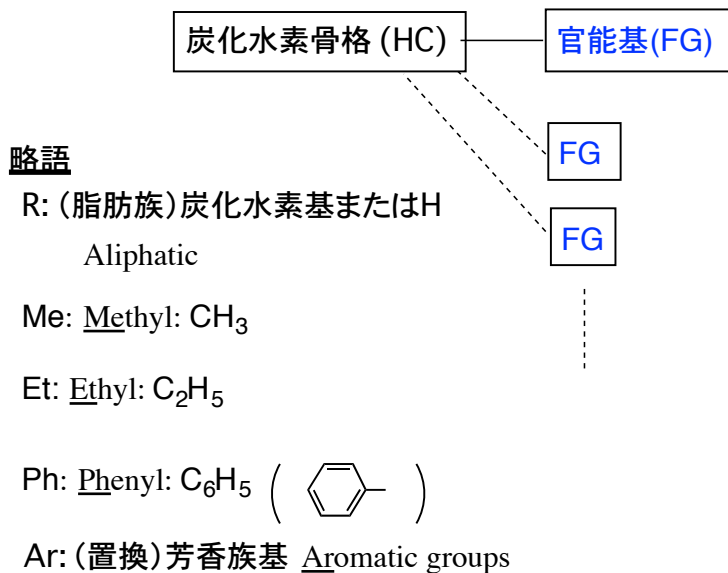


## 5.官能基—構造と性質の関係

### Functional Groups--Structure-Property Relationship

#### 5.1 有機化合物の構成要素



ヘテロ原子 Heteroatoms (C, H 以外の原子) を含む。

#### 極性結合

電気陰性度の差の大きい原子間の共有結合では、結合電子が電気陰性度の大きな原子の近くに分布する。

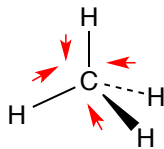
#### 5.2. 分子の極性と双極子モーメント Dipole Moment

##### 1) 分子の極性

結合の極性のベクトル和

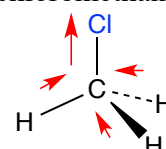
矢印は電子の片寄り(極性)を示す(先端のほうを負)。

ex.) methane



無極性 nonpolar  
 $\mu = 0$

chloromethane



極性あり polar  
 $\mu = 1.869$  Debye

$\delta^-$   
 $\delta^+$

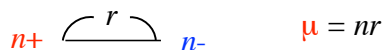
##### 2) 双極子モーメント Dipole Moment ( $\mu$ )

分子の極性の尺度

(単位: Debye)

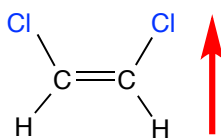
分子の極性の大きさと対応

定義

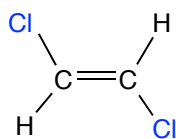


##### 3) 分子構造と分子の極性

例) 1,2-Dichloroethenes



*cis*-  
 $\mu = 1.90$  Debye

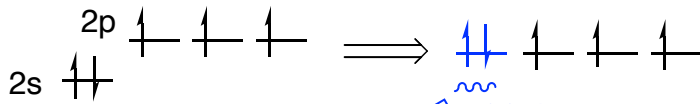


*trans*-  
 $\mu = 0$

(注意) 電磁気学で扱う双極子モーメントのベクトルは負電荷から正電荷の方向に向くので、これらの矢印とは向きが逆になる。

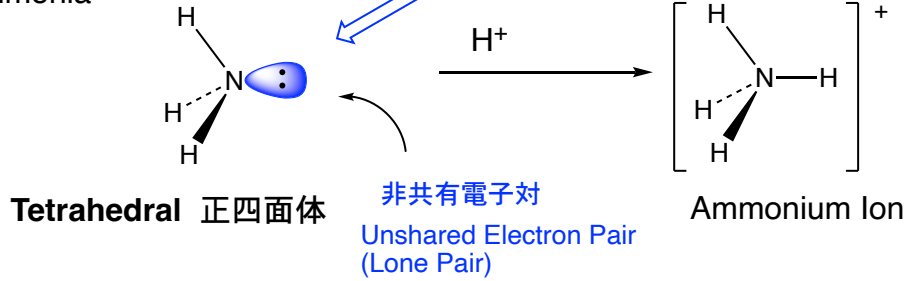
5.3. 窒素原子との共有結合

Nitrogen:  $2s^2 2p^3$

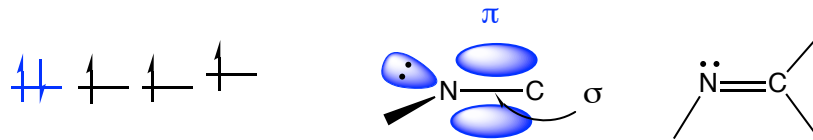


1)  $sp^3$  混成

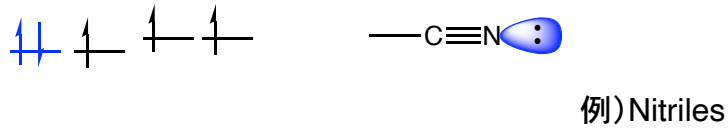
例) Ammonia



2)  $sp^2$  混成



3)  $sp$  混成



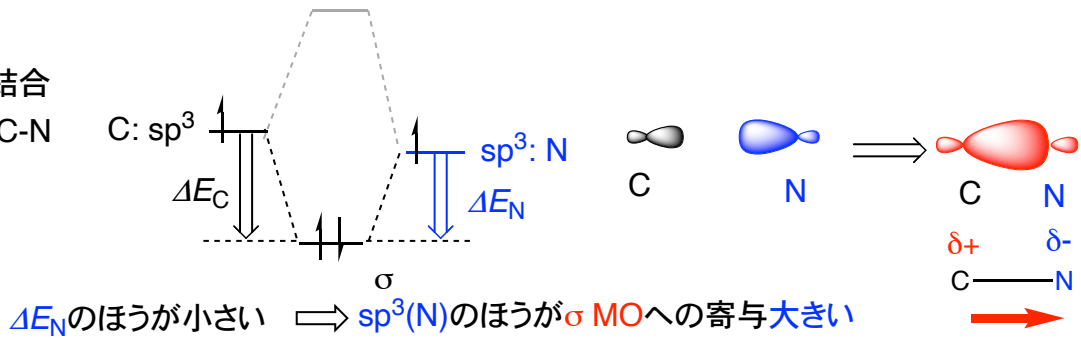
(参考) 共有結合の極性の背景 (物理化学)

1) 周期表と価電子のエネルギー準位

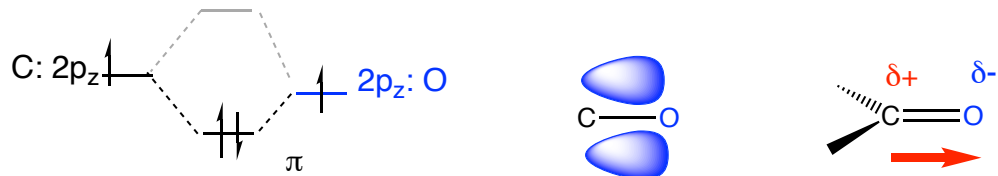
- (1) 右にある原子ほど低い  
(原子核の正電荷による引力が大きくなるため)
- (2) 下にある原子ほど高い  
(内殻電子による核電荷の「しゃへい」が大きくなるため)

2)  $\sigma$  結合

例) C-N

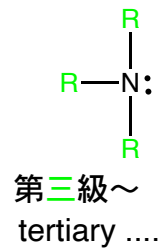
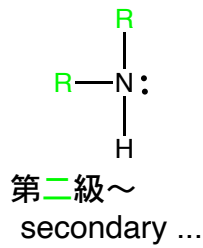
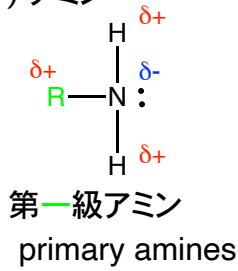


2)  $\pi$  結合

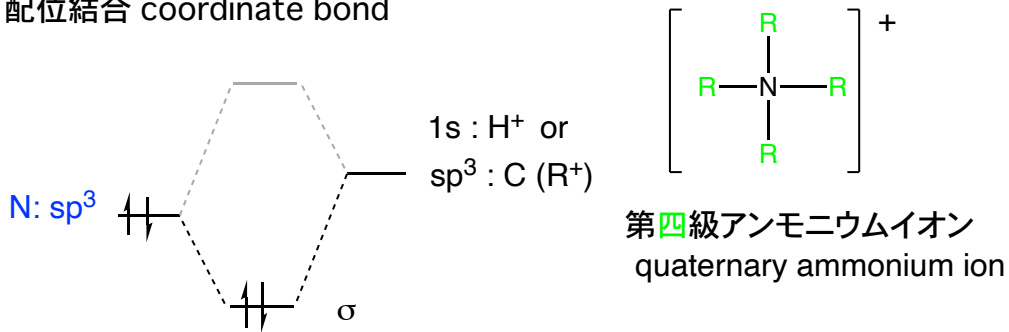


5.4. 窒素を含む化合物

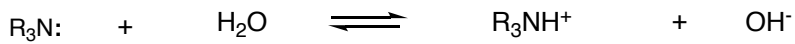
1) アミン



a) 配位結合 coordinate bond



b) 塩基性: 水中では弱塩基性



c) 水素結合 Hydrogen Bond

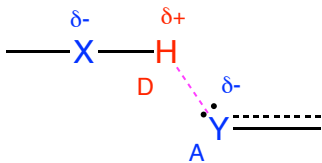
水素の供与体 (Donor: D) : 陰性原子(X)に結合したH

受容体 (Acceptor: A) : 非共有電子対をもつ陰性原子(Y)

X, Y: N, O, F, ...

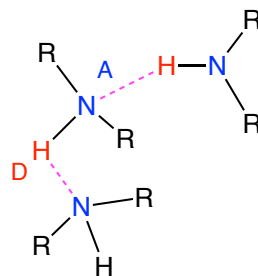
共有結合より弱い --- 40kJ/mol

X, Y が陰性大 --- 結合強い

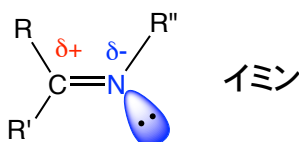


第一級および第二級アミン

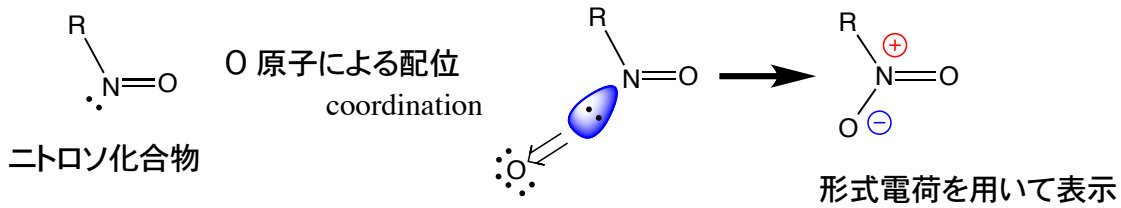
水素の供与体と受容体の両方をもつ  
分子間力大きい



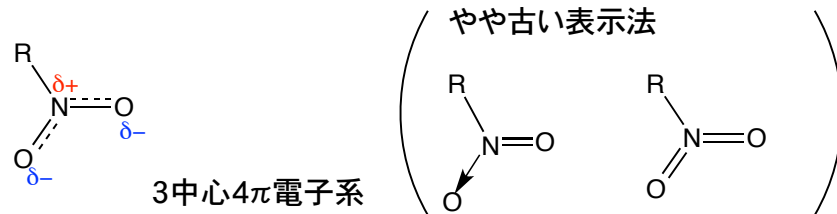
2) イミンとニトリル



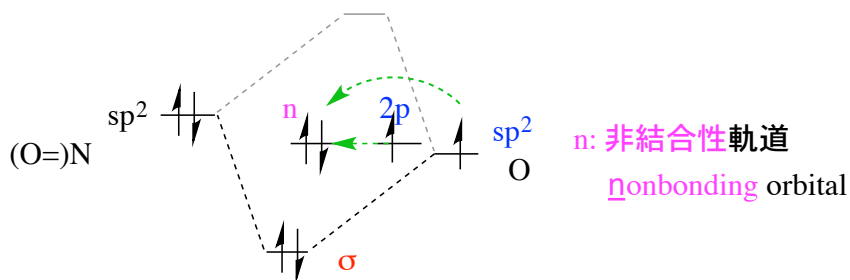
## 3) ニトロ化合物



電子の非局在化: 実際には2つのOは区別できない



(参考) N $\rightarrow$ O 配位結合のオービタル



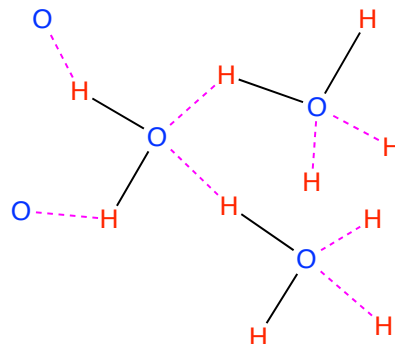
(参考) 水の沸点はなぜ高い?

	電気陰性度	Lone Pair 電子雲 の拡がり		一分子あたり		
		小	大	供与体	受容体	可能な水素結合
アンモニア	↑ 小	↑ 大	3	1	1	
水	↑ 小	↑ 大	2	2	2	
フッ化水素	↓ 大	↓ 小	1	3	1	

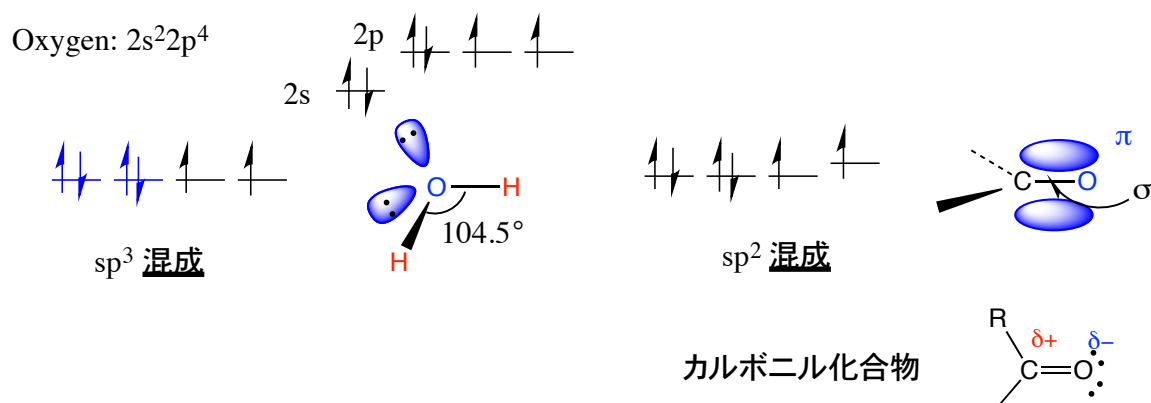
一分子あたり水素結合数が多いことが網目構造の形成に寄与

(参考) 水の構造

水素結合による網目構造の形成

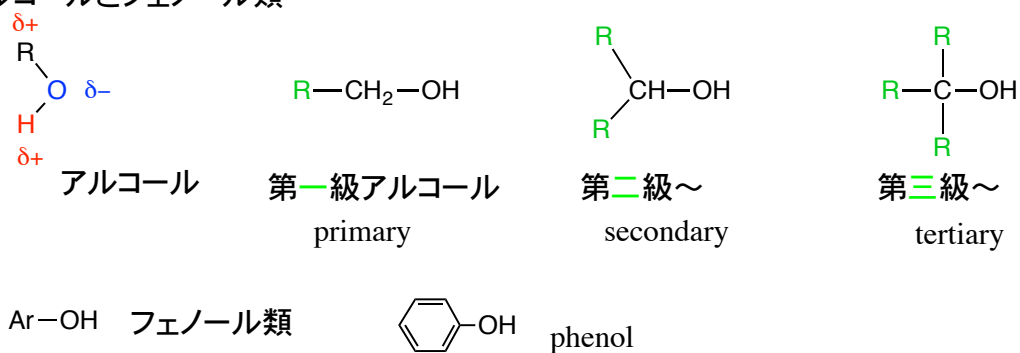


## 5.5. 酸素原子との共有結合



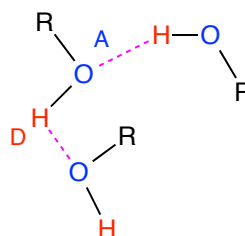
## 5.6. 酸素を含む化合物

## 1) アルコールとフェノール類

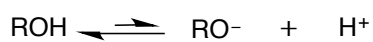


## a) 水素結合

水素の供与体と受容体の両方をもつ  
分子間力大きい



## b) かなり弱い酸



水中: アルコールは中性  
フェノール類は 弱酸性

## c) きわめて弱い塩基: 強酸と反応



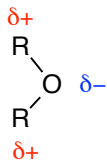
水中での解離は無視できる: 中性



## d) 水溶性

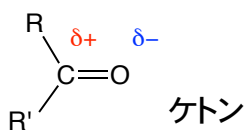
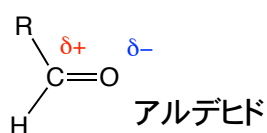
R小さいと自由に混じり合う。大きくなると低下。

## 2) エーテル(Rは芳香族でも同じ)



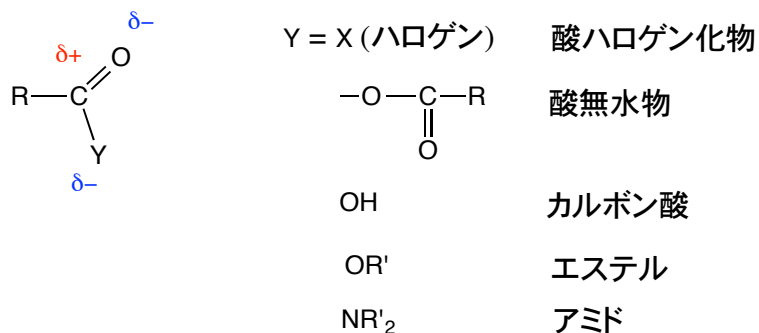
極性: 小さい→低沸点  
水溶性: 小さい  
塩基性: 水中では中性

## 3) アルデヒドとケトン



極性: かなり大  
水溶性: R小さいと大  
塩基性: 水中では中性

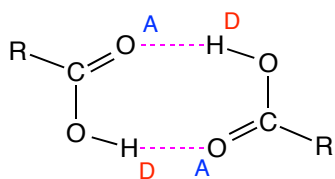
## 4) カルボン酸とその誘導体 Carboxylic acid and its derivatives



極性: 大きい

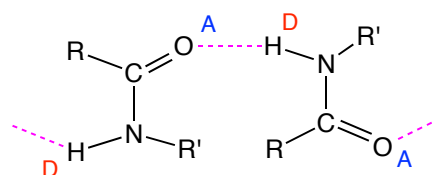
水素結合による会合 association

## a) カルボン酸の会合



融点、沸点: 分子量2倍のような挙動

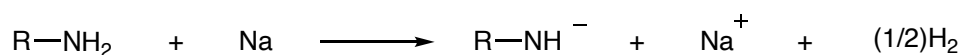
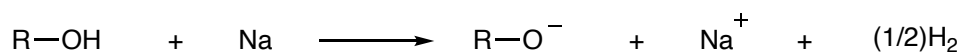
## b) アミドの会合



タンパク質では重要

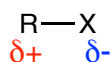
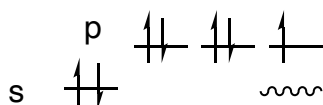
	カルボン酸	アミド		その他
		CONHR	CONR <sub>2</sub>	
融点、沸点:	←	かなり高い	やや高い	多少高い
水溶性:	←	Rが小さい→大	難溶	→
酸性:	水中で弱酸	水中では中性	中性	中性
塩基性:	—	水中では中性	中性	中性

(補足)アルコール、アミンとアルカリ金属の反応



### 5.7. ハロゲン (X) を含む化合物

Halogens: s<sup>2</sup>p<sup>5</sup>



X	C-X 結合の極性	$E_b/kJ mol^{-1}$
F	大	485
Cl	↑	339
Br	↓	284
I	小	213

$E_b$ : 結合解離エネルギー  
(結合を切るのに必要なエネルギー)

極性:それほど大きくない

融点、沸点:同分子量の炭化水素より高い

水溶性:難溶または不溶

塩基性:示さない(非共有電子対は原子核に強く引きつけられている)

鎖状飽和化合物	分子式	IHD	例
炭化水素	$C_nH_{2n+2}$	0	
ハロゲン化物	$C_nH_{2n+1}X$	0	$C_2H_5Cl$
酸素化合物	$C_nH_{2n+2}O$	0	$C_2H_5OH = C_2H_6O$
窒素化合物	$C_nH_{2n+3}N$	0	$C_2H_5NH_2 = C_2H_7N$

[ヘテロ原子の影響]

ハロゲン:「水素と同じ」水素として数える

酸素:無視してよい(硫黄も同じ)

窒素:飽和になるための水素の個数が1増える

(ケイ素:「炭素と同じ」炭素として数える)

一般的な分子式:  $C_{n_C}H_{n_H}O_{n_O}N_{n_N}$   
 $X \quad S \quad P$

$$IHD = \frac{2n_C + n_N - n_H + 2}{2} \quad (0 \times n_O \text{ が略されている})$$

注意!

IHDが小数:ラジカルまたはイオン(中性分子ではない!)

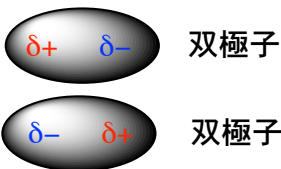
IHDが負:一分子ではない(配位化合物でなければ誤り)

参考:分子間力—van der Waals 力の内容

引力

配向力

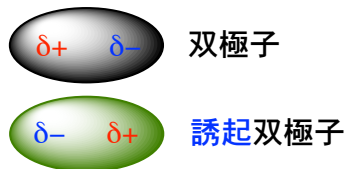
極性分子間



双極子どうしが電氣的に有利な配向をとると引力が働く

誘起力

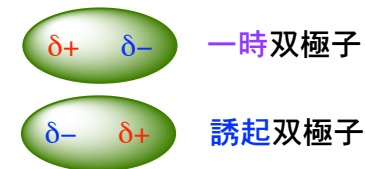
極性分子—無極性分子



無極性分子の電荷分布に偏りが誘起される

分散力

全分子間(無極性分子間を含む)



電子雲のゆらぎで一時的に生じた電荷の偏りのために、他方の電荷分布に偏りが誘起される。分子が大きいほど引力大きい。

斥力

: 接近しすぎると電子雲どうしが重なって、大きな電氣的反発が生じる



5.9 構造と性質の関係

1) 沸点 Boiling Point (Bp.)

分子運動と分子間力のかね合い  
分子量  
(小さな違いは考えない)

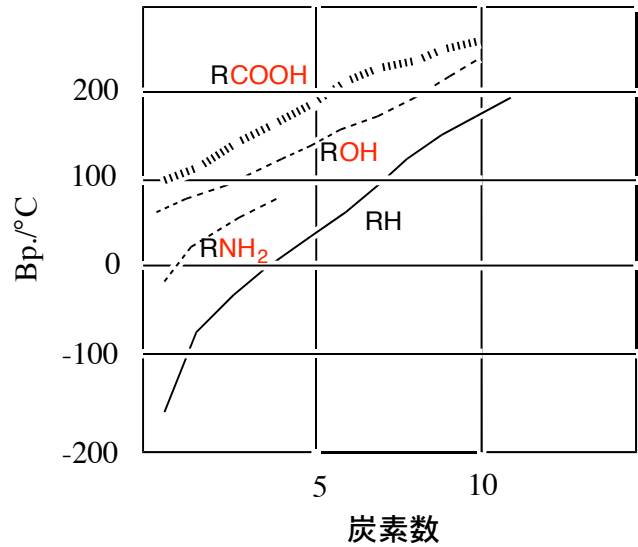
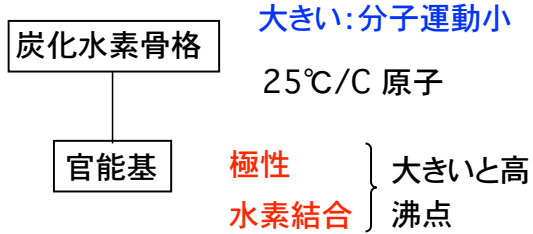
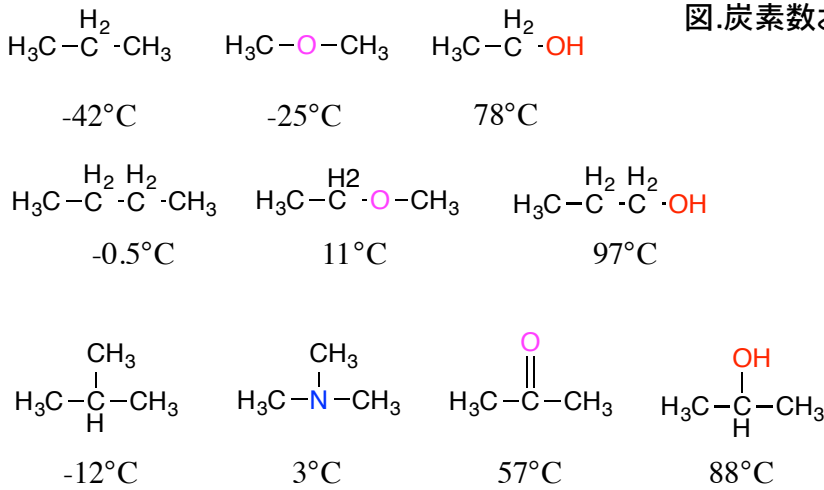
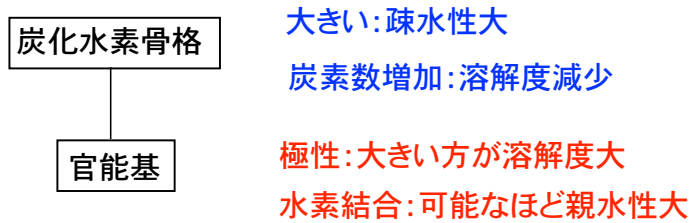


図.炭素数および水素結合と沸点

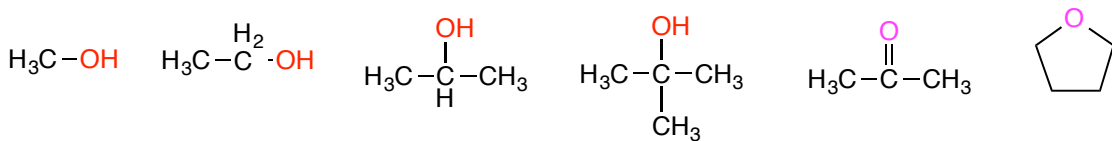
極性と水素結合の影響



2) 水への溶解度(親水性)



水と自由に混ざり合う主な有機溶媒

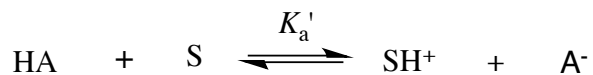


分子の形も重要

## 5.10 酸(塩基)の強さと官能基 Functional Groups and Strength of Acid and Base

## (1) 酸・塩基の強さの尺度 Measure of Acid and Base Strength

物質の種類  
 溶媒(S): 通常は水中



$$K_a' = \frac{[\text{SH}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{S}]}$$

**重要!**

酸解離定数

Acid Dissociation Constant

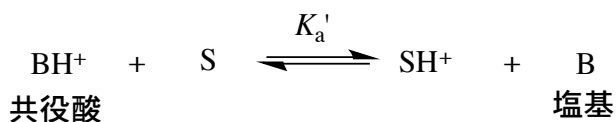
$$K_a = K_a'[\text{S}] = \frac{[\text{SH}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

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

酸(塩基)の強さの尺度

$K_a$ が大きい(  $\text{p}K_a$ が小さい)  $\implies$  **強い酸**

塩基の場合には.....

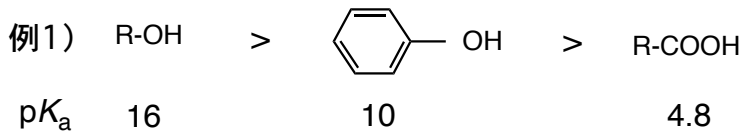


$$K_a = K_a'[\text{S}] = \frac{[\text{SH}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

**共役酸の** $K_a$ **が大きい(** $\text{p}K_a$ **が小さい)**  $\implies$  **弱い塩基**

強い酸ほどその共役塩基の塩基性は弱い。  
 強い塩基ほどその共役酸の酸性は弱い。

## (2) 官能基の種類と酸(塩基)の強さ Class of Functional Group and Acid (Base) Strength

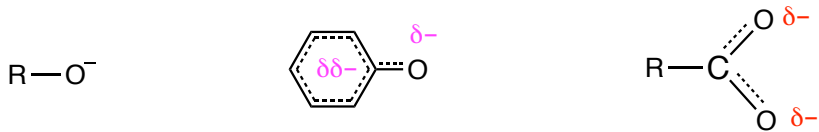


重要：強い酸の共役塩基の塩基性は弱い

弱い     ←————→     強い

常に共役塩基に注目：ローンペアが非局在化→塩基性弱い

共役塩基の塩基性



強い     ←————→     弱い

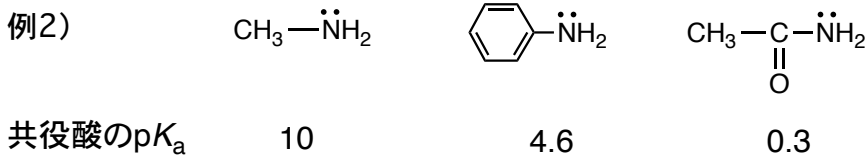
非局在化なし

電荷の非局在化 (「π電子系への非局在化」による)

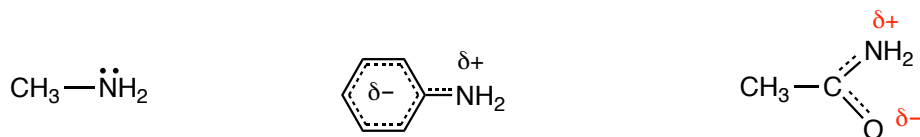
(電気陰性度の小さい)Cへの分布はOより少ない

2個のOに同等に非局在化

(3中心4π電子系)



塩基性     強い     ←————→     弱い



非局在化なし

多少非局在化

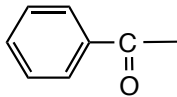
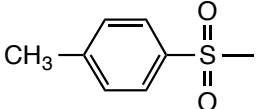
Oにも非局在化

(3中心4π電子系)

Table 5.1 略号がよく使われる官能基

RO	alcoxy	
MeO	methoxy	CH <sub>3</sub> O-
EtO	ethoxy	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O- (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O)
PrO	propoxy	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O- (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O)
BuO	butoxy	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O- (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O)
<i>t</i> -BuO	<i>t</i> -butoxy*	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO- ( <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O)
	pentyloxy	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> )

\**t* はtertiary (第三級)の略号。

Ac	acetyl	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	benzoyl	
	acyl	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$		
Ts	<i>p</i> -toluenesulfonyl (tosyl)			

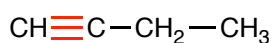
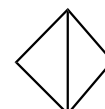
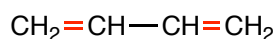
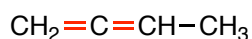
## 5.11 構造異性体 Structural Isomerism

それぞれ記載されていない異性体を書き込め。

(1) 炭素骨格: 直鎖、枝分かれ

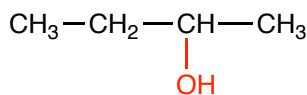
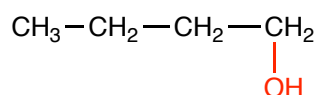
例)  $C_4H_{10}$  $C_5H_{12}$ 

(2) IHDの内容

例)  $C_4H_6$ 

(3) 置換基、官能基の位置

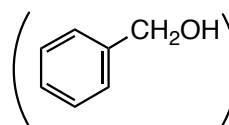
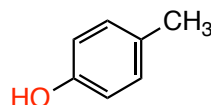
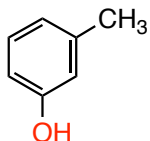
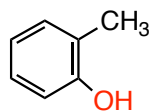
例) butanols



1-butanol

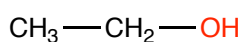
2-butanol

cresols

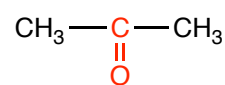
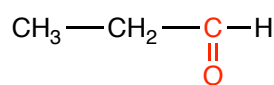
*ortho-* (*o-*)*meta-* (*m-*)*para-* (*p-*)

(4) 異性体の関係にある官能基

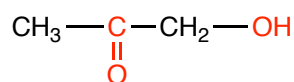
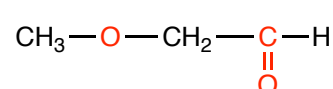
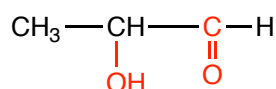
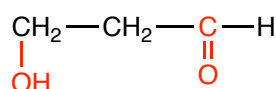
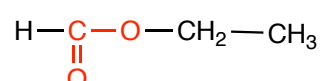
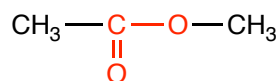
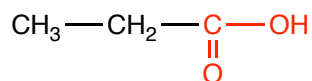
1) アルコールとエーテル



2) アルデヒドとケトン



3) カルボン酸とエステルと .....



(補足)この他に、IHD 1がC=O以外に対応している構造が13通り以上ある。すべてを描いてみよ。