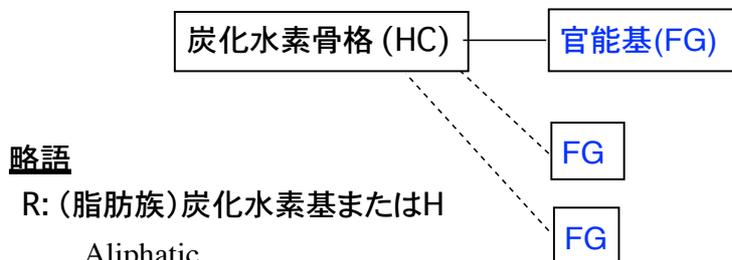


5. 官能基—構造と性質の関係

Functional Groups--Structure-Property Relationship

5.1 有機化合物の構成要素



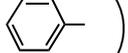
略語

R: (脂肪族)炭化水素基またはH

Aliphatic

Me: Methyl: CH_3

Et: Ethyl: C_2H_5

Ph: Phenyl: C_6H_5 ()

Ar: (置換)芳香族基 Aromatic groups

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。

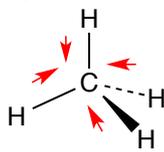
5.2. 分子の極性と双極子モーメント Dipole Moment

1) 分子の極性

結合の極性のベクトル和

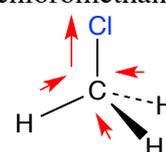
矢印は電子の片寄り(極性)を示す(先端のほうが負)。

ex.) methane



無極性 nonpolar
 $\mu = 0$

chloromethane



極性あり polar
 $\mu = 1.869$ Debye

δ^-

δ^+

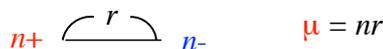
2) 双極子モーメント Dipole Moment (μ)

分子の極性の尺度

(単位: Debye)

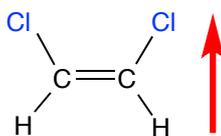
分子の極性の大きさと対応

定義

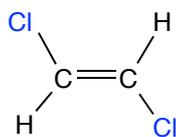


3) 分子構造と分子の極性

例) 1,2-Dichloroethenes



cis-
 $\mu = 1.90$ Debye

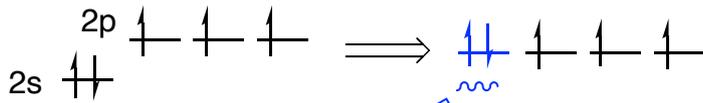


trans-
 $\mu = 0$

(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。

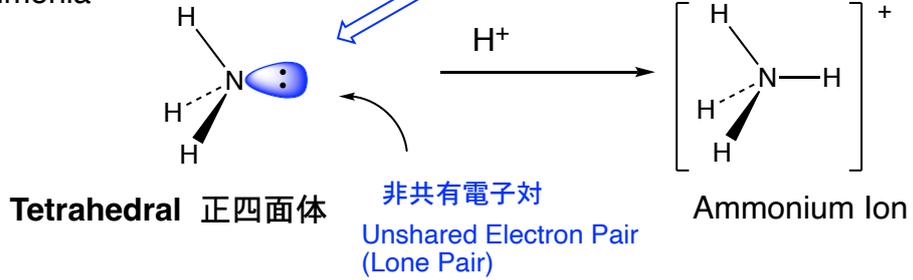
5.3. 窒素原子との共有結合

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

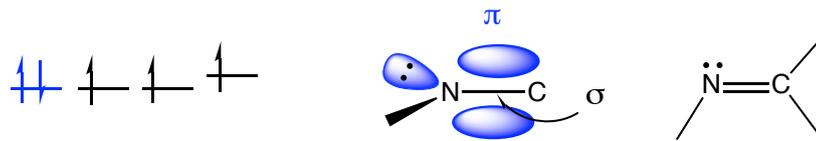


1) sp^3 混成

例) Ammonia



2) sp^2 混成



例) Imines

3) sp 混成



例) Nitriles

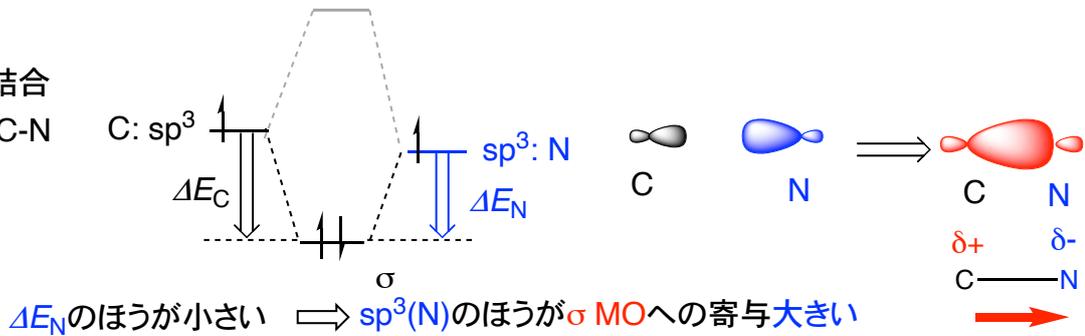
(参考) 共有結合の極性の背景 (物理化学)

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) σ 結合

例) C-N

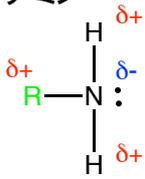


2) π 結合

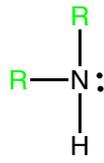


5.4. 窒素を含む化合物

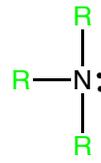
1) アミン



第一級アミン
primary amines

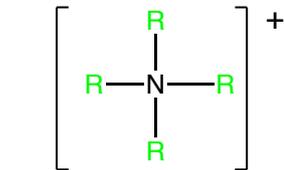
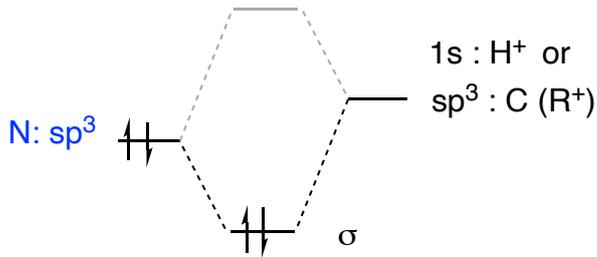


第二級～
secondary ...



第三級～
tertiary

a) 配位結合 coordinate bond



第四級アンモニウムイオン
quaternary ammonium ion

b) 塩基性: 水中では弱塩基性



c) 水素結合 Hydrogen Bond

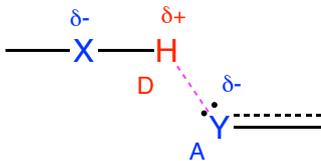
水素の供与体 (Donor: D) : 陰性原子(X)に結合したH

受容体 (Acceptor: A) : 非共有電子対をもつ陰性原子(Y)

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

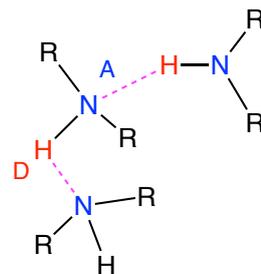
共有結合より弱い --- 40kJ/mol

X, Y が陰性大 --- 結合強い

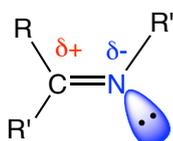


第一級および第二級アミン

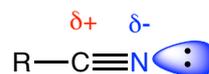
水素の供与体と受容体の両方をもつ
分子間力大きい



2) イミンとニトリル

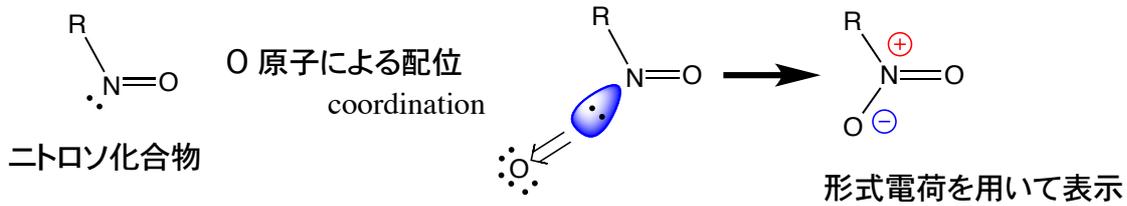


イミン

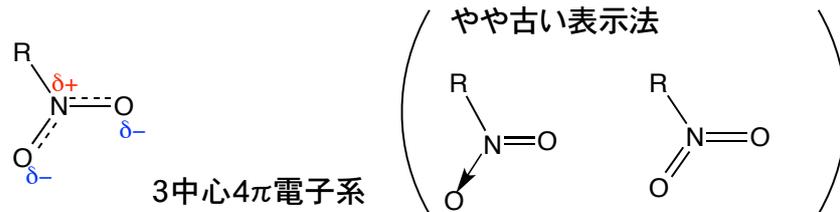


ニトリル

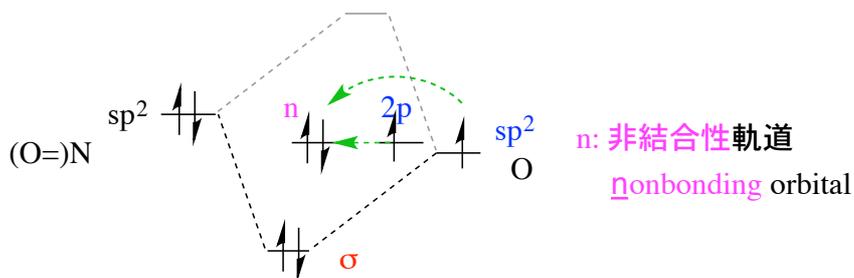
3) ニトロ化合物



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



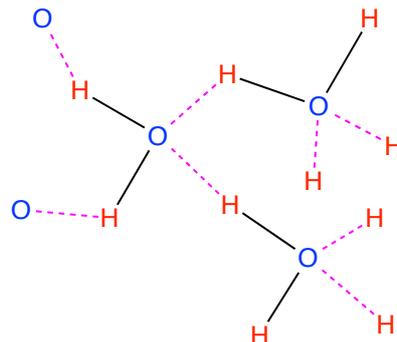
(参考) 水の沸点はなぜ高い?

	電気陰性度	Lone Pair 電子雲 の拡がり		一分子あたり		可能な水素結合
		小	大	供与体	受容体	
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	

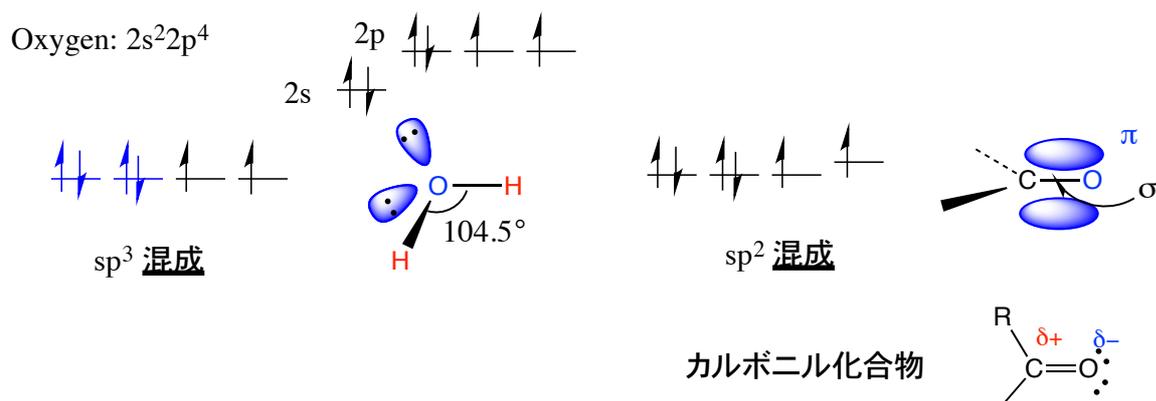
一分子あたり水素結合数が多いことが網目構造の形成に寄与

(参考) 水の構造

水素結合による網目構造の形成

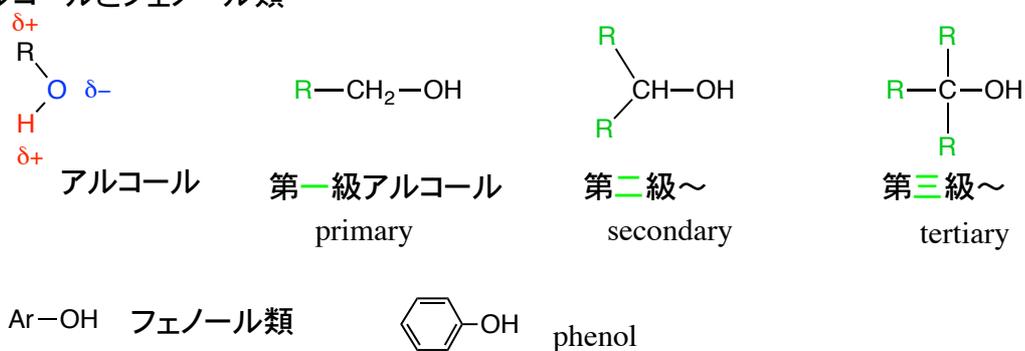


5.5. 酸素原子との共有結合



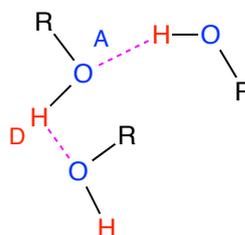
5.6. 酸素を含む化合物

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



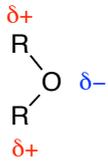
水中での解離は無視できる: 中性



d) 水溶性

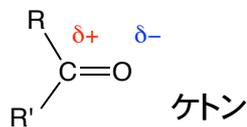
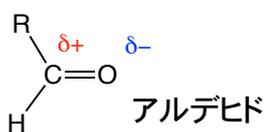
R小さいと自由に混じり合う。大きくなると低下。

2) エーテル(Rは芳香族でも同じ)



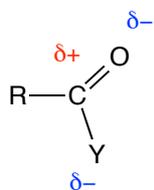
極性: 小さい→低沸点
 水溶性: 小さい
 塩基性: 水中では中性

3) アルデヒドとケトン



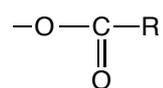
極性: かなり大
 水溶性: R小さいと大
 塩基性: 水中では中性

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



Y = X (ハロゲン)

酸ハロゲン化物



酸無水物

OH

カルボン酸

OR'

エステル

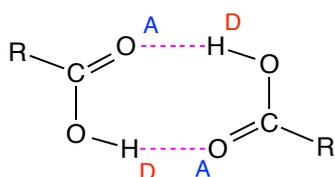
NR'₂

アミド

極性: 大きい

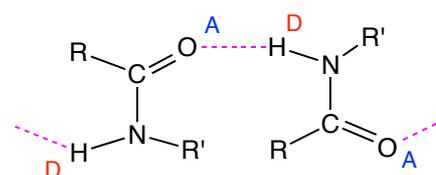
水素結合による会合 association

a) カルボン酸の会合



融点、沸点: 分子量2倍のような挙動

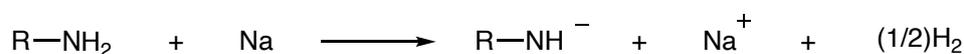
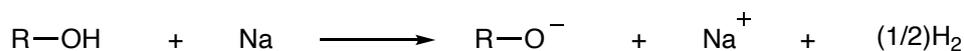
b) アミドの会合



タンパク質では重要

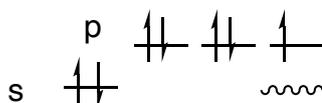
	カルボン酸	アミド	その他
		CONHR	CONR ₂
融点、沸点:	←	かなり高い	やや高い 多少高い
水溶性:	←	Rが小さい→大	難溶 →
酸性:	水中で弱酸	水中では中性	中性 中性
塩基性:	—	水中では中性	中性 中性

(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: s²p⁵



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!)

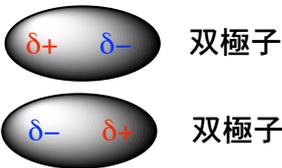
IHDが負:一分子ではない(配位化合物でなければ誤り)

参考:分子間力—van der Waals 力の内容

引力

配向力

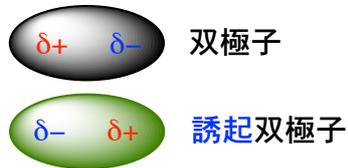
極性分子間



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

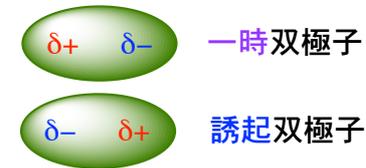
極性分子—無極性分子



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)

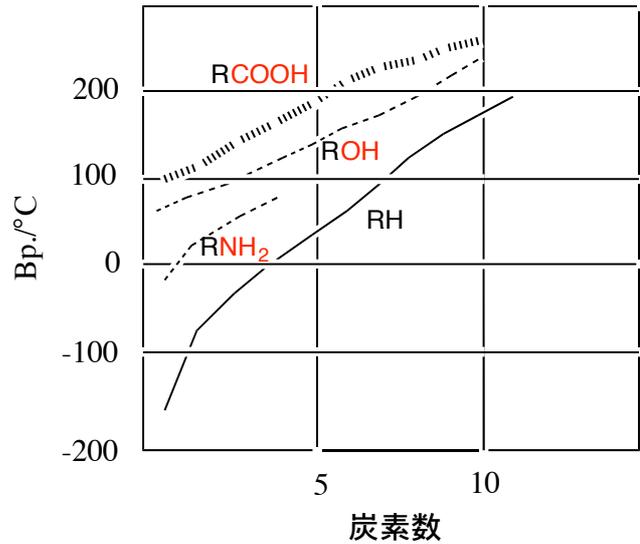
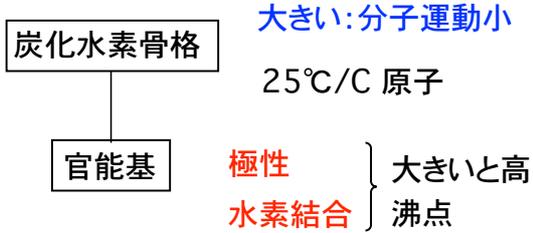
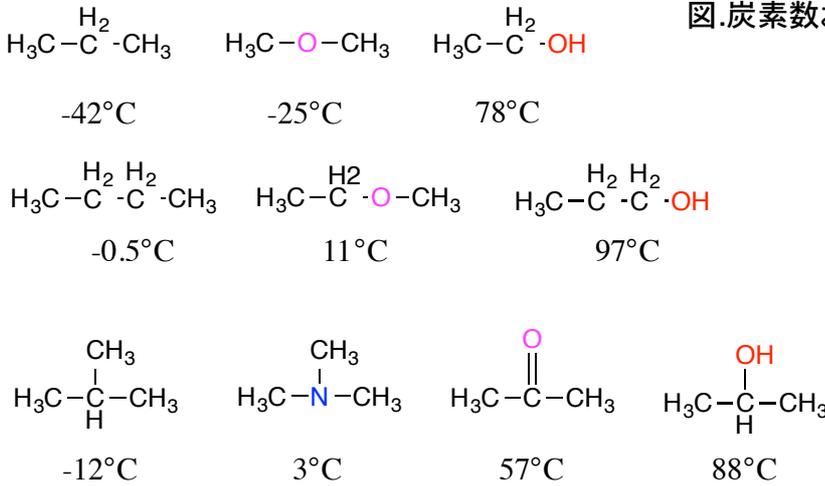
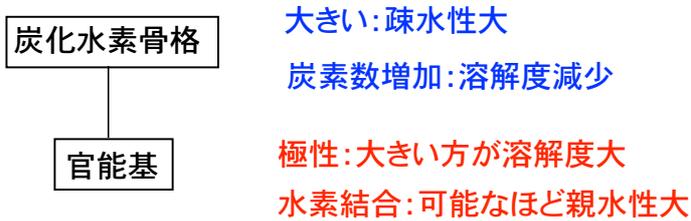


図.炭素数および水素結合と沸点

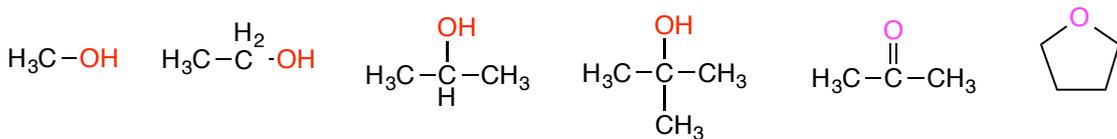
極性と水素結合の影響



2) 水への溶解度(親水性)

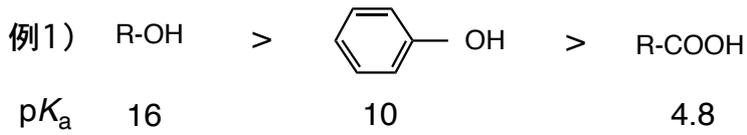


水と自由に混ざり合う主な有機溶媒



分子の形も重要

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

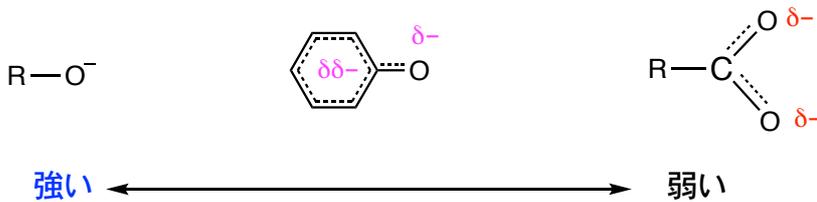


重要: 強い酸の共役塩基の塩基性は弱い

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



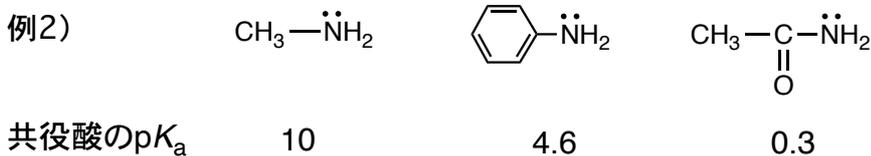
非局在化なし

電荷の非局在化 (「 π 電子系への非局在化」による)

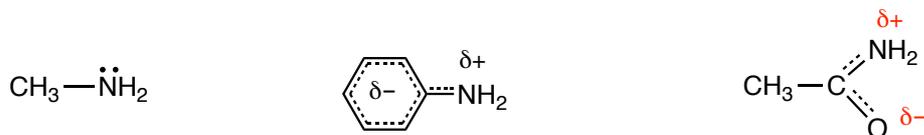
(電気陰性度の小さい)Cへの分布はOより少ない

2個のOに同等に非局在化

(3中心4 π 電子系)



塩基性 強い ←————→ 弱い



非局在化なし

多少非局在化

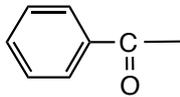
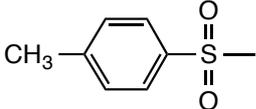
Oにも非局在化

(3中心4 π 電子系)

Table 5.1 略号がよく使われる官能基

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

**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)			

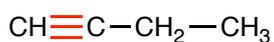
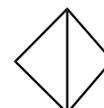
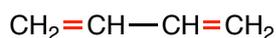
5.11 構造異性体 Structural Isomerism

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

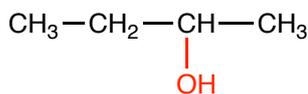
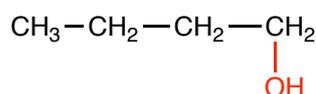
例) C_4H_{10} C_5H_{12}

(2) IHDの内容

例) C_4H_6 

(3) 置換基、官能基の位置

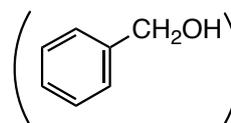
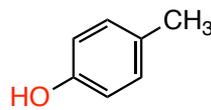
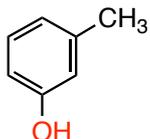
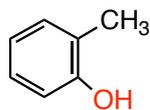
例) butanols



1-butanol

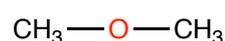
2-butanol

cresols

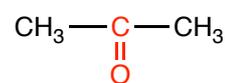
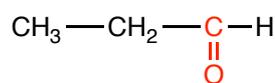
*ortho-* (*o-*)*meta-* (*m-*)*para-* (*p-*)

(4) 異性体の関係にある官能基

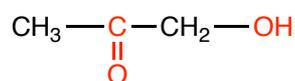
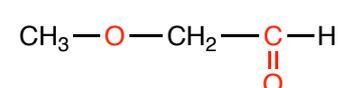
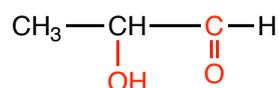
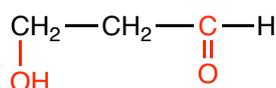
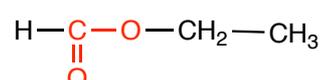
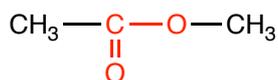
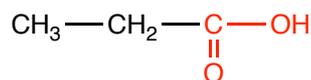
1) アルコールとエーテル



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。