

ITES

株式会社アイテス

(株)アイテス
品質技術
清野 智志

有機化学講義

<http://www.ites.co.jp>





内容

1. 化学結合
2. 種類と特性
3. 反応の種類
4. 反応機構
5. 高分子材料の特性
6. 高分子合成
7. 有機構造解析

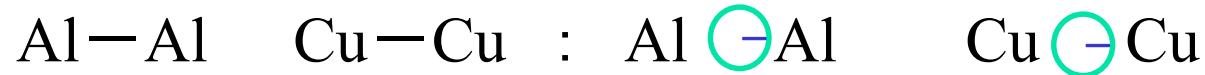


1. 化学結合

①イオン結合



②金属結合

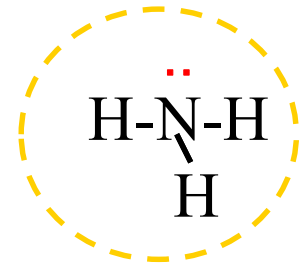
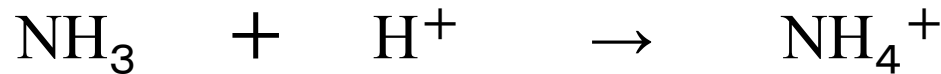


自由電子

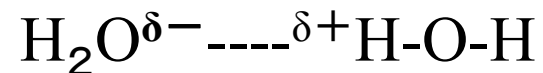
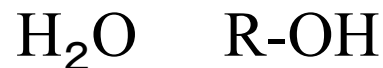
③共有結合



④配位結合

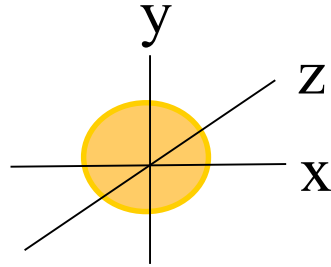


⑤水素結合

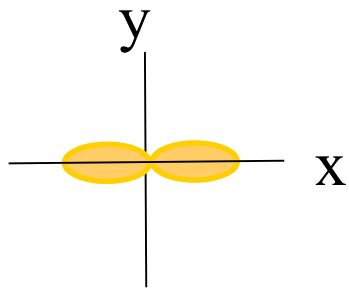


軌道

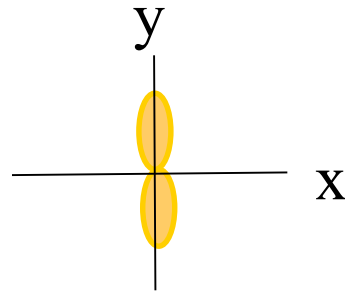
1) s軌道



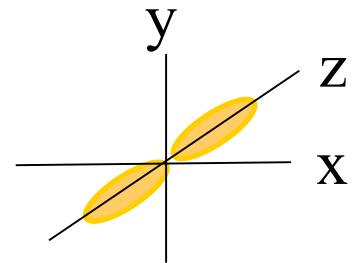
2) p軌道



p_x



p_y



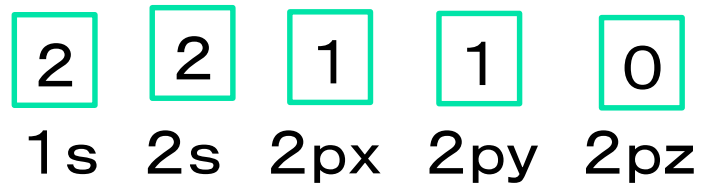
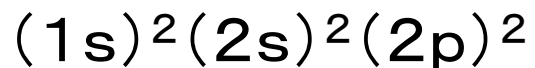
p_z

電子配置

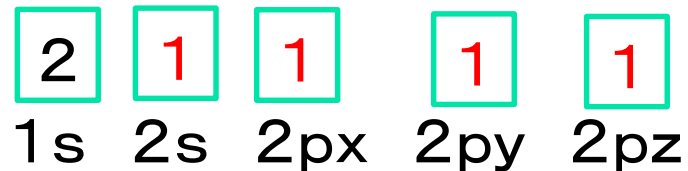
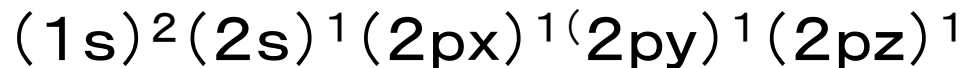
元素記号	1s	2s	2px	2py	2pz
H	1				
He	2				
Li	2	1			
Be	2	2			
B	2	2	1		
C	2	2	1	1	
N	2	2	1	1	1
O	2	2	2	1	1
F	2	2	2	2	1
Ne	2	2	2	2	2

混成軌道

➤C原子の電子配置



➤SP3混成軌道

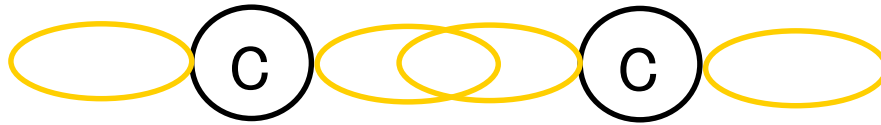




σ 結合、 π 結合

1. σ 結合

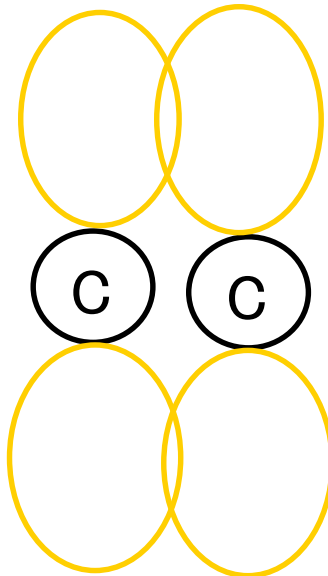
C—C : 単結合



- ・電子軌道重なり: 大
- ・原子間距離: 長い
- ・反応性: 悪い

2. π 結合

C=C : 多重結合



- ・電子軌道重なり: 小
- ・原子間距離: 短い
- ・反応性: 良い

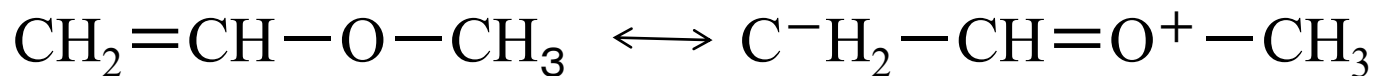
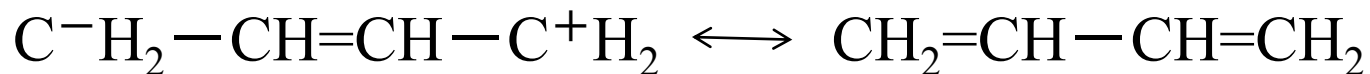
極性について

	1族	2	13	14	15	16	17	18
1周期	H 2.1							He
2	Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
3	Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
4	K 0.8	Ca 1.0				Se 2.4	Br 2.8	

- ・電気陰性度 : 右上ほど大きい(希ガスを除く)
- ・特に、F O N Cl が大きい

共鳴

複数の二重結合、非共有電子対、または空のp軌道が隣接しているときに起こる。



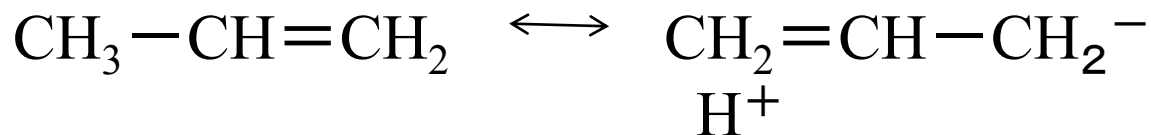
誘起効果と共鳴効果

効果	電子供与性	電子吸引性
I効果(誘起効果)	アルキル基、O ⁻ 、S ⁻	ハロゲン、RO ⁻ 、NC ⁻
M効果(共鳴効果)	アルキル基、RO ⁻ 、O ⁻	RCO、NC ⁻ 、O ₂ N ⁻

- I効果
 - ・電子供与: +I効果
 - ・電子吸引: -I効果
- M効果
 - ・電子供与: +M効果
 - ・電子吸引: -M効果

* 超共役

C-H結合が二重結合に隣接しているとき、C-Hのσ結合が電子対を供与し共鳴すること。





2. 種類と特性

1) 脂肪族炭化水素

メタン、エタン、プロパン、ヘキサン、……

2) 脂肪族環状炭化水素

シクロプロパン、シクロヘキサン、……

3) 芳香族炭化水素

ベンゼン、トルエン、キシレン、……



官能基について

官能基	大まかな特性
水酸基 $-\text{OH}$	極性があり、親水性が多い
アミノ基 $-\text{NH}_3$	極性があり、親水性が多い
カルボニル基 $-\text{CO}-$	若干極性があり、炭素数により親水性、疎水性となる
カルボキシル基 $-\text{COOH}$	極性があり、炭素数により親水性、疎水性となる
フェニル基 $-\text{C}_6\text{H}_5$	無極性で、疎水性
メチル基 $-\text{CH}_3$	疎水性。超共役により $\delta+$ となる

疎水部 : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdots$

超共役 : CH_3 CH_3CH_2 などのアルキル基の電子供与性



極性による特性の違い

物質	分子量	沸点(°C)
メタン CH_4	16	-162
水 H_2O	18	+100
エタン C_2H_6	30	-89
メタノール CH_3OH	32	+65

分子量と沸点

水素結合により、分子量の近い物質と比較して沸点が高い。
(分子間力効果)

命名法

1. アルカン類: 単結合 (語尾 アン)

炭素数	1	2	3	4	5	6	7	8
名称	メタン	エタン	プロパン	ブタン	ペンタン	ヘキサン	ヘプタン	オクタン

2. アルケン類: 二重結合 (語尾 エン)

炭素数	1	2	3	4	5	6	7	8
名称	なし	エテン (エチレン)	プロペン	ブテン	ペンテン	ヘキセン	ヘプテン	オクテン

3. アルキン類: 三重結合 (語尾 イン)

炭素数	1	2	3	4	5	6	7	8
名称	なし	エチン (アセチレン)	プロピン	ブチン	ペンチン	ヘキシン	ヘプチン	オクチン

アルカン類に官能基を結合

1. アルカンに水酸基を結合(語尾 オール)

炭素数	1	2	3	4	5	6
名称	メタノール	エタノール	プロパノール	ブタノール	ペンタノール	ヘキサノール

2. アルカンにアミノ基を結合(語尾 イルアミン)

炭素数	1	2	3	4	5	6
名称	メチルアミン	エチルアミン	プロピルアミン	ブチルアミン	ペンチルアミン	ヘキシルアミン

3. 反応の種類

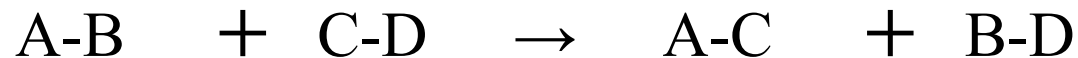
1) 付加反応



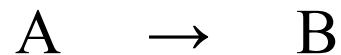
2) 脱離反応



3) 置換反応



4) 転移反応



反応の種類(反応例)

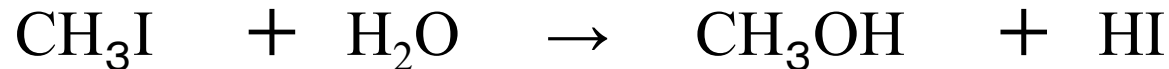
1) 付加反応



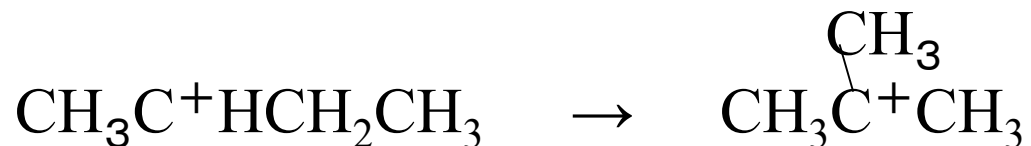
2) 脱離反応



3) 置換反応



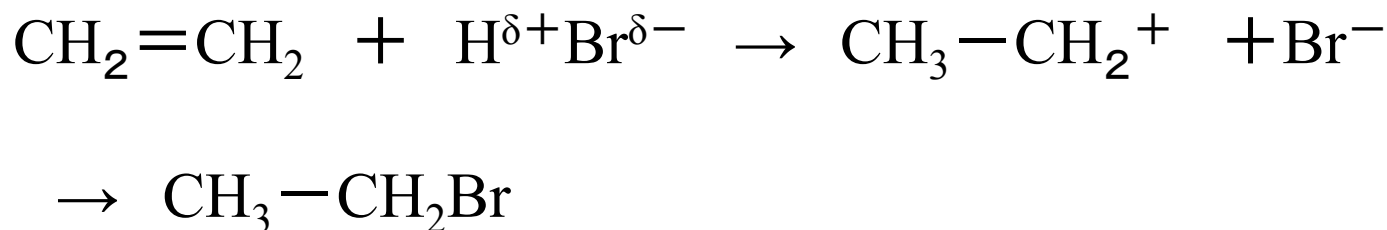
4) 転移反応



4. 反応機構

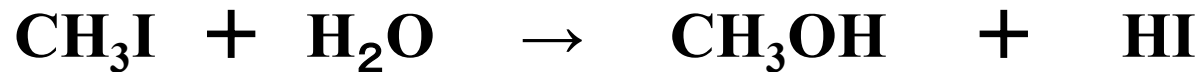


<反応機構>



* 電気陰性度の差による電荷偏りと電子密度が反応の鍵

反応機構

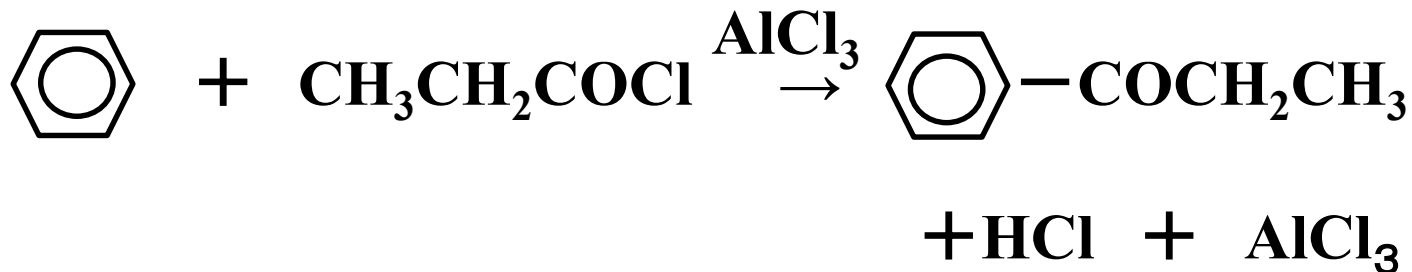


<反応機構>

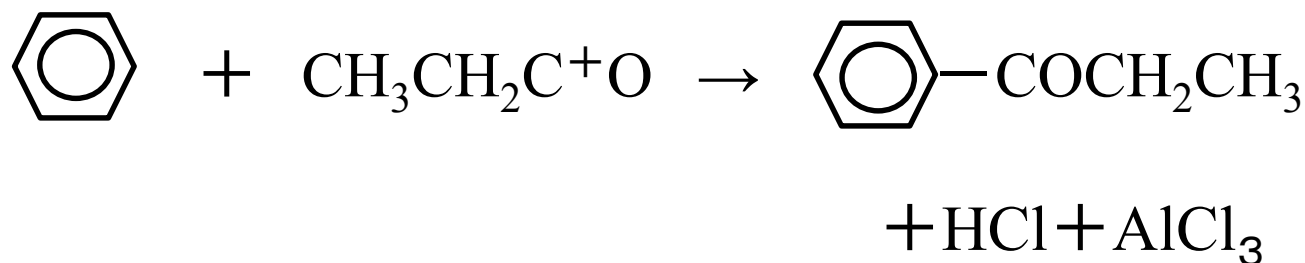
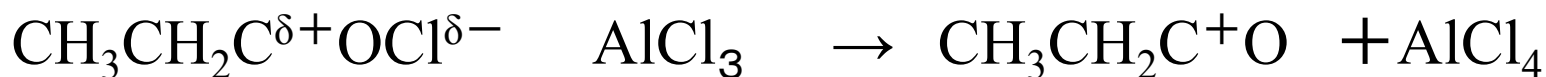


* 電気陰性度の差による電荷偏りと、 I^- の安定性が鍵

反応機構



<反応機構>



* 電気陰性度の差による電荷偏りと、触媒 AlCl_3 の空軌道が反応の鍵：**フリーデルクラフツ反応**

反応機構 (S_N反応)

➤ S_N1 反応

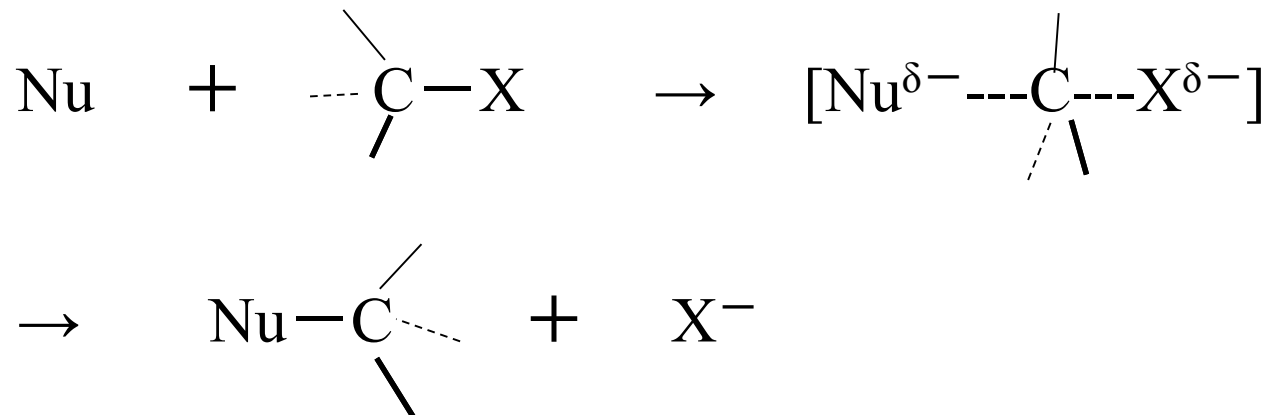


- ・ 反応律速段階は、イオン開劣である
- ・ 中間体R⁺が存在する
- ・ 安定なR⁺、X⁻を生成するRXほど反応が速い
- ・ 溶媒には両性溶媒 (R-O-H) が使用される
- ・ 反応速度は、基質RXの濃度に比例する

$$v = k[\text{RX}]$$

反応機構 (S_N反応)

➤ S_N2反応

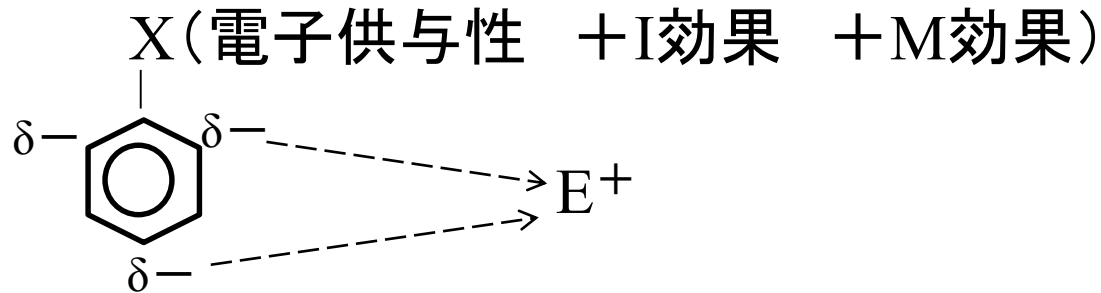


- ・反応は、遷移状態を経て進行する
- ・求核剤Nuは、脱離基Xの反対側から攻撃する
- ・生成物の立体配置は反転する (**Walden 反転**)
- ・基質RXのRが嵩高くなるほど求核剤Nuが攻撃しにくくなり速度が小さくなる
- ・反応速度は、基質RX、求核剤Nuの初濃度に比例する

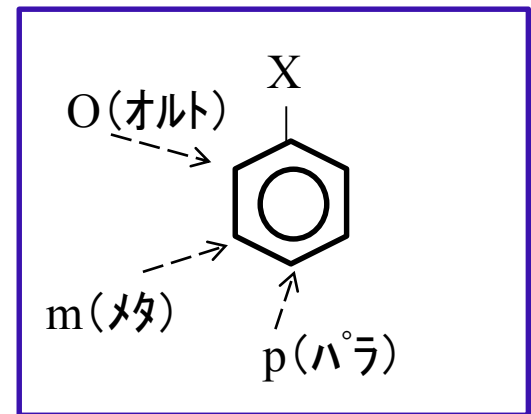
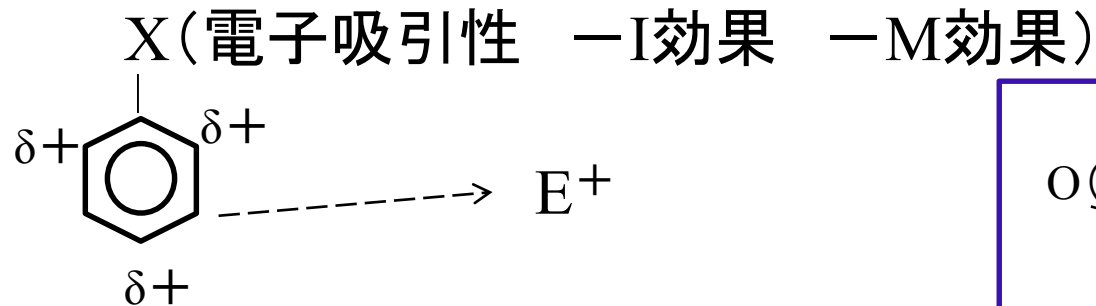
$$v = k[\text{RX}][\text{Nu}]$$

配向性

1. o(オルト)、p(ハラ) 配向性

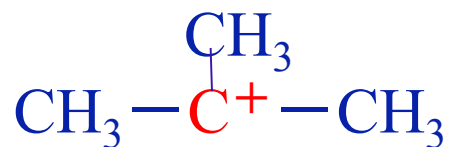


2. M(メタ)配向性

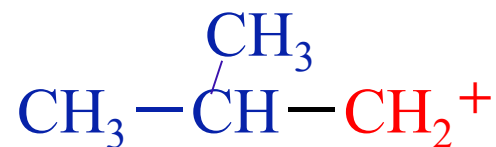


イオンの安定性

1) アルキル基の超共役による安定化

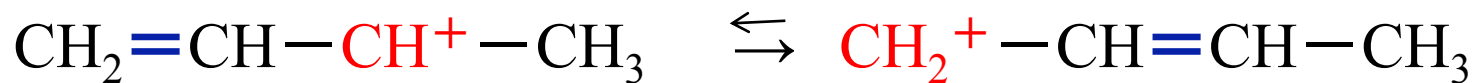


安定



不安定

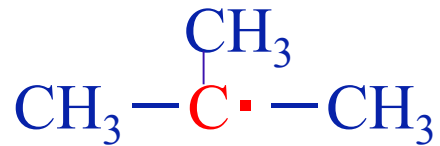
2) π 電子共鳴による安定化



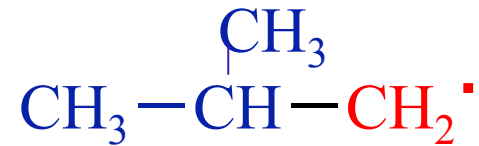


ラジカルの安定性

1) アルキル基の超共役による安定化

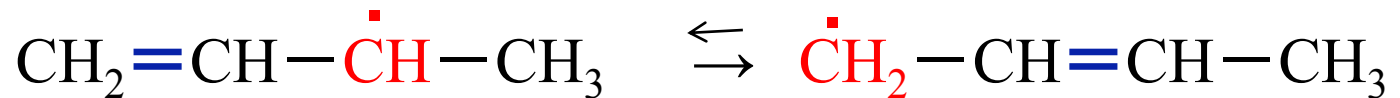


安定



不安定

2) π 電子共鳴による安定化





5. 高分子材料の特性

1) 熱可塑性樹脂

- ・熱を加えるとある温度で軟らかくなり変形する
- ・架橋していない
- ・耐薬品性が劣る

2) 非熱可塑性樹脂

- ・高温で炭化し分解する
- ・架橋していない(分子間力が強い)
- ・耐薬品性に多少優れている

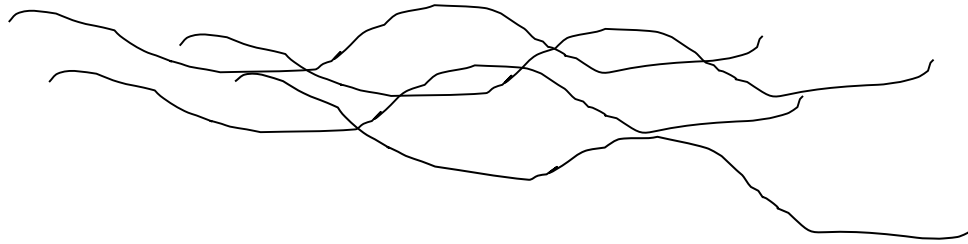
3) 熱硬化性樹脂

- ・耐熱性がある
- ・架橋している
- ・耐薬品性に優れている

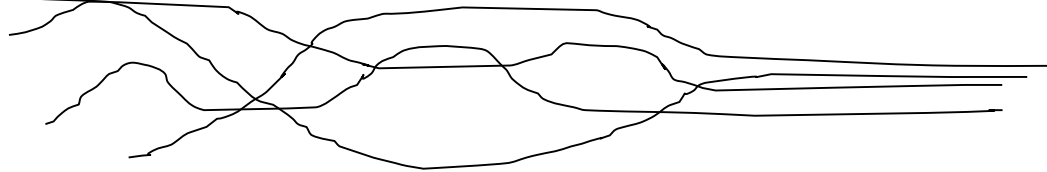


分子狀態

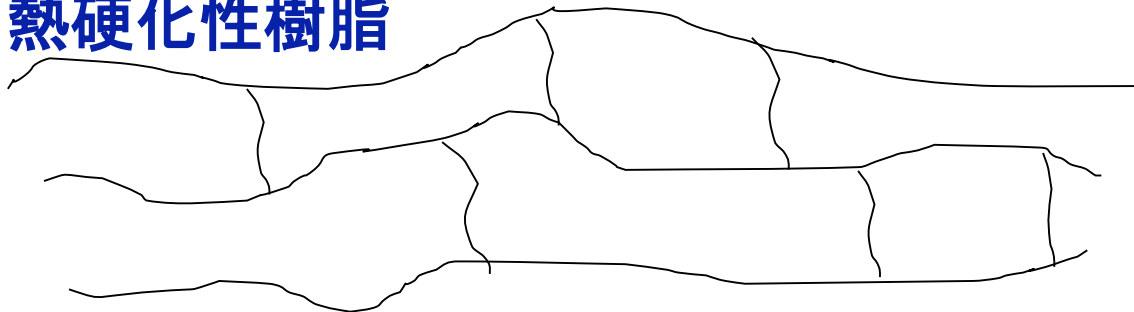
1) 熱可塑性樹脂



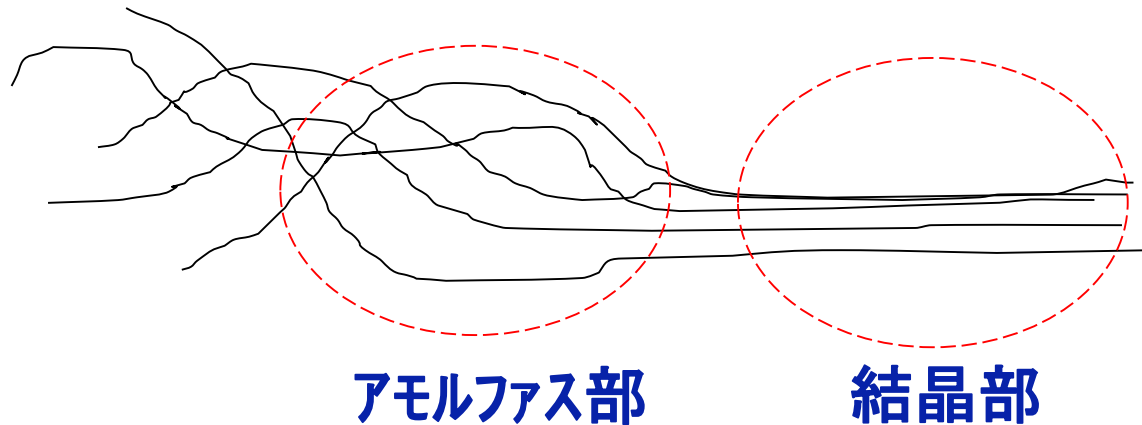
2) 非熱可塑性樹脂



3) 熱硬化性樹脂



熱特性



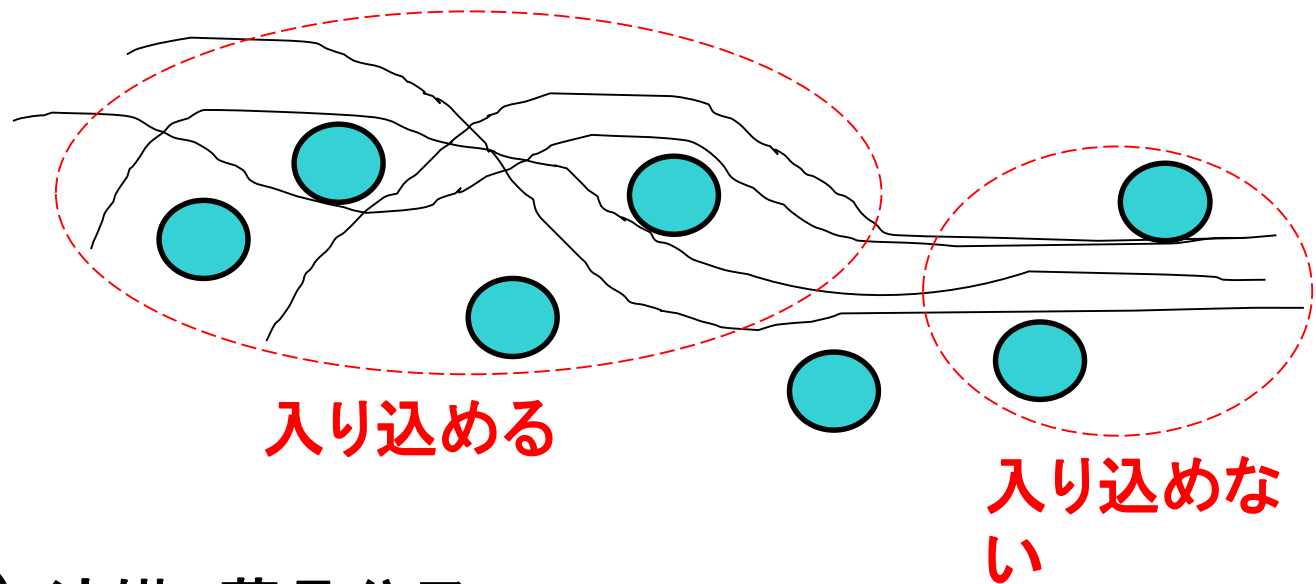
* T_g (ガラス転移点)

温度を上げたとき、アモルファス部が動き始め軟らかくなる温度

* T_m (融点)

さらに温度を上げたとき、結晶部が動き始め軟らかくなり始める温度

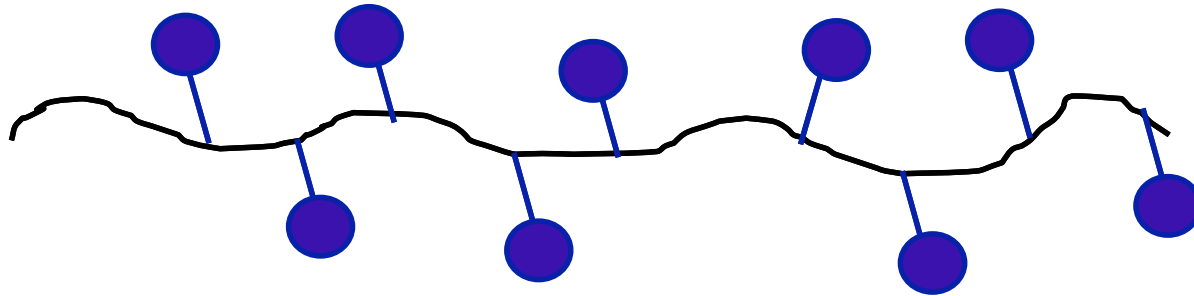
耐薬品性



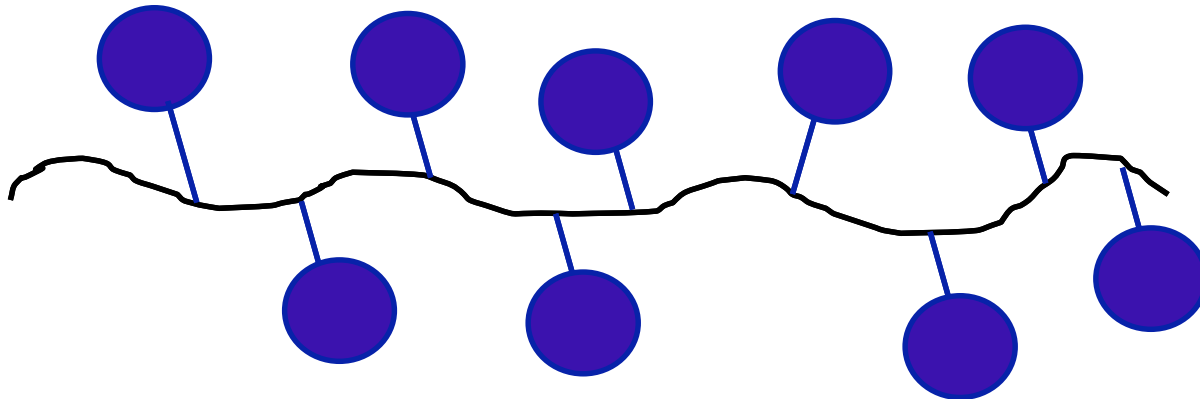
結晶部は分子間力が強く、溶媒が入り込めない。
しかし、アモルファス部は分子間力が弱く、溶媒が入り込める



側鎖サイズの影響

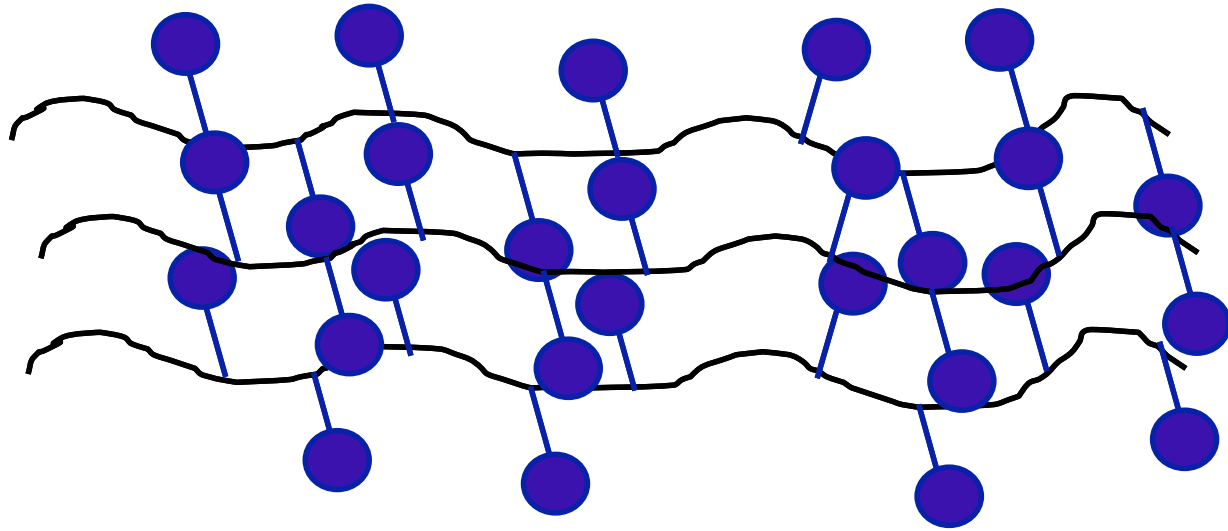


側鎖：**小、軽い**
ポリマー密度：**高**
結晶化度：**高**
Tg：**下がる**



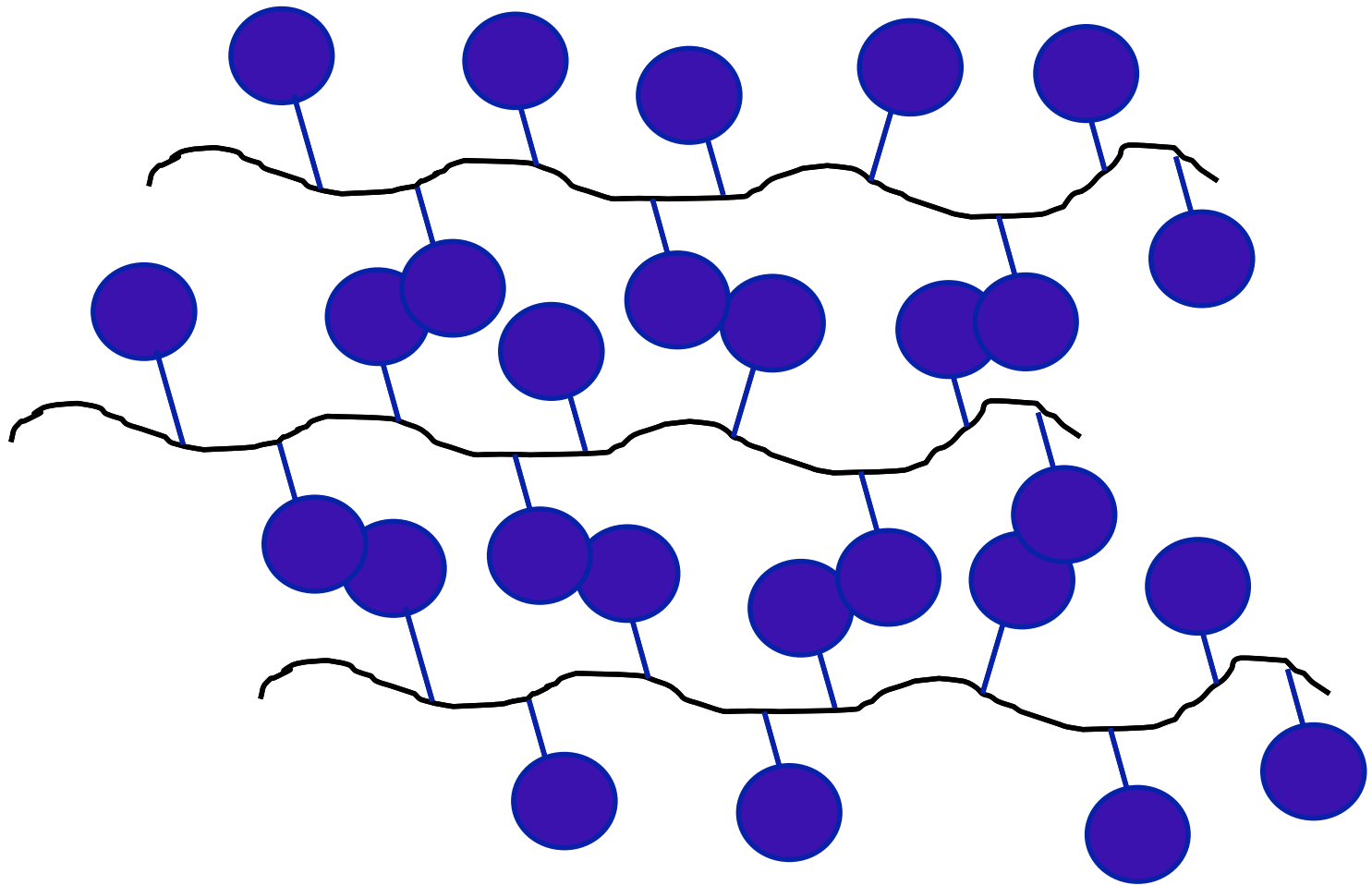
側鎖：**大、重い**
ポリマー密度：**低**
結晶化：**低**
Tg：**上がる**

ポリマーの束ねやすさ



側鎖のサイズが小さいと束ねやすく、結晶化度が高くなる。

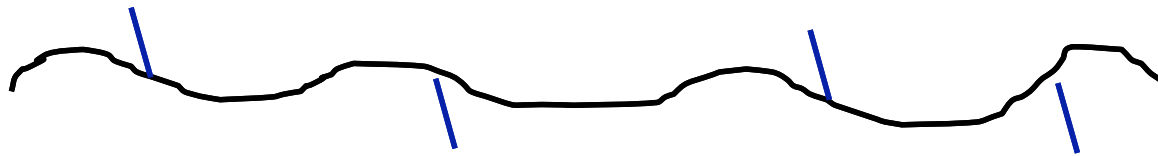
ポリマーの束ねやすさ



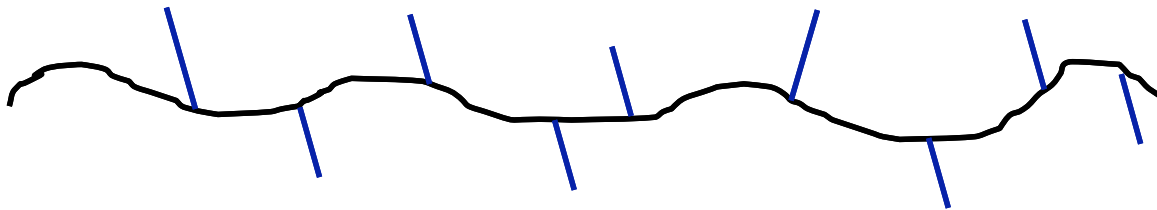
側鎖が大きく束ねにくいいため、結晶化度は低くなる



側鎖数の影響

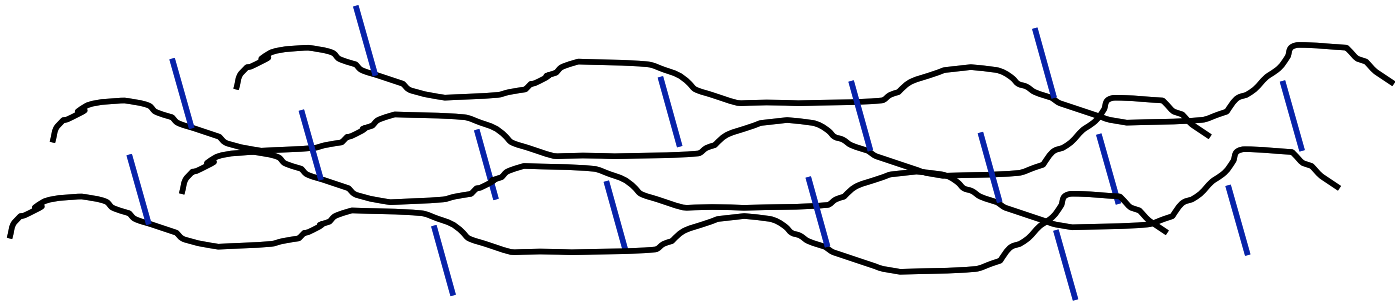


側鎖：少ない
ポリマー密度：**高**
結晶化度：**高**
Tg：**上がる**



側鎖：多い
ポリマー密度：**低**
結晶化：**低**
Tg：**下がる**

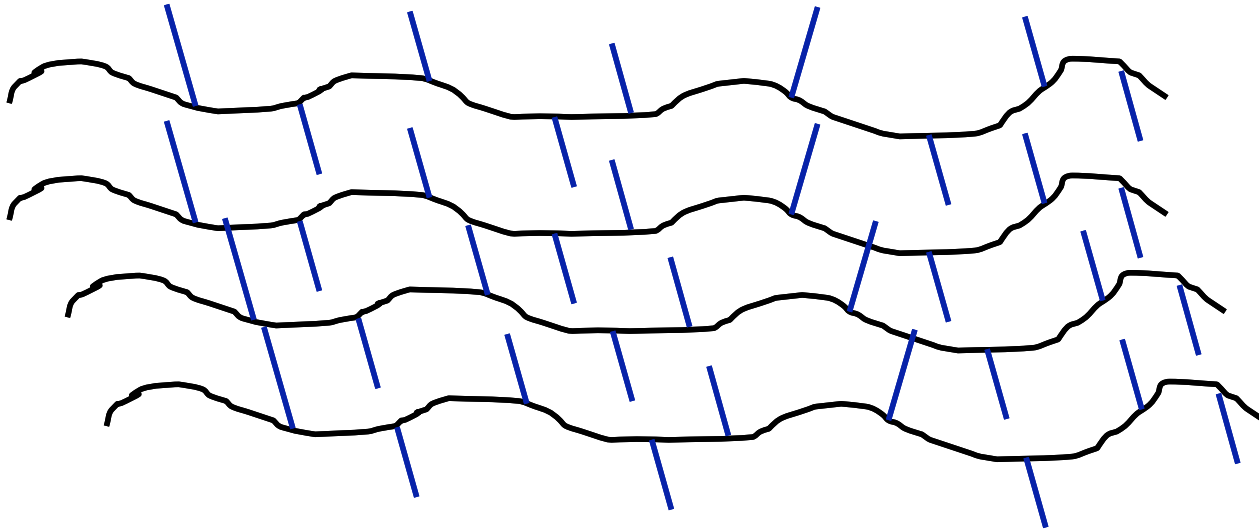
ポリマーの束ねやすさ



側鎖数が少ないと束ねやすく、結晶化度が高くなる。



ポリマーの束ねやすさ



側鎖数が多く束ねにくいいため、結晶化度は低くなる



6. 高分子合成

1) 界面重合

油性溶媒と水性溶媒それぞれにモノマーを溶かし水と油が混ざらない特性を利用しその界面で反応させる。

2) 塊状重合

溶媒、希釈剤なしで重合

3) 溶液重合

モノマーを溶媒に溶かして重合

4) 懸濁重合

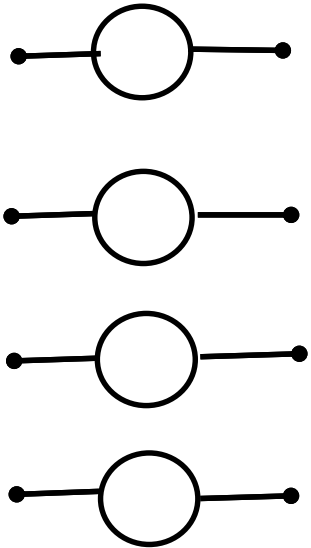
モノマーを水溶性高分子物質など保護物質存在下で油的として水中で重合させ小球状取り出す。

5) 乳化重合

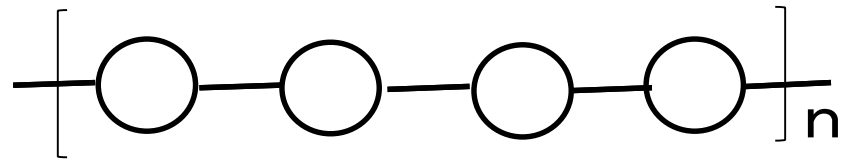
乳化剤の存在下に水を溶媒としてモノマーのエマルジョンを作り開始剤を用いて重合する。

重合とは

モノマー



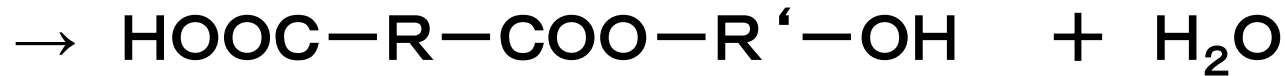
ポリマー



◆モノマー:ポリマーを構成する単一物質

◆ポリマー:モノマーが連結した高分子材料

重合例



→

→



<反応機構>

カルボン酸COOHの炭素Cが若干プラス電荷を帯びており、そこを水酸基OHの酸素Oが保有する非共有電子対が攻撃し、水H₂Oが取れて重合する。

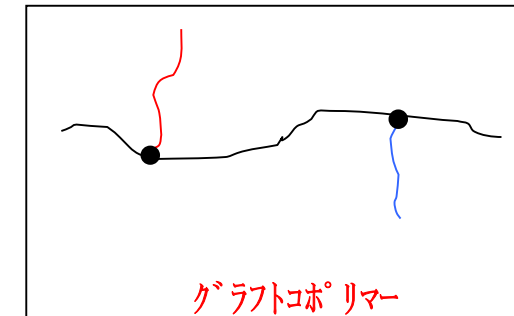
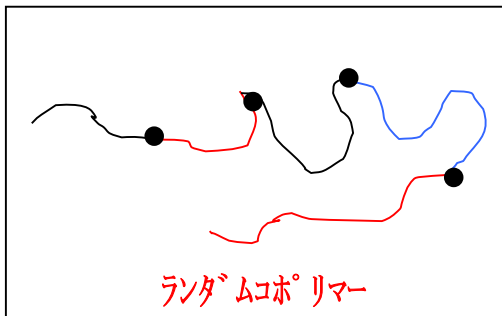
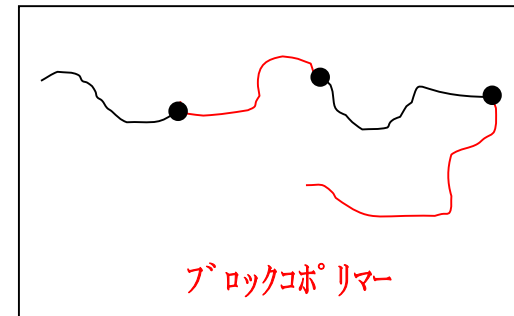
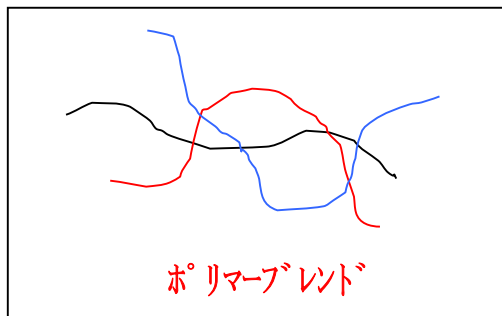
プラス α 学習：ポリマーブレンド、ポリマーアロイ

◎ポリマーブレンド

- ・2種類以上の高分子材料を混合したもの
- ・分子構造が似ていれば、混ざりやすい
- ・分子構造がまったく違う場合は、**添加剤等**で混ざりやすくする。

◎ポリマーアロイ

- ・1種のポリマーにまったく違う構造特性のポリマーを結合させる
- ・結合させる箇所、順番により3種類存在する





有機構造解析

ラマン分光分析



- ・ラマンスペクトルは、水の変角振動による吸収が弱いため水を溶媒として利用できます。よって生体分子の測定にも対応可能です。
- ・無極性物質の同定が可能です。

FT-IR分析



- ・高分子材料、有機異物の同定分析が可能
- ・**1万件以上**の豊富なライブラリーにより物質を特定
- ・樹脂劣化、接着剤硬化度の把握に有効
- ・異物サイズ **5 μ 以上**から対応可能

Uv-vis分析



- ・物質に光を照射すると、その物質の分子構造により特定の波長の光を吸収します。
- ・これは、その分子の基底状態にある電子が光エネルギーを吸収して励起状態に遷移(**電子遷移**)することにより起こり、吸収スペクトルは物質特有です。

TOF-SIMS分析



- ・極薄汚染物(数nm)の特定が可能
- ・有機物、無機物の同定分析が可能
- ・ppm程度の検出感度



International Test & Engineering Services Co., Ltd

ITES

**SOLUTION
PROVIDER**

www//ites.co.jp

〒520-2392 滋賀県野洲市市三宅800番地

(株)アイテス 品質技術部 清野智志

e-mail : tomoyuki_kiyono@ites.co.jp

TEL : 077-599-5021 FAX : 587-5901