



Tokyo Tech

有機化学基礎 A

火1-2 (W3-201 (W321))

第3回 : 第3章

2024年6月25日 (火)
理工系教養科目 W3-201

東京工業大学
教授 南 篤志

minami.a.aa@m.titech.ac.jp

本日の学習内容（教科書 第3章）

● 本日の学習内容：

1. 官能基
2. 結合の分極
3. 電子の動きを示す矢印
4. 酸と塩基

● 目標：官能基が有機化合物の性質に与える影響を理解する

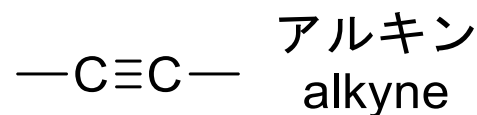
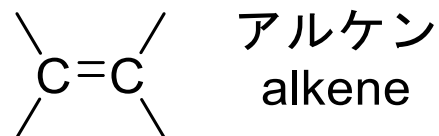
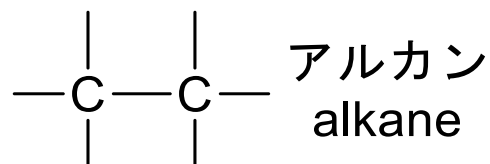
- ・ 結合の分極と共鳴構造について理解する。
- ・ 酸・塩基として振る舞いと共鳴構造との関連性について理解する。

● 官能基とは

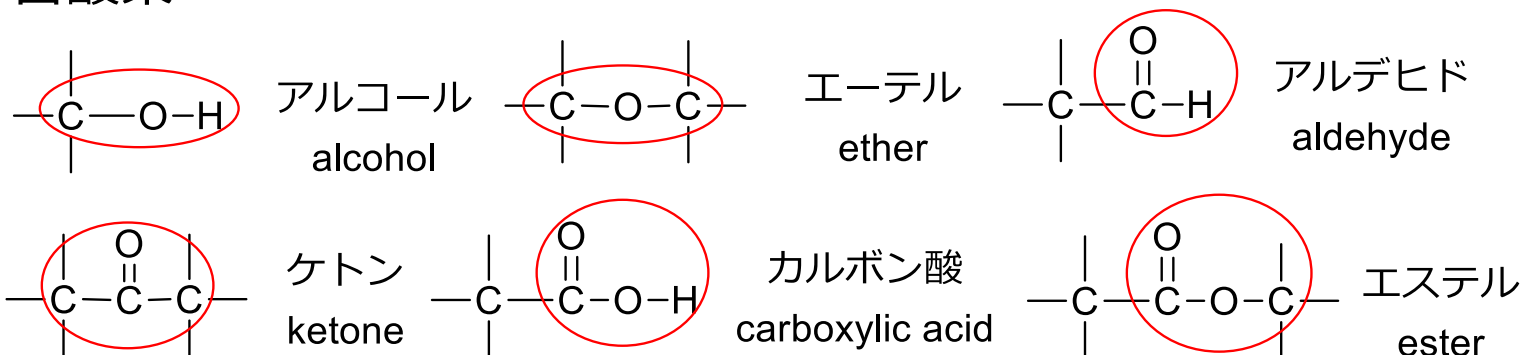
複数の原子からなる、分子内の _____ のこと。違う分子にある同じ官能基は、それぞれ _____ の化学的性質を持つ。一般に、有機化合物の反応は、官能基上でおこり、その他の構造は影響を _____ ことが多い。

● 官能基の例

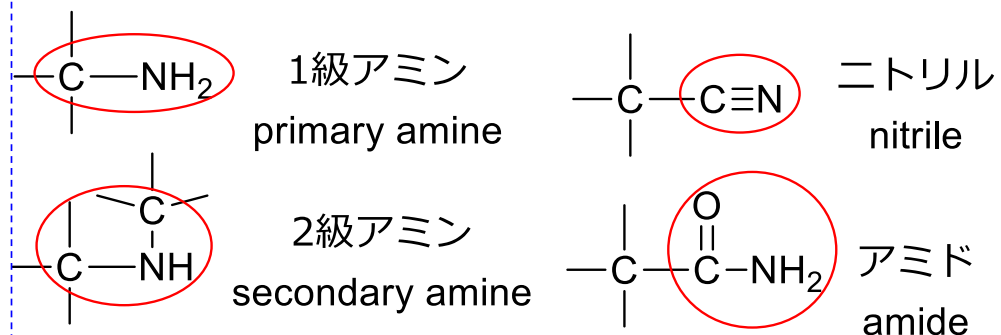
分子の主骨格の一部となっている官能基



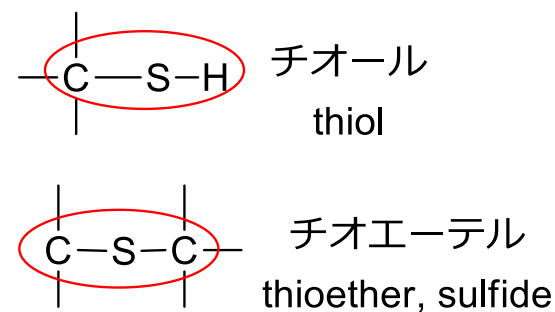
含酸素



含窒素



含硫黄



電気陰性度について

教科書 P.21



の異なる原子が結合すると、共有電子対に偏りが生じ

電気陰性度が同じ原子同士

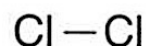
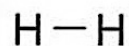
電気陰性度が異なる原子同士

$$2.2 = 2.2$$

$$3.16 = 3.16$$

$$2.2 < 3.16$$

電気陰性度



結合電子対はちょうど中間

無極性分子



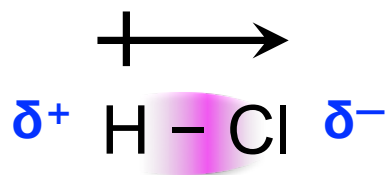
より電氣的に陰性

結合電子対を引きつける

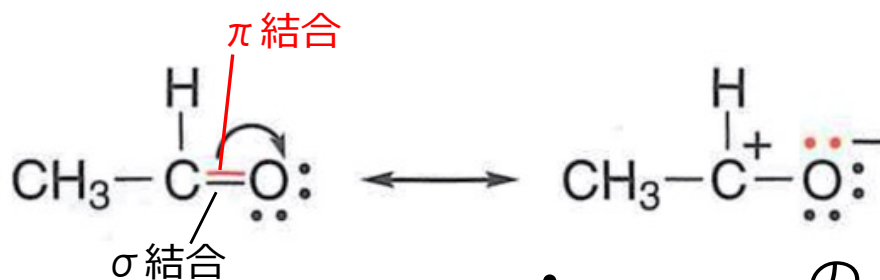
極性分子

元素周期表

12.01	原子量 ^{a)}
6	元素記号
C	元素名
炭素	電子配置
[He]2s ² p ²	電気陰性度
11.26 2.55	(Pauling)



- 電気陰性度の差による結合電子対の _____ 偏り
- 電気陰性度が大きい方が _____、小さい方が _____
- δ は「少しだけ」の意味（部分電荷）
- C-Hは電気陰性度が違うが「_____」と考えて良い



- _____ のようなゆるい結合の場合は結合が完全に切断して電子対が一方に移動する

共有結合の分極は物性、反応に大きな影響を与える

σ結合が極限まで分極すると…

教科書 P.24-25



完全に分極すると。。。
結合は切断する。



この時の**電子の移動**について考えてみよう。

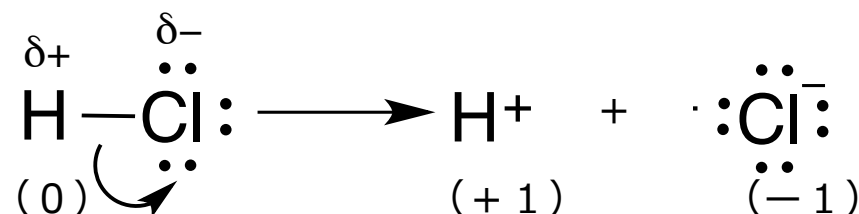
電子の動きの表し方～結合の切断～

教科書 P.24-25



電子のあり方や動きを理解するための基本的な知識

___ 電子が移動する場合；両かぎ型 ➡



<考え方>

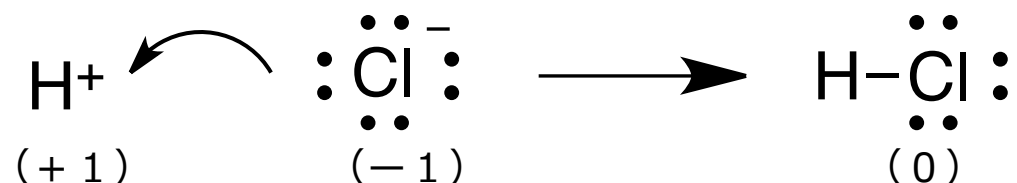
- ①電気陰性度；___ 原子 > ___ 原子（___ が電子を受け入れる）
- ②電子の移動；水素-塩素間で共有結合を形成している ___ 電子を ___ 側に移動（両かぎ型で書く）
- ③電荷；塩素は水素が提供していた ___ 電子を余分に受け取っているため ___ になる（逆に、水素は ___ になる）

電子の動きの表し方～結合の形成～

教科書 P.24-25



2 電子が移動する場合；両かぎ型 →



<考え方>

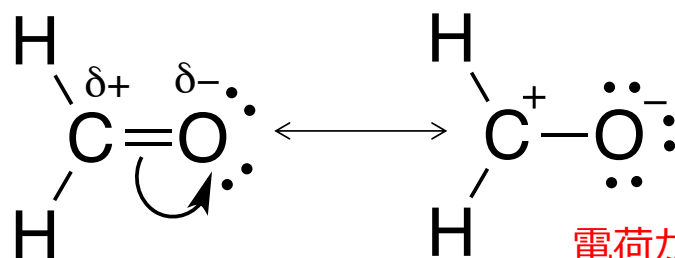
- ①**電子の移動**； _____ なイオン（アニオン）が電子が _____ イオン（カチオン）に電子を与える。
- ②**電荷**；塩化物イオンは水素イオンに _____ 電子を与えているので電荷を _____ （逆に、水素イオンは電子を _____ 電荷を失う）。全体としては _____ 分子に。

共鳴効果 1

教科書 P.23



問：σ結合が極限まで分極すると結合が開裂した。
では、π結合の場合にはどうなる？



π結合はσ結合よりも弱い結合
→π結合が切断される

電気陰性度； _____ 原子 > _____ 原子
→酸素原子が電子を _____。

_____ が完全に _____ に移動して酸素の _____ となる（=π結合が _____ される）。酸素に負電荷、炭素に正電荷が生じる。このような結合の分極を「 _____ 」という。

共鳴効果を理解すると…

教科書 P.23



共鳴効果がわかると。。。。

① _____ の理解に役立つ

電荷は、分子全体に _____ している方が安定。

共鳴は、分子の中で電子がどのように分布しているかを理解するための重要な概念である。

② 着目する分子の _____ を理解できる。

有機反応の本質は+ ($\delta+$)と- ($\delta-$)の反応。

共鳴により分子内での電荷の _____ がわかれば、分子のどこで _____ するのかを理解できる。

共鳴構造 (1) ～酢酸イオンを例に～

教科書 P.23

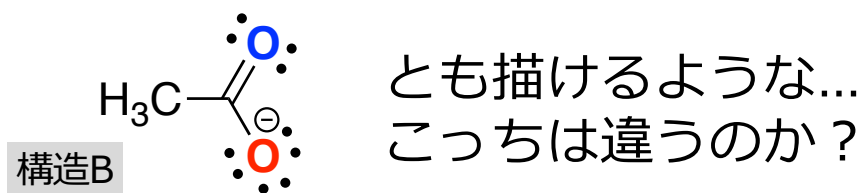
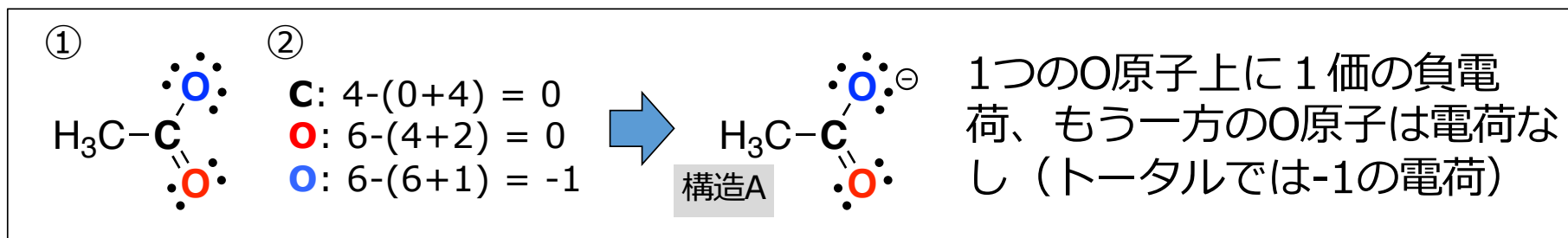


酢酸イオンのルイス構造と形式電荷

補足資料で家庭学習

- ① オクテット則を考えてルイス構造を描く
- ② 形式電荷を計算する

形式電荷 (それぞれの原子上にある電荷)
= 価電子数 - (非共有電子対の電子数 + 結合本数)



(原子の配置は同一で、電子の配置のみが異なる)

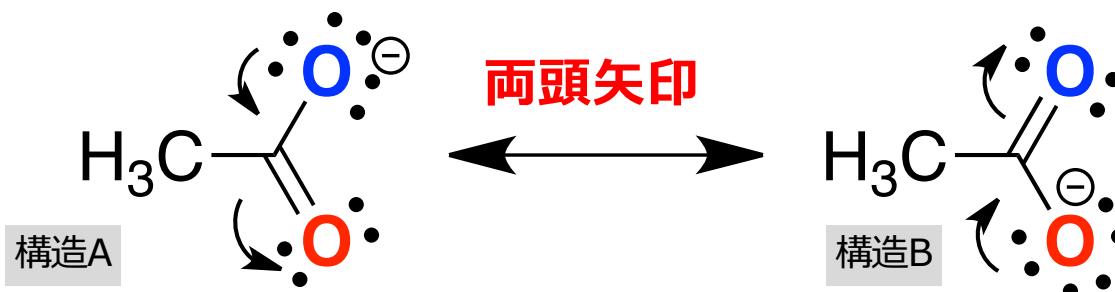
共鳴構造（２） ～酢酸イオンを例に～

教科書 P.23



答え：両方とも正しい

_____ の移動により 2 つの構造は _____ 可能



原子配置は変わらず「電子対の移動」によって電子配置のみが
変化することを「_____」という

両頭矢印を用いる。
平衡（ \rightleftharpoons の矢印を使う）と混同しないよう注意。

共鳴構造 (3) ～酢酸イオンを例に～

教科書 P.23

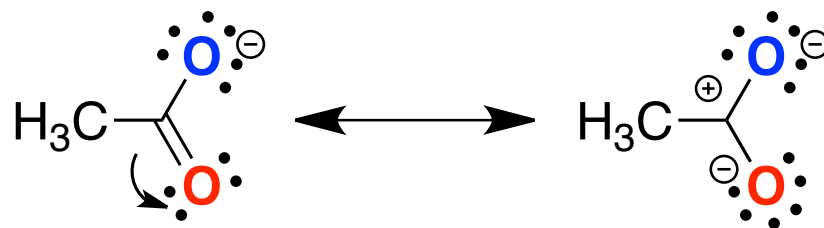


ポイント：曲がった矢印の表記

「電子対 (2電子) の移動」による相互
変換：両かぎ矢印を考えよう

➡ 両かぎ型：2電子 (電子対) の移動

↷ 片かぎ型：1電子の移動



<考え方>

- ① **移動可能な電子を見つける**；共鳴は分子内での _____ の移動なので、移動できる _____ を探す。今回は _____ が該当。
- ② **電気陰性度**； _____ の両端にある原子の _____ から移動の方向を考える。

共鳴構造 (3) ～酢酸イオンを例に～

教科書 P.23

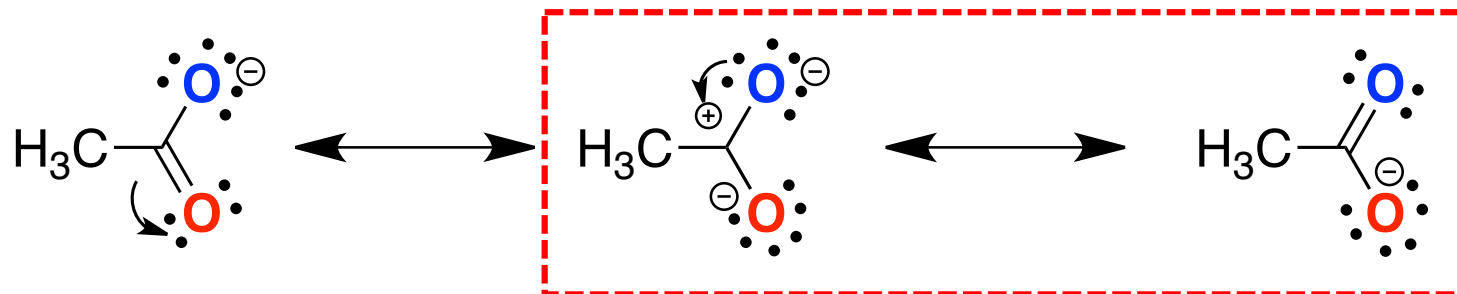


ポイント：曲がった矢印の表記

「電子対 (2電子) の移動」による相互
変換：両かぎ矢印を考えよう

➡ 両かぎ型：2電子 (電子対) の移動

↷ 片かぎ型：1電子の移動



<考え方>

① **移動可能な電子を見つける**；中央の共鳴寄与体にはπ電子はないが、
_____がある。この _____ は移動可能。

② **電荷**；非共有電子対の電子は _____ の位置に移動する。今回は、
_____ のカチオンを中和するように移動する。

共鳴構造 (3) ～酢酸イオンを例に～

教科書 P.23

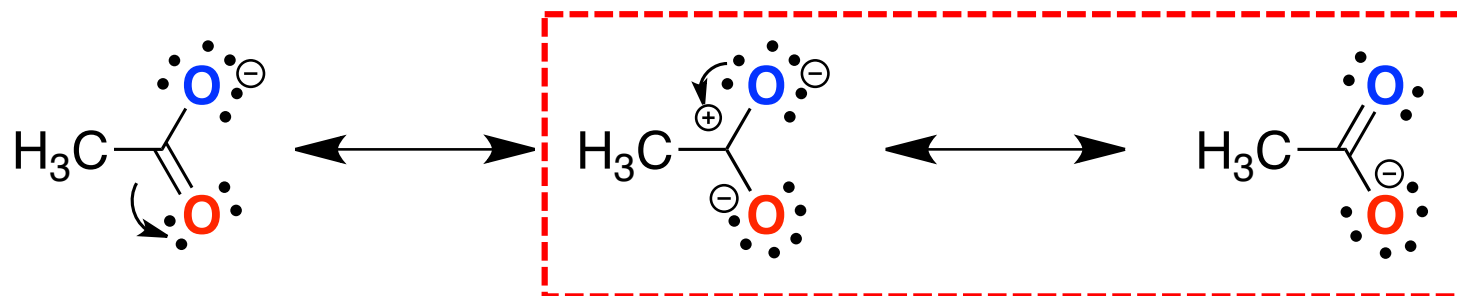


ポイント：曲がった矢印の表記

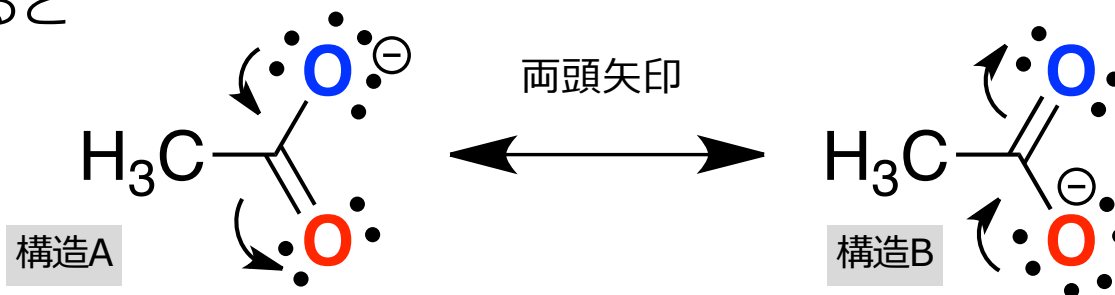
「電子対 (2電子) の移動」による相互
変換：両かぎ矢印を考えよう

➡ 両かぎ型：2電子 (電子対) の移動

↷ 片かぎ型：1電子の移動



まとめると

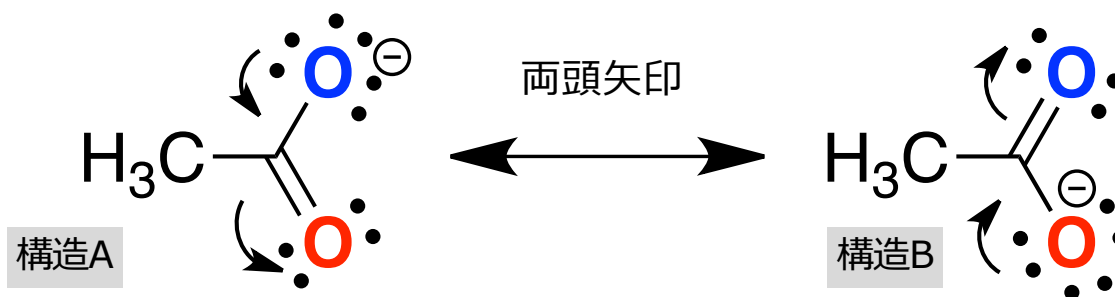


共鳴構造（４） ～酢酸イオンを例に～

教科書 P.23



重要なポイント： _____ ではない
2つの構造A, B間での _____ を意味しているわけではない



2つの構造A, Bは…

- 式としてかける「仮想構造」で真の構造ではない
- 「_____」あるいは「_____」とよぶ
- 両者の中間つまり「_____」が真の姿。

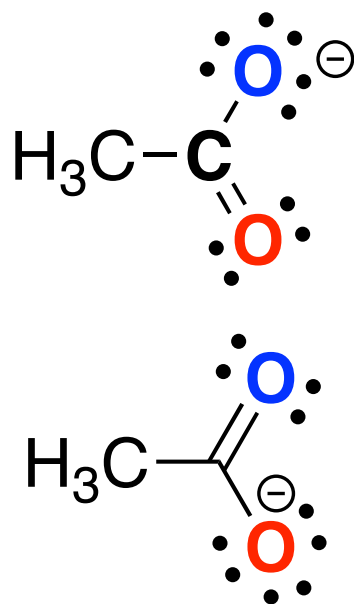
共鳴構造 (5) ～酢酸イオンを例に～

教科書 P.23

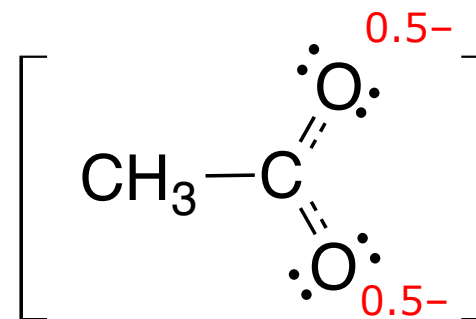


2つのOは等価
(実験的にもC-O結合距離は同じ)

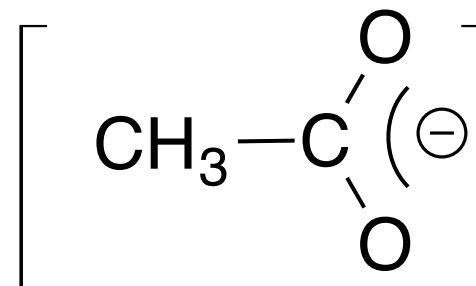
極限構造式



両者の平均



あるいは



実際の
構造

共鳴混成体 (鍵括弧をつけて表示)

◎酸解離定数：塩基に依存しない



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

表 3.2 おもな酸の pK_a

酸	共役塩基	pK_a	酸	共役塩基	pK_a
HCl	Cl^-	-7	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	CH_3CO_2^-	4.8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$	-2.8	H_2CO_3	HCO_3^-	6.4
H_3O^+	H_2O	-1.7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	10
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	CF_3CO_2^-	-0.6	CH_3OH	CH_3O^-	15
$\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$	0.7	H_2O	HO^-	15.7
HF	F^-	3.2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	16
HCO_2H	HCO_2^-	3.8	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$	18

有機酸の強さは何によって決まる？

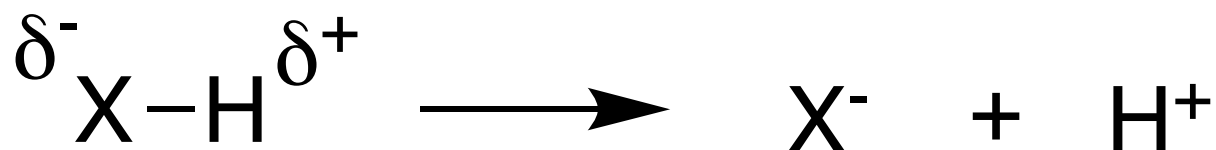
教科書 P.25-27

資料P6-7とも関連



◎X-H結合の _____

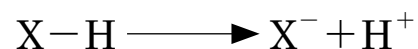
◎イオン化によって生じるアニオンX⁻の _____



Xの電気陰性度が大きければ、

- ・ X-Hの _____ が増加
- ・ X⁻の _____ も増加する。

表 3.3 第二周期の中心原子を持つ化合物の pK_a 値



X-H	H ₃ C-H	H ₂ N-H	HO-H	F-H
pK _a	50	36	15.7	3.2
中心原子の電気陰性度	2.5	3.0	3.4	4.0

言い換えると、X-Hの極性が高い、X⁻が安定な分子ほど強い酸

◎カルボン酸の pK_a はアルコールの pK_a よりも小さい（強い酸）
なぜ？

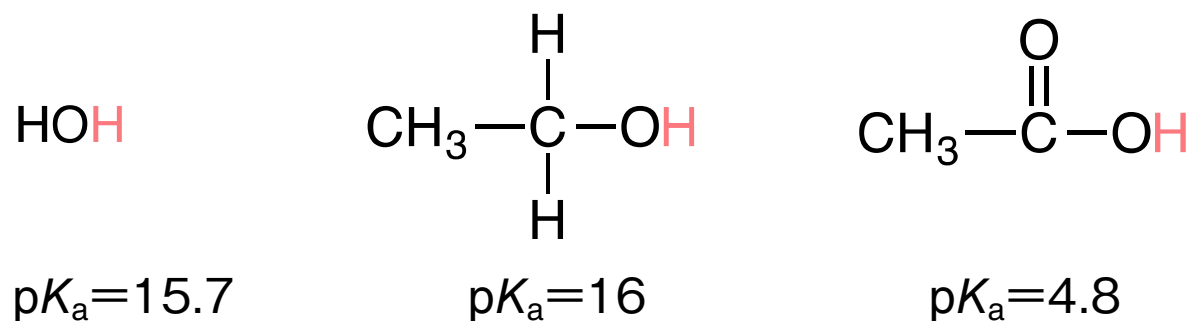
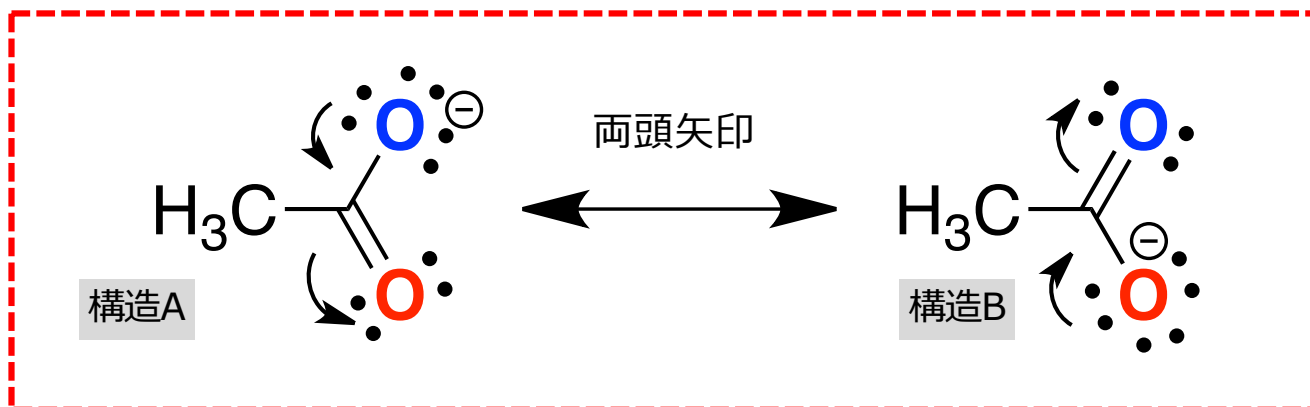


図 3.5 水, アルコール, 酢酸の pK_a 値

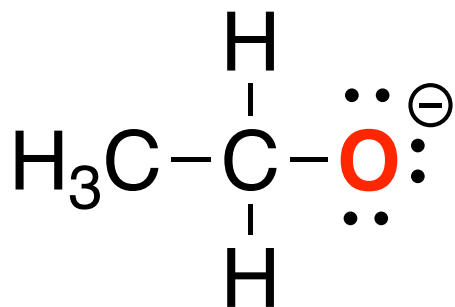
◎カルボン酸のpKaはアルコールのpKaよりも小さい（強い酸）

なぜ？ \Rightarrow 鍵は _____



電荷は、分子全体に_____している方が安定。先ほど勉強した共鳴構造は、まさに、電化が分子全体に分散されることを意味している。このように、共鳴構造がある場合、アニオンの安定性が増加する（=共役酸は強い酸）。

◎カルボン酸のpKaはアルコールのpKaよりも小さい（強い酸）



アルコールから生じた塩基の場合、酢酸イオンのような共鳴安定化効果を受けない。
=>アニオンの安定性は酢酸イオンよりも低い
=>共役酸は弱い酸

◎炭素上にある置換基は分子の他の部分に影響を与え、その性質を変化させる。

例)

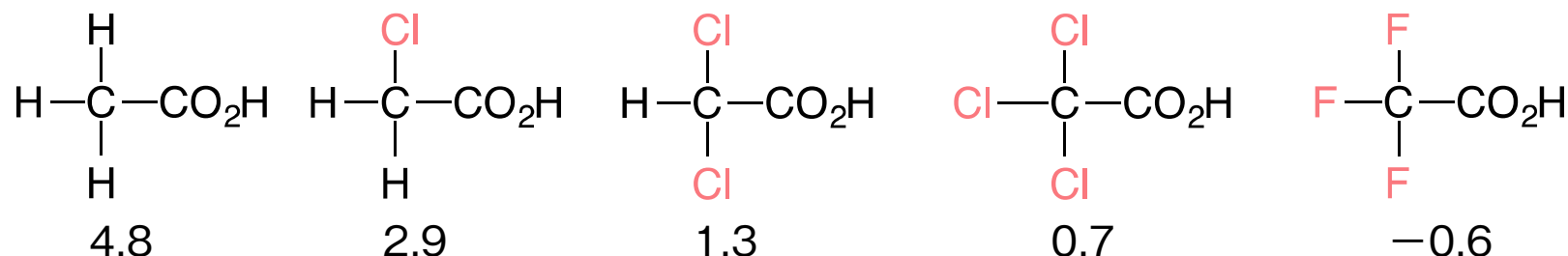
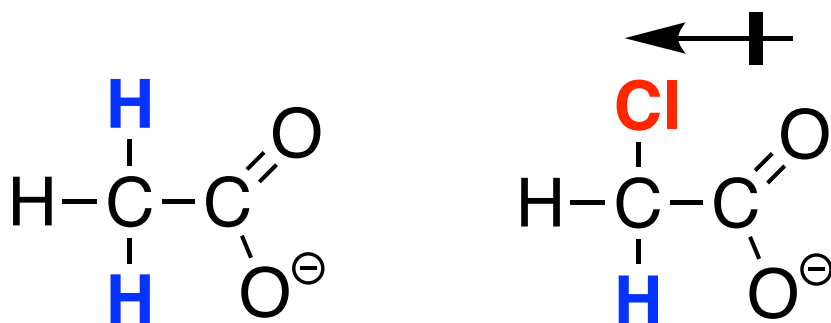


図 3.7 電子求引効果と $\text{p}K_{\text{a}}$ 値

考えてみよう!!

まずは共役塩基の構造を考えてみよう



塩素と水素の _____ から、塩素は
電子をより強く _____ はず



アニオンがより安定化される



共役酸の酸性度が高い (=強い酸)

トリクロロ酢酸とトリフルオロ酢酸は？

本日の課題



章末問題3.2と3.3について解答する。

提出方法： PDFファイルにして、システムよりアップロード

提出期限： 7月1日 23:59

アンケート

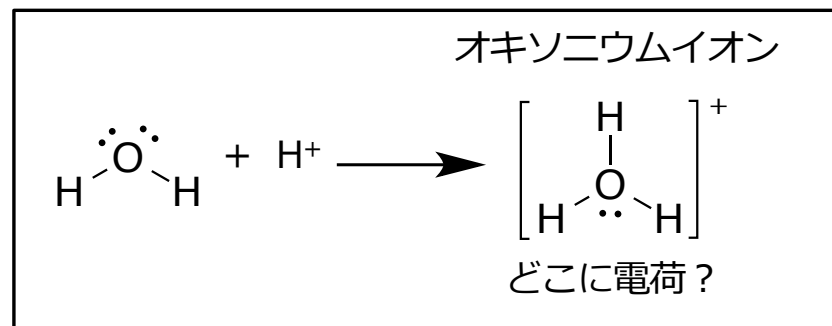


講義で理解できた点、できなかった点をそれぞれ記載してください。
理解できない部分についてはなぜ理解できないのか？について記載をお願いします（理解への第一歩は言語化です）。

補足資料：形式電荷

イオン性化合物の電荷

分極 (δ^- , δ^+) とは異なるので注意！



形式電荷（それぞれの原子上にある電荷）
= 価電子数 - (非共有電子対の電子数 + 結合本数)

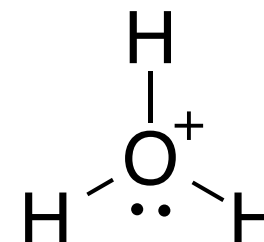
上のオキソニウムイオンの場合…

$$\text{O原子} : 6 - (2 + 3) = 1$$

$$\text{H原子} : 1 - (0 + 1) = 0$$



中央の酸素原子上に
一価の正電荷



補足資料：形式電荷

形式電荷の求め方

1. 総価電子数を求める
2. オクテット則にしたがってルイス構造を描く
3. それぞれの原子について形式電荷を計算する

例) OH^-

1. 総価電子数を求める

酸素原子の価電子：6、水素原子の価電子：1

$$6 (\text{酸素原子}) + 1 (\text{水素原子}) + 1 (-\text{の電荷}) = 8$$

2. ルイス構造式を描く



総価電子（8）を分子内で配置する

3. 形式電荷の計算

$$\text{O原子} : 6 - (6 + 1) = -1$$

$$\text{H原子} : 1 - (0 + 1) = 0$$

⇒ O原子上に負電荷

補足資料：形式電荷_例題

形式電荷の求め方

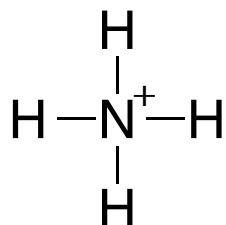
1. 総価電子数を求める
2. オクテット則にしたがってルイス構造を描く
3. それぞれの原子について形式電荷を計算する

例題)



総価電子数： $5(\text{N}) + 1(\text{H}) \times 4 - 1 = 8$

ルイス構造式



形式電荷 (N原子) :

$$5 - (0 + 4) = 1$$

形式電荷 (H原子) :

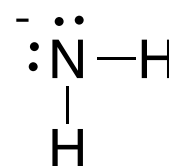
$$1 - (0 + 1) = 0$$

N原子上に正電荷



総価電子数： $5(\text{N}) + 1(\text{H}) \times 2 + 1 = 8$

ルイス構造式



形式電荷 (N原子) :

$$5 - (4 + 2) = -1$$

形式電荷 (H原子) :

$$1 - (0 + 1) = 0$$

N原子上に負電荷