

有機反応化学

第4回

2019年5月17日

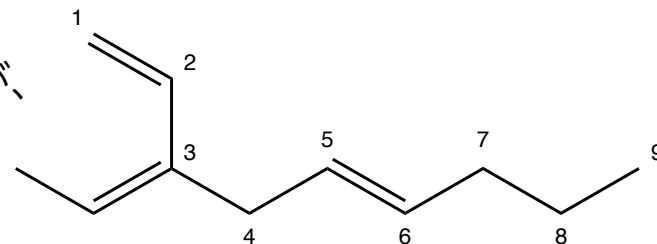
置換アルカン、酸/塩基

大学院理学系研究科化学専攻

後藤 佑樹

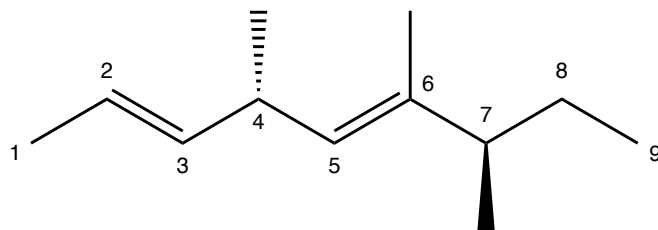
質問/コメント集 ～命名～ ★★★★★

- 命名法について、二重結合優先で主鎖にするとのことだが、
こういうやつの場合、どう命名するのか？



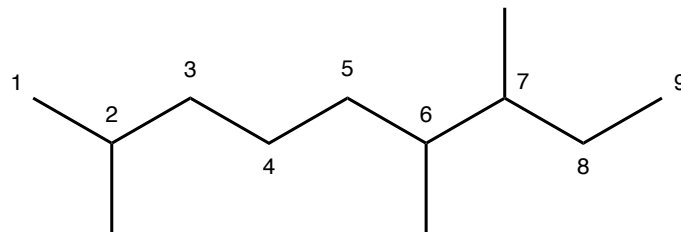
(3Z,5E)-3-ethylidene-1,5-nonadiene

- 一つの化合物にE/ZとR/Sが出てきた時、先に書くのはどちらですか？
例えば、(E, R)-○○○ or (R, E)-○○○。



(2E,4S,5E,7R)-4,6,7-trimethyl-2,5-nonadiene

- 位置番号は「置換基の位置番号ができるだけ小さくなるように」とのことでしたが、これは
「位置番号の“最小値”ができるだけ小さくなる様に」という意味ですか？ それとも、
「位置番号の“和”ができるだけ小さくなる様に」という意味ですか？



2,6,7-trimethylnonane

前者のようですね。

質問/コメント集 ～立体～

- ・今日はドイツ語がしばしば出てきて、第二外国語として学んだドイツ語が役にたつ最後の日だった様な気がします
- ・手書きでイタリックを表現するのは難しいです…
- ・R/SはなぜRとSの文字を用いて表しているのですか？ **ラテン語の 右 rectus 左 sinister とのこと。**
- ・absolute configuration という曲があるんですが、カッコいいのでぜひ聞いてみて下さい

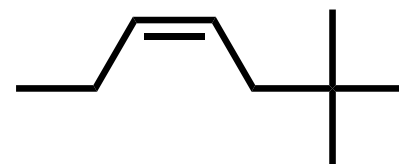
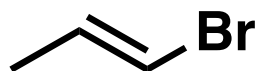
どっちもカッコよかったです。

質問/コメント集 ～立体～

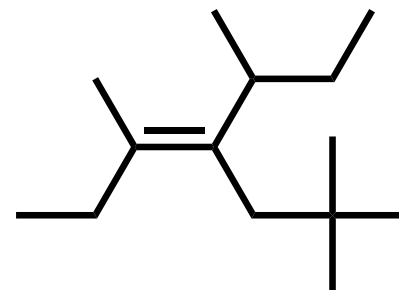
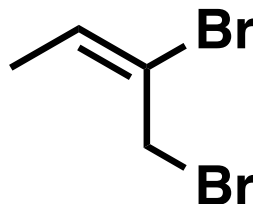
- ・ 水素同士の場合なら大学の有機化学でもcis/transを使うのですか？
基本的にE/Zであらわせば大丈夫ですか？

cis/transも楽ちんなので使います。

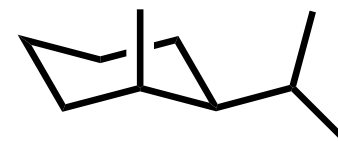
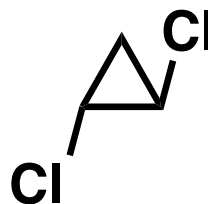
どちらでも良い場合



一般にE/Zのみを使う場合



一般にcis/transのみを使う場合

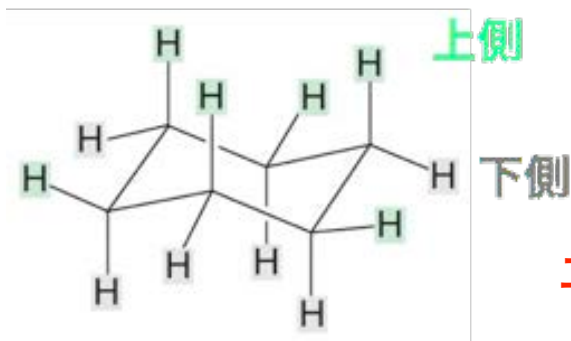
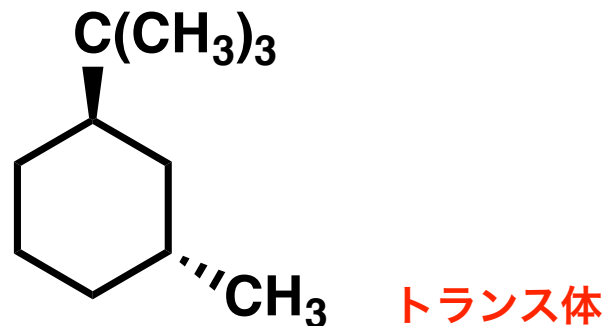


質問/コメント集 ～シクロヘキサン～

- ・ いす型、高3で習いましたが、今日ようやく分かりました。
横から見て  こんな感じになっているのがいす型なんですね。
- ・ シクロヘキサンの環反転を紙の上でやるのが難しい！
(模型では楽そうですが)
- ・ 環が反転するとアキシアルとエカトリアルが全部入れ替わるのが
イメージをつかみにくかったです
- ・ ほかけ船のイメージ分かりやすかったです。

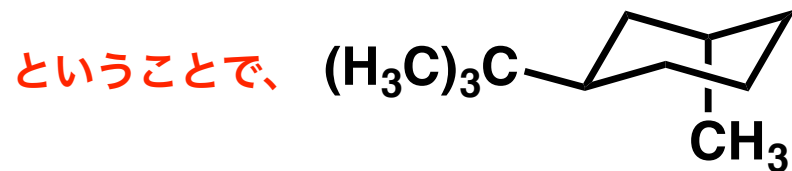
演習問題解説

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。

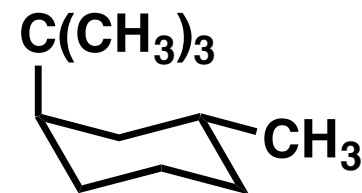


なので、

二つの置換基は、上と下でいうと反対側に位置する



こう書ける。 環反転すると



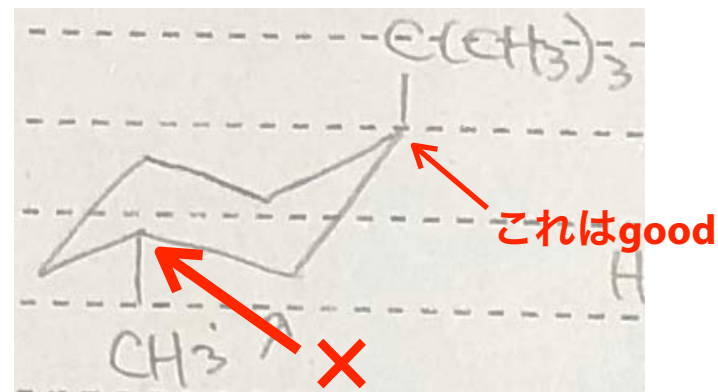
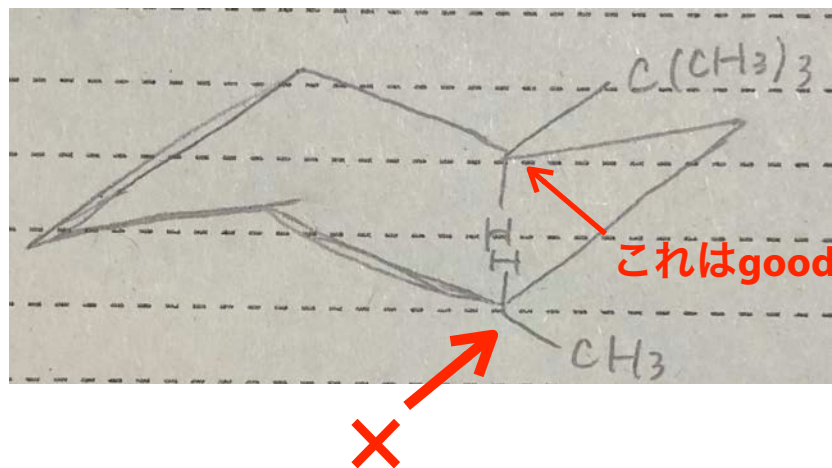
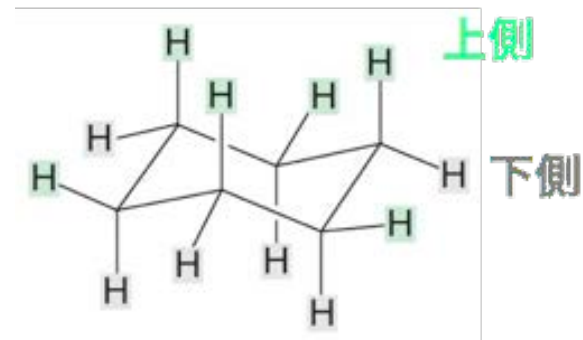
より大きなtBu基がエクアトリアルになっている左の配座がより安定

質問/コメント集 ～シクロヘキサン～

- ・シクロヘキサン書くの難しいです… 頑張って練習します。
- ・シクロヘキサンかきにくいですね。

気をつけて欲しい失敗例

- ・アキシアルの向きが逆

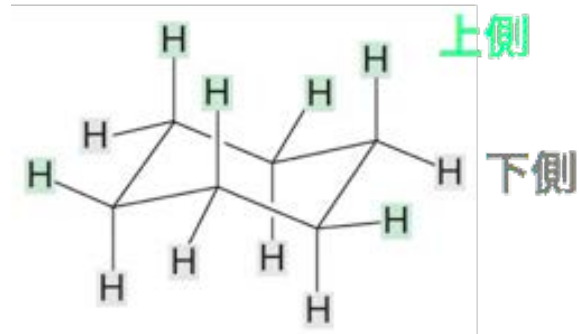
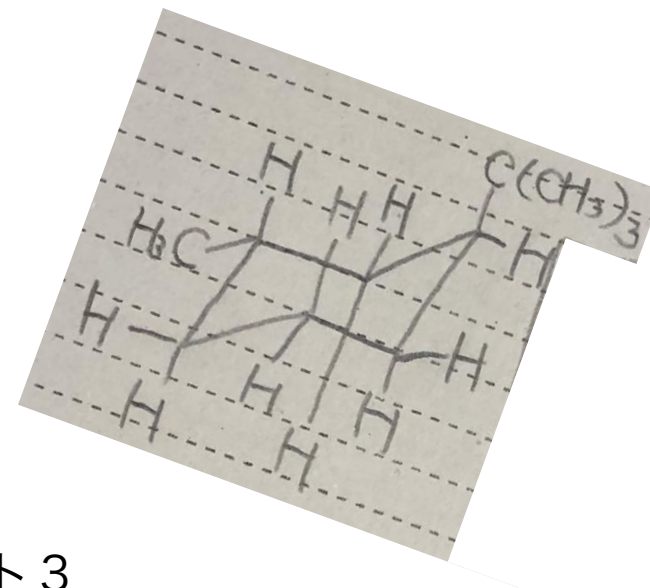
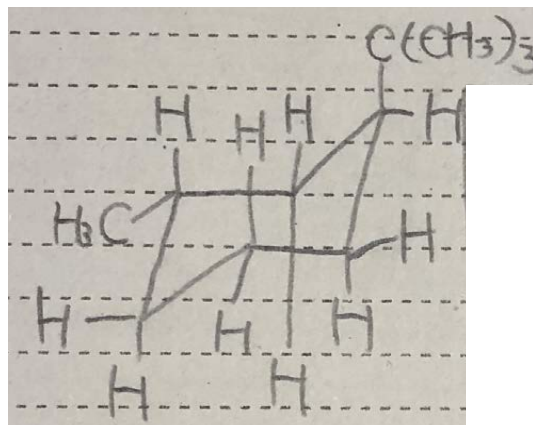
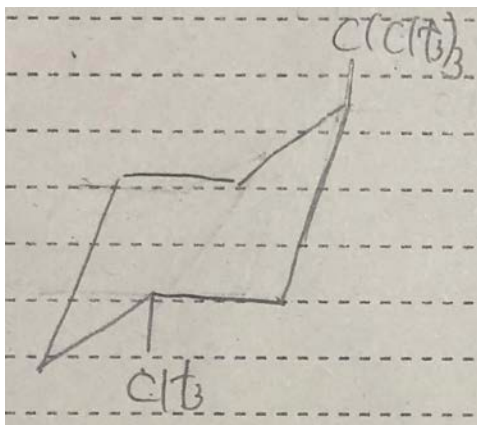


質問/コメント集 ～シクロヘキサン～

- ・シクロヘキサン書くの難しいです… 頑張って練習します。
- ・シクロヘキサンかきにくいですね。

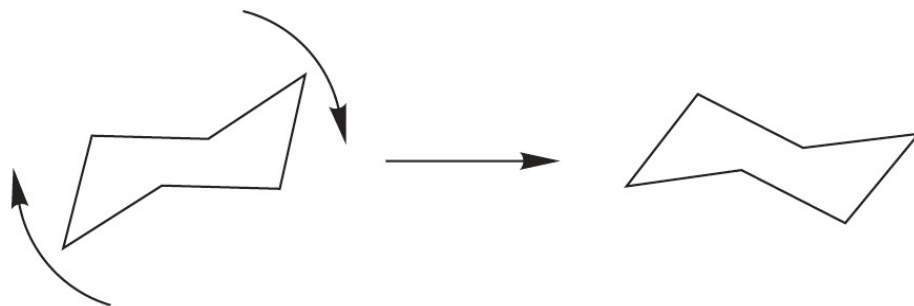
気をつけて欲しい失敗例

- ・斜めってない



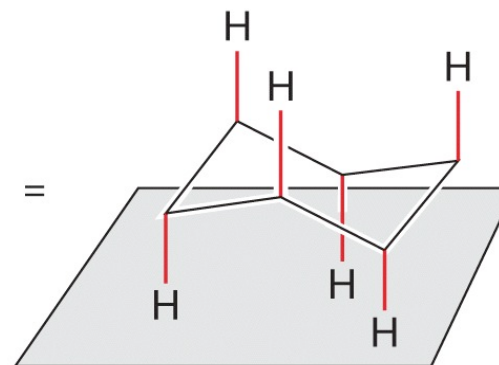
ポイント 2

ちょっと傾けて書く



ポイント 3

アキシアルの結合は全て並行



質問/コメント集 ～その他～

- ・ 演習する休みの時間にうとうとしてたらそのまま再開後も少し聞きそびれた。
- ・ スライドが分かりやすくて良いです。
- ・ 分子模型を用いての説明分かりやすかったです
- ・ おもしろかったです！
- ・ 授業中の飲食はどこまでOKですか？
- ・ GWは何してました？
- ・ ずっと僕の右側にくつが置き忘れられているのですが…物騒ですね。
- ・ 復習がんばります。
- ・ 5/31と6/7は同じ内容の授業をされるということですか？
- ・ 5/31と6/7はどちらかにできれば良いのですか？

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)

5分でおわる
前回のつづき

環状化合物の立体化学



環状化合物の立体化学

クイズ：dichlorocyclopropaneにはいくつの異性体が存在するか？

構造異性体

立体異性体

練習問題：これらの中に、ジアステレオマーやエナンチオマーの関係の分子はどれか？メソ化合物は存在するか？
答えはWebで

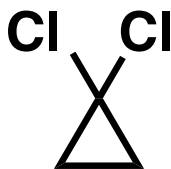


環状化合物の立体化学

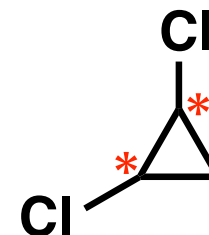
クイズ：dichlorocyclopropaneにはいくつの異性体が存在するか？

答え：4つ

構造異性体

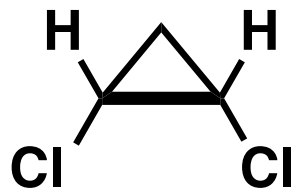


1,1-dichlorocyclopropane

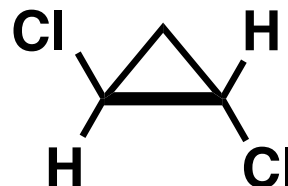


1,2-dichlorocyclopropane

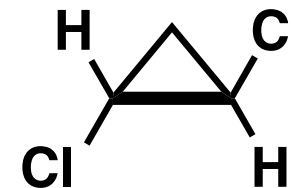
立体異性体



cis-1,2-dichlorocyclopropane
(メソ体)



trans-(1*S*,2*S*)-1,2-dichlorocyclopropane



trans-(1*R*,2*R*)-1,2-dichlorocyclopropane

練習問題：これらの中に、ジアステレオマーやエナンチオマーの関係の分子はどれか？メソ化合物は存在するか？

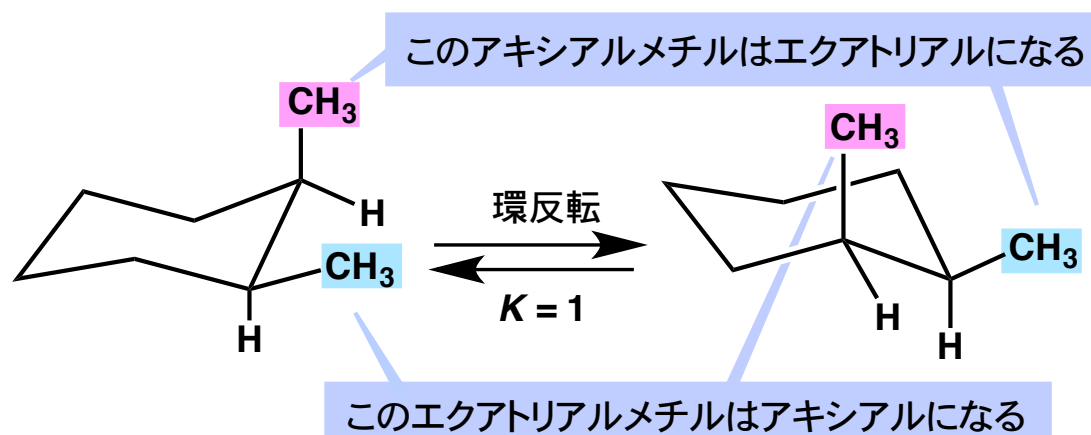
答えはWebで



二置換シクロヘキサン

1,2-ジメチルシクロヘキサンを例に

まずは**cis**体を考えてみる



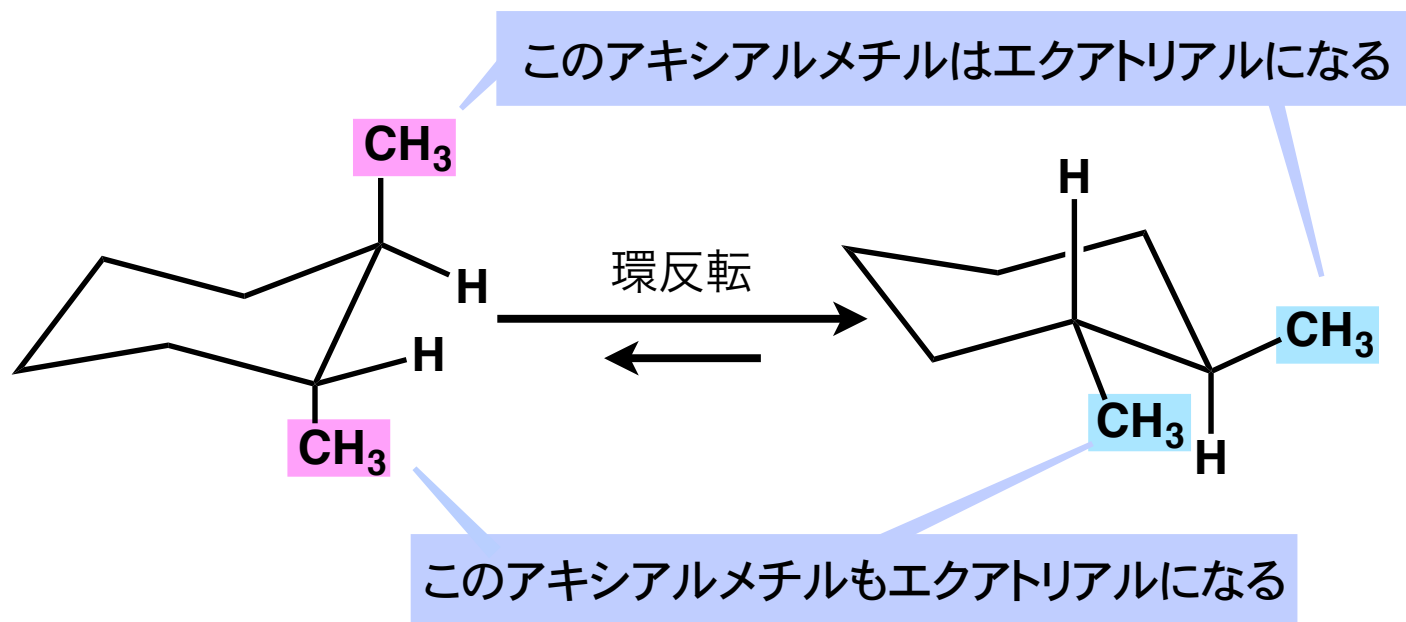
どっちの配座も同じ安定性



二置換シクロヘキサン

1,2-ジメチルシクロヘキサンを例に

次に**trans**体を考えてみる



置換基がエクアトリアルにくる方が安定

ジアキシアル体はジエクアトリアル体よりも12.1 kJ/molだけ不安定。

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

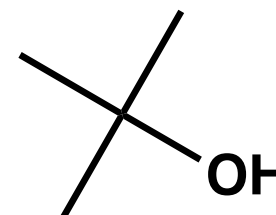
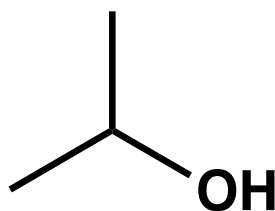
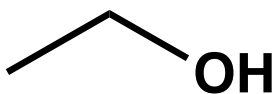
ハロアルカン (ハロゲン化アルキル) (Alkyl halide)

- ・ 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、分子が複雑になるに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

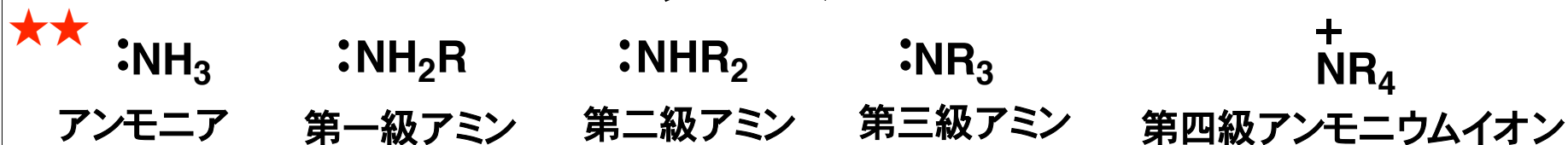


アルコール

- ・ 慣用名と体系的命名（置換式命名法）の両方が使われる。慣用名は炭素数5以下の化合物に主に使用。
- ・ 母体となるアルカンの語尾のeを取り、接尾辞のolを加えることで命名。
- ・ 官能基OHの付いている炭素に最も低い番号を与える最長の炭素鎖を見つける。

CH_3OH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
メタノール	エタノール	1-プロパノール	2-プロパノール
methanol	ethanol	1-propanol	2-propanol
(メチルアルコール methyl alcohol)	(エチルアルコール ethyl alcohol)	(プロピルアルコール propyl alcohol)	(イソプロピルアルコール isopropyl alcohol)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
1-ブタノール	2-メチル-1-プロパノール	2-ブタノール	2-メチル-2-プロパノール
1-butanol	2-methyl-1-propanol	2-butanol	2-methyl-2-propanol
(ブチルアルコール butyl alcohol)	(イソブチルアルコール isobutyl alcohol)	(s-ブチルアルコール s-butyl alcohol)	(t-ブチルアルコール t-butyl alcohol)

アミン

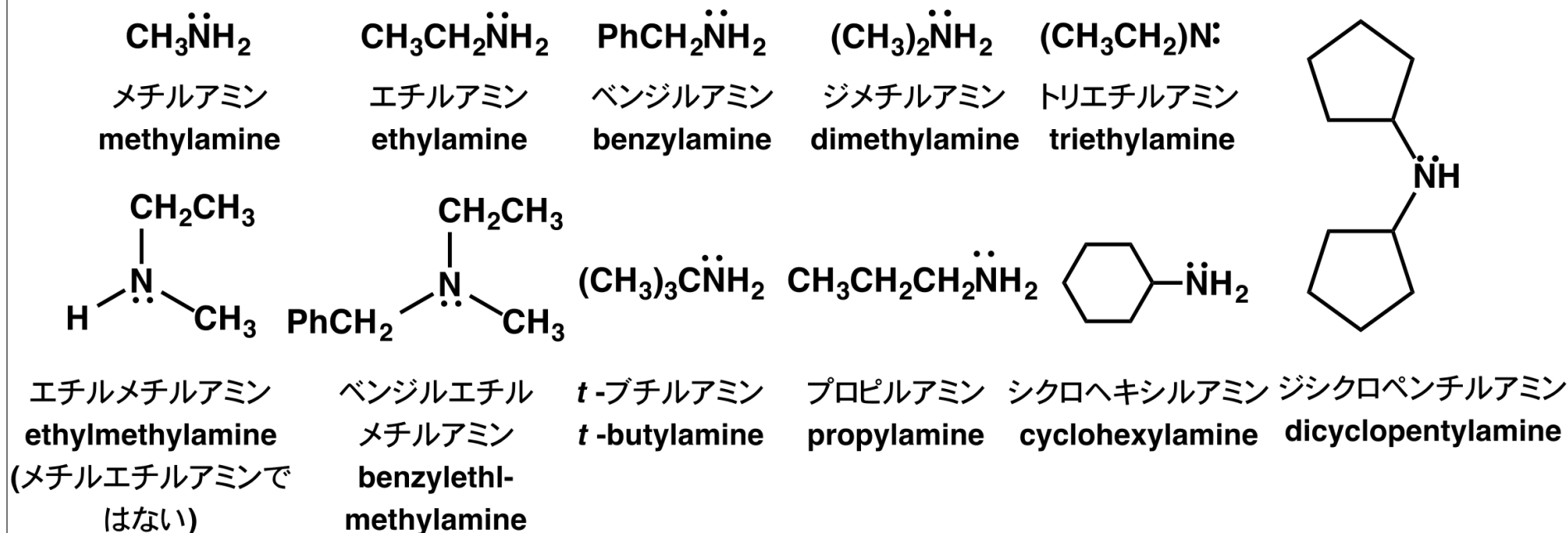


窒素の置換度で分類される



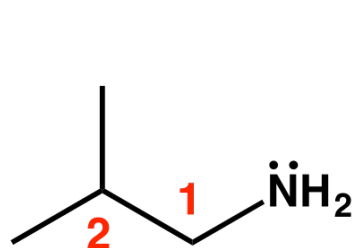
命名法

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。

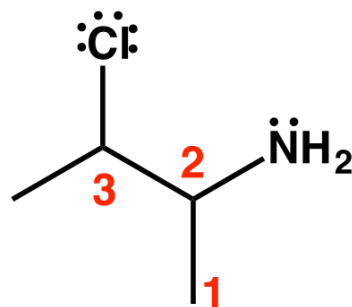




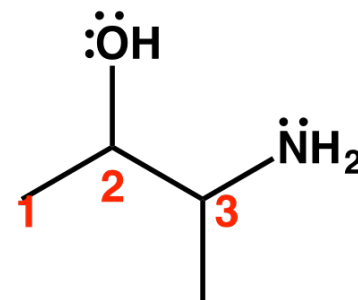
官能基のあるアミンの命名



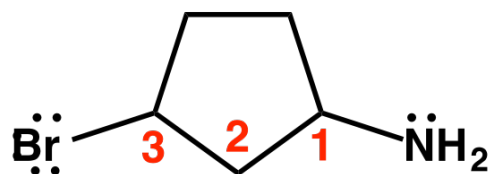
イソブチルアミン
isobutylamine
または
2-メチル-1-プロパンアミン
2-methyl-1-propanamine



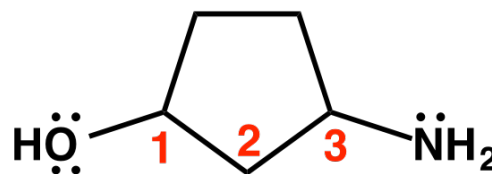
3-クロロ-2-ブタンアミン
3-chloro-2-butanamine
(2-クロロ-3-ブタンアミンではない;
2-アミノ-3-クロロブタンは使わない
方がよい)



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

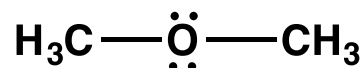
エーテル (ether)

★★

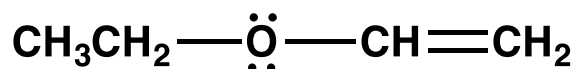
- 慣用名・・・酸素によって結ばれた2つの基の名前をアルファベット順に並べて、エーテルという語を添える。

★★★★

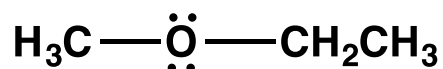
- 置換命名法では、接尾辞のoxyを用いて官能基を命名する。



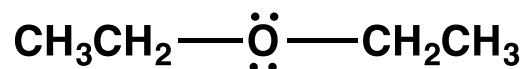
ジメチルエーテル
dimethyl ether



エチルビニルエーテル
ethyl vinyl ether

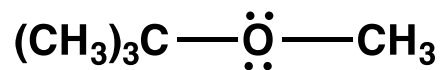


エチルメチルエーテル
ethyl methyl ether

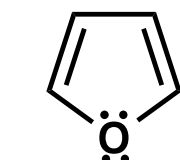


ジエチルエーテル
diethyl ether

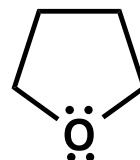
(エーテル ether)



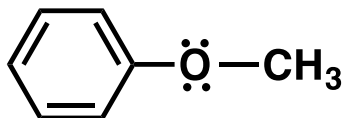
t-ブチルメチルエーテル
t-butyl methyl ether



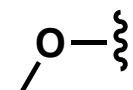
★★★★
フラン
furan



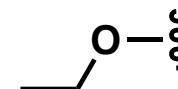
★★★★
テトラヒドロフラン
tetrahydrofuran (THF)



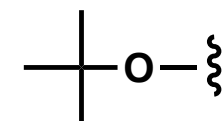
メチルフェニルエーテル
methyl phenyl ether
(アニソール anisole)



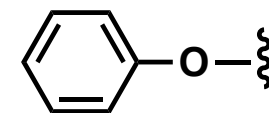
methoxy



ethoxy



t-butoxy



phenoxy

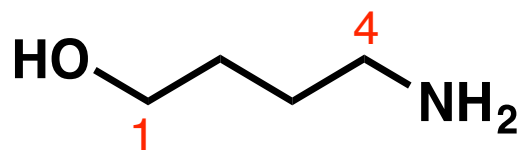
ここで、命名法の補足 1

- ・ どの官能基を主原子団（接尾辞表記）として示すか？

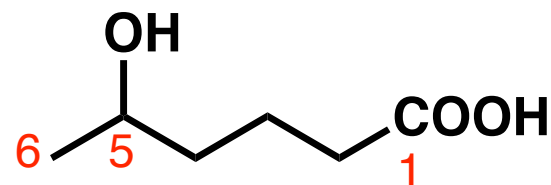


これらはどう命名する？

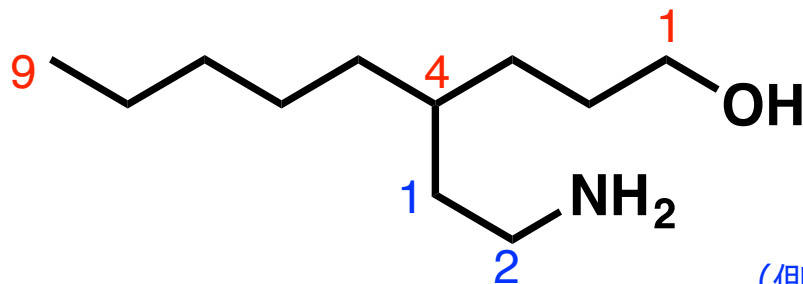
優先順位：COOH > OH > NH₂



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類自体
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

★★★★ 炭素主鎖の決め方の優先順位 をまとめたのがコチラ

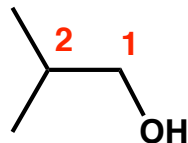
1. 主原子団にしようとしている置換基の数が一番多いもの。
2. 二重結合と三重結合の合計数が一番多いもの。
3. 炭素原子数が一番多いもの。
4. 二重結合の数が一番多いもの。
5. **主原子団の位置番号（接尾辞の位置番号）が一番小さいもの。**
6. **不飽和結合の位置番号が一番小さいもの。**
7. 二重結合の位置番号が一番小さいもの。
8. 接頭辞で表される置換基の数が一番多いもの。
9. **主鎖の置換基で接頭辞で表されているものの全部の位置番号が一番小さいもの。**
10. **アルファベット順で先に記載される方。**
11. **アルファベット順に記載されている接頭辞のうち、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

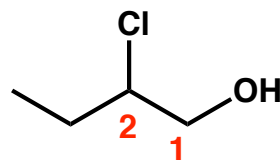


いくつか命名例

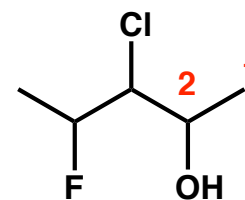
参考までに



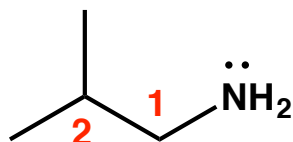
2-メチル-1-プロパノール
2-methyl-1-propanol
(イソブチルアルコール
isobutyl alcohol)



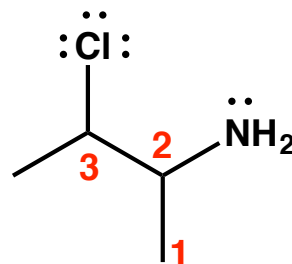
2-クロロ-1-ブタノール
2-chloro-1-butanol



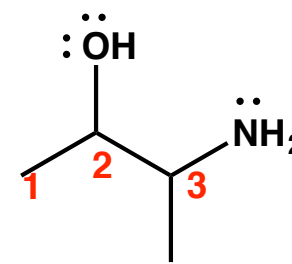
3-クロロ-4-フルオロ-
2-ペンタノール
3-chloro-4-fluoro-2-pentanol



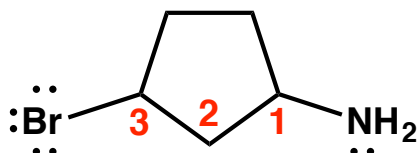
イソブチルアミン
isobutylamine
または
2-メチル-1-プロパンアミン
2-methyl-1-propanamine



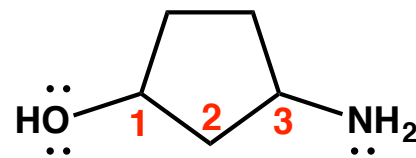
3-クロロ-2-ブタンアミン
3-chloro-2-butanamine
(2-クロロ-3-ブタンアミンではない;
2-アミノ-3-クロロブタンは使わない
方がよい)



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

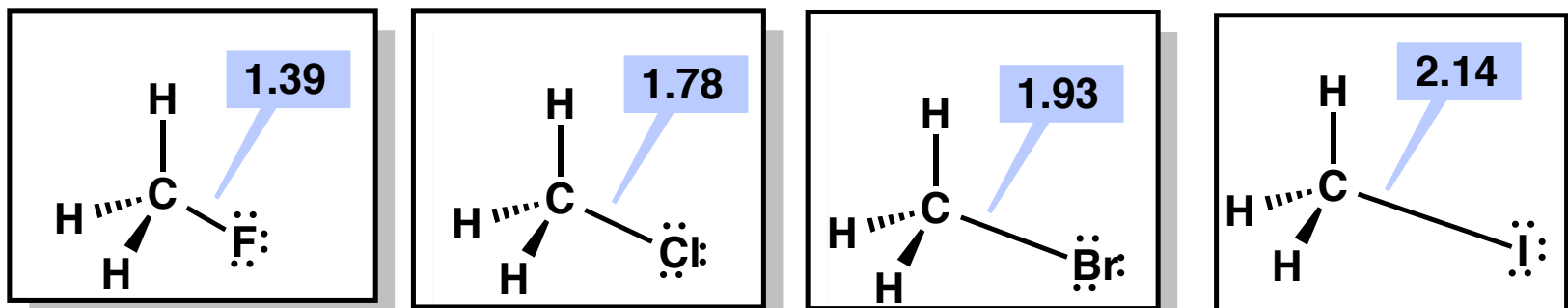
- ・ ハロアルカン
- ・ アルコール
- ・ アミン
- ・ エーテル



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



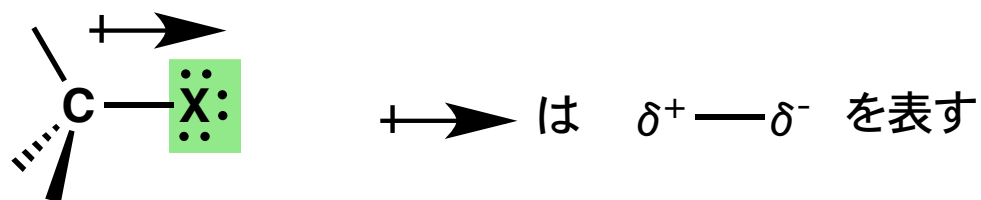
ちょっと脱線して…

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 2 D (デバイ) の双極子モーメントを持つ。



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。

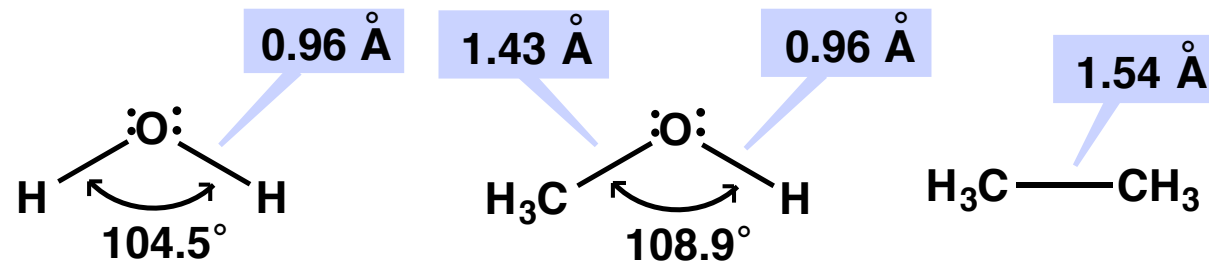
$X = F, Cl, Br, I$

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

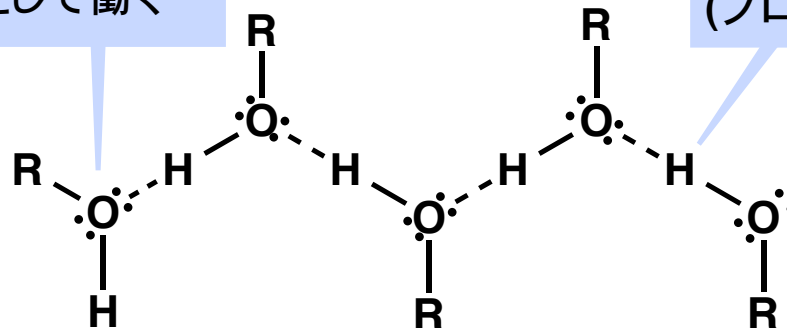
★★★★アルコールの構造と物理的性質

- ・ 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

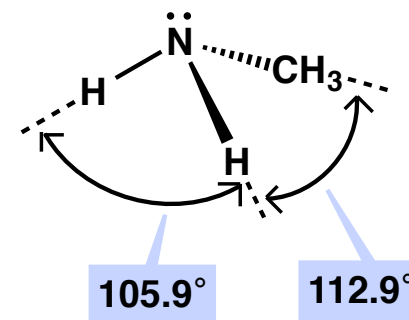
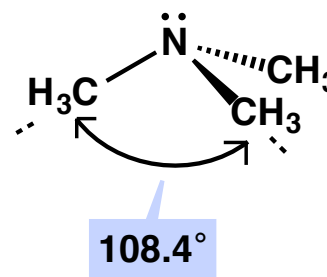
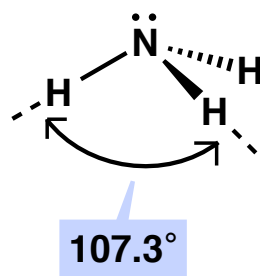
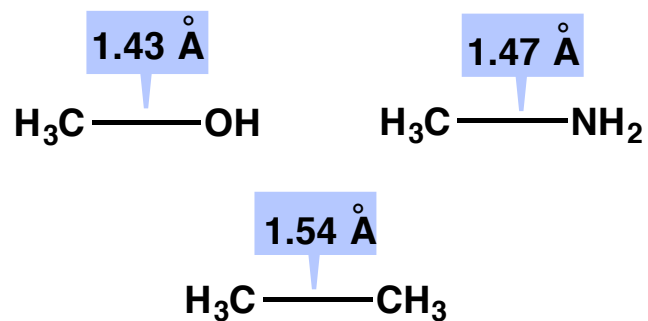
水素原子はブレンステッド酸
(プロトン供与体)として働く





アミンの構造

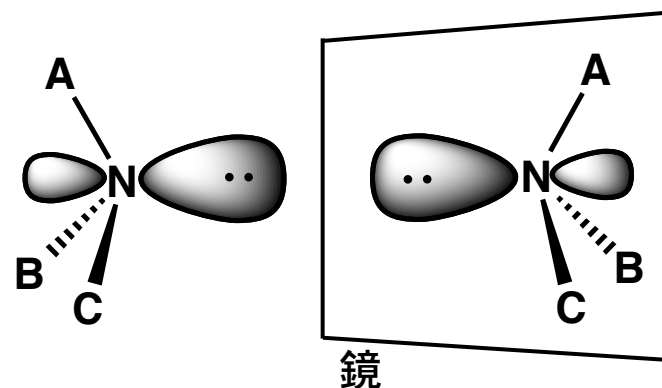
- 炭素－窒素結合は炭素－炭素結合よりもわずかに短い。
- アミンの窒素は sp^3 混成, 三角錐構造。





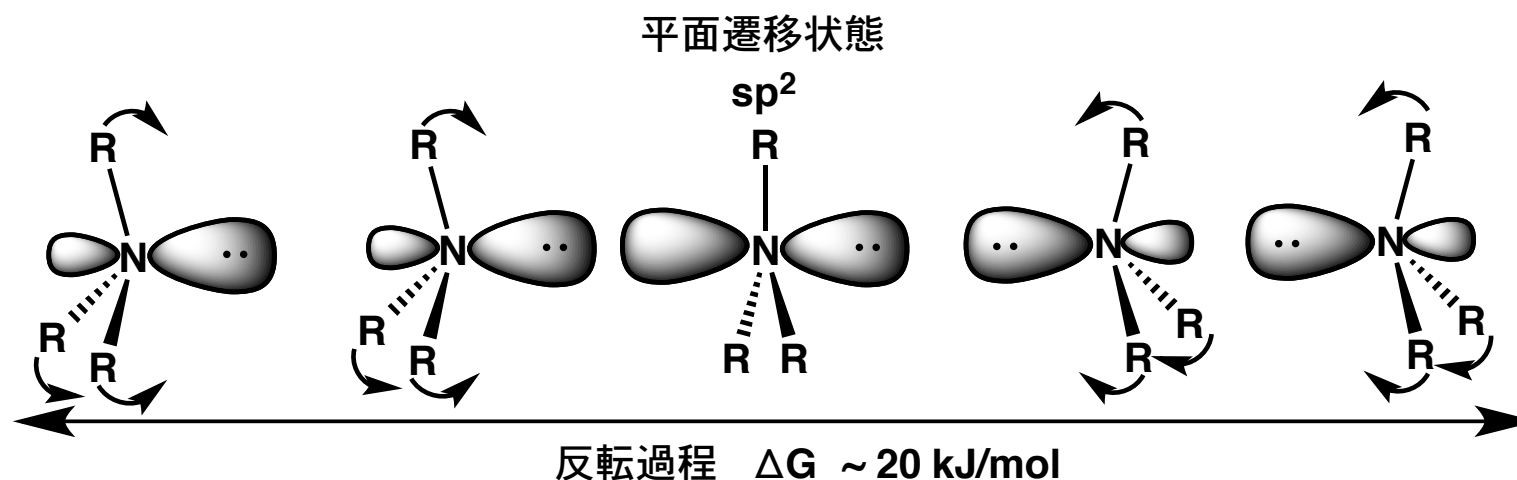
アミンの窒素上の立体

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。

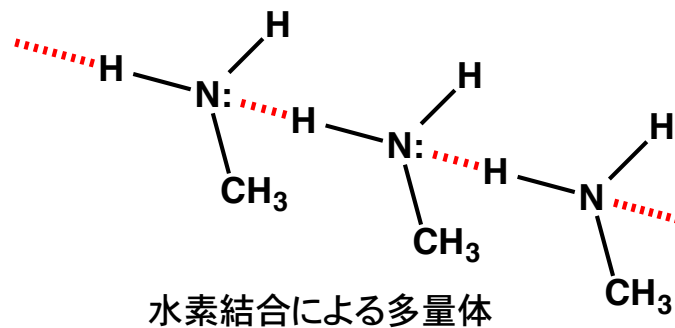
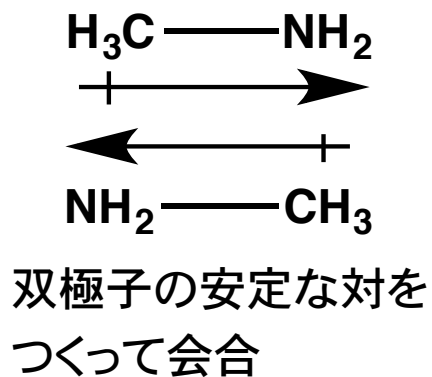


反転速度は極めて速く、低温でも一方の鏡像体を単離することは困難。



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

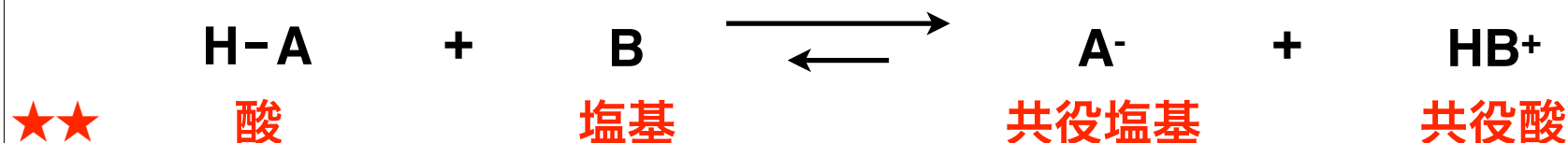
★ ブレンステッド酸と塩基 (高校の復習も)

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



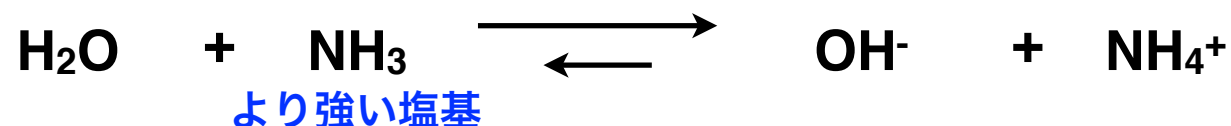
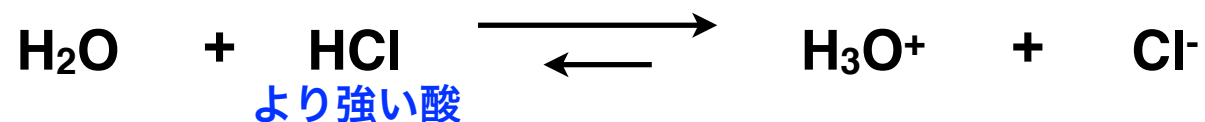
逆反応時にそれぞれ塩基・酸として働くことになるから、
共役塩基・共役酸と呼ぶ

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？

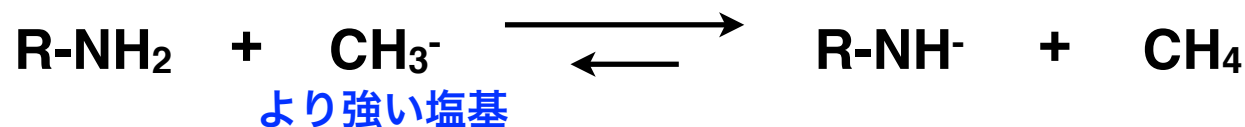
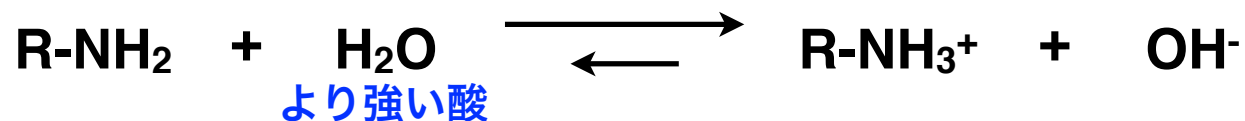
★★ 酸と塩基：絶対に理解して欲しいこと

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

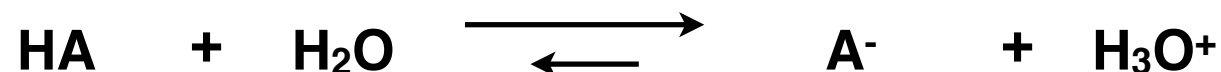


相手がいて初めて酸/塩基として働ける というイメージを持とう



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	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。

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

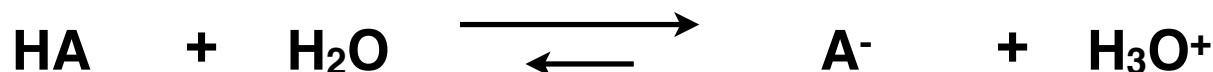


酸の強さの指標：pKa値

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？)



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

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。

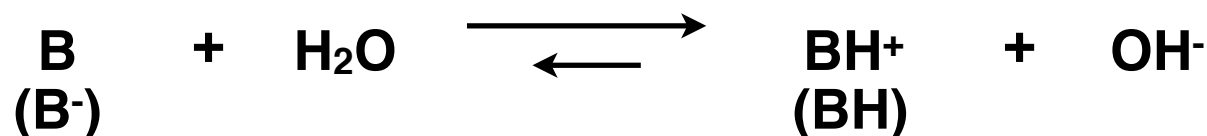
クイズ：上の表のうち、HCl・RCOOH・NH₄⁺・NH₃・ROH₂⁺・ROHについて、対応する共役塩基は何か？またアミン・アルコールはそれぞれ、pH7の水中でそれぞれどんな電荷状態で存在するのが安定と考えられるか？



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

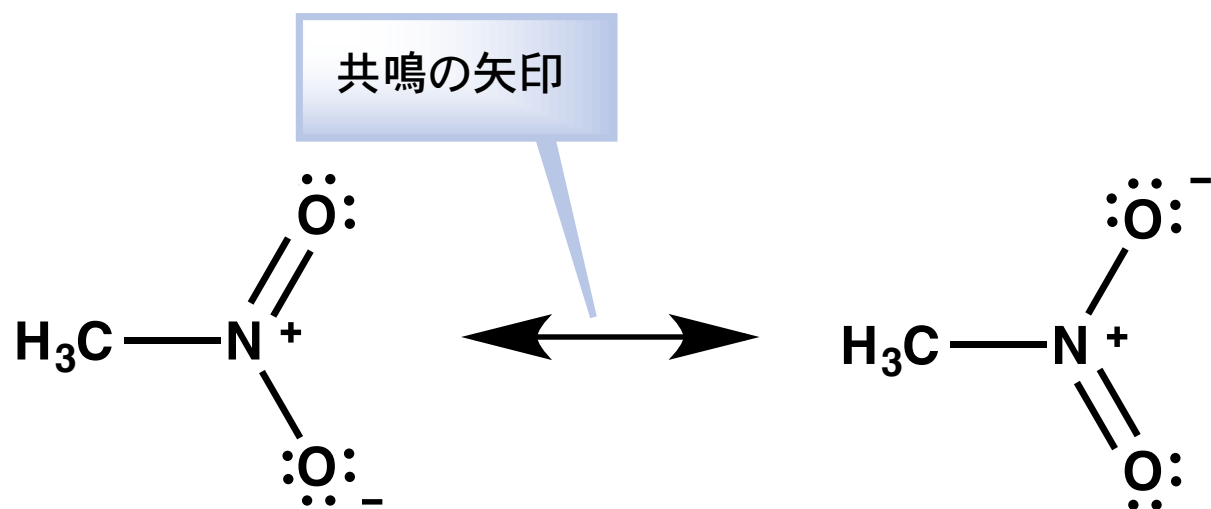
化合物	pK_a	化合物	pK_a
HI	-10	H_4N^+	9.2
H_2SO_4	-3	CH_3OH	15.5
HBr	-9	H_2O	15.7
HCl	-8	ROH	16~18
ROH_2^+	-2	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	24
H_3O^+	-1.7	NH_3	38
HNO_3	-1.3	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	44
HF	3.2	$(\text{CH}_2)_3$ (シクロプロパン)	46
RCOOH	4~5	CH_4	50~60
H_2S	7.0	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	50~70

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。



ちょっと復習：電子の矢印



★★★★ (現時点では)
最終的には★★

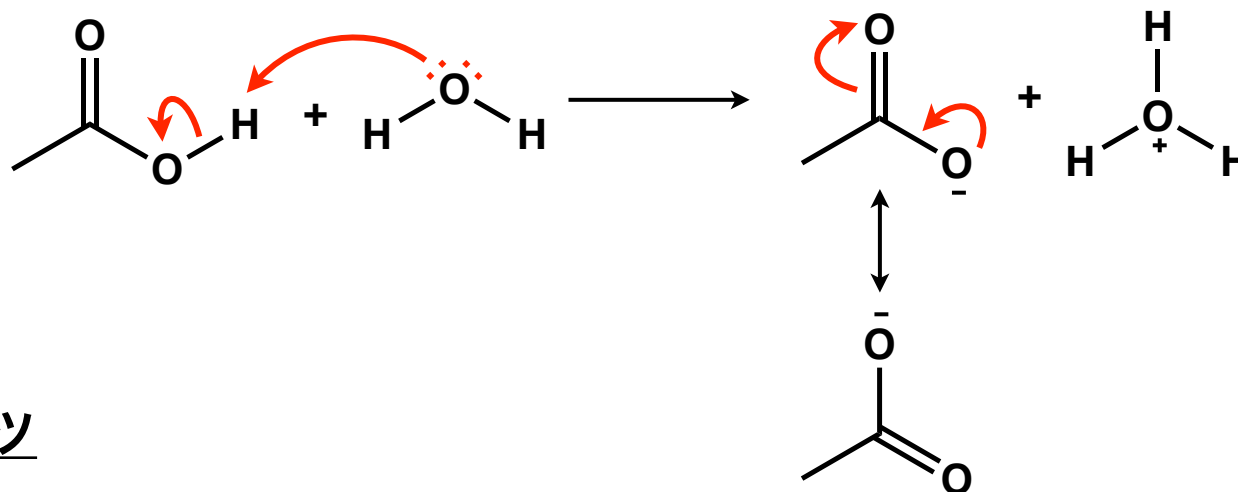
電子の矢印の書き方 まとめ

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



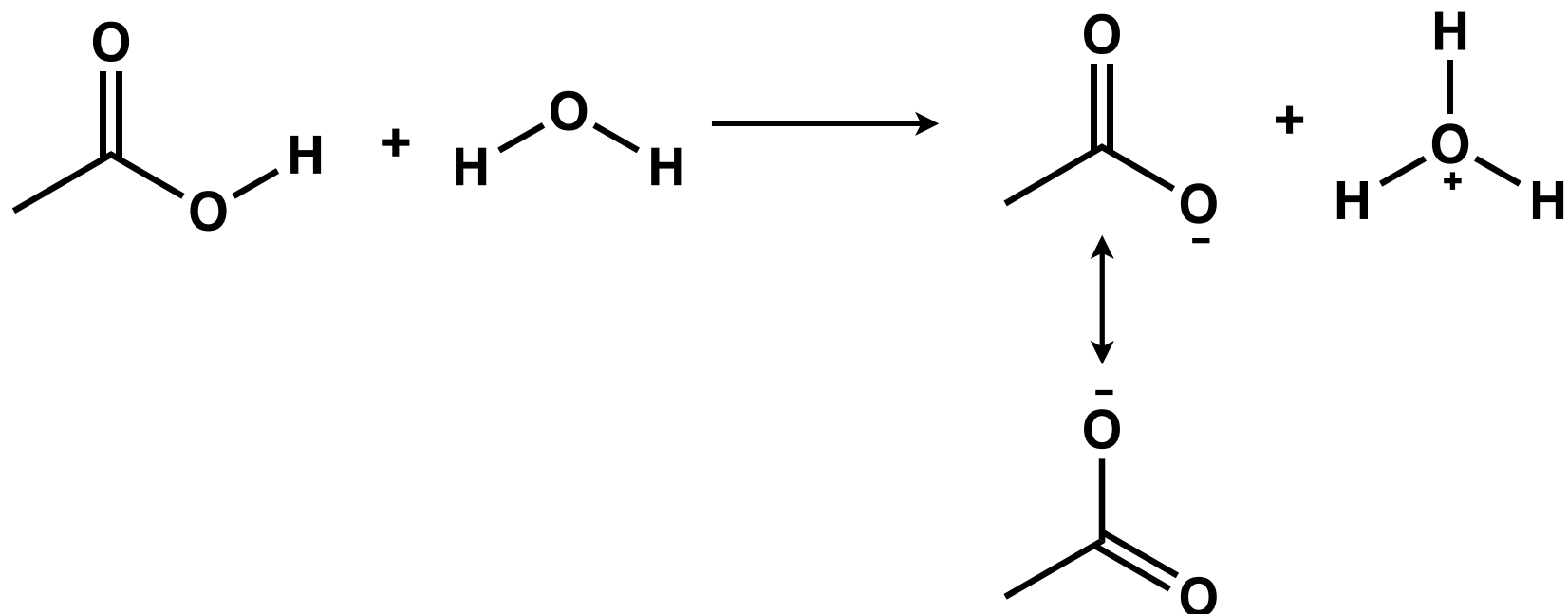
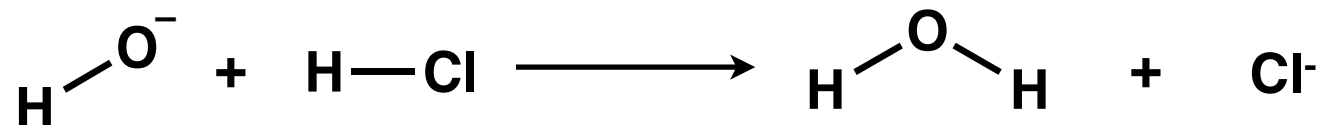
ルールとコツ

- ・ 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

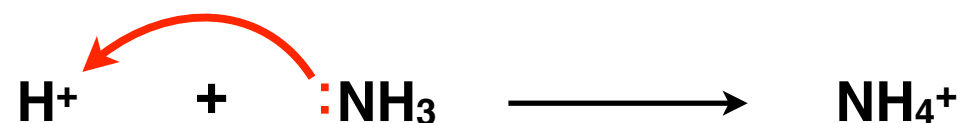




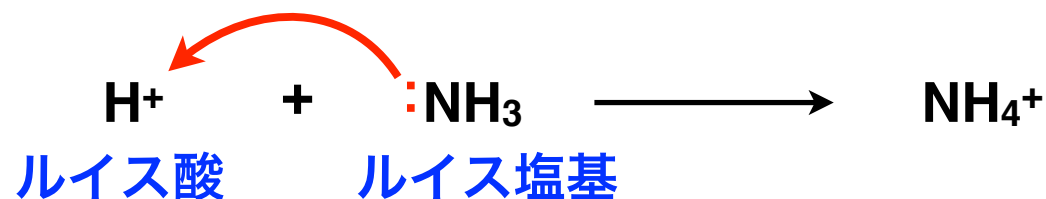
ルイス酸とルイス塩基

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、

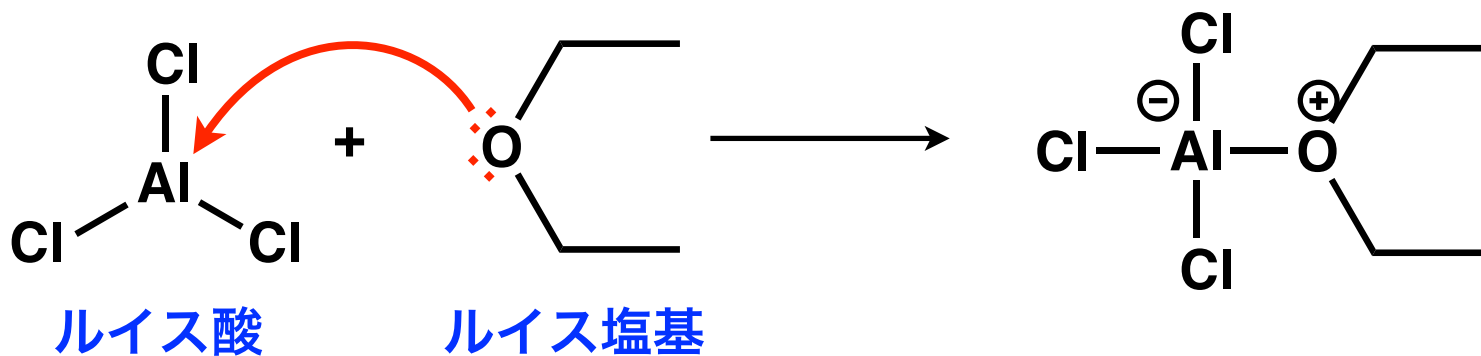
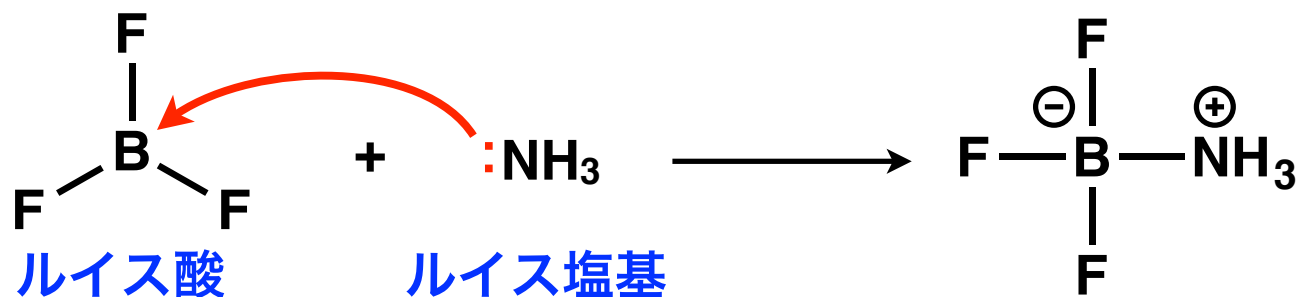


もちろん、ブレンステッド酸 ブレンステッド塩基 でもある。



ルイス酸とルイス塩基

他にルイス酸/塩基の例



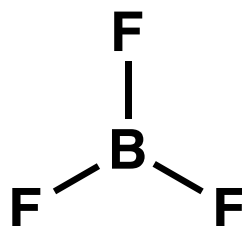


ルイス酸/塩基の見極め方

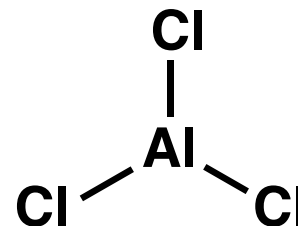
ルイス酸には、電子を受けとるための空の軌道が、



空の1s軌道



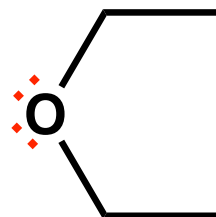
空の2p軌道



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！

置換アルカンの化学的性質 (酸/塩基の観点から)

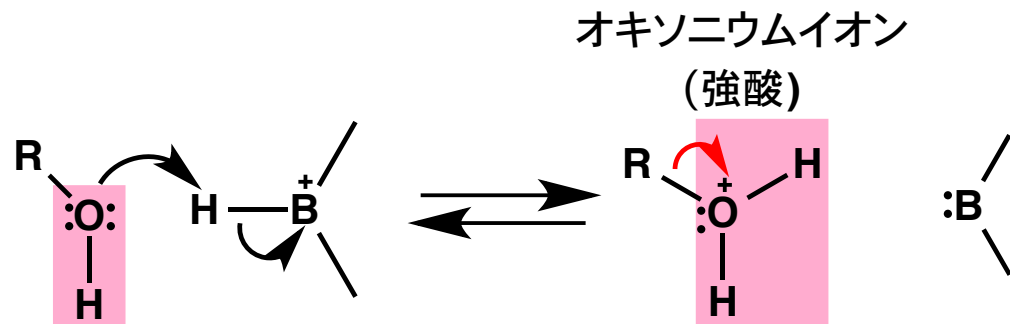
- ・ ハロアルカン
- ・ アルコール
- ・ アミン
- ・ エーテル



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

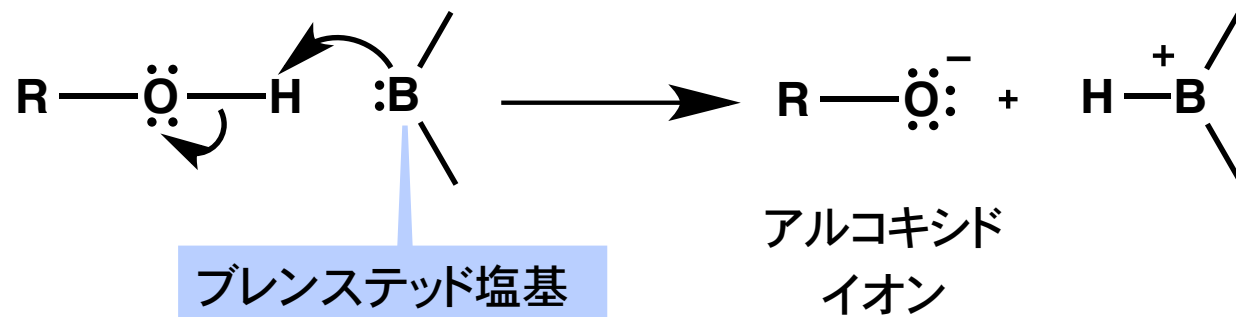
化合物	pK _a
H ₃ O ⁺	-1.74
CH ₃ O ⁺ H ₂	-2.2
CH ₃ CH ₂ O ⁺ H ₂	-1.9
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O ⁺ H ₂	-2.3
H ₃ CH ₂ CHO ⁺ HCH ₃	-2.2
(CH ₃) ₃ CO ⁺ H ₂	-2.6
O ⁺ HR'	およそ-3.5



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。



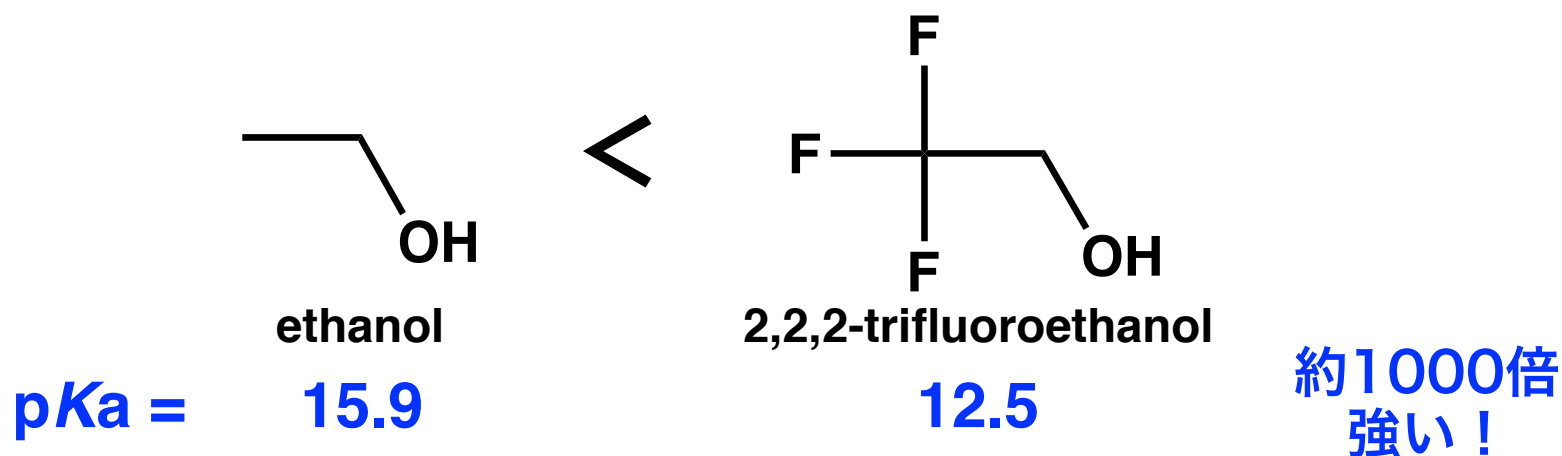
単純なアルコールのpK_a 値

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？

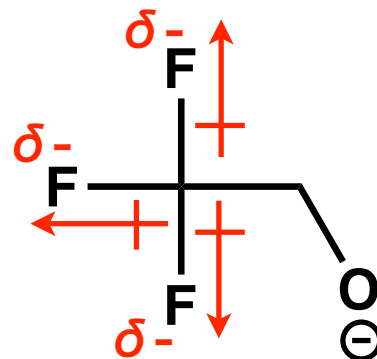
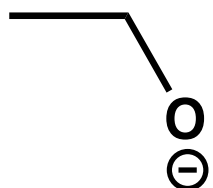
共役塩基がどれだけ安定か

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

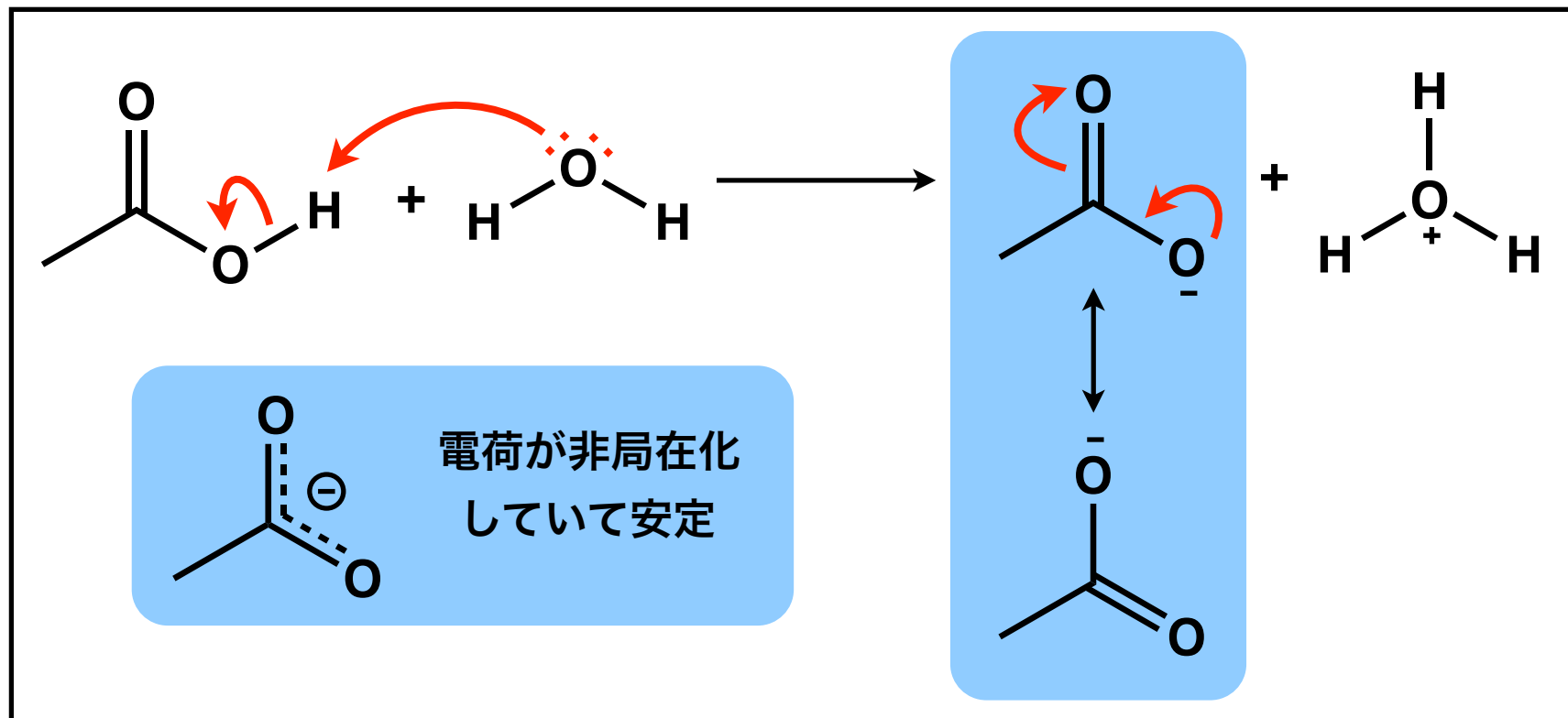
（これは、酸/塩基に限らず、有機化学全般に当てはまる原則なので大事）

今日の講義で同じような例がすでに出てきたのに気づいたか？

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のに気づいたか？

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

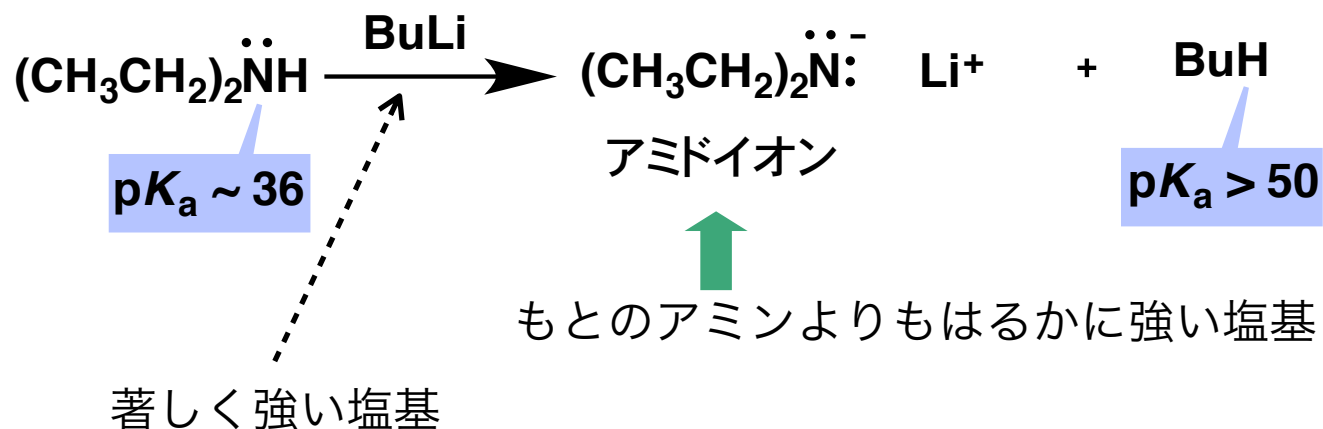
アミン	分子式	アンモニウムイオン	pK_a (水溶液中)
アンモニア	NH_3	$^+NH_4$	9.24
メチルアミン	CH_3NH_2	$CH_3\overset{+}{N}H_3$	10.63
ジメチルアミン	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_2\overset{+}{N}H_2$	10.78
トリメチルアミン	$(CH_3)_3N$	$(CH_3)_3\overset{+}{N}H$	9.80



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！

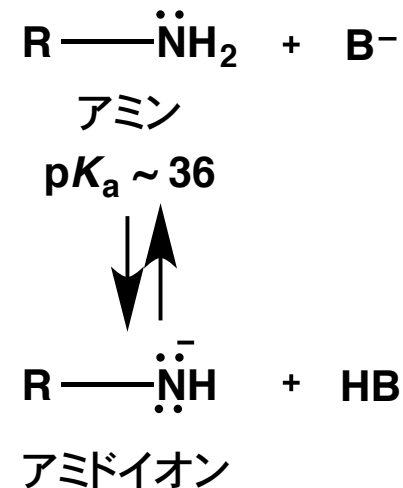
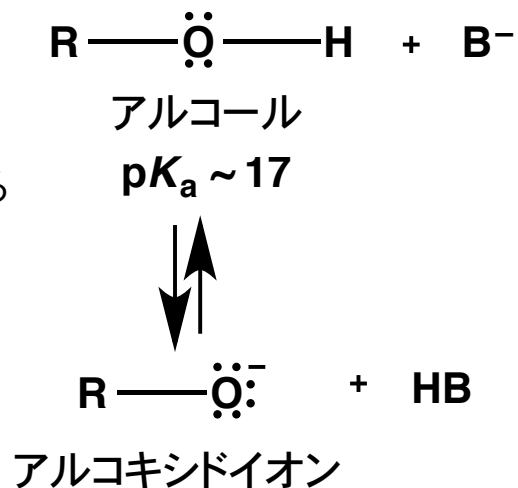


比べてみよう

アルコールの脱プロトン化と似てる

だが、

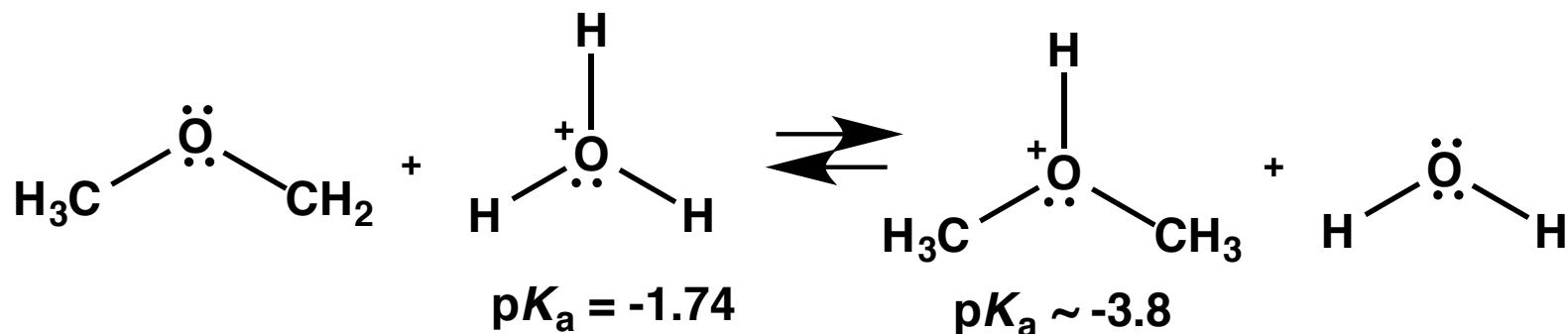
より強い塩基が必要となる



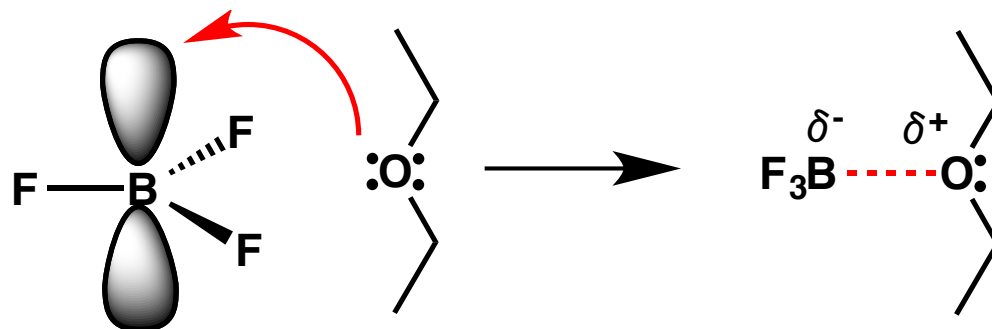


エーテルの酸性と塩基性度

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）



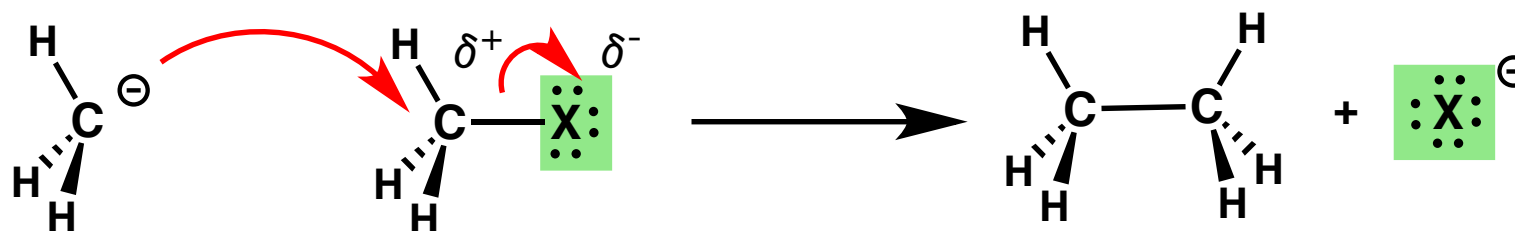
置換アルカンの化学的性質 (酸/塩基の以外にも)

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

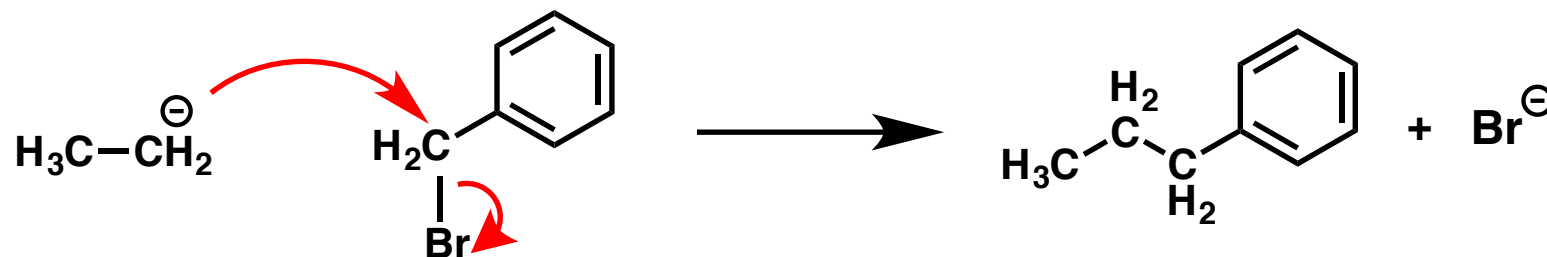


ハロゲン化アルキルの反応性 (求電子剤として)

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：

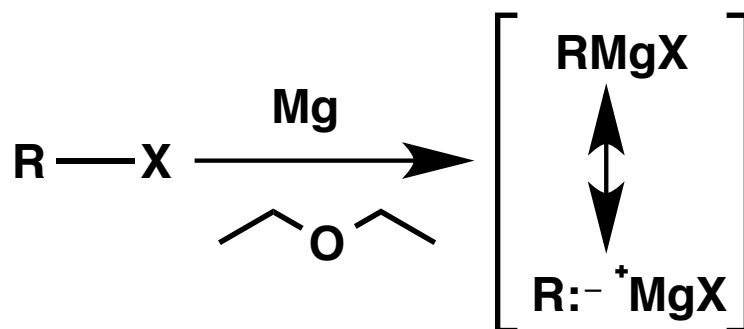




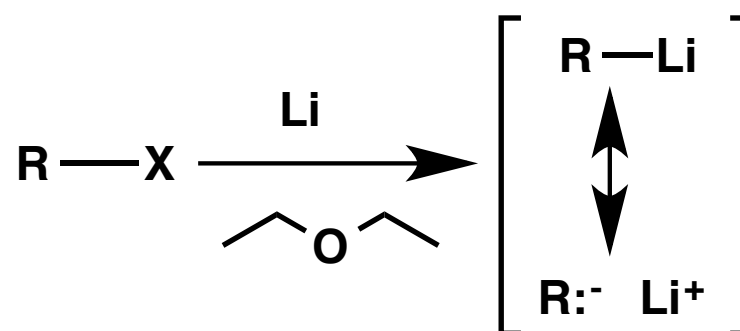
有機金属試薬の調製

- 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



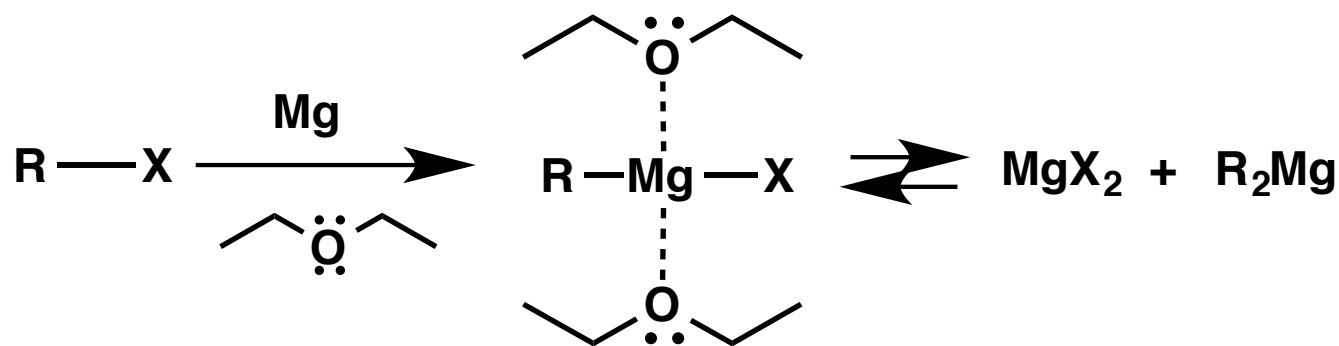
R = アルキル, アルケニル
X = Cl, Br, I

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)。

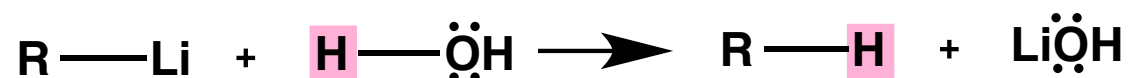


- ・ 生成にエーテル系溶媒が必須。



有機金属試薬の性質

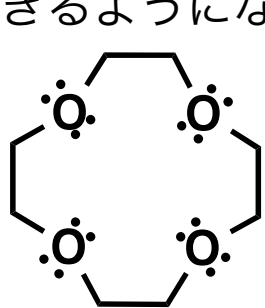
- ・ グリニャール試薬や有機リチウム試薬は強塩基。
水によって速やかに分解する（水が酸として働く）。



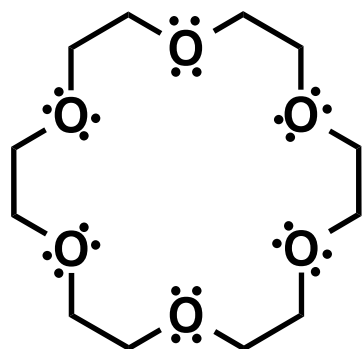


クラウンエーテル (Crown ether) と クリプタンド (Cryptand)

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。有機溶媒に難溶な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。

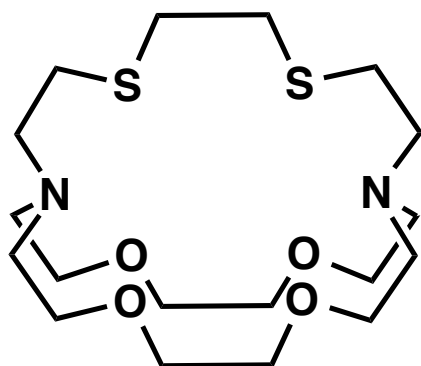
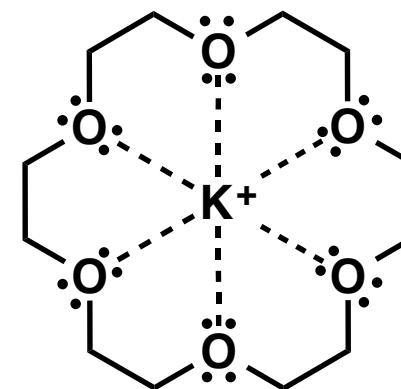
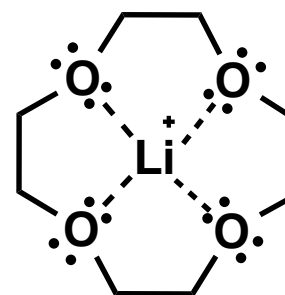


12-クラウン-4
12-crown-4

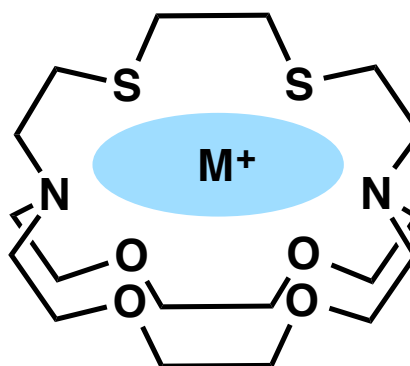
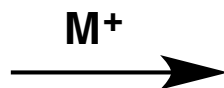


18-クラウン-6
18-crown-6

Li^+ or K^+



クリプタンド



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

クイズ：
この結合における
ルイス酸/ルイス塩基は？

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