有機反応化学

1. ガイダンス 原子と分子の形 (軌道と結合)

2018年4月6日

2018年度Sセメスター

大学院理学系研究科化学専攻 後藤 佑樹

教養学部前期課程での「化学」の講義・実験(平成30年度)

教養学部化学部会

2年S. S1

物性化学

「ねらい」物質の多様な構造、性質および反応を 理解するための、基礎的な化学の概念、理論を 具体的な化合物を例にして学ぶ。

1年A

構造化学

[ねらい] 物質の多様な構造や性質、反応を 体系的に理解するには、原子や分子に基づ いた化学的な考察が不可欠である。本講義で は、初歩的な量子論に基づいて、原子の構造 や周期律、分子の化学結合の基礎を学ぶ。

1年S

化学熱力学

[ねらい] 熱力学では、多数の原子分子の集団 から成る物質の状態を圧力、体積、温度などの 巨視的な量を用いて指定し、巨視的な観点から 物質がいかに変化するかを考察していく。本講義 では、化学への応用をめざして熱力学を学ぶ。

有機反応化学

2年生でも選択可。講義内容は、1年次と同じ。

超分子化学

講義題目「分子認識と自己集合:分子間相互作用」

環境物質科学

講義題目「物質循環と環境化学」

化学平衡と反応速度

[ねらい] 本講義では、化学熱力学の基礎を踏まえ、 化学平衡と化学反応の反応速度について解説する。

有機反応化学

「ねらい」有機化合物の構造・性質・反応・機構に

ついて学ぶ。特に「有機分子はなぜそういう性質

や形をもつのか」、「有機分子はなぜ繋がり合うの

か」、「有機反応はなぜその向きに進むのか」等を

理解するために、有機構造論および有機反応論

について解説する。

基礎実験(化学)

[ねらい] 自然科学の学習に不可欠 な基本的な知識・技能を習得する。 基礎講義の内容を基礎実験によって よりよく理解できるようにする。

展開科目

(自然科学ゼミナール) 講義題目:「有機反応機構を考える」

環境物質科学

講義題目「物質循環と環境化学」

初年次ゼミ

講義題目「液体としての水の特性を考える」 講義題目「天然有機化合物の構造を決める」 講義題目「水:身近な物質を分子科学の視点 から考える」

講義題目「分子化学・材料化学の視点から 生命科学に挑戦する研究者」

物質化学 (文科生)

2年生でも選択可。 講義内容は、1年次 と同じ。

物質化学 文科生)

講義題目「物質世界 の「なぜ?」をつか み、化学の豊かさ・ 面白さを感得する



全学自由研究ゼミナール

~未来を拓〈化学~

ガイダンス 4月9日(月)6限 @駒場1号館108号室 開講日 5月12日(土)、5月26日(土)

場所・本郷キャンパス 理学部化学本館 2階講義室

内容・解説と見学を通して多彩な化学研究の最先端に触れ、化学で切り拓く未来について考えよう。 (化学科教授10名によるオムニバス講義)

全学体験ゼミナール

~化学の最前線を体験する~

ガイダンス 4月9日(月)6限 @駒場1号館108号室 開講日 8月1日(水)~8月3日(金)

場所 本郷キャンパス 理学部化学本館

内容●理学部化学科の研究室で教員の指導の下、 最先端の化学に関する実験を経験しよう。 (化学科研究室のいずれかでの体験実験)

分子化学概論(総合科目)

場所 ● 駒場キャンパス 5号館 512教室

時間 Sセメスター 月曜5限

担当 — 佃達哉教授·菅裕明教授·長谷川哲也教授

内容●初等基礎化学が先端研究でどのように活か されているか、実感しよう。 問合せ先:化学科事務室 kagaku@chem.s.u-tokyo.ac.jp 03-5841-4321

上記の講義に関する最新情報は、化学科HPでも随時配信します。http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp

授業予定 (あくまで予定)

1	4/6	ガイダンス、原子と分子の形:軌道と結合	
2	4/13	アルカン、アルケンとアルキン	
3	4/20	立体化学と環状化合物	
4	4/27	置換アルカン、酸と塩基	
5	5/11	置換反応:SN1, SN2	
6	5/18	反応速度論/熱力学 概論、脱離反応:E1, E2	
7	5/25	演習 (ここまでの復習問題)	
8	6/8	アルケンへの付加反応	
9	6/15	アルケンへの付加反応 その2	
10	6/22	共役化合物(ジエン・アリル化合物)	
11	6/29	芳香族化合物	
12	7/6	芳香族化合物 その2、カルボニル化合物	
13	7/13	合成ルートの構築	
	?	期末試験	

教科書 (の一例)

書名:ジョーンズ有機化学 第5版 (上・下)

著者: Maitland Jones, Jr.、Steven A. Fleming

(奈良坂紘一、山本学、中村栄一 監訳)

出版社:東京化学同人

教科書がなくても配布プリントと板書で最低限の理解は可能だが 深い理解のためには教科書が手元にあることが望ましい (教科書購入は強制はしない、けどお薦めする)

同様の他の教科書でもOK

授業資料 難易度目安

★ 既に学んだことの復習的内容

★★ ぜひ理解して欲しい内容

★★★ 少し発展的な内容 意欲があればマスターして欲しい

★★★★ 難しかったり、本筋から外れた内容の紹介
猛者は勉強してみて

授業の進め方

∵ 演習休憩

真ん中くらいに少し余裕をもってとります。 シンキングタイムと休憩を兼ねるので自由に使って下さい。

→ 演習問題

毎回、自習問題から抜粋して出題。出欠確認のため、答案用紙は回収します。が、正解/不正解は成績に反映させません。しっかり自分で考えていることが大切。

· 質問対応

毎回の演習問題には「授業の感想や質問などをどうぞ」があります。 次回講義の最初に、書いてくれた質問や感想に一つ一つ答えます。 可能な限り全ての質問/コメントに対応していきます。

· P HPに授業資料公開

配布プリント・自習問題・解答を掲載。

·》成績評価方法

出席および期末試験の成績で判定。悪い様にはしないのでご安心を。

~はじめに~ この授業で何を学ぶの?

身の回りにある有機化合物

例1. 医薬品類

ナプロキセン (Naproxen)

抗炎症剤、抗リウマチ剤

R体:鎮静作用

S体:催奇形性

身の回りにある有機化合物

例2. プラスチック類

発砲スチロール



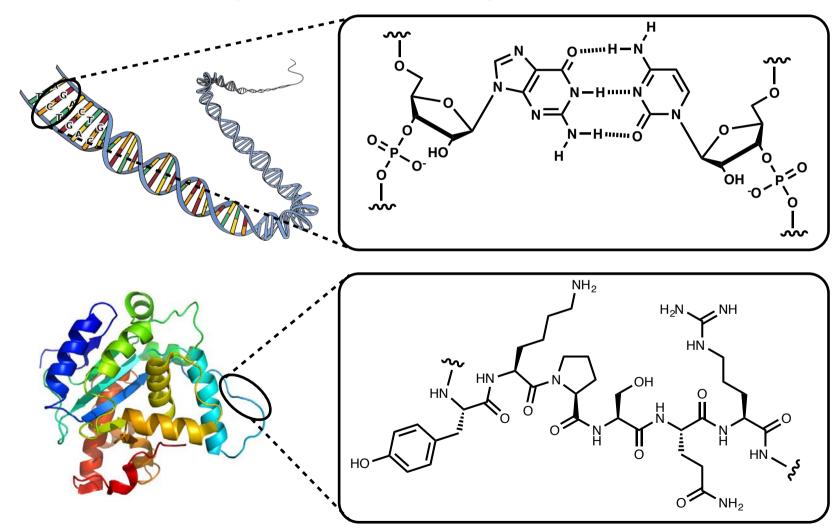
PETボトル

$$OOH$$
 OOH
 $FUJ9UW$
 OOH
 O



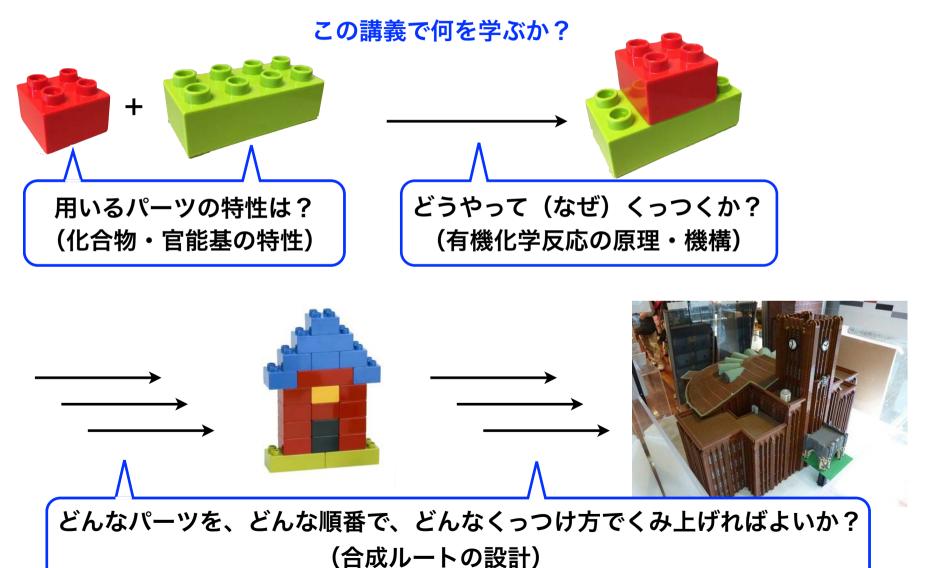
身の回りにある有機化合物

例3. 生体分子の多く(DNAやタンパク質など)



有機 (反応) 化学の醍醐味

必要な化合物を、より小さく基本的なパーツ同士を、つなぎ合わせて構築する



有機 (反応) 化学の醍醐味

必要な化合物を、より小さく基本的なパーツ同士を、つなぎ合わせて構築する

この講義で何を学ぶか?

用いるパーツの特性は? (化合物・官能基の特性)

どうやって(なぜ)くっつくか? (有機化学反応の原理・機構)

どんなパーツを、どんな順番で、どんなくっつけ方でくみ上げればよいか? (合成ルートの設計)

高校の有機化学との違い

1. 様々な有機化学反応がなぜ起こるのかを理解する

高校までは、

現象論として有機化学反応を学ぶのが中心

● ベンゼンの置換反応

芳香族炭化水素は不飽和炭化水素であるが、脂肪族の不飽和炭化水素とは異なり、臭素を作用させても容易には付加反応を起こさない。これは、ベンゼン環の構造が非常に安定だからである。一方、ベンゼンは、ベンゼン環に結合した H 原子が他の原子や原子団と置き換わる置換反応を起こしやすい。

●ハロゲン化 鉄粉または塩化鉄(Ⅲ)の無水物を触媒に用いて、ベンゼンと塩素を反応させると、クロロベンゼンが生成する。

$$+ Cl_2$$
 触媒(Fe) $Cl + HCl$ (42)

②スルホン化 ベンゼンを濃硫酸とともに加熱すると、無色で固体の ベンゼンスルホン酸 が生成する。

一般に、有機化合物の分子中の H 原子が スルホ基 -SO₃H で置換される反応を スルホン化 といい、スルホ基をもつ化合物を スルホン酸 sulfonic acid という。スルホン酸は強酸である。 (数研出版 化学)

大学では、 その反応機構を含めて理解

暗記だけでなく、考える有機化学に…

高校の有機化学との違い

2. 電子の移動や軌道の概念で反応を理解する

3. 構造の書き方

原子と分子の形 (軌道と結合)

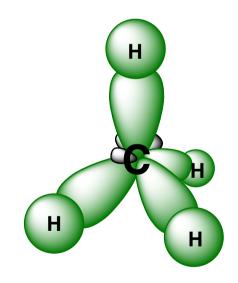
今日の講義で学んで欲しいことまとめ

- ·
 ★ 共有結合、電子式について復習/理解する。
- · 原子軌道について(一部は構造化学の予習的に)
- ·
 ি 原子の形はどうなっているか
- · 形式電荷を理解する
- ·》共鳴構造式を理解する
- ・ 分子軌道とsp3混成軌道を理解する(分子の形)

今回の講義の目標

・▶ メタンの構造をどう表記/理解するか?

メタンの構造式を書いてみよう



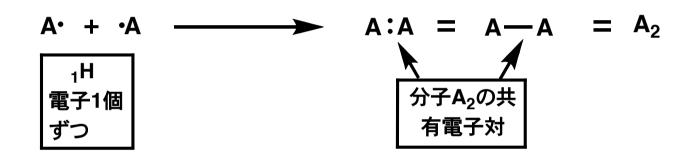
メタンの構造をこんな風に 捉えられるようになれば 今日の講義クリア! まずは、高校化学($+\alpha$)のレベルで

分子における「結合」を復習しよう



共有結合とイオン結合

・ 共有結合(covalent bond)・・・一対の電子を共有し合うこと によってできる結合。



共有結合を作ることによって、安定な電子配置が得られる

・ イオン結合(ionic bond)・・・陽イオンと陰イオンとの間の静電引力による化学結合。イオン化電位の小さな原子は、電子親和力の大きな原子に電子を渡してイオン結合を作りやすい。



極性共有結合

A----A

2つの同一原子が電子を同等に共有している. H―HやF―Fがその例

А----Е

2つの異なる原子は電子を同等には共有できない、 一方の原子がより強く電子を引きつける



BがAより強く電子を引きつける. 双極子の向きは 十字のついた矢印で示され、部分電荷を示すた めに δ⁻ と δ⁺ の記号が付けてある 極性共有結合 (polar covalent bond)



双極子モーメント (dipole moment)をもつ。



電気陰性度

・ 電気陰性度 (electronegativity)・・・原子が電子を引きつける傾向。電子親和力が大きい原子は電気陰性度が大きい。

1	_
H 2.3	2
Li 0.9	Be 1.6
Na 0.9	Mg 1.3
K 0.7	
Rb 0.7	

13	14	15	16	17
B 2.1	C 2.5	N 3.1	O 3.6	F 4.2
AI 1.6	Si 1.9	P 2.3	S 2.6	CI 2.9
				Br 2.7
				I 2.4

電気陰性度 (各列の上の数字は族番号である)



補足! 用語説明

『電気陰性度』と似てるけど、違う意味を持つ用語2種類

- ・ イオン化電位 (ionization potential、イオン化ポテンシャル)・・・ 原子から電子を一個取り去ってカチオンにするのに要するエネルギー。
- ・ 電子親和力 (electron affinity)・・・電子一個が原子に付加して、負電荷を持つアニオンを生成する時に放出されるエネルギー。希ガスの電子親和力は低い。一方フッ素は高い。

H 13.60 0.75	イオン化電位 (eV) 電子親和力 (eV)						He 24.59 ~0
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
5.39	9.32	8.30	11.26	14.53	13.62	17.42	21.56
0.62	~0	0.24	1.27	~0	1.47	3.34	~0
Na	Mg	A1	Si	P	S	Cl	Ar
5.14	7.65	5.99	8.15	10.49	10.36	12.97	15.75
0.55	~0	0.46	1.24	0.77	2.08	3.61	~0

*

色々な共有結合を Lewis構造式(電子式)で書いてみる

H₂

H· +·H
$$\longrightarrow$$
 H:H = H \longrightarrow H = H₂

HF

H· +· \ddot{F} :

H: \ddot{F} := H \longrightarrow \ddot{F} :

用語の復習

- → 価電子 (valence electron)・・・原子の最外殻に位置し、原子核からの 束縛が最も少ない電子。結合生成に使われる。
- · 非共有(非結合または孤立)電子対:他原子に共有されていない電子対。
- · 共有電子対:他原子と共有されている電子対。

*

色々な共有結合を Lewis構造式(電子式)で書いてみる

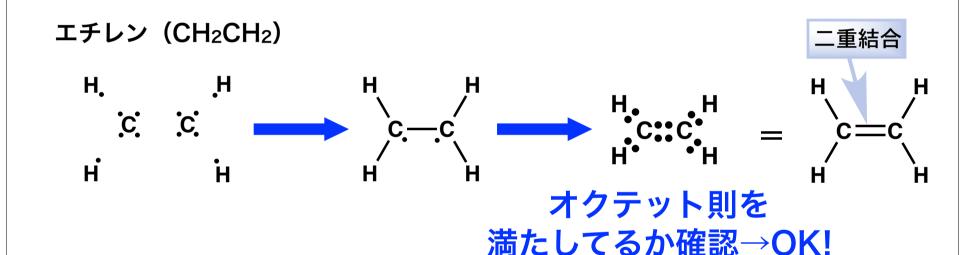
エタン (CH₃CH₃)

エタンの Lewis 構造式のつくり方



多重結合のLewis構造式

Lewis構造式の書き方を練習



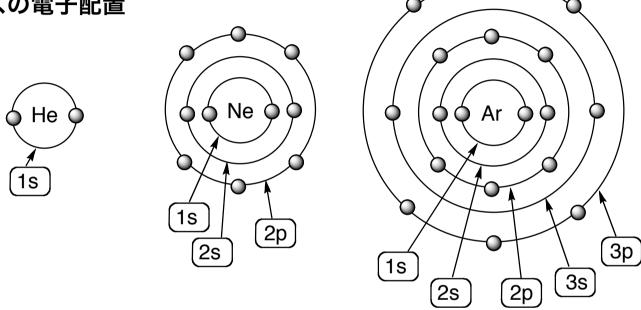
アセチレン (CHCH)

ここからちょっとずつ 大学レベルのお話しへ

*

まずは、原子の構造から

·**冷** 希ガスの電子配置



He, Ne, Arのきわめて模式的な表現

オクテット則 (octet rule)・・・ある殻 (shell)を満たすことによって特別安定な配置になる考え方

He: 2, Ne: 10 (2+8), Ar: 18 (2+8+8)

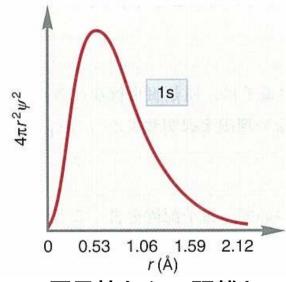
実際に電子が原子核の周りにどのように存在するか?

→「波動関数」で理解できる(この講義ではその詳細は省略する)

ここでは、<u>各軌道の電子がどの様に分布するか</u>、その結果だけを概説する。 電子雲



原子軌道の形(1s軌道(K殻))



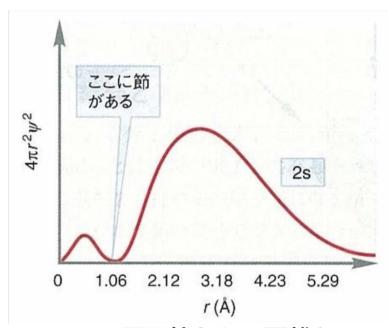
原子核からの距離と 電子存在確率のプロット



1s 軌道の三次元模式図 (電子雲)



原子軌道の形(2s軌道(L殻1))



原子核からの距離と 電子存在確率のプロット

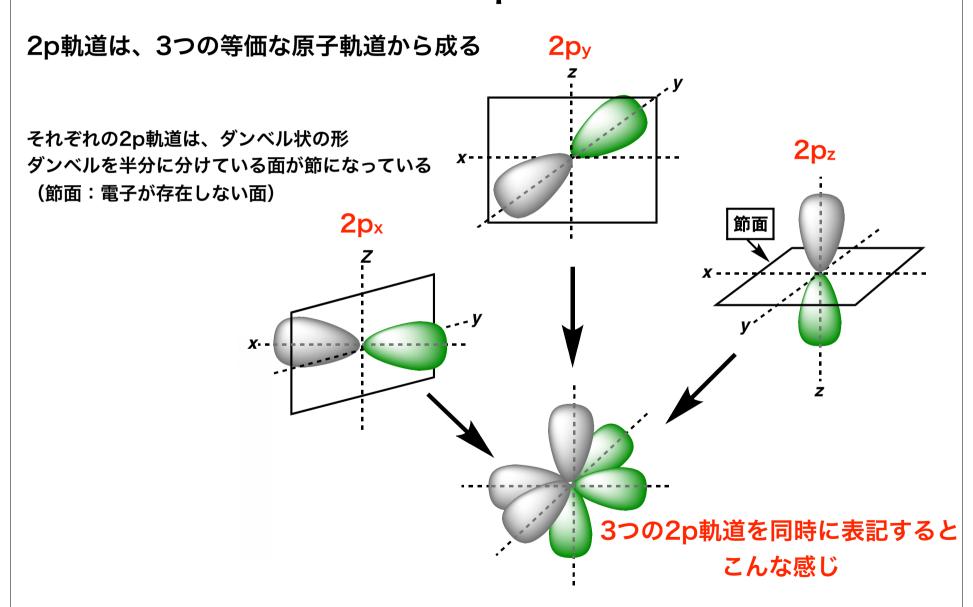


2s 軌道の三次元模式図 (電子密度)

節 (node):空間で電子密度がゼロの領域



原子軌道の形(2p軌道(L殻2))

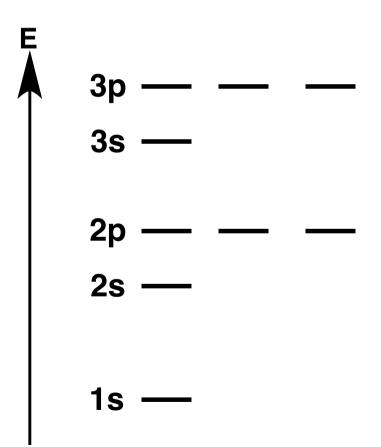


**

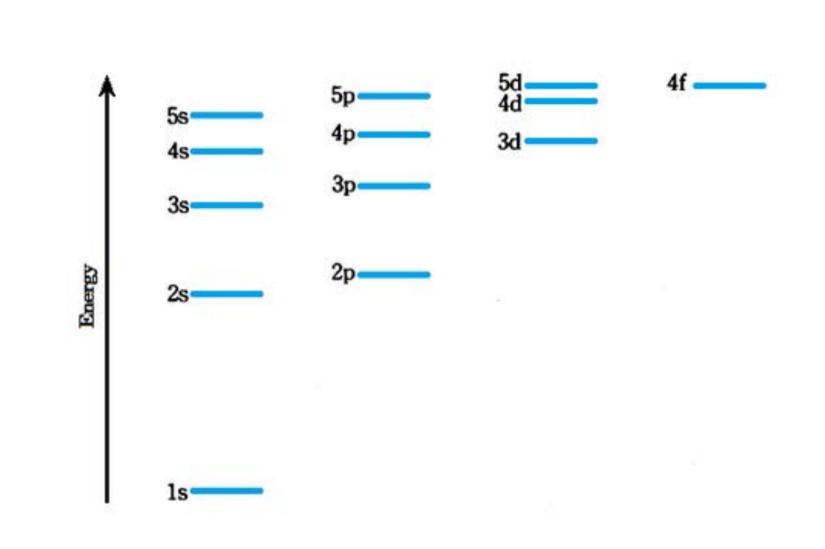
色んな原子において、

電子はどの軌道に存在するか?

・ 各軌道とエネルギーの関係



参考まで より上位のエネルギー準位は…





パウリの原理と構成原理

- ・ パウリの原理 (Pauli principle)・・・一つの軌道には二つの電子 (S=+1/2と-1/2)しか入れない。
- ・冷 構成原理 (Aufbau principle)・・・原子の電子配置は最低エネルギーの軌道から始めて、順次高いエネルギーの軌道を満たしていけば書くことができる。

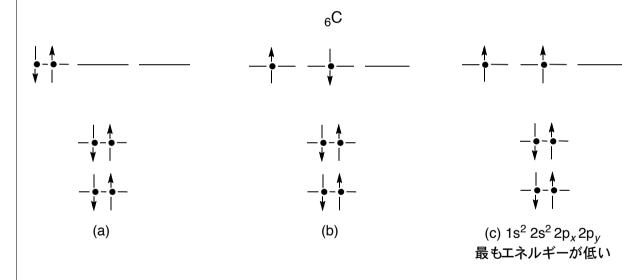
原子の電子表示の例

原子	電子配置
₁ H	1s
₂ He	1s ²
₃ Li	1s ² 2s
₄ Be	1s ² 2s ²
₅ B	1s ² 2s ² 2px



フントの規則

・ フントの規則 (Hund's rule)・・・ある一つの電子配置に対しては、 平行スピンの数が最も多い電子状態が最もエネルギーが低い。



第2周期の残りの原子の電子表示

原 子	電子配置
₆ C	1s ² 2s ² 2p _x 2p _y
₇ N	$1s^22s^22p_x2p_y2p_z$
O_8	$1s^22s^22p_x^22p_y^2p_z$
₉ F	$1s^22s^22p_x^22p_y^22p_z$
₁₀ Ne	$1s^22s^22p_x^22p_y^22p_z^2$

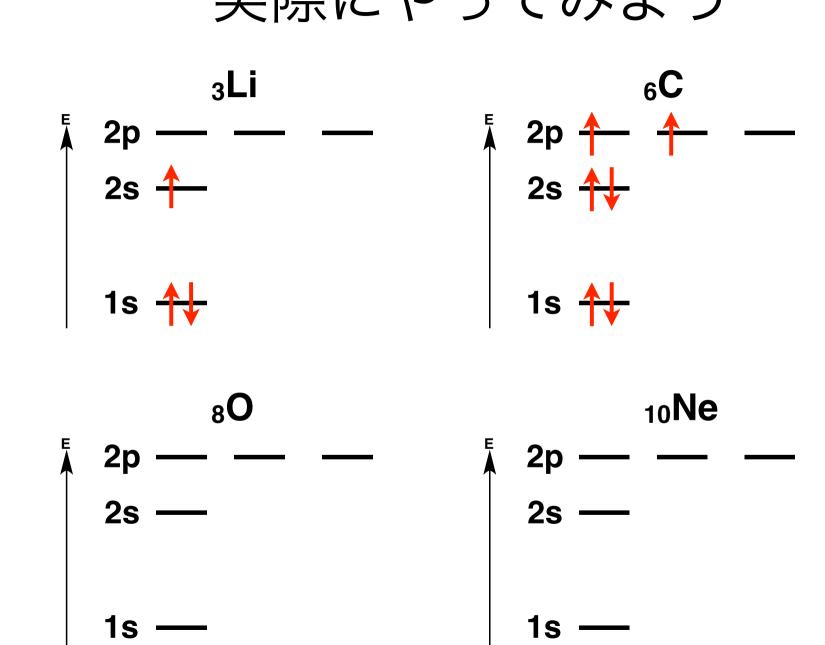
炭素原子へのフントの規則の適用. 平行なスピンの数が多い 電子配置ほどエネルギーが低い. 電子スピンを示すのに矢印 を用いることに注意せよ.



三つの原理/規則をまとめると…

- ·
 を下から一個ずつ入れていく
- ・ 一つの軌道には電子2個まで
- · 同じエネルギーなら、できるだけ別の軌道に入れていく
- · (二つ目の電子のスピンは逆にする)
- · 出来上がった準位図が原子の電子状態を意味する

実際にやってみよう





原子の模式図









₁H 1s

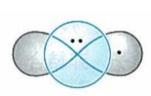
1**He** 1s²

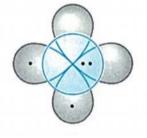
₃Li 1s²2s

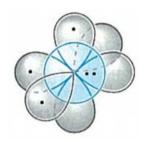
4Be 1s² 2s²

(Li以降の原子では 1s電子は省略されている)

注:あくまで概念図



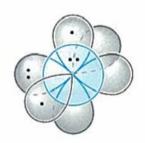


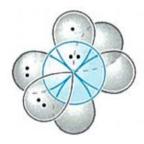


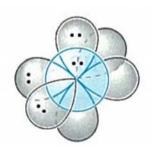
 $_{5}$ **B** $1s^{2} 2s^{2} 2p_{x}$

 $_{6}$ **C** $1s^{2} 2s^{2} 2p_{x} 2p_{y}$

 $_{7}$ N $_{1}$ s² 2s² 2p_x 2p_y







 $_{8}$ **0** $1s^{2} 2s^{2} 2p_{x}^{2} 2p_{y} 2p_{z}$

 $_{9}$ F $_{10}$ Ne $_{1}$ $_{10}$ Ne $_{1}$ $_{2}$

原子軌道の形 = 原子の形

ここから分子の話に…

つまり、「結合」を理解しよう

Lewis構造式で電子の数を再確認

$$H \cdot + \cdot H \longrightarrow H : H = H \longrightarrow H = H_2$$

 $:F \cdot + :F : \longrightarrow :F :F := F \longrightarrow F = F_2$

₁H 電子1個 ずつ 各水素は2つの電子を 共有し、ヘリウムと同じ 電子配置をもつ

電子の数 ₉F 1s(書いてない) 2個 非結合電子 <u>7個</u> 9個 電子の数 gF 1s(書いてない) 2個 非結合電子 6個 共有電子 2個 ネオンと同じ 10個

$$H \cdot + \cdot F : \longrightarrow H : F := H \longrightarrow F :$$

電子の数

₁H ₉F 非結合電子 1個 1s(書いてない) 2個 非結合電子 <u>7個</u> 電子の数 ₁H ₉F 共有電子 2個 1s(書いてない) 2個 非結合電子 6個 共有電子 <u>2個</u> へリウムと同じ 2個 ネオンと同じ 10個



原子の電荷状態を理解する

```
:F:-
    H:_
<sub>1</sub>H
                             <sub>9</sub>F
                                        陽子9個 = 正電荷9
    陽子1個=正電荷1
                                     1s 電子2個
    電子 2個 = 負電荷 2
                                  非結合電子8個
              正味 -1 =:H
                                  Li •
    Н٠
_{1}H
                             <sub>3</sub>Li
                                     陽子
1s 電子
                                             個 = 正電荷
    陽子1個=正電荷1
                                             個
    電子1個=負電荷1
                                  非結合電子
              中性 = H
    H+
<sub>1</sub>H
                             <sub>6</sub>C
                                             個 = 正電荷
個 } 負電荷
個
    陽子1個=正電荷1
                                      1s 電子
    電子 0個 = 負電荷 0
                                  非結合電子
              正味 +1 = H+
```

分子内における各原子の見かけの電荷

『形式電荷』という

どうやって求めるか?

$$H:H=H-H$$

₁H

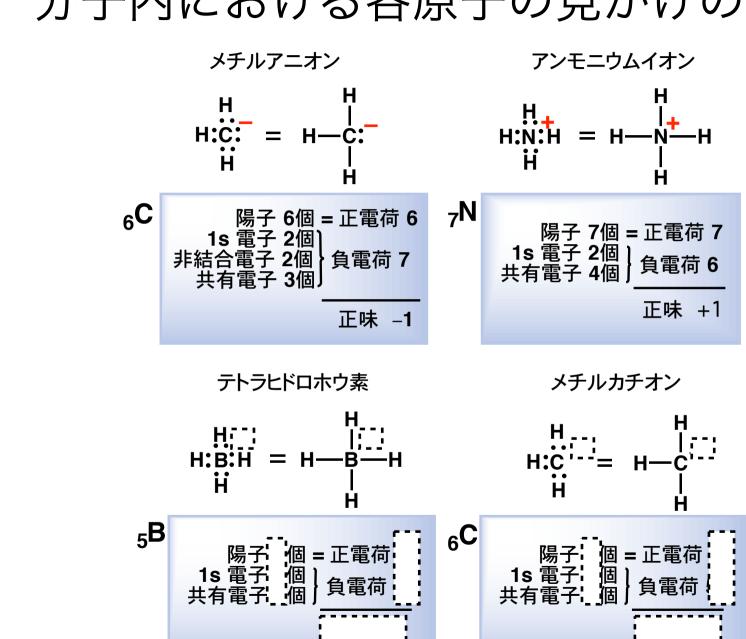
陽子 1個 = 正電荷 1 共有電子 1個 = 負電荷 1 中性のH

```
:F:F: = :F-F:
```

₉F

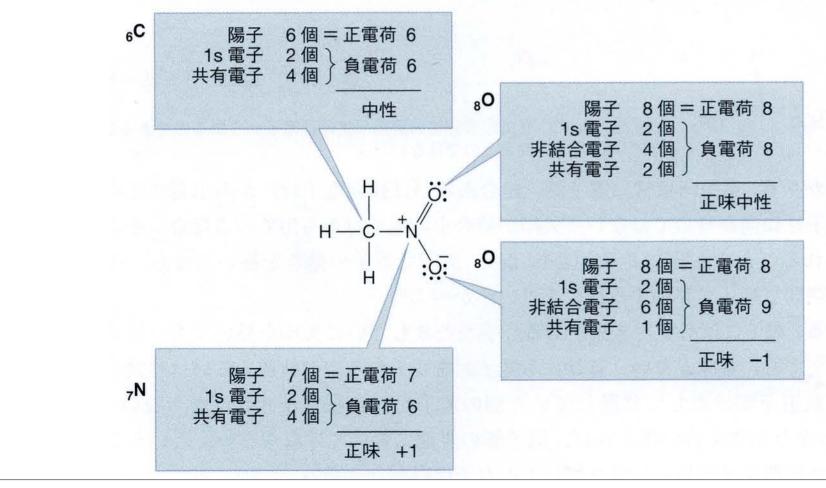
```
陽子 9個 = 正電荷 9
1s 電子 2個 )
非結合電子 6個 } 負電荷 9
共有電子 1個 <u>中性の</u>F
```

分子内における各原子の見かけの電荷



Lewis構造式は必ずしも正確ではない (共鳴構造式を理解しよう)

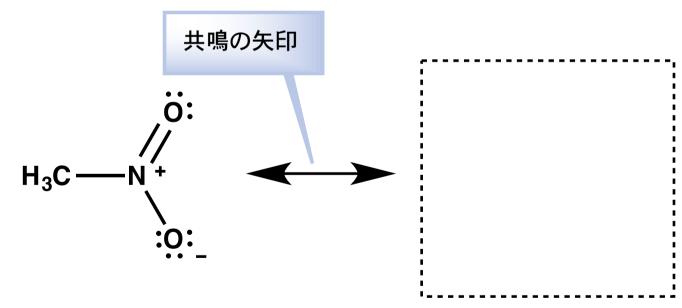
ニトロメタンの構造



*Lewis構造式は必ずしも正確ではない (共鳴構造式を理解しよう)

ニトロメタンの構造

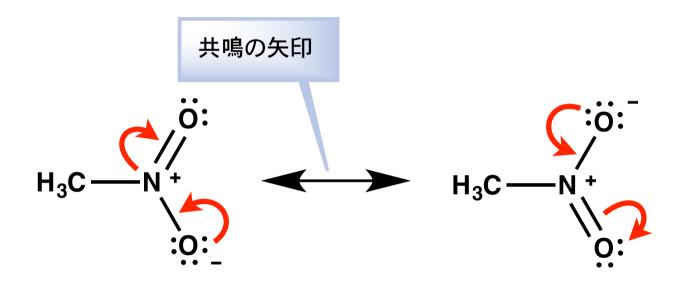
他のLewis構造式も書けないか?



実際には… この二つの構造を行ったり来たり (この二つの構造の平均が真の構造と言える)



共鳴構造式とは…



· ★ 共鳴構造式 (resonance form)

一つの分子に対して二つ以上のLewis構造式が描ける場合に、その場合に正しい構造式は妥当なLewis構造式をすべて組み合わせたもの。

★★★ (現時点では)

最終的には★★

補足!有機化学でよく使う矢印の種類

- → 構造式間の矢印
 - ◎ 平衡を示す矢印

2つの異なる化学種

◎ 共鳴構造を示す矢印

2つの Lewis 構造式 C とD をもつ1つの化 学種 E

$$\left[C \longrightarrow D \right] = E$$

『両羽矢印』

- · 電子の移動を示す矢印(巻き矢印)
 - ◎ 電子対(2電子)の動きを示す矢印
 - ◎ 1電子の動きを示す矢印 / 『片羽矢印』



電子の矢印の書き方まとめ

<u>ルールとコツ</u>

- ・両羽矢印は電子2つ分の移動を示す。
- ・非共有電子対だけでなく、結合1つ分も電子2つと考える。
- ・電子が余っているところ→電子を欲しがっている/受け取れるところ へと描く
- ・矢印のスタートは、電子対 or 結合
- ・矢印のゴールは、**原子 or 結合**(or 原子間の空間 _[発展])

スタートが結合の場合 = **結合が解裂 or 結合の多重度が減る**

スタートが原子の場合 = その原子の電荷が一段階正に

(スタートは電子対でも結合でも) ゴールが既にある結合の場合 = 結合が一段階多重に

(スタートは電子対でも結合でも) ゴールがこれまで結合してなかった原子の場合 = 結合が形成

(スタートが結合で) ゴールが分子内の原子の場合 = その原子の電荷が一段階負に

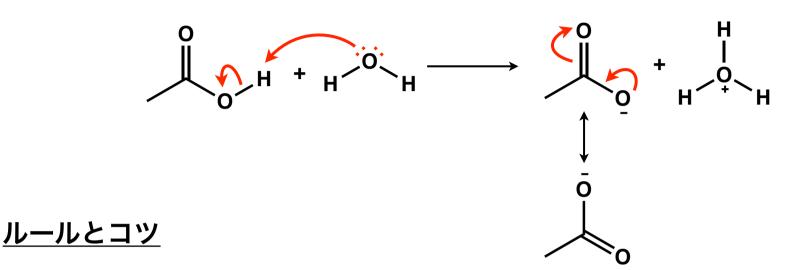
・矢印を1つ書いてみた後の状態が不自然な場合、さらに次の矢印を書いていく。



最終的には★★

電子の矢印の書き方

まとめ



- ・矢印のスタートは、電子対 or 結合
- ・矢印のゴールは、**原子 or 結合**(or 原子間の空間 🙉)

スタートが結合の場合 = **結合が解裂 or 結合の多重度が減る**

スタートが原子の場合 = その原子の電荷が一段階正に

(スタートは電子対でも結合でも) ゴールが既にある結合の場合 = 結合が一段階多重に

(スタートは電子対でも結合でも) ゴールがこれまで結合してなかった原子の場合 = 結合が形成

(スタートが結合で) ゴールが分子内の原子の場合 = その原子の電荷が一段階負に

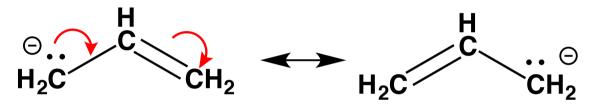
・矢印を1つ書いてみた後の状態が不自然な場合、さらに次の矢印を書いていく。



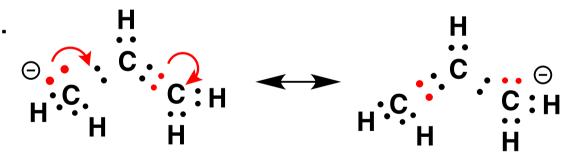
最終的には★★

共鳴構造式の書き方

- 注 1 不自然な形式電荷をもつLewis構造式は除く(eg. +2や-2の電荷等)
- 注2 Lewis構造式を描く場合、オクテット則をオーバーしないように
- 注3 原子を無くしたり、追加したりしたらダメ(化学種が変わる)



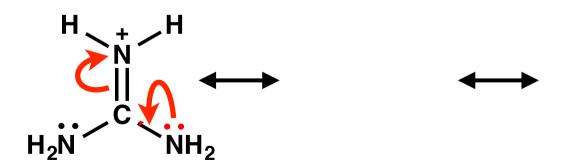
Lewis構造式で書くと...



途中で止めてしまうと...



共鳴構造式の例を他にも (巻き矢印の書き方の練習を兼ねて)



ここから分子の話に…

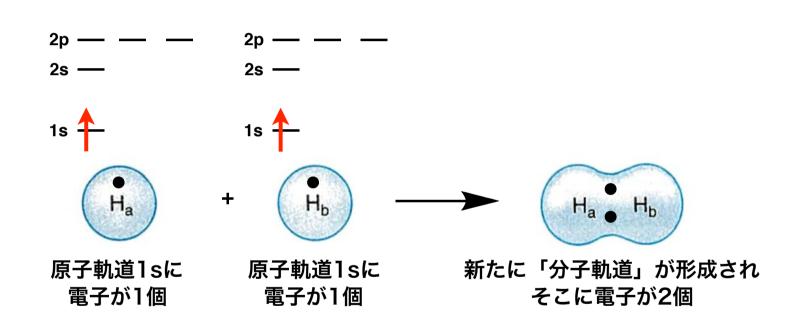
つまり、「結合」を理解しよう

最後に、分子における結合を 軌道の観点から考える



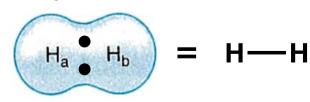
軌道の観点から、

共有結合ができるとはどういうことか?



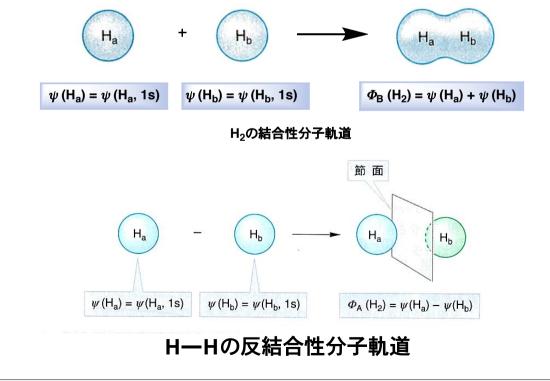
「分子軌道論」の詳細は省略 ごく参考のため次頁以降に一応掲載

分子軌道の形=分子の形



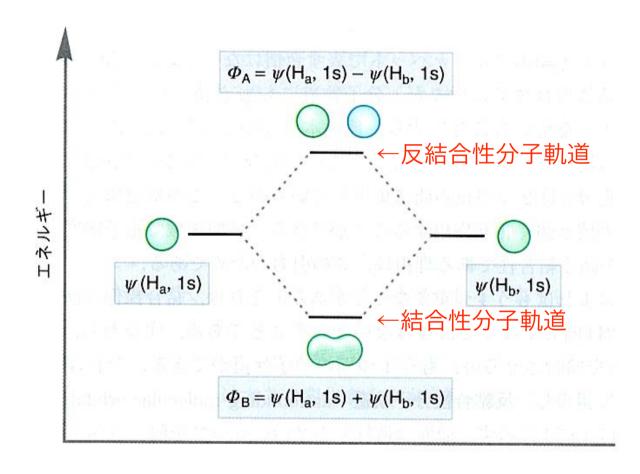
分子軌道 (二原子分子にて)

- 結合性分子軌道 (bonding molecular orbital)・・・二つの原子軌道が組み合わさって生成する二つの分子軌道のうちエネルギーの低い軌道
- 反結合性軌道 (antibonding molecular orbital)・・・上記のうちエネルギー の高い分子軌道
- 非結合性軌道 (nonbonding orbital)・・・二つの原子核に何の影響も与えない軌道(より大きな分子で存在)。





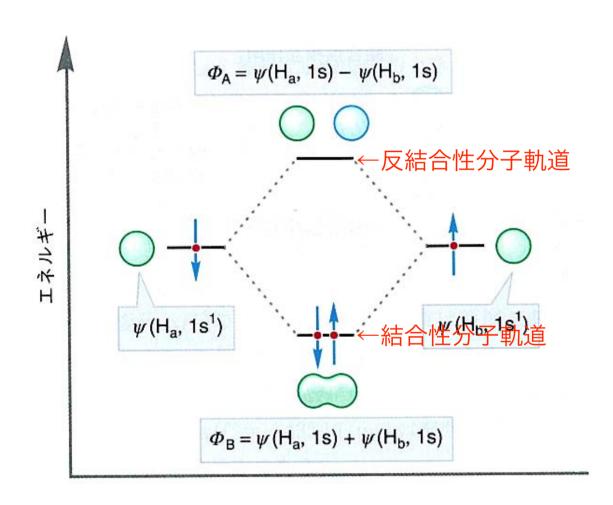
分子軌道のエネルギー図



2つの1s原子軌道の組合わせで新たに結合性分子軌道 ϕ_B および反結合性分子軌道 ϕ_A ができる様子を示すグラフ表示

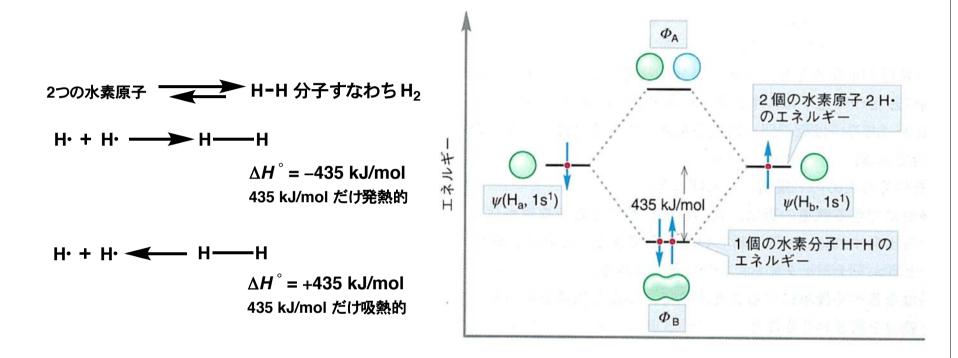


水素分子の電子の軌道占有



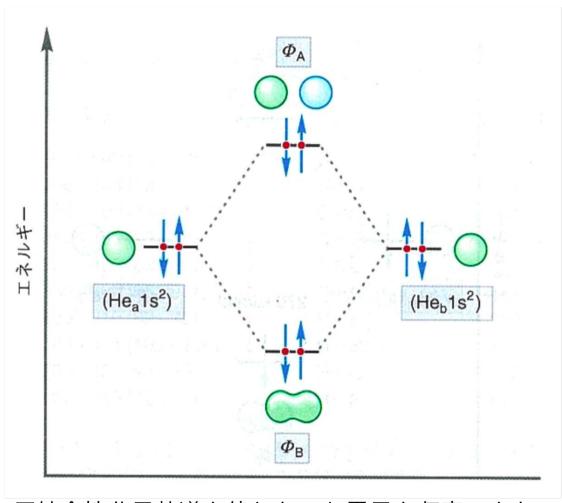


結合の強さ



水素分子 (H_2) は2つの孤立した水素原子より435 kJ/mol (104 kcal/mol) だけ安定である.

He2の分子軌道を考えてみる



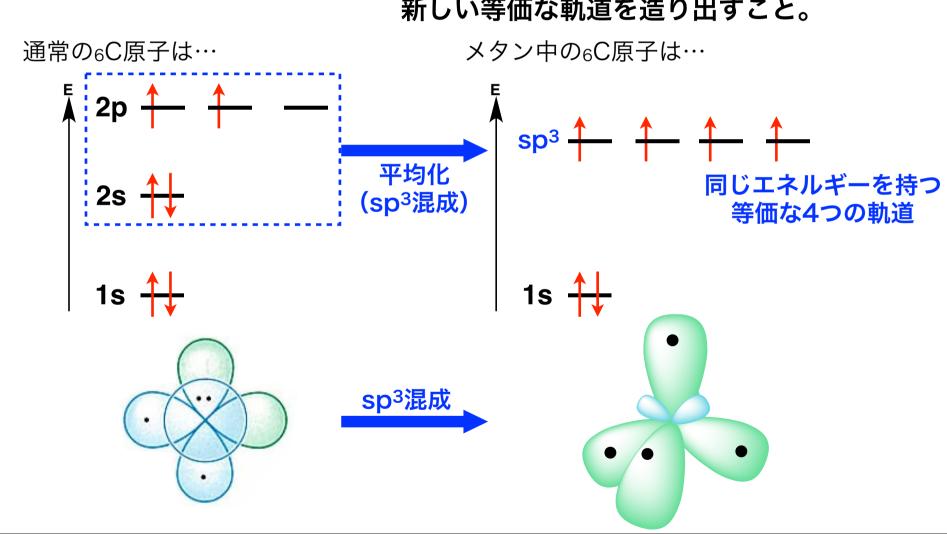
反結合性分子軌道を使わないと電子を収容できない He2分子は安定には存在しない

** じゃあ、メタンでは? H-C-H まずは炭素と水素の原子軌道を考えよう 2p — — — 6C 2s ₩ 1H 2s -1s 🔱 1s 1 2s (1s は描かれていない) 90° 1s $2p_y$ 1s-2s-1s の重なり 1s-2p の重なり $2p_x$ 1H CH₄ 等価なC-H結合2つと、 別の等価な2つのC-H結合ができることに…

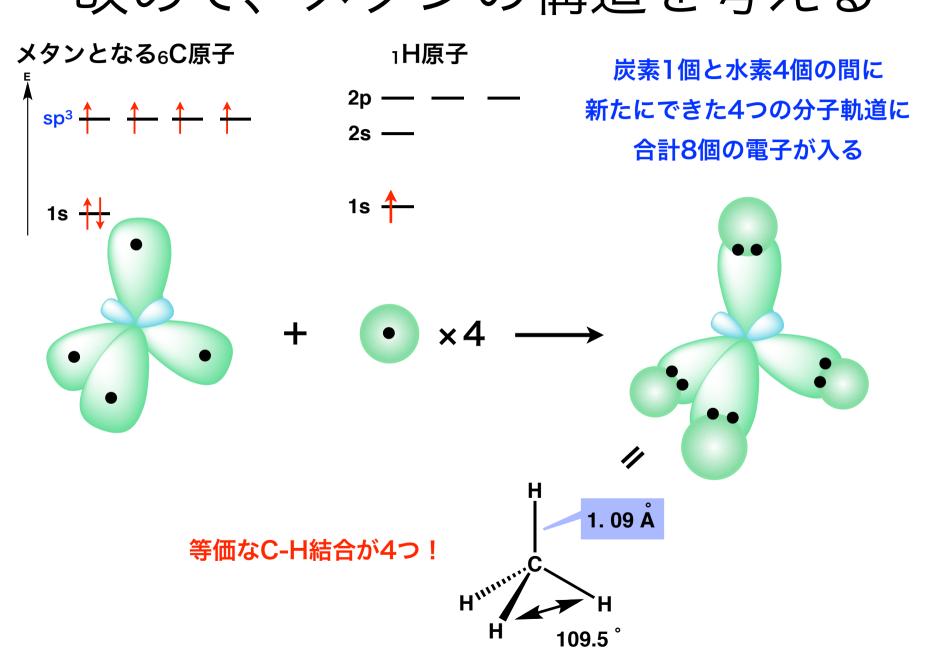
60

メタン中の炭素原子は sp3混成軌道という特殊な原子軌道を持つ

→ 混成 (hybridization)・・・複数の原子軌道を組み合わせて 新しい等価な軌道を造り出すこと。



改めて、メタンの構造を考える



本日のまとめ

→ 今日のトピック

有機化合物の構造をいかに理解するか?

・▶ 理解して欲しいキーワード達

(イオン化電位)

(電子親和力)

極性

(双極子モーメント)

ルイス構造式

オクテット則

原子軌道

1s, 2s, 2p

軌道への電子の入り方

形式電荷

共鳴構造式

巻き矢印表記法

分子軌道

sp³混成軌道