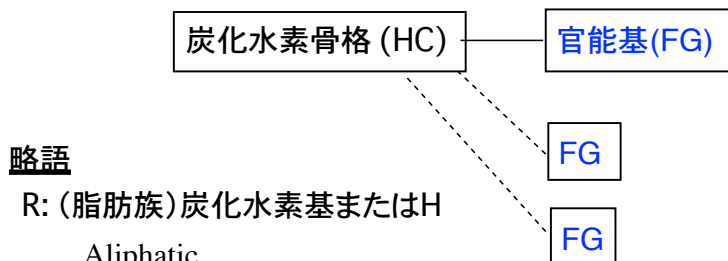


5. 官能基—構造と性質の関係

Functional Groups--Structure-Property Relationship

5.1 有機化合物の構成要素



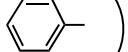
略語

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。

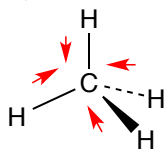
5.2. 分子の極性と双極子モーメント Dipole Moment

1) 分子の極性

結合の極性のベクトル和

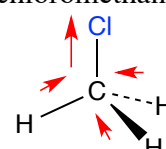
矢印は電子の片寄り(極性)を示す(先端のほうが負)。

ex.) methane



無極性 nonpolar
 $\mu = 0$

chloromethane



極性あり polar
 $\mu = 1.869$ Debye

δ^-

δ^+

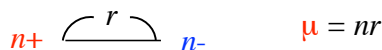
2) 双極子モーメント Dipole Moment (μ)

分子の極性の尺度

(単位: Debye)

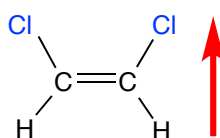
分子の極性の大きさと対応

定義

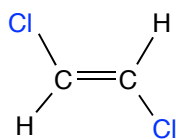


3) 分子構造と分子の極性

例) 1,2-Dichloroethenes



cis-
 $\mu = 1.90$ Debye

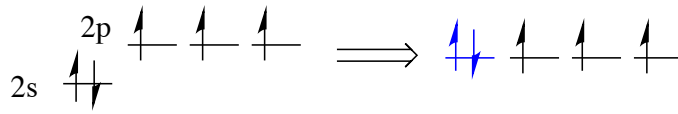


trans-
 $\mu = 0$

(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。

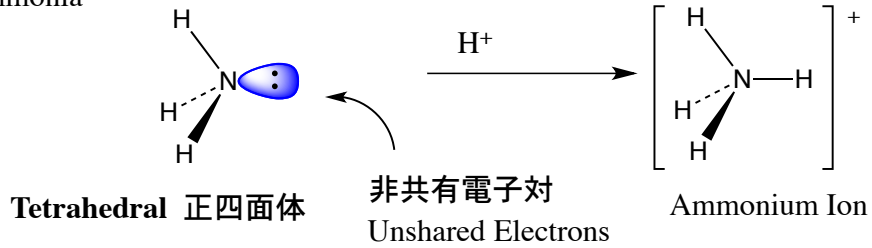
5.3. 窒素原子との共有結合

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

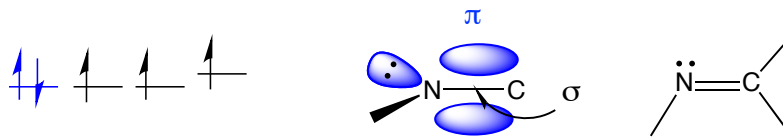


1) sp^3 混成

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

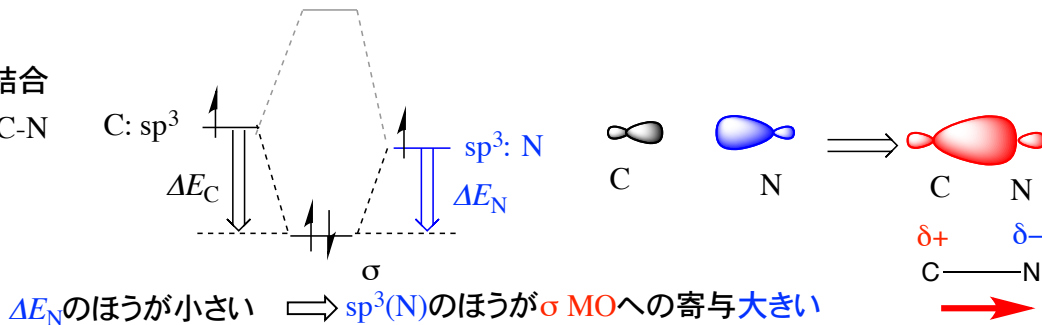
(原子核の正電荷による引力が大きくなるため)

(2) 下にある原子ほど高い

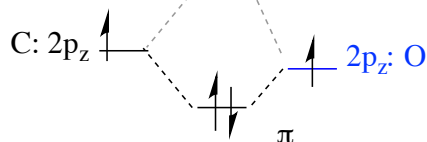
(内殻電子による核電荷の「しゃへい」が大きくなるため)

2) σ 結合

例) C-N

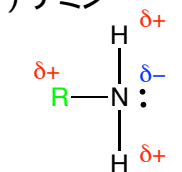


2) π 結合

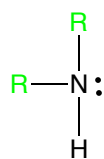


5.4. 窒素を含む化合物

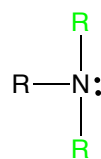
1) アミン



第一級アミン
primary amines

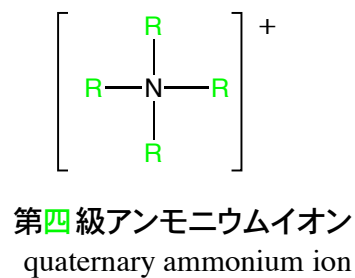
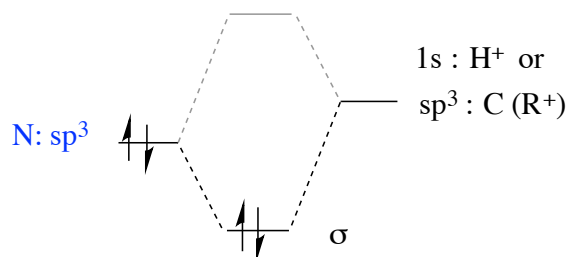


第二級～
secondary ...

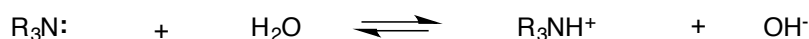


第三級～
tertiary

a) 配位結合 coordinate bond



b) 塩基性: 水中では弱塩基性



c) 水素結合 Hydrogen Bond

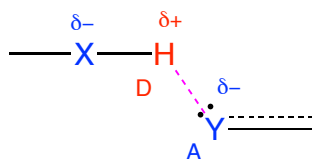
水素の供与体 (Donor: D) : 陰性原子 (X) に結合した H

受容体 (Acceptor: A) : 非共有電子対をもつ 陰性原子 (Y)

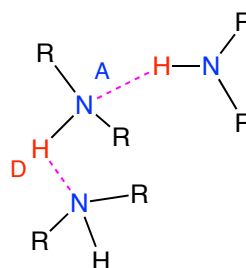
X, Y: N, O, F, ...

共有結合より弱い --- 40kJ/mol

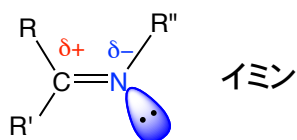
X, Y が陰性大 --- 結合強い



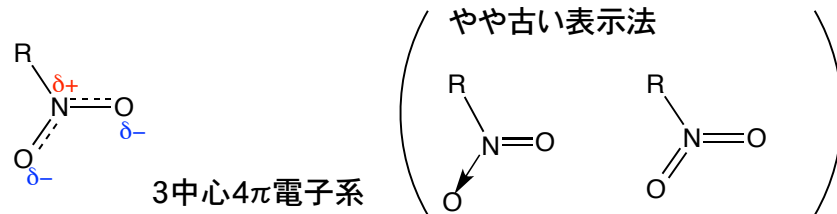
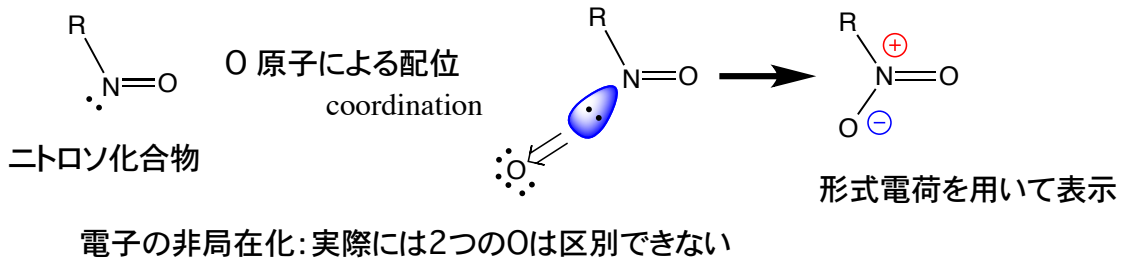
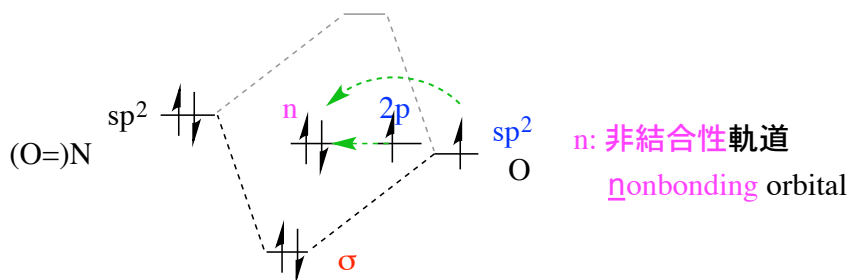
第一級および第二級アミン
水素の供与体と受容体の両方をもつ
分子間力大きい



2) イミンとニトリル



3) ニトロ化合物

(参考) N \rightarrow O 配位結合のオービタル

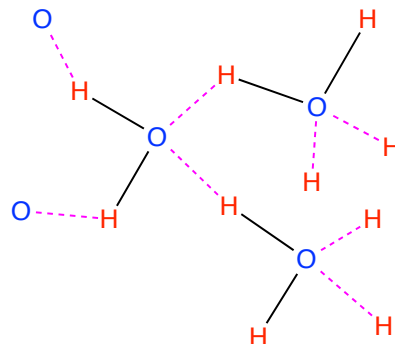
(参考) 水の沸点はなぜ高い?

	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	

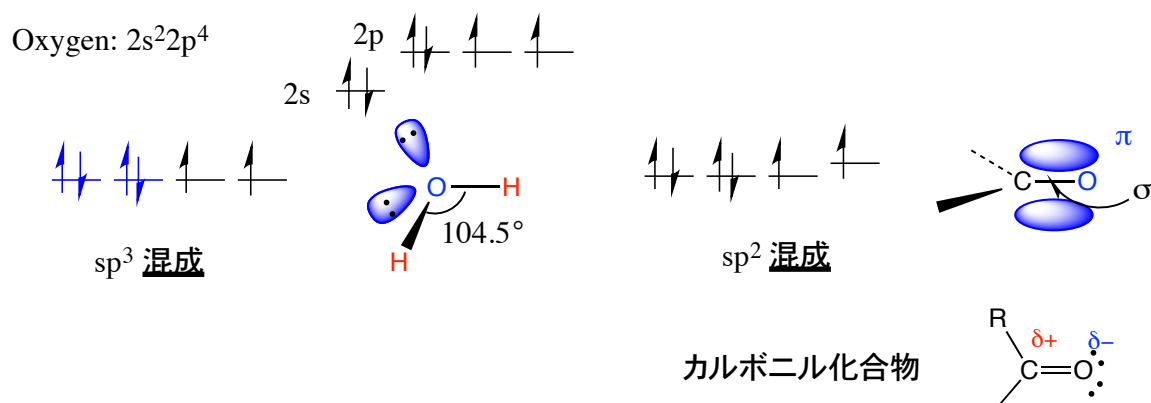
一分子あたり水素結合数が多いことが網目構造の形成に寄与

(参考) 水の構造

水素結合による網目構造の形成

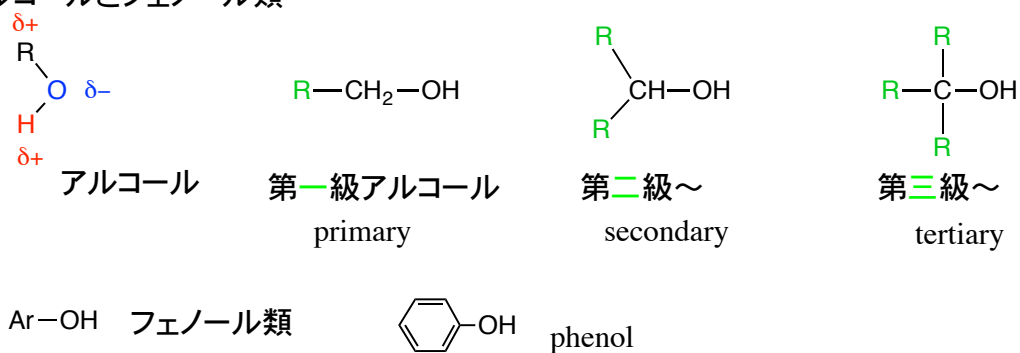


5.5. 酸素原子との共有結合



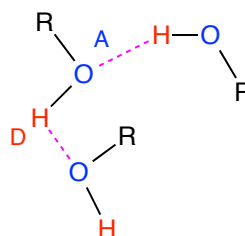
5.6. 酸素を含む化合物

1) アルコールとフェノール類

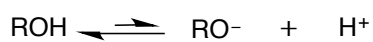


a) 水素結合

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



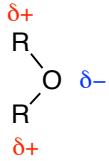
水中での解離は無視できる: 中性



d) 水溶性

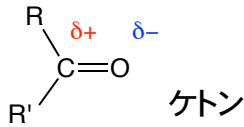
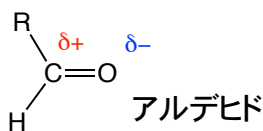
R小さいと自由に混じり合う。大きくなると低下。

2) エーテル(R は芳香族でも同じ)



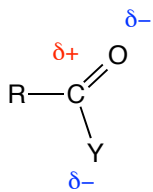
極性: 小さい→低沸点
水溶性: 小さい
塩基性: 水中では中性

3) アルデヒドとケトン



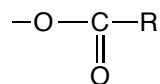
極性: かなり大
水溶性: R小さいと大
塩基性: 水中では中性

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

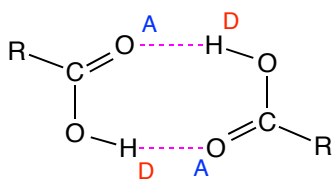
NR'₂

アミド

極性: 大きい

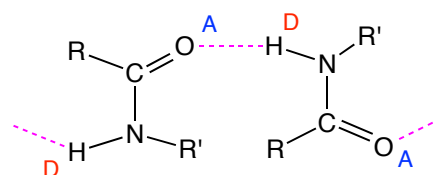
水素結合による会合 association

a) カルボン酸の会合



融点、沸点: 分子量2倍のような挙動

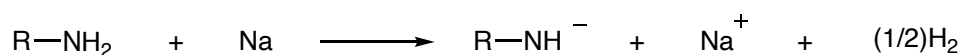
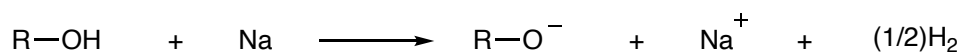
b) アミドの会合



タンパク質では重要

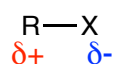
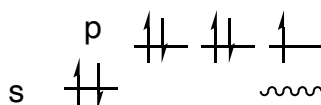
	カルボン酸	アミド		その他
		CONHR	CONR ₂	
融点、沸点:	←	かなり高い	やや高い	多少高い
水溶性:	←	Rが小さい→大	難溶	→
酸性:	水中で弱酸	水中では中性	中性	中性
塩基性:	—	水中では中性	中性	中性

(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!)

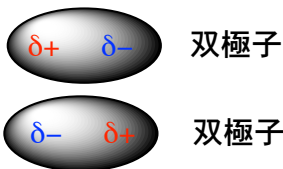
IHDが負:一分子ではない(配位化合物でなければ誤り)

参考:分子間力—van der Waals 力の内容

引力

配向力

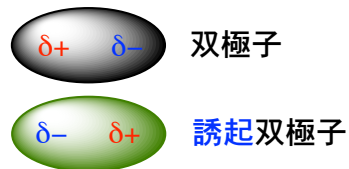
極性分子間



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

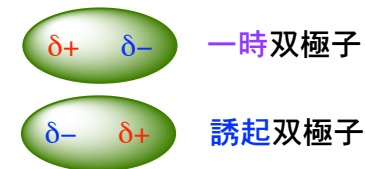
極性分子—無極性分子



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)

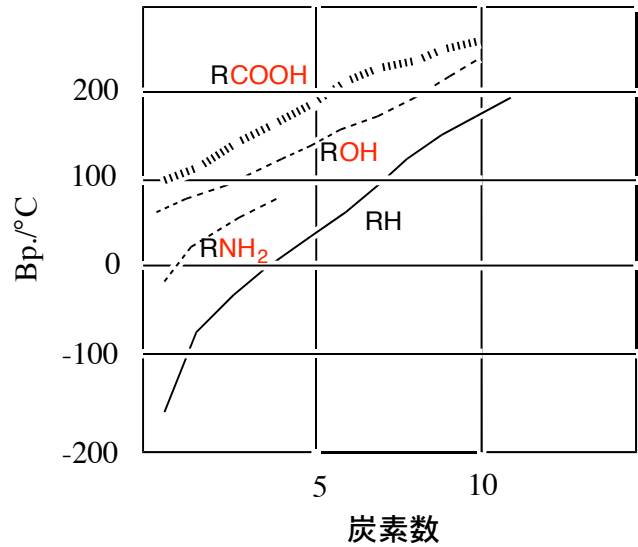
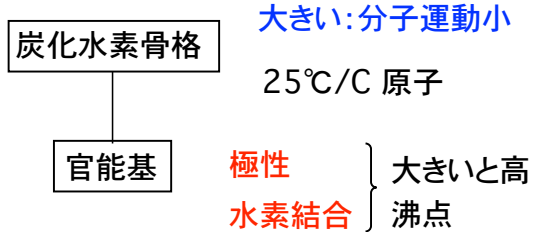
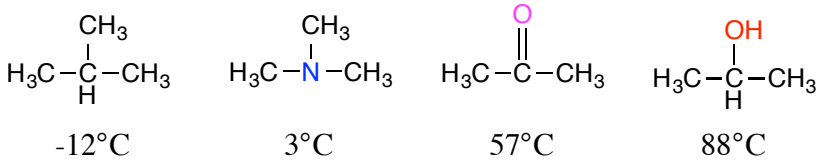
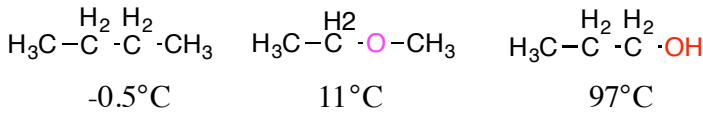
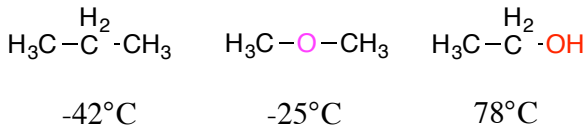
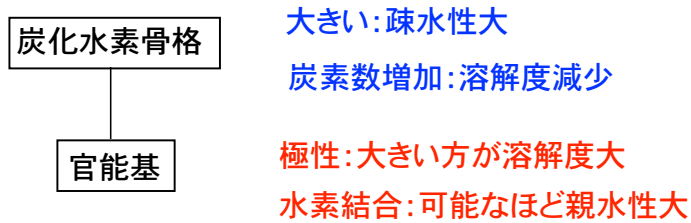


図.炭素数および水素結合と沸点

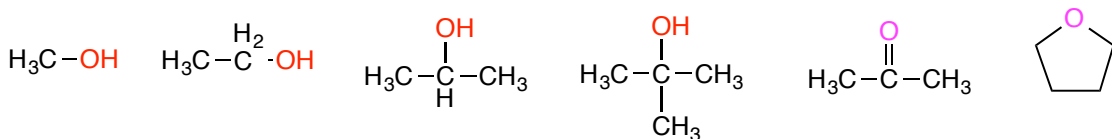
極性と水素結合の影響



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

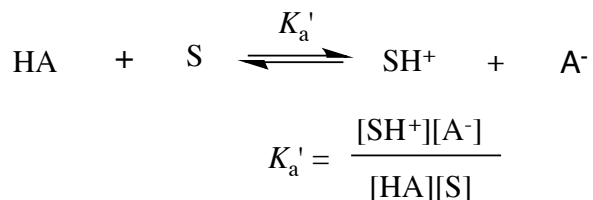


分子の形も重要

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

**重要!**

酸解離定数

Acid Dissociation Constant

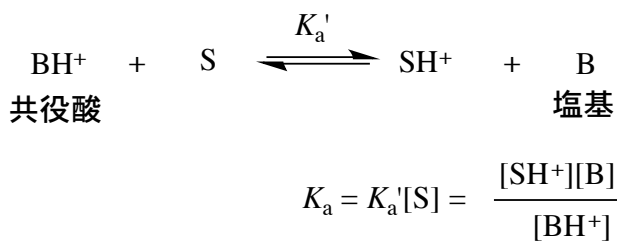
$$K_a = K'_a[\text{S}] = \frac{[\text{SH}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

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

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.....



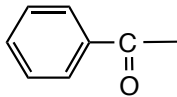
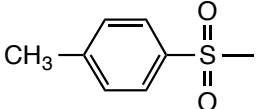
共役酸の K_a **が大きい(** $\text{p}K_a$ **が小さい)** \implies **弱い塩基**

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。

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- (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)			

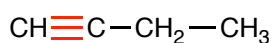
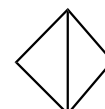
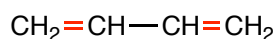
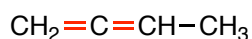
5.11 構造異性体 Structural Isomerism

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

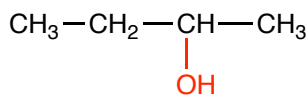
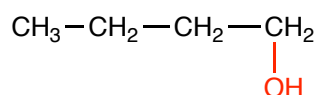
例) C_4H_{10} C_5H_{12}

(2) IHDの内容

例) C_4H_6 

(3) 置換基、官能基の位置

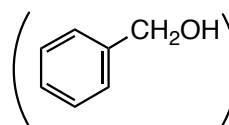
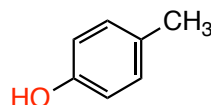
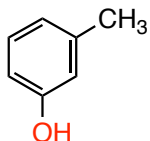
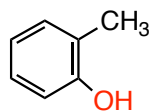
例) butanols



1-butanol

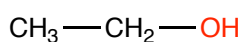
2-butanol

cresols

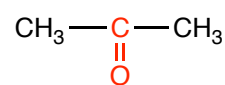
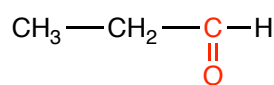
*ortho-* (*o-*)*meta-* (*m-*)*para-* (*p-*)

(4) 異性体の関係にある官能基

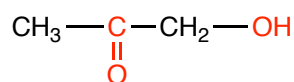
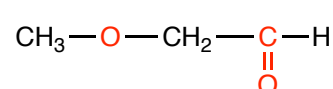
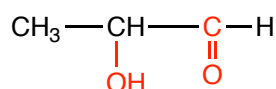
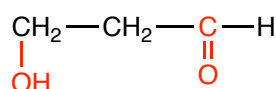
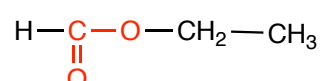
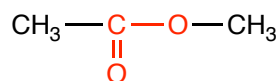
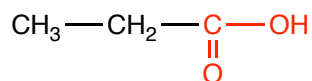
1) アルコールとエーテル



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。