

材料の化学 2

第6回講義

担当 菊池明彦
kikuchia@rs.tus.ac.jp

1

1

第6回 不飽和炭化水素3

アルケンの反応
水素の付加
共役ジエンの求電子付加反応
アルキンの命名とその性質
芳香族炭化水素の共鳴構造モデル
芳香族の軌道モデル

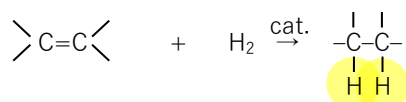
2

2

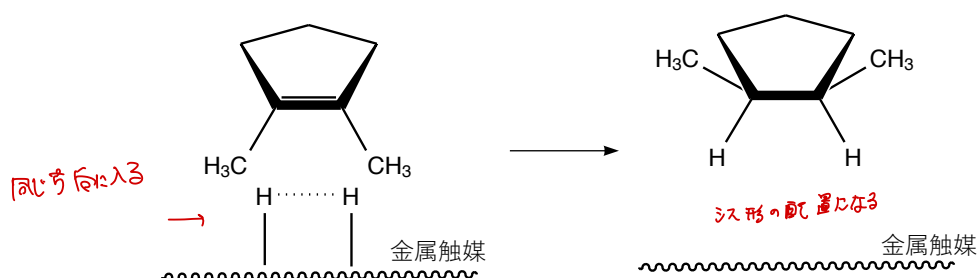
アルケンの反応

水素の付加

水素化 (hydrogenation)



cat.: catalyst; Ni, Pd, Ptなど 微粉末状金属

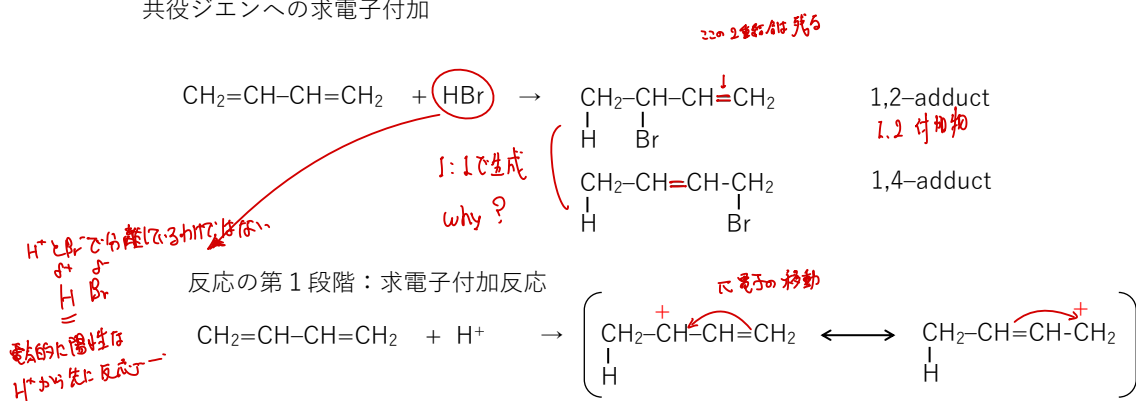
金属微粉末の表面に水素ガスを吸着、水素-水素結合の活性化
触媒表面から二重結合の同じ面に水素を付加接触水素添加植物油のマーガリン
など食用油脂への変
換に応用

3

3

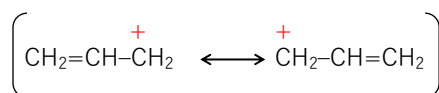
共役系への付加

共役ジエンへの求電子付加



2つの極限構造式の共鳴混成体

陽電荷はC-2、C-4に非局在化



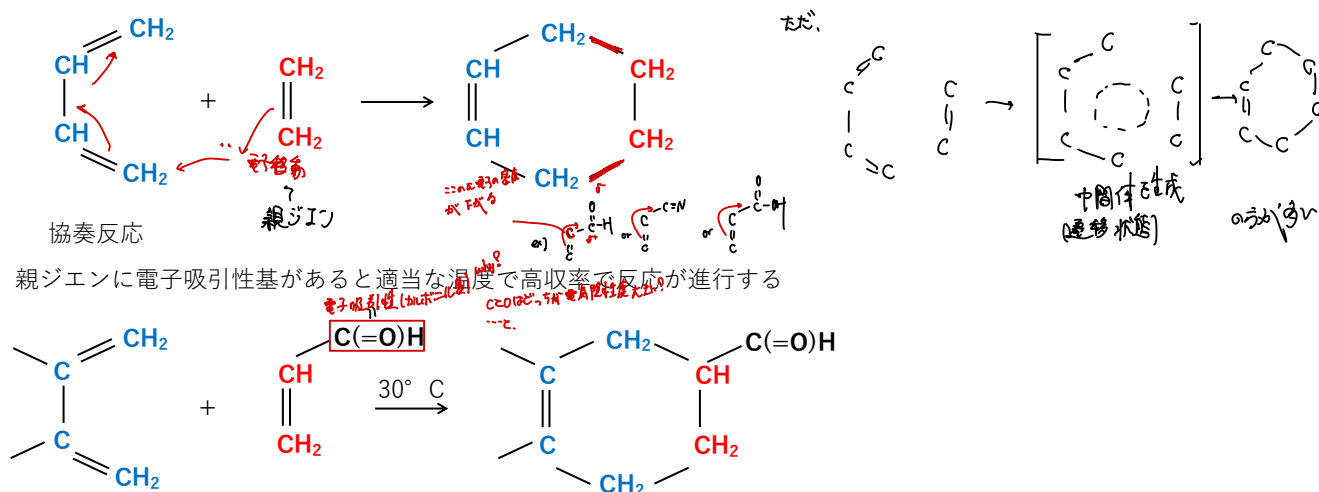
Allyl cation: propyl cation より安定 なぜ?

4

4

共役ジエンの付加環化反応：Diels-Alder反応

共役ジエンはアルケン（アルキン）と反応するとき異なる形式の1,4-付加を行う。



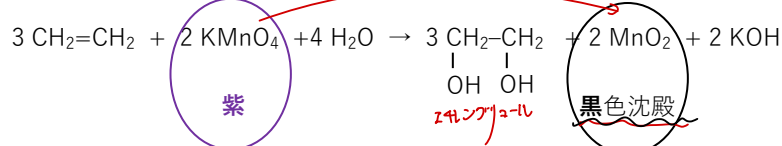
5

5

アルケンの酸化

二重結合の π 電子は酸化剤で酸化されやすい

過マンガン酸カリウム（ KMnO_4 ）：酸化剤



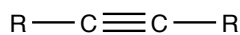
アルカンには反応しない → アルカンとアルケンとを区別する反応

アルカンとアルケンを区別する代表的な反応はこれの反応ともう1種類ある。
最初の方法はどのような方法であったか、思い出してみよう。

6

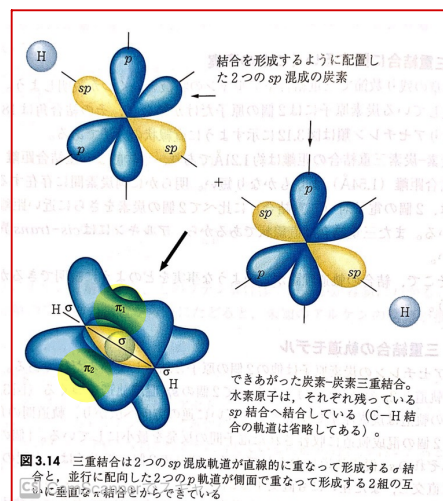
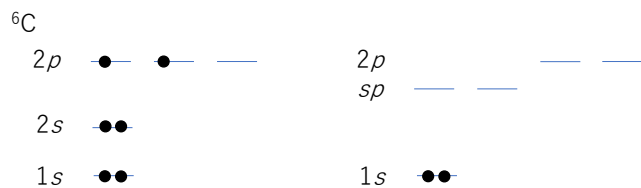
6

三重結合



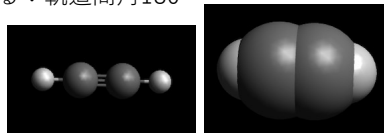
直線状分子

炭素-炭素間距離： \AA
 単結合： 1.54 \AA
 二重結合： 1.34 \AA

三重結合の軌道モデル： sp 混成軌道

教科書p. 116より引用

2つの sp 軌道は炭素原子を中心に互いに逆方向に広がる：軌道間角 180°
 2つの p 軌道は sp 軌道に直交するように存在

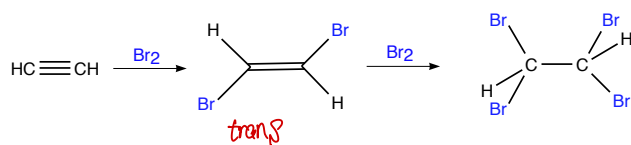


7

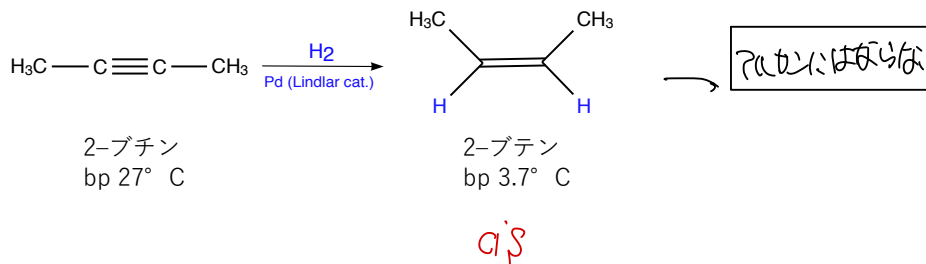
7

アルキンの付加反応

アルケンで説明した付加反応の多くはアルキンでも生起：反応速度は遅い



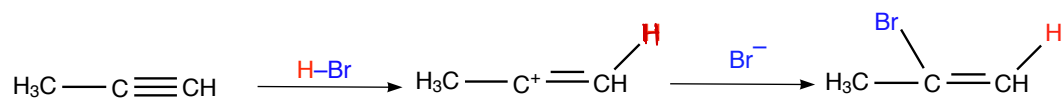
Ni, Pt触媒を用いた水素付加：アルキン → アルケン

Lindlar触媒（Pd触媒）を用いた水素付加： cis -アルケンの生成
 水素が同じ側へ付加する = (触媒水素化) = syn 付加 = cis 型

8

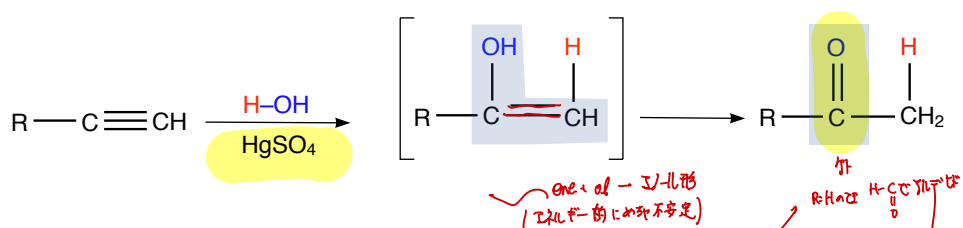
8

非対称アルキンと非対称反応剤との反応例

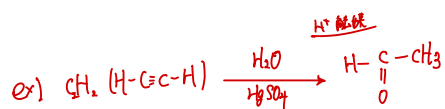


アルキンへの水の付加反応

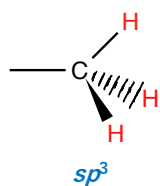
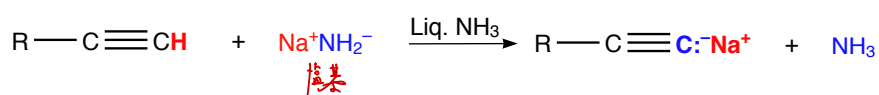
酸触媒だけでなく、水銀(II)イオンも必要：三重結合と錯形成、付加反応活性を高める



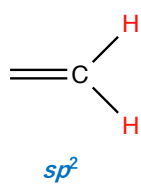
9



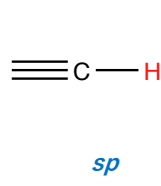
アルキンの酸性度



25% s, 75% p



33 1/3% s, 66 2/3% p



50% s, 50% p

s 軌道の寄与率の増加 → 酸性度の増加

酸性度は s 成分に依存

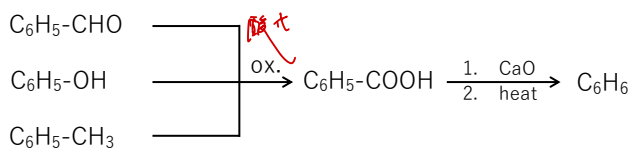
10

10

芳香族化合物

香料
薬草

芳香性 (aromatic) 物質
比較的単純で共通の構造



1825 Michael Faraday; 照明用ガスを圧縮 C_6H_6 の単離

C_6H_6 : Benzene

ヘキサン (C_6H_{14})、シクロヘキサン (C_6H_{12}) に比して不飽和構造を多くもつ

え？! C_6H_6 を満たす異性体 5 つ描けるだろうか？

11

11

Benzene (続き)

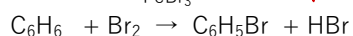
普通は不飽和化合物に似た反応をしない

~~付加~~

置換

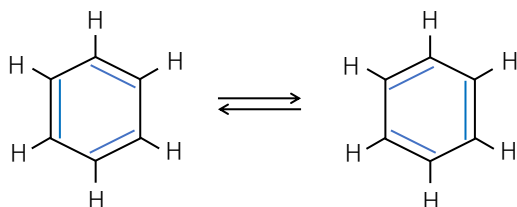
FeBr_3

ベンゼン置換反応



ベンゼンの 6 個の水素は化学的に等価 (どの水素も反応に与る確率は等しい)

ベンゼンの Kekulé 構造式



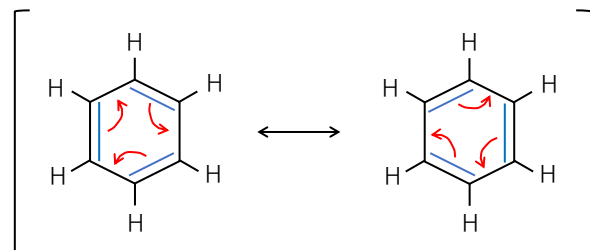
1865年 Kekulé

6 つの炭素が正六角形の頂点に
それぞれ 1 つの水素をもつ
単結合と二重結合が交互に形成 (共役二重結合系)
不飽和結合の検出反応に陰性
→ 単結合と二重結合が迅速に入れ代わるため

12

12

ベンゼンの共鳴構造モデル



ベンゼンは左記の極限構造式の共鳴混成体

単結合も二重結合も存在しない
中間の性質を持つC-C間結合は1種類のみ

ベンゼン分子：平面構造
正六角形
すべてのC-C間距離： Å

ベンゼンの軌道モデル

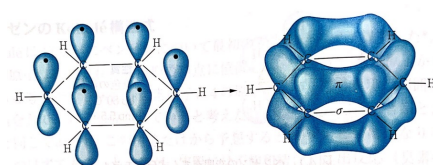
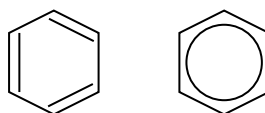


図4.2 ベンゼンにおける結合のようすを軌道の形状を用いて描いたものである。 σ 結合は sp^2 軌道が先端を重ね合わせることで重なってつくられている。それぞれの炭素は、 p 電子を1つ供出して隣接炭素の p 軌道と側面を重ねることで π 電子系を形成している。
教科書p. 132より引用

すべての炭素は sp^2 混成軌道：2つの炭素、1つの水素と結合
環全体が平面構造、正六角形
すべての炭素上の3つ sp^2 混成軌道が作る平面に垂直に p 軌道
6つの p 軌道は互いに隣接する p 軌道と重なり分子全体で π 結合の電子雲形成



13

13

第6回講義 まとめ

水素の付加
共役ジエンの求電子付加反応
アルキンの命名とその性質
芳香族炭化水素の共鳴構造モデル
軌道モデル

第6回講義を終了します。

LETUSに掲載した第6回講義課題をダウンロードし、解答後、PDFに変換したファイル（ファイル名は学籍番号氏名）を指定期日までにアップロードしてください。

14

14