

# 第6講

## ヘテロ原子含有化合物の性質と その命名法

教養教育研究院  
秋山 好嗣

759

GPS-Academic®

社会で活躍するための  
「汎用的な能力」を測定しよう！

受検後3分で  
「個人結果レポート」を返却！  
これからの大学生活での学びの  
ヒントが得られます

受検後 \ **必ず役立つ** / 2大ポイント！

自分の強み、弱みを客観的に  
知ることができ、今後の  
大学生活のヒントを得られる

大学生活・社会で役立つ  
「問題解決力」を可視化！  
今後伸ばしていく力を把握

**学生の声**

GPS-Academicの結果を確認し、自分では気付くことのできない  
強みに気付きました。  
これからの大学生活で、自分の強みをどのように生かしていくか  
を考える良い機会になりました。

受検することで自分の弱みが可視化できるので、結果を基に普段の生活を見直し  
ていくきっかけになりました。問題解決力向上のために、今後の大学生活で振り  
返りながら成長していきたいと思っています。

協働的思考力のスコアが高かったのは、高校時代の部活動の経験が影響してい  
るからだと思います。大学でもサークル活動で強みの協働的思考力を生かして  
いきたいです。一方、批判的思考力のスコアが低かったです。大学生活の中で、  
論理的にものごとを考える癖をつけていこうと思いました。

760

WEBを通じたコンピューターでの実施で、音声や動画による出題です

WEB画面イメージ

テスト概要 (試験時間80分) 「問題を解決する力」を思考力・態度・経験で測定します！

**思考力 (選択式) 45分**

- ◆ Critical Thinking | 批判的思考 → 物事を本質的に捉える力
- ◆ Collaborative Thinking | 協働的思考 → 他者との違いを認識し自分の意見を述べる力
- ◆ Creative Thinking | 創造的思考 → 物事・情報を応用できる力

**姿勢・態度 10分 + 経験 5分 + アンケート 20分**

テスト結果を個人結果レポートとして受け取れます 強みと弱みが客観的に確認できる！

**個人結果レポート サンプル**

他の項目と比べて高かった項目があなたの強みです。

これから大学で学んでいく上で、現時点の自分の強み・弱みが客観的にわかる

例えば…「リーダーシップが高く、レジリエンスが低い」  
⇒ 強みはリーダーシップ、弱みはレジリエンス

- ✓ 大学生活のどの場面でリーダーシップを発揮していくか？
- ✓ 弱みを改善するために、大学生活で意識するポイントは何か？
- ✓ 前期・夏休み・後期で、具体的にどんな授業を履修するのか？
- ✓ どんな課外活動に取り組んでいくのか？

これからの大学生活で取り組むことのビジョンが描ける！

761

# 第6講

## ヘテロ原子含有化合物の性質とその命名法

### 本日の学習到達目標

- ・ 形式電荷と反応機構の示し方について理解する
- ・ ヘテロ元素含有化合物の化学的性質を理解する
- ・ アミン化合物の塩基性をpKaで議論できる

762

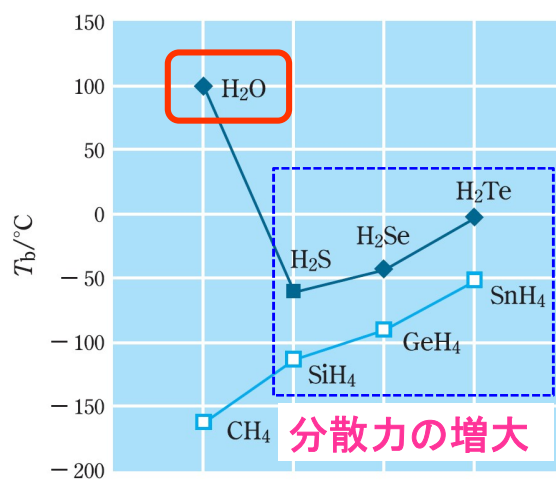
## 化学結合の種類

	結合名			
原子間結合	イオン結合			
	金属結合			
	共有結合	σ結合	π結合	一重結合
				二重結合
				三重結合
	配位結合			
分子間結合	水素結合			
	ファンデルワールス結合			

763

## 水素化物の沸点

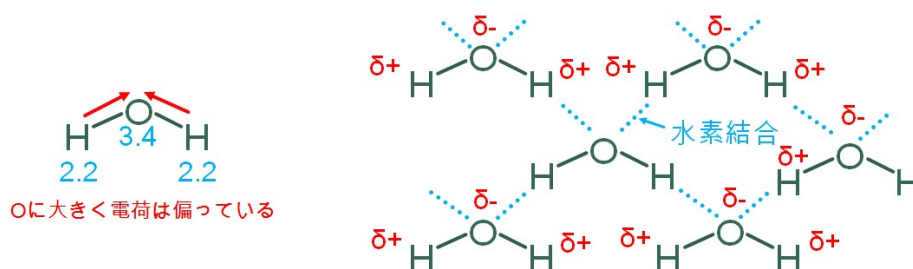
液体の沸点は、分子間力が強くなるにつれて高くなる。そして、分散力は大きな分子ほど強い。



764

## 水素結合

水素結合：極性の大きい分子同士の静電的な相互作用による結合

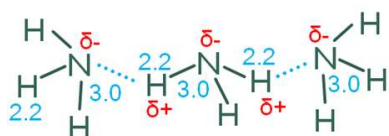


水素結合は共有結合などと比べると非常に弱い結合

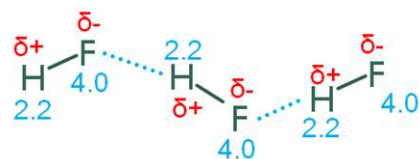
765

## 水以外の水素結合をもつ分子

### アンモニア ( $\text{NH}_3$ )



### フッ化水素 ( $\text{HF}$ )



水分子のO-H以外では、N-H、F-Hなどの原子団と孤立電子対をもつ分子との間で一般的にみられる。

### 水素結合のエネルギー

### 電気陰性度の序列

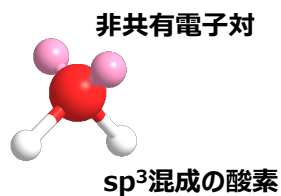
O—H ... :O	21 kJ/mol (5.0 kcal/mol)
N—H ... :N	13 kJ/mol (3.1 kcal/mol)
F—H ... :F	155 kJ/mol (40 kcal/mol)

766

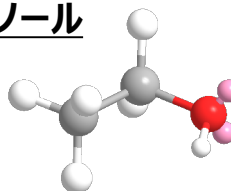
## アルコール誘導体

水のHをアルキル基やアリール基（芳香環）に置換したものがアルコールである

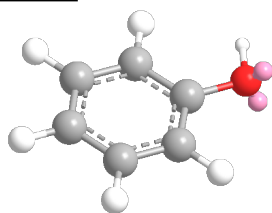
### 水



### エタノール



### フェノール

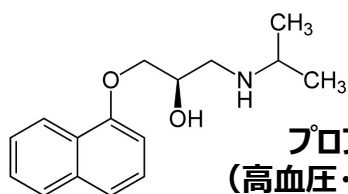


■ 酸素原子は水・アルコール・フェノールともに $sp^3$ 混成軌道をもつ

767

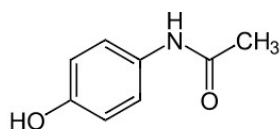
## アルコールを構造中に含む医薬品

### アルコール



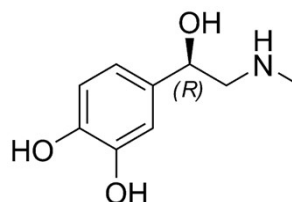
プロプラノロール  
(高血圧・狭心症治療薬)

### フェノール



アセトアミノフェン  
(解熱・鎮痛薬)

### アルコール/フェノール



アドレナリン  
(昇圧薬)

768

## メタノール vs エタノール

炭化水素基と水酸基が結合した化合物のことをアルコールと定義する。

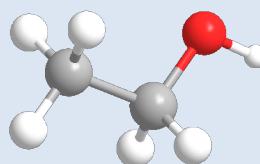
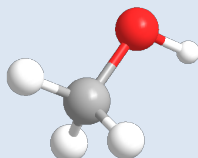
名称：

メタノール  
(methanol)

エタノール  
(ethanol)

メチルアルコール  
(methyl alcohol)

エチルアルコール  
(ethyl alcohol)



化学式：

$\text{CH}_3\text{OH}$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

769

## メタノール・エタノールの製造方法

### メタノール

工業的製法がメインで、2段階の製造法が一般的

- ①天然ガス（主成分：**メタン**）を触媒の存在下で水蒸気または酸素と反応させる
- ②**一酸化炭素（CO）**と**水素（H<sub>2</sub>）**を触媒（Cu）存在下、高温（250℃）・高圧下で製造する

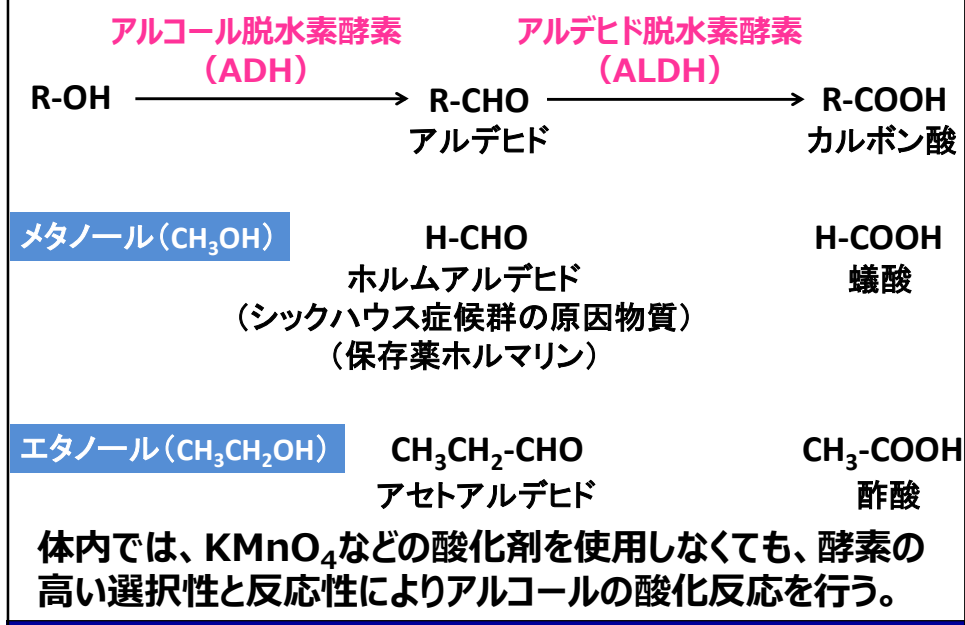
### エタノール

サトウキビ（糖質）やトウモロコシ（でんぷん）を原料とした**発酵による製法**が一般的。エチレンの触媒を用いた水和反応でも工業的に得られるが全体の5%程度にすぎない

**バイオエタノールは、再生可能な植物から生産されるため、持続可能なエネルギーとして自動車産業を中心に注目を集めている**

770

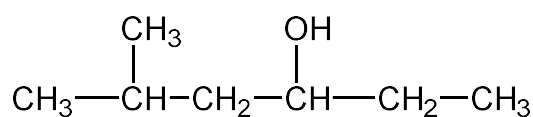
## 生体内におけるアルコールの代謝（酸化）反応



771

## 例題～アルコールの命名法～

次の炭化水素のIUPAC名を記しなさい。



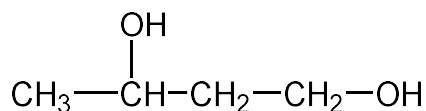
接頭語－母核－接尾語

1. もっとも長い炭素鎖を見つけ、名前の最後をオールとする。 **ヘキサノール**
2. OH基の結合した炭素が最少の番号となるように炭素主鎖に番号をつける。
3. 枝分かれする置換基を見つける。 **5-メチル**  
**5-メチル-3-ヘキサノール**

772

## 例題2

次の炭化水素のIUPAC名を記しなさい。



### 接頭語－母核－接尾語

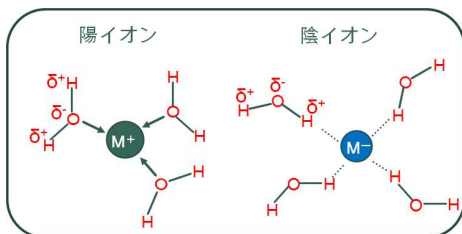
1. もっとも長い炭素鎖を見つけ、名前の最後をオールとする。  
二価アルコールは、ジオールとする。 **ブタンジオール**
2. 主となるOH基の結合した炭素が最少の番号となるように炭素主鎖に番号をつける。
3. 枝分かれする置換基を見つける。 **枝分かれなし**  
**1,3-ブタンジオール**

773

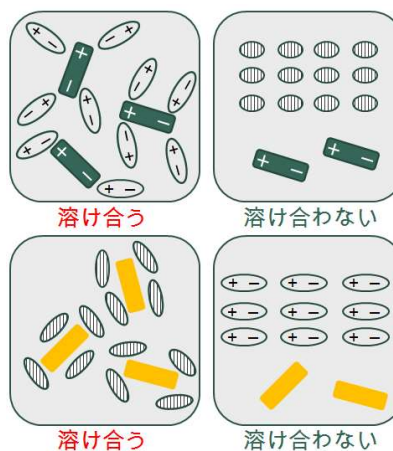
## 溶媒和

- 溶媒和：分子やイオンが溶媒分子に取り込まれている状態(溶解している状態)

### イオンの水和



水は極性分子であるため、  
イオン結晶を溶かす



774



## 例題

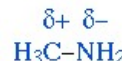
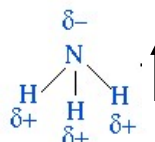
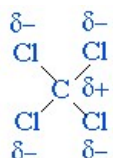
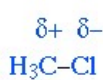
Q 1 .以下の分子を極性分子と無極性分子に分類せよ。

(a)  $\text{CH}_3\text{Cl}$

(b)  $\text{CCl}_4$

(c)  $\text{NH}_3$

(d)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$



極性分子

無極性分子

極性分子

極性分子

Q 2. 水に溶けやすい物質はどれか。

極性の高い分子は、極性の高い溶媒に溶けやすい。

A2.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_2$

775

## アルコール化合物の溶解性

- 水酸基をもつ化合物は比較的水に溶けやすい。これは、水分子との間で形成する水素結合に起因する。この水酸基のような官能基を親水性の官能基という。
- アルキル基やアリール基は非極性なので水に溶けにくいことから疎水性を示す。

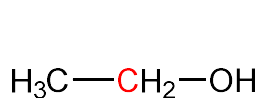
$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$
メタノール	エタノール	1-プロパノール	1-ブタノール	1-ペンタノール
			8.0 g / 100 mL	2.2 g / 100 mL
水によく溶ける			水に対する溶解度 (23 °C)	

776

## アルコール級数と酸性度の関係

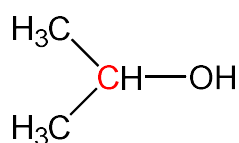
一般的にアルコールの級数が上がるほどpKa値もあがる

第1級アルコール



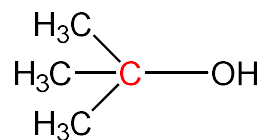
$\text{p}K_{\text{a}} = 16.0$

第2級アルコール



$\text{p}K_{\text{a}} = 17.1$

第3級アルコール



$\text{p}K_{\text{a}} = 18.0$

酸性度は低くなる

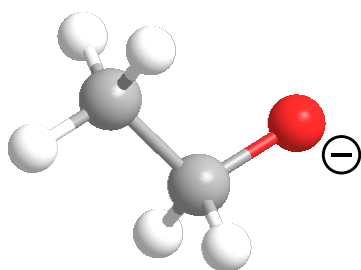
どうして？

777

## 級数の異なるアルコールの酸性度変化の機構

第1級アルコール

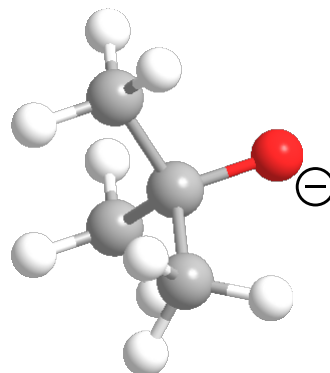
立体的にすいているので  
溶媒が近づきやすい



溶媒和されて安定化

第3級アルコール

立体的に込みあっているので  
溶媒が近づきにくい

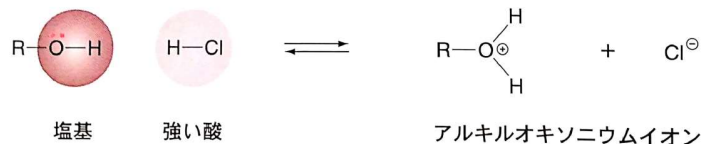
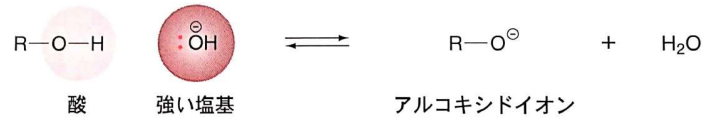


溶媒和されず不安定化

778

## 酸と塩基の両方の特性をもつアルコール

アルコールは酸にも塩基にもなりうる。



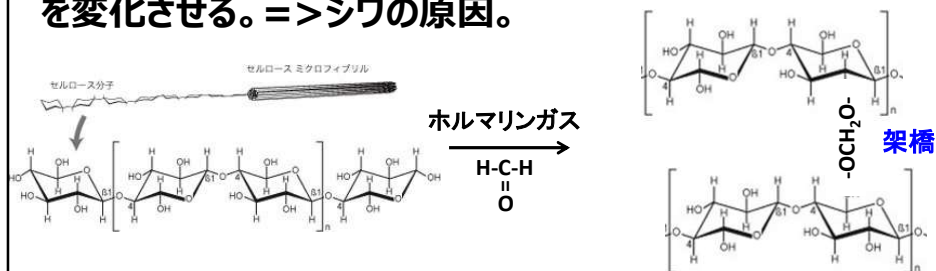
- 強い塩基が作用するとアルコールは酸として働き、プロトン ( $\text{H}^+$ ) を相手に渡して自らはアルコキシドイオン ( $\text{RO}^-$ ) になる。
- 強い酸が作用するとアルコールは塩基として働き、 $\text{H}^+$  を相手から受け取って自らはアルキルオキシニウムイオン ( $\text{RO}^+\text{H}_2$ ) になる。

779



## 形状記憶シャツなぜしわにならない？

綿製品は、吸湿性と吸水性に優れている。一方で、繊維に吸水された水が繊維を構成するセルロース分子鎖間の構造を変化させる。=>シワの原因。



### 分子メカニズム

ホルマリン ( $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ ) 処理から、セルロース分子間の水酸基を架橋する。このとき、構造が固定される、すなわち、形状が記憶される。

生物学・細胞生物学(羊土社)より一部抜粋

780

## チオール (SH)

硫黄は、周期表で酸素と同族（16族）に位置している。

Group→1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18  
↓Period

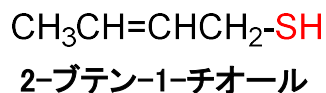
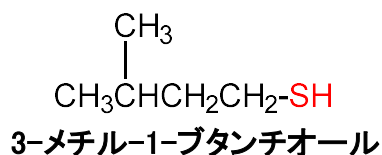
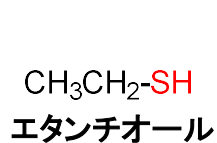
■ 元素周期表

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
Lanthanides		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
Actinides		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

781

## チオール化合物の命名

メルカプタン（mercaptan）のことを通常R-SHで表記する。これは、アルコールの硫黄同族体である。



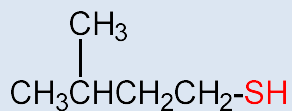
母体名は、-チオール（-thiol）の語句をつける。そのほかは、アルコールと同様な命名法に従う。

782

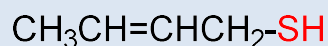
## チオールの性質

### ・悪臭！

=>スカンクが外的から身を守る際に出す分泌物



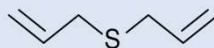
3-メチル-1-ブタンチオール



2-ブテン-1-チオール

=>安全上の問題から、天然ガスに低濃度のメタンチオール ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) を加える。

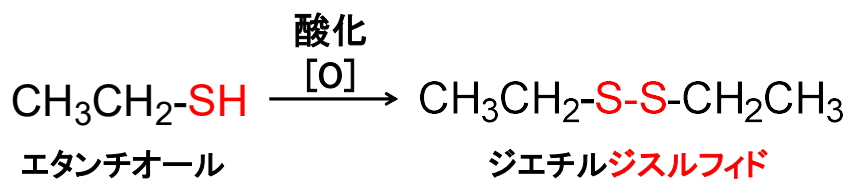
=>玉ねぎ、にんにくの辛味成分は硫化アリル



783

## チオールの反応性

チオールは、酸素や臭素といった弱い酸化剤の存在下でジスルフィドを生成する。

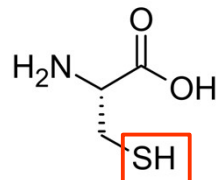


この反応では、2分子のチオールからそれぞれの水素原子が除かれ、硫黄の2原子間で結合が形成される。

784

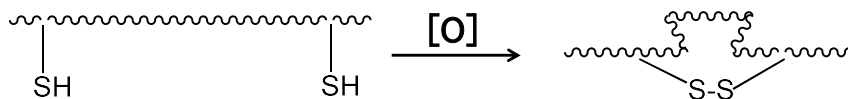
## パーマ

チオールは、アミノ酸の一つであるシステイ(cysteine)の官能基として存在している。



システイン

髪の毛のタンパク質は、チオール基とジスルフィド基が多く存在している。パーマとは、ジスルフィド結合の切断して、新たにジスルフィド結合を形成させることで異なったタンパク質の形に保つことである。



785

## アミン

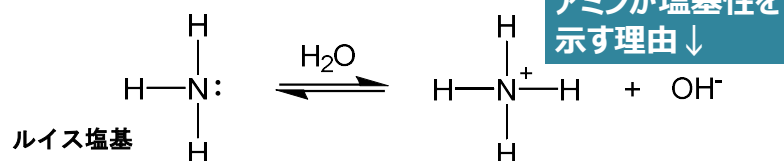
アミンは、窒素原子と結合する一つ以上の置換基をもっている化合物を意味する。

一級アミン：  $\text{RNH}_2$

二級アミン：  $\text{R}_2\text{NH}$

三級アミン：  $\text{R}_3\text{N}$

第4番目の置換基が非共有電子対を介して結合すると第四級アンモニウムが生成する。この場合、窒素原子がプラスに荷電し、陰イオンと結合してイオン化合物を形成する。



アミンが塩基性を示す理由↓

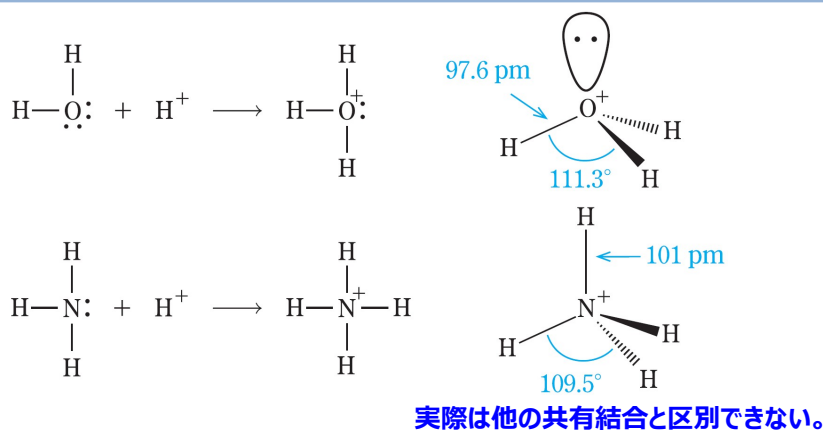
786

## 配位結合

共有結合の本質は、エネルギーが低い軌道に電子対が入ること。

二つの原子が電子を1つずつ出し合う。

一方の原子がカラの軌道、もう一方の原子が電子対を提供



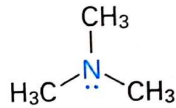
787

## アミンの性質

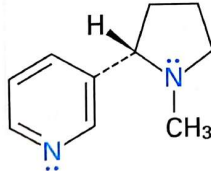
- ・揮発性のアミンは、不快なおいを発する。
- ・第一級および第二級アミンは互いに水素結合するため、**沸点はアルカンより高く、アルコールより低い。**
- ・第三級アミンは、第三級アミン間で水素結合しないため、第二級や第一級アミンよりも沸点は低い。
- ・アミンの多くは、生理活性物質であり、有毒なものが多い。

788

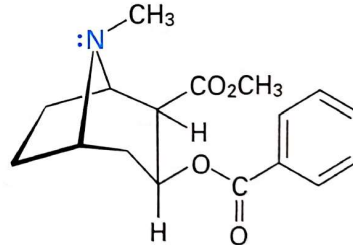
## 様々な窒素化合物の構造



トリメチルアミン



ニコチン



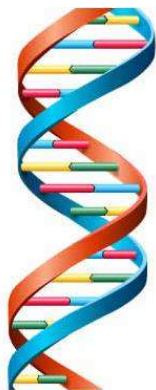
コカイン

窒素化合物は、窒素原子の電気陰性度の高さと非共有電子対の存在から、生体内で重要な役割を担っている

789

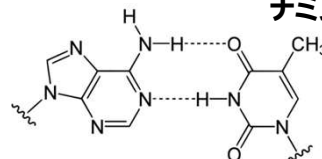
## DNA（デオキシリボ核酸）

DNAの二重らせん構造



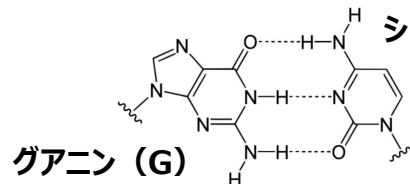
ワトソンークリック型塩基対

チミン (T)



アデニン (A)

シトシン (C)



グアニン (G)

➤AとT、GとCとがそれぞれ相補的であり、水素結合を介して、ワトソンークリック型塩基対を形成する。

790



## アミンの塩基性



共役酸

塩基

アミン ( $\text{RNH}_2$ ) とアンモニウムイオン ( $\text{RNH}_3^+$ ) は、塩基とその共役酸の関係にある。

$$K_a = \frac{[\text{RNH}_2] [\text{H}^+]}{[\text{RNH}_3^+]}$$

アミンの塩基性を比較したいときは、塩基性のかわりにアミンの共役酸 ( $\text{RNH}_3^+$ ) の  $\text{p}K_a$  値を利用する。

$K_a$  が大きい ( $\text{p}K_a$  値が小さい) ほど  $\text{RNH}_3^+$  は強い酸である。つまり、 $\text{RNH}_2$  の塩基性は弱いことを意味する。

791

## 例題

アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) とメチルアミン ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) の共役酸である  $\text{NH}_4^+$  と  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  の  $\text{p}K_a$  値は、それぞれ 9.3 と 10.6 である。どちらが強い塩基性を示すか答えよ。

$$K_a = \frac{[\text{RNH}_2] [\text{H}^+]}{[\text{RNH}_3^+]}$$

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

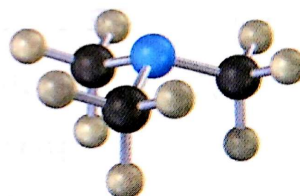
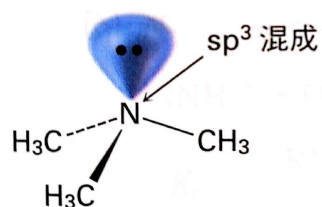
共役酸である  $\text{NH}_4^+$  が低い  $\text{p}K_a$  値をもつからメチルアミンより強い酸である。つまり、 $\text{NH}_3$  が弱い塩基である。

共役酸 ( $\text{R}-\text{NH}_3^+$ ) の  $\text{p}K_a$  値が大きければ大きいほど、アミン化合物はより強い塩基であるといえる。

792

## アミンの構造

窒素原子は $sp^3$ 混成の四面体構造をとる



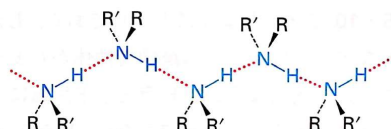
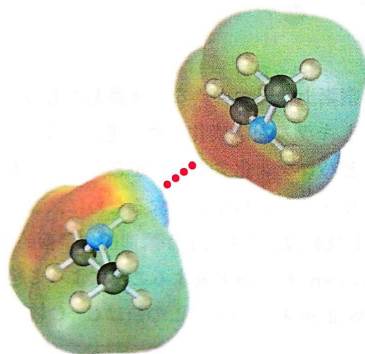
C-N-C結合角 :  $108^\circ$

C-N結合距離 : 147pm

793

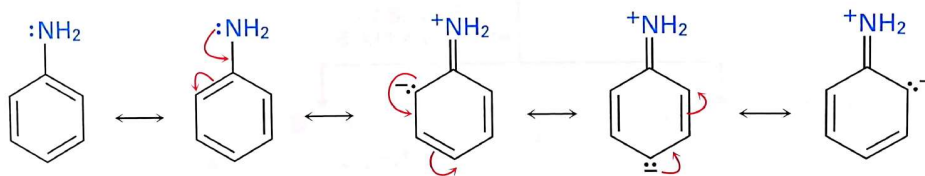
## アミンの水素結合

アルコールと同じように、第1級および第2級アミンは水素結合を形成し、強く会合している。このことから、アミンは同程度の分子量のアルカンよりも沸点が高い。



794

## アリールアミン（アニリン）の塩基性



アニリンは5つの共鳴構造が書ける。よって、アニリンの共役酸のpKaは4.9を示す。これは、アルキルアミンの共役酸のpKaより低い。

例)

$\text{NH}_4^+$ （アンモニアの共役酸）pKa = 9.3

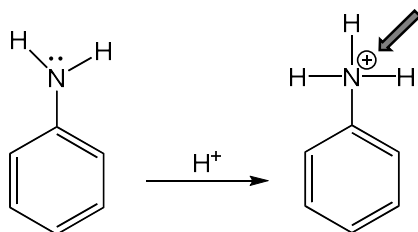
$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ の（メチルアミンの共役酸）pKa = 10.6

795

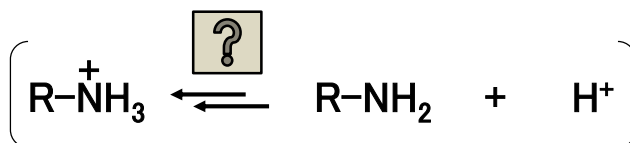
## 疑問

次の文章の誤りを正しなさい。

「アニリンのアミノ基（ $\text{NH}_2$ ）には非共有電子対が存在している。このとき、プロトン化した窒素原子上に形成する陽イオンが共鳴構造を取るため、アニリンは強い塩基性をもつ」

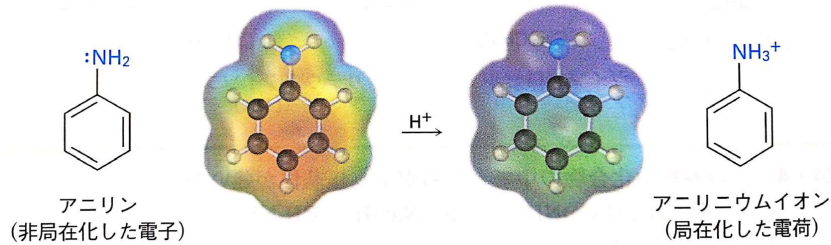


ベンゼン環に隣接する窒素原子上に存在する陽イオンは共鳴するから、プロトン化したアニリンの方が構造的に安定する?? (間違いです)



796

## 局在化したアニリウムイオン



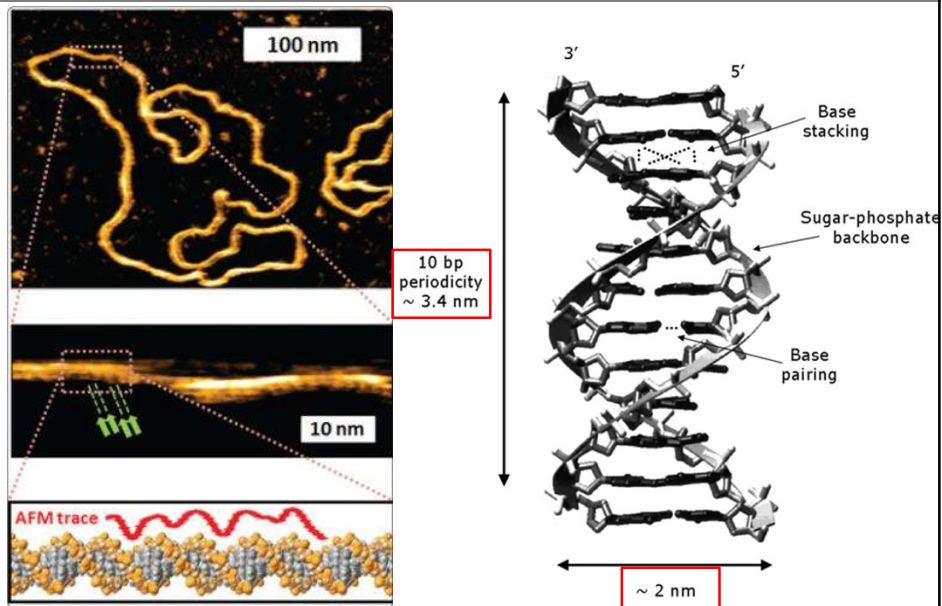
静電ポテンシャルマップは、アニリンの非共有電子対の電子密度は非局在化しているが、相当するアンモニウムイオンでは電荷が局在化している。



アニリウムイオンの正電荷はベンゼン環と共鳴していないことを意味している

797

## 二重鎖DNAの直接観察（原子間力顕微鏡）

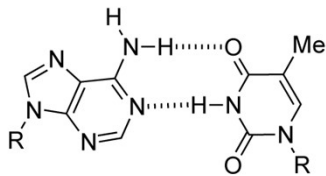


J. M. Perkel, *BioTechniques*, **53**, 275-281(2012)

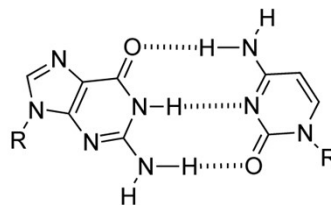
798

## 二重鎖DNAの安定性

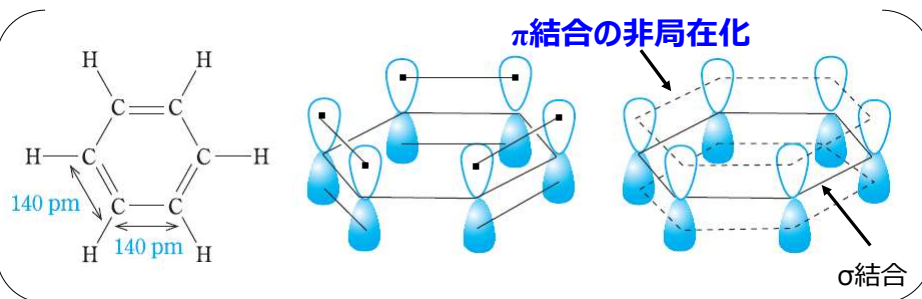
### ■ 塩基対間の水素結合



A·T base pair

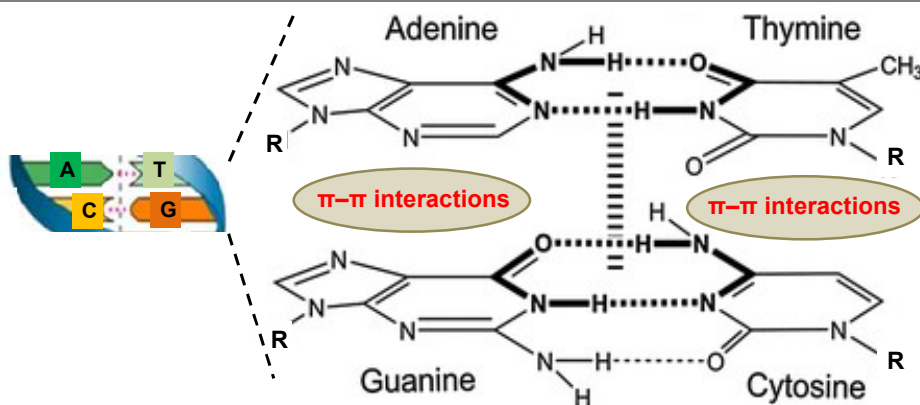


G·C base pair



799

## 二重鎖DNA構造の安定化要因



### 二重鎖DNAのおもな相互作用

塩基間の水素結合

疎水性相互作用

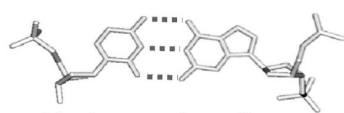
**$\pi$ - $\pi$  相互作用 (スタッキング)**

H. Karabiyik et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 15527-15538 (2014)

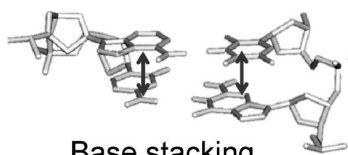
800

## (参考) DNAの二重鎖形成における熱力学

一本鎖状態から二重鎖状態などへの構造形成における核酸構造の安定性は25°Cでの熱力学パラメータ ( $-\Delta G$ ) で記述することが一般的である。



Hydrogen bonding



Base stacking

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- 二重鎖形成に伴うエントロピーの損失
- 負電荷による静電反発
- 塩基対間の水素結合
- スタッキング相互作用によるエンタルピーの獲得
- 対イオン濃縮による静電反発の打ち消し

二重鎖形成したDNAは、上記のバランスによってその構造が成り立っている

S. Takahashi, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 13774 (2013)