ₂ ⁺	-2.2
CH ₃ CH ₂ OH ₂ ⁺	-1.9
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH ₂ ⁺	-2.3
H ₃ CH ₂ CHOHCH ₃ ⁺	-2.2
(H ₃) ₃ COH ₂ ⁺	-2.6
OHR' ⁺	およそ-3.5



塩基としてのアミン

(プロトン化してアンモニウムイオン ammonium ion を生成)

塩基性の強いアミンはH⁺を強く引きつけるので…

生成したアンモニウムイオンは弱いブレンステッド酸 (pK_a 大) である



弱い塩基は H⁺ を強く引きつけないので
生成したアンモニウムイオンは強いブ
レンステッド酸(pK_a 小)である

- アンモニウムイオンのpK_a値は対応するアミンの塩基性の指標になる。

簡単なアンモニウムイオンのpK_a 値

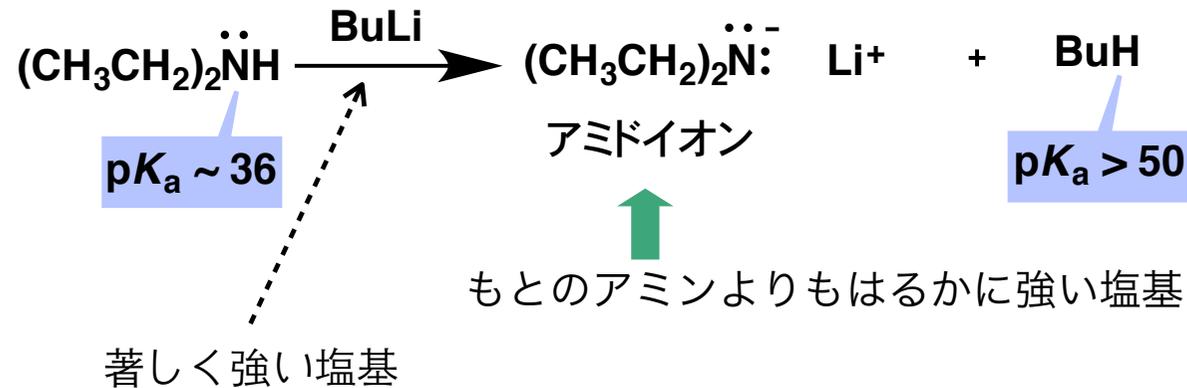
アミン	分子式	アンモニウムイオン	pK _a (水溶液中)
アンモニア	NH ₃	⁺ NH ₄	9.24
メチルアミン	CH ₃ NH ₂	CH ₃ ⁺ NH ₃	10.63
ジメチルアミン	(CH ₃) ₂ NH	(CH ₃) ₂ ⁺ NH ₂	10.78
トリメチルアミン	(CH ₃) ₃ N	(CH ₃) ₃ ⁺ NH	9.80



酸としてのアミン

(脱プロトン化してアミド amide ion を生成)

注：アミド結合のアミドとは別モノ！

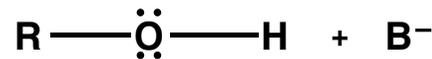


比べてみよう

アルコールの脱プロトン化と似てる

だが、

より強い塩基が必要となる



アルコール

$pK_a \sim 17$



アルコキシドイオン



アミン

$pK_a \sim 36$

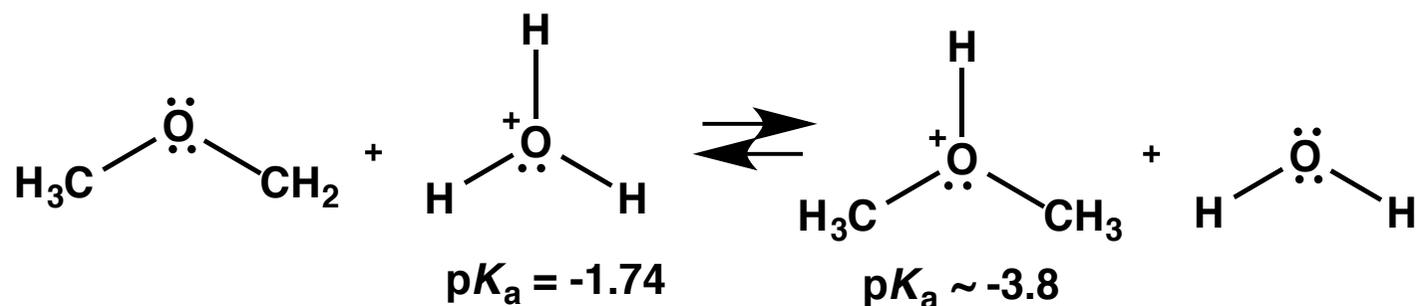


アミドイオン

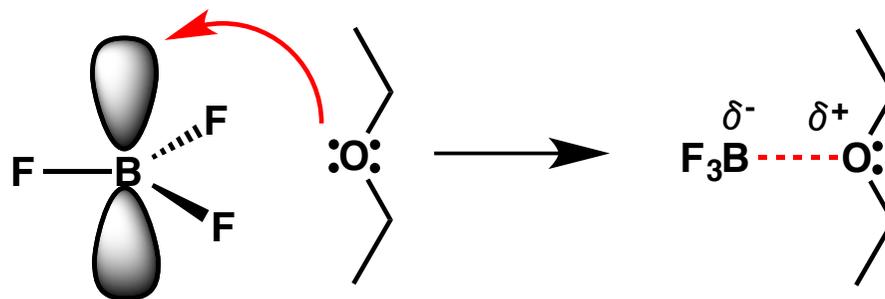


エーテルの酸性と塩基性度

エーテルはルイス塩基でありプロトン化される。
プロトン化されたエーテルは強酸である。



ルイス酸との反応 (錯体)



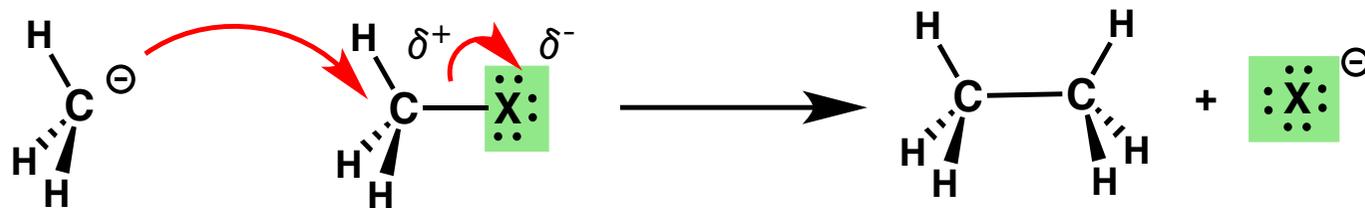
置換アルカンの化学的性質 (酸/塩基の以外にも)

- ・ ハロアルカン
(有機金属試薬)
- ・ アルコール
- ・ アミン
- ・ エーテル

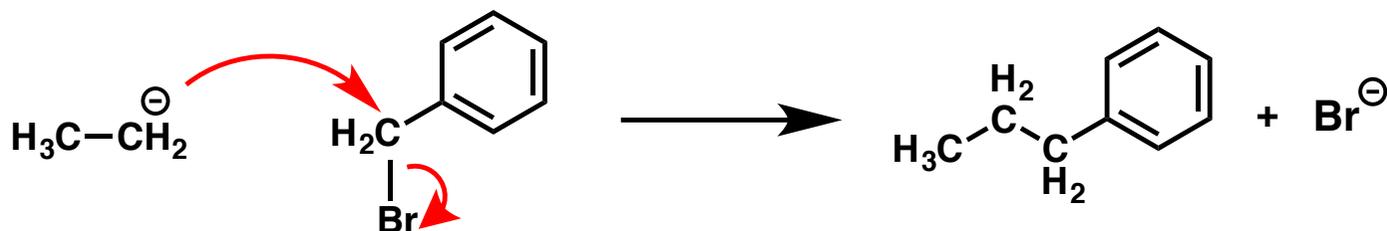


ハロゲン化アルキルの反応性 (求電子剤として)

ハロゲン置換基は電子求引性基であり、通常良い脱離基（特に Cl, Br, I）として機能する（詳しくは次回）。



例：

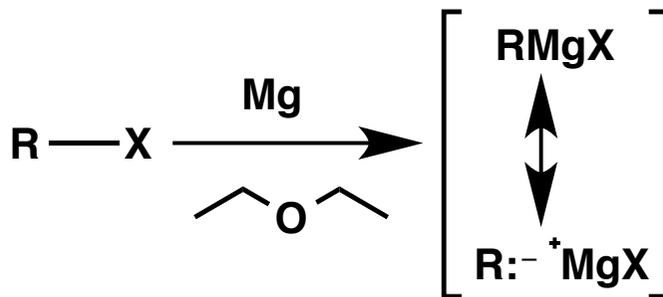




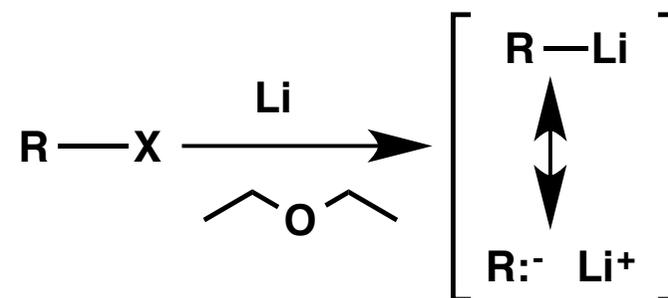
有機金属試薬の調製

- 有機ハロゲン化物の最大の有用性は、有機金属化合物 (organometallic reagent) に容易に変換できること。
- グリニャール試薬 (Grignard reagent) や有機リチウム試薬 (Organolithium reagent) の生成が容易 (フッ化アルキルは除く)。

グリニャール試薬



有機リチウム試薬



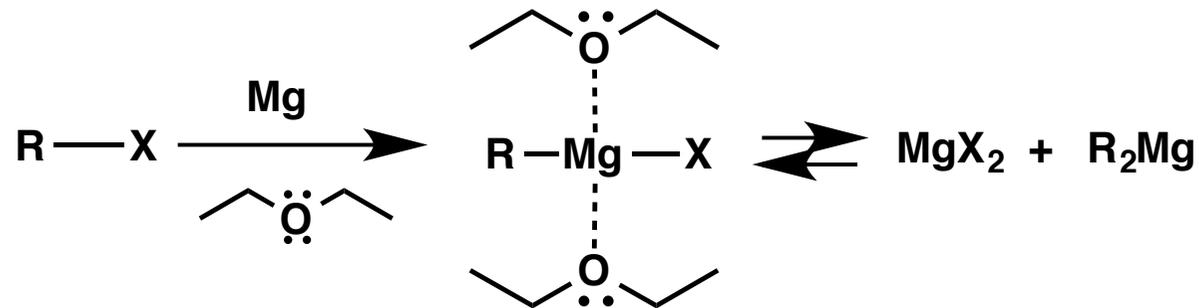
R = アルキル, アルケニル
X = Cl, Br, I

アルキルアニオン等価体として利用価値大



グリニャール (Grignard) 試薬

- P. A. Barbier(1848~1922)によって発見, V. Grignard(1871~ 1935)によって大きく展開された。
- ハロゲン化マグネシウムとジアルキルマグネシウムの混合物との平衡にある(シュレンク (Schlenk) 平衡)。★★★★



- 生成にエーテル系溶媒が必須。★★★★
- 生成過程はラジカル反応を含む(片羽根矢印)。★★★★



X = Cl, Br, I



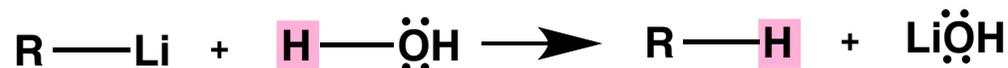
有機リチウム試薬とそれらの性質

- ・ 生成にエーテル系溶媒は必須ではない。★★★★
- ・ 試薬自身が集合体(aggregates)を形成。★★★★



有機リチウム試薬は単量体ではなく、集合体として存在している。
n の正確な値は溶媒とR の構造に依存している。

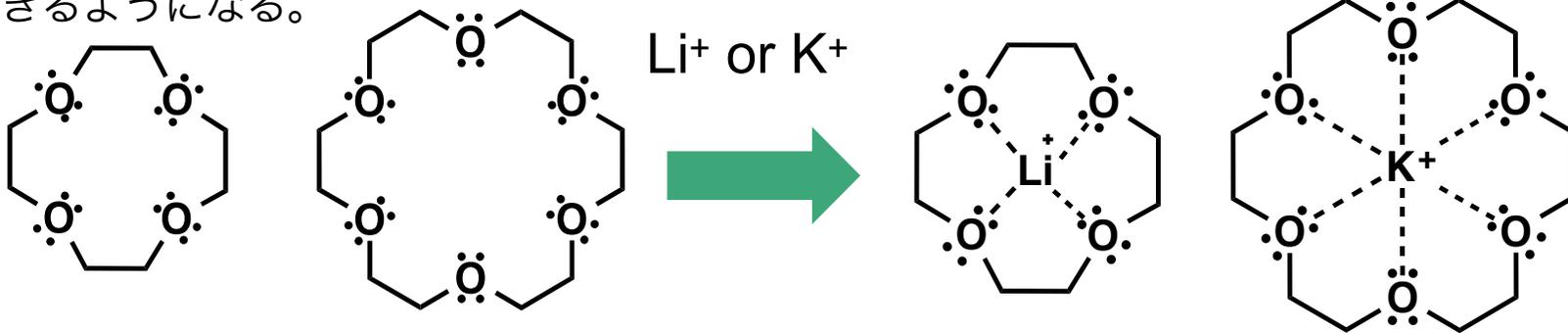
- ★★ ・ グリニヤール試薬や有機リチウム試薬は強塩基。
水によって速やかに分解する（水が酸として働く）。





クラウンエーテル (Crown ether) と クリプタンド (Cryptand)

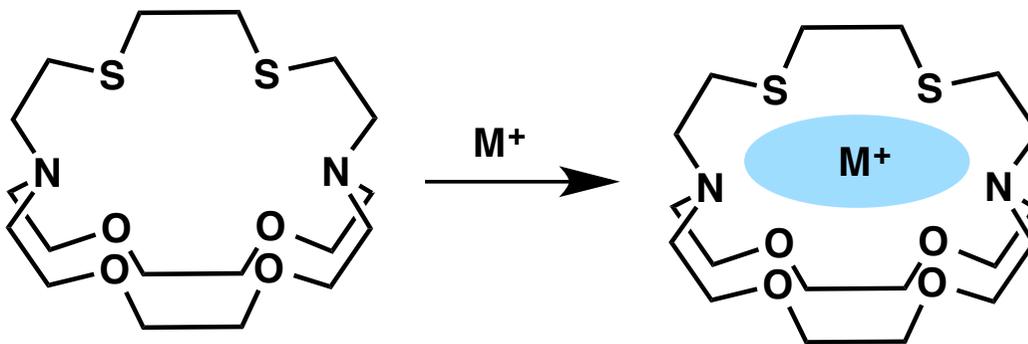
環状ポリエーテルで、その真ん中の空洞の大きさの違いによってそれぞれ異なる金属イオンを取り込むことができる。有機溶媒に難溶性金属塩のカチオンをクラウンエーテル等で溶媒和することによって、その金属塩自体をベンゼン等の有機溶媒に溶解させることができるようになる。



12-クラウン-4
12-crown-4

18-クラウン-6
18-crown-6

金属イオンのサイズに
ピッタリなので効率良
く配位する



クリプタンド

クイズ：
この結合における
ルイス酸/ルイス塩基は？