

2017 年度有機化学 1 および演習 (2016 年度以前入学者は有機化学序論)

担当 山下 誠 居室 1 号館 10 階 1031 号室

e-mail (シラバス記載のものから変更になっています) makoto@oec.chembio.nagoya-u.ac.jp

講義予定

第 01 回～第 07 回 山本先生の講義 5 回・演習 1 回・中間試験

06/08 第 08 回 第 3 章 アルカンの反応

06/15 休講

06/22 第 09 回 第 3 章 アルカンの反応続き・第 4 章 シクロアルカン

06/29 第 10 回 問題演習(田浦先生・荒巻先生)

07/06 第 11 回 第 4 章 シクロアルカン続き・第 5 章 立体異性体

07/13 第 12 回 第 5 章 立体異性体続き

07/20 第 13 回 間に合えばここで問題演習と解説

07/27 第 14 回 問題演習(田浦先生・荒巻先生)

08/03 第 15 回 期末試験 (90 分・分子模型のみ持ち込み可)

教科書および補助教材 (いずれも必ず購入すること)

化学同人：ボルハルト・ショアー現代有機化学 (第 6 版) [上] : K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore
著、古賀憲司・野依良治・村橋俊一 監訳 : ISBN 9784759814729

丸善：HGS 分子構造模型 A 型セット (有機化学入門用) : ISBN 9784621301265

参考書

化学同人：ボルハルト・ショアー現代有機化学 問題の解き方 (第 6 版) : N. E. Schore 著、大畠
幸一郎・古賀憲司・野依良治・村橋俊一 訳 : ISBN 9784759814743

授業外時間について

毎回の予習として講義の前に教科書を前回の範囲以降 25 ページ程度は熟読してくること。講義では配布プリントに書き込みを行いながら、予習で理解しきれなかった箇所をその時間内に理解するよう努めること。宿題は教科書の練習問題および章末問題全てとします。できるだけ早く宿題をやり(可能ならば講義の日のうちに)、解答および解説を見て自学自習に励むこと(練習問題の解答は教科書の巻末に、章末問題の解答は参考書にあります)。これらの問題は全て自力で解けるようにしておくこと。解答を見ずに全ての答えを書ききれ＝理解しているということです。期末試験前の数日だけの勉強では単位を取るのが難しいため、学期途中における反復学習が重要になります。

その他

2 年生以上も原則として講義には毎回出席すること。全てを理解すること为目标に。理解が進めば単位は勝手について来ます。

授業の内容や課題に関する質問は歓迎します。わからないところは講義終了時に聞きに来るか、時間を問わず 1 号館 10 階 1031 号室(いつでもいるとは限りません)まで来て遠慮なく質問をぶつけてください。事前に山下がいるかどうか確認したいときは「有機 1 および演習の質問をしたいが、今日の～時頃は 1031 号室にいますか？」と e-mail を送ってくれば可能な限り早々に返信します。メールに学科名、学籍番号、名前くらいは記載してくれると有り難いです。

0.0 はじめに

教科書には有機分子の構造や反応の様子(反応機構)を理解するための補助データがついている。右に示したマークを教科書で見つけた場合は、(可能ならスマホやタブレットではなく PC で) **whfreeman** および **organic7e** というキーワードで **google** 検索を行い、最初に出てくる **Macmillan Learning** というウェブサイトへアクセスすると以下の左の画面が出て、これらのデータを参照できる。ブラウザへ直接以下の URL を入力しても良い。

<http://www.macmillanlearning.com/Catalog/studentresources/organic7e>

MODEL BUILDING のマークがある場合は、そのマークの上端から始まる文章内に記載されている化合物の英文名をクリックすることで、その化合物の立体構造をウェブブラウザ上で表示できる(以下右画面)。**MECHANISM** のマークがある場合は、**Chapter** 番号を参照しながら反応名をクリックすることで、その反応機構をアニメーションで見ることができる。

下へスクロール可能

クリックで右の画面に切り替わる

反応名をクリックで新しいタブが開く

下へスクロール可能

反応機構に戻る時はここをクリック

化合物名をクリックで新しいタブが開く

※以下の画面が表示されない場合は **Java** の設定を変更する必要がある。google で **Jmol Java 設定 変更** などと検索すると方法がわかるはず。

分子構造表示画面の例

反応機構表示画面の例

これをクリックして反応機構の動画開始



他にもスマホやタブレットで使用可能な反応機構表示アプリ「有機化学 基本の反応機構」(iOS ¥600, Android ¥500)などもありますので活用しましょう。

第3章 アルカンの反応

3-1. アルカンの結合の強さ：ラジカル(基)

ホモリシス開裂(均等開裂)：

※電子1個の動きを示す矢印は

※ $\text{H}\cdot$ = ラジカル(radical)

ヘテロリシス開裂(不均等開裂)：

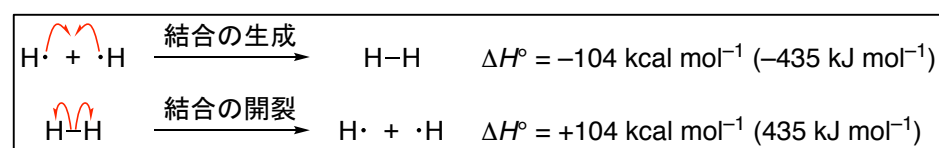
※電子2個の動きを示す矢印は

中性分子のヘテロリシス開裂からはイオンが生成

(※アルカンの反応はほとんど全ての場合においてホモリシス開裂により起こる)

結合の生成と開裂について

結合生成＝熱を放出



※結合開裂に必要なエネルギーを結合解離エネルギー(DH°)と呼ぶ

※

表 3-1 をよく見て縦横を比較せよ

例：H-や CH_3 -とハロゲンの結合は周期表を下に行くほど弱くなる

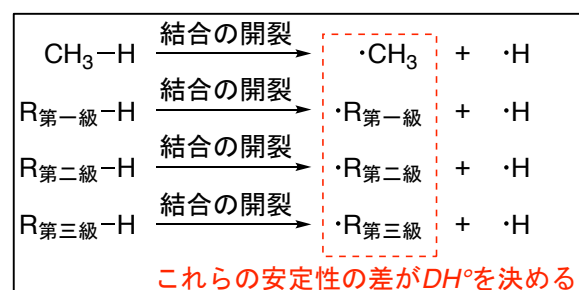
H-や CH_3 -と-F や-OH や- NH_2 の結合は周期表を左に行くほど弱くなる など

C-H 結合の強さ (炭素の級数については p88 を復習せよ・メチルは0級と考えよ)

$\Delta H^\circ =$	CH_3-H	$>$	$\text{R}_{\text{第一級}}-\text{H}$	$>$	$\text{R}_{\text{第二級}}-\text{H}$	$>$	$\text{R}_{\text{第三級}}-\text{H}$	
	105		101		98.5		96.5	kcal mol^{-1}
								
結合が弱くなる								

考え方：

→右辺は $\cdot\text{H}$ が全て同じ＝ラジカルの種類の差が結合の強さを決める



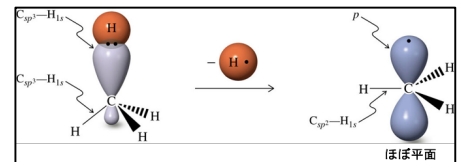
※

安定性が大きくなる
$\cdot\text{CH}_3 < \cdot\text{R}_{\text{第一級}} < \cdot\text{R}_{\text{第二級}} < \cdot\text{R}_{\text{第三級}}$
R-Hの解離エネルギーが小さくなる

3-2. アルキルラジカルの構造：超共役

炭素ラジカルの構造

- ・メチルラジカルは sp^2 混成+ p 軌道に不対電子
- ・第一級・第二級・第三級ラジカルの中心炭素も sp^2 混成+ p 軌道に不対電子

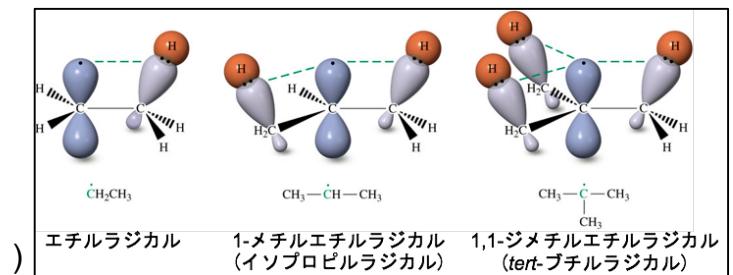


アルキルラジカルの安定性を決める要因

①ラジカルの隣の

=

(p38, 練習問題 1-14 を参照。



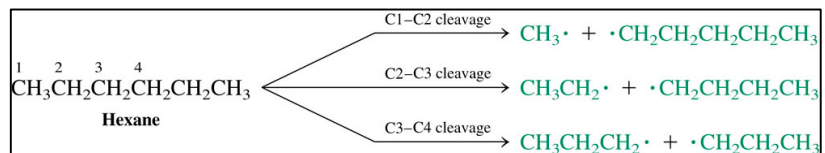
② sp^2 混成を持つ第二級や第三級ラジカルにおいては(もとの sp^3 アルカンに比べて)、

3-3. 石油の改質：熱分解

人類は石油を軽い成分に変換することで燃料などとして利用：これも有機化合物の反応

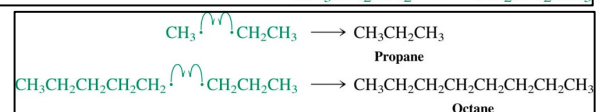
例：ヘキサンの熱分解：反応は3段階

(1) C-C 結合のホモリシス開裂の場所により、生成するラジカルの種類が異なる



(2) 生成したラジカル同士が炭素原子で結合

※長さの異なるアルカンが生成

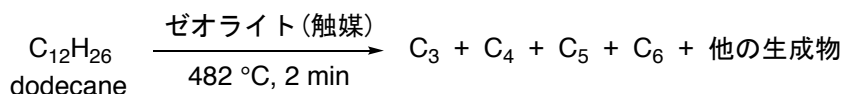


(3) ラジカルが他のラジカルの水素原子を引き抜くと

短いアルカンとアルケンが生成

※

触媒を用いる石油(主成分はアルカン)の熱分解(クラッキング)

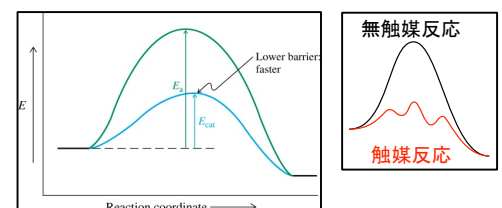


- ・ゼオライト(アルミノケイ酸塩の総称)が触媒として用いられる
- ・熱分解により石油からガス・軽油・ガソリンなどを生産
炭素数により沸点等が異なる＝沸点ごとに異なる用途で使用される
エテン・プロペンは高分子の原料として使用される

・触媒は

＝反応は加速される

・触媒を添加することで異なる反応経路を通り、



・触媒は

・触媒は熱力学に影響を及ぼさない＝

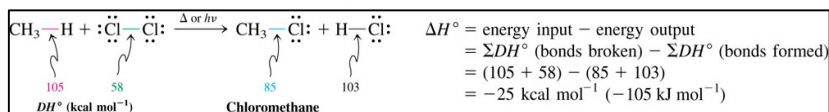
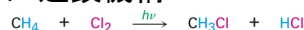
3-4. メタンの塩素化：ラジカル連鎖機構

ν :

$h\nu$:

$h\nu$ =紫外線の持つエネルギー

・ 反応が進行する理由



ただし加熱(Δ)または光照射($h\nu$)が必要である

反応機構(reaction mechanism) :

反応機構には出発物・生成物が全て出現し、結合切断と形成を全て順に記述する必要がある

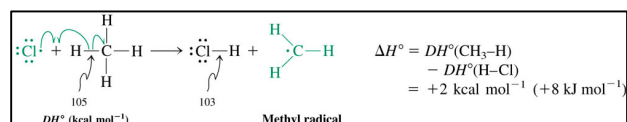
メタン塩素化の反応機構

(1) 開始反応(initiation)

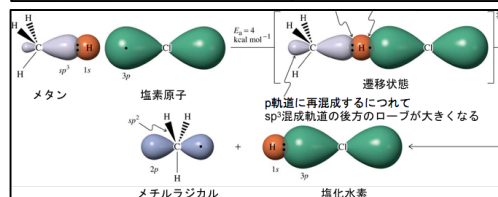
光照射により $\text{Cl}-\text{Cl}$ 結合が切断されて

不対電子を持つ塩素原子が生成

(2) 伝播反応(propagation) 連鎖反応・成長反応とも呼ばれる

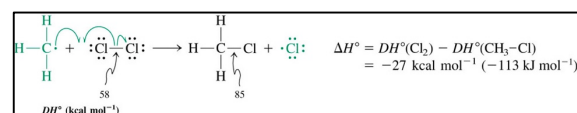


① 塩素原子の不対電子が $\text{C}-\text{H}$ 結合から水素原子を引き抜いてメチルラジカルが生成する(吸熱反応)



①の遷移状態では、不対電子が入った塩素の軌道がメタンの $\text{C}-\text{H}$ 結合を作っている軌道と相互作用している

※遷移状態はエネルギー極大(p66 参照・記号 ‡)

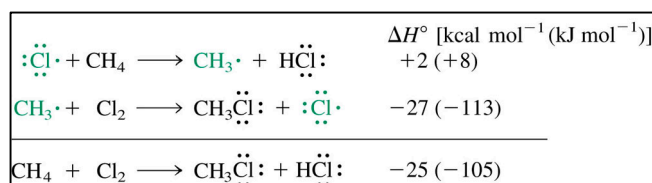


②メチルラジカルが塩素分子の結合を切断してクロロメタンが生成するとともに塩素原子が再生

※

伝播反応のエネルギー図(右図)

①の反応は吸熱で不利=平衡は左に偏っている(p62-63 参照)が、②の反応の遷移状態が低いので、

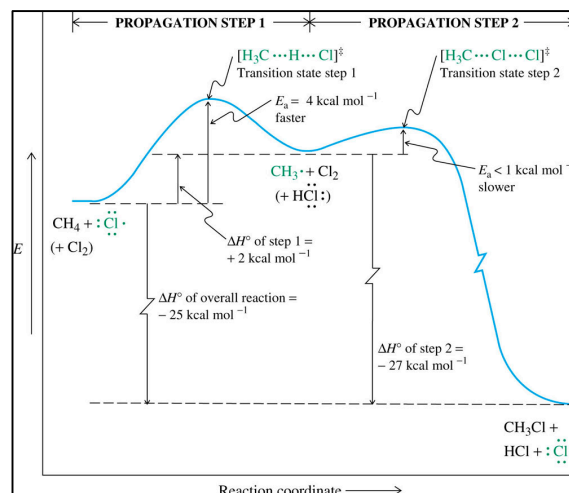


②の反応が発熱反応なので、反応全体で見ると発熱反応

(3) 停止反応

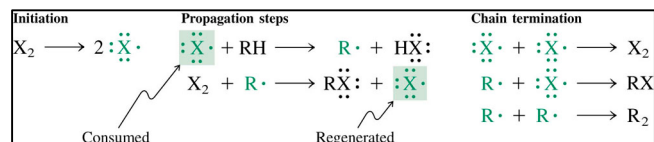
ラジカルや遊離の原子が結合を作ること

ラジカルや遊離の原子の濃度は低いので起こる確率は小さい



ラジカル連鎖機構

開始反応が少しだけ起これば、伝播反応が何度も起こることでクロロメタンはたくさん生成
→反応は連鎖的に起こる



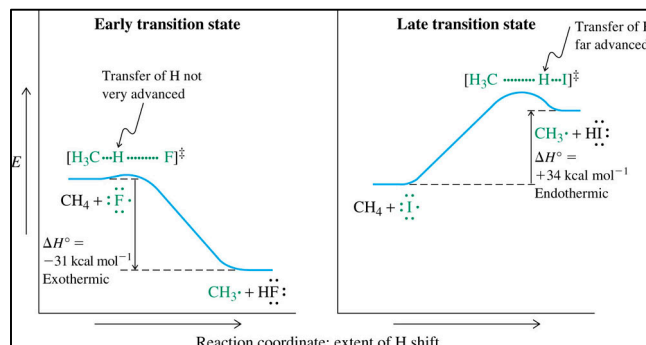
3-5. 塩素以外のラジカルによるメタンのハロゲン化

表 3-5：メタンのハロゲン化ではフッ素化が最も有利・ヨウ素化は進行しない

水素引き抜き反応の遷移状態の構造について

※Hammond の仮説：

→吸熱反応＝遷移状態は
 発熱反応＝遷移状態は



3-6. 高級アルカンの塩素化：相対的反応性と選択性

プロパンの塩素化では引き抜かれる水素が 2 種類存在(第一級・第二級)

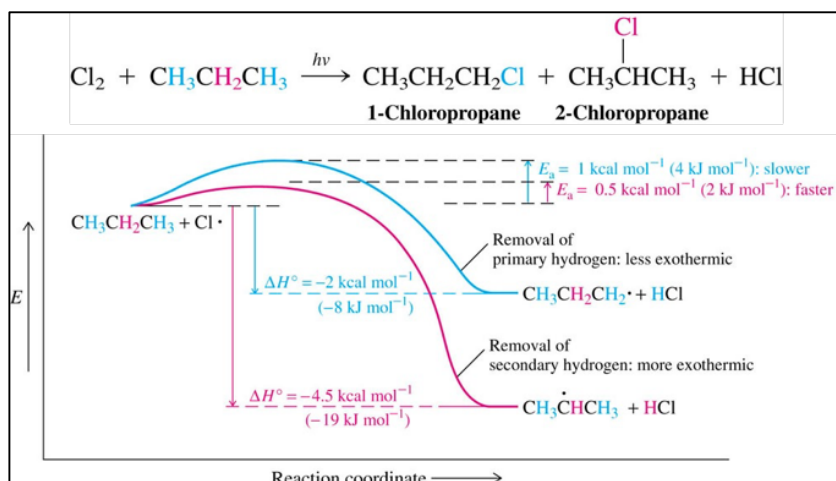
→2 つの異性体が生成(43:57)

→水素 1 個あたりの寄与を計算

相対的な反応性比＝**選択性**

→

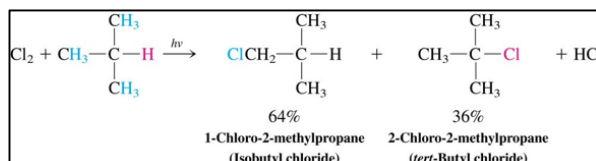
⇔



第三級水素の反応性も同様に計算可能

→上記も合わせると

第一級：第二級：第三級＝**5:4:1** となる



3-7. フッ素並びに臭素によるラジカル的ハロゲン化における選択性

フッ素原子の反応性は高い

→大きな発熱→早い遷移状態

=

→

臭素原子の反応性は(フッ素より)低い

→吸熱反応→遅い遷移状態

=遷移状態のエネルギー差は大きい

→選択性は高い

