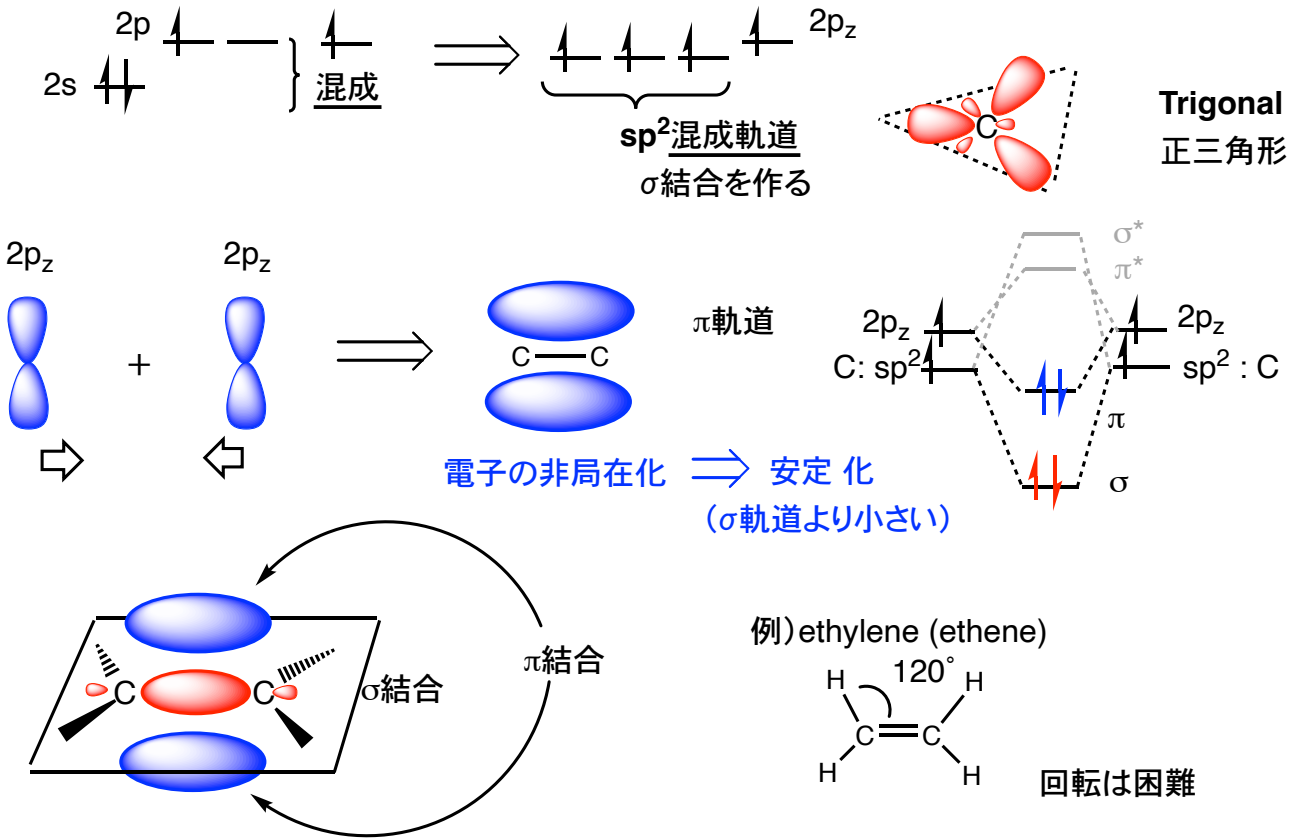
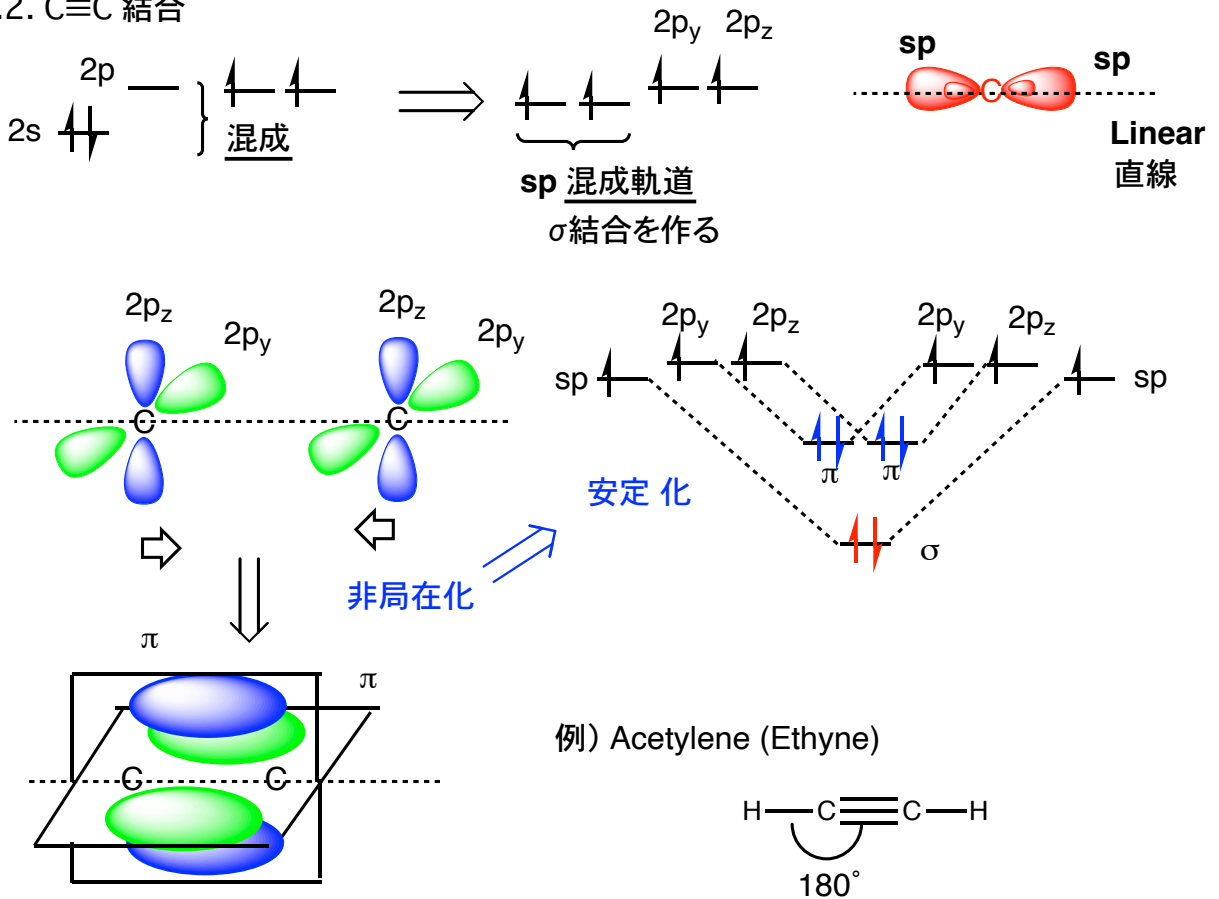


### 4.炭素-炭素多重結合-不飽和炭化水素

#### 4.1. C=C 結合



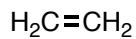
#### 4.2. C≡C 結合



## 4.3. アルケン Alkenes

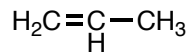
## 1) 種類

直鎖



ethene

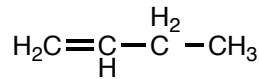
ethylene



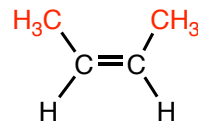
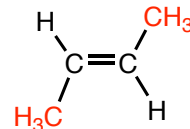
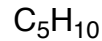
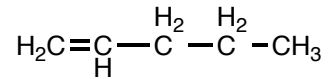
propene

(propylene)

位置異性体



1-butene

*cis*-2-butene*(Z)*-2-butene*trans*-2-butene*(E)*-2-butene

1-pentene

どんな異性体がいくつあるか書いてみよ。

アルケン alkene

一般式:  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ 

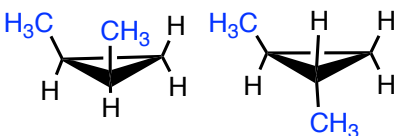
IHD = 1

(二重結合1個に対応)

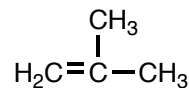
幾何異性体の慣用的表現

*cis*: 同じ側*trans*: 反対側

(二重結合だけではなく)

*cis**trans*

枝分れ



2-methylpropene

## 2) 幾何異性体のIUPAC命名法

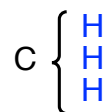
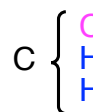
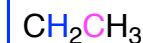
(1) 各炭素原子に結合した置換基のうち優先順位の高いほうに注目

置換基の優先順位 **重要!**根もとの原子の**原子番号**が大きい方が優先順位高い。

(2) 注目した2つの置換基の二重結合に対する位置関係をみる

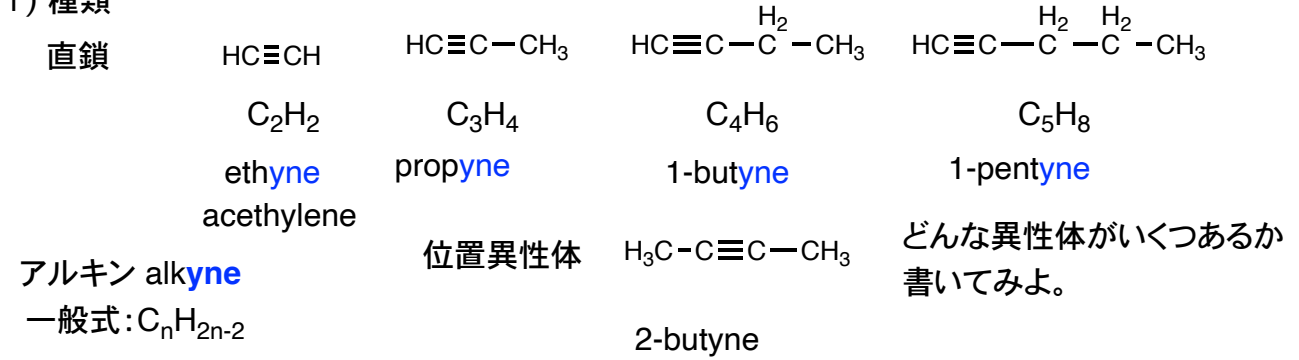
*Z*: 同じ側 (*zusammen*)*E*: 反対側 (*entgegen*)cf.) *cis-trans* 命名法との違い*trans*-*(Z)*-2-chloro-2-butene*cis*-*(E)*-2-chloro-2-butene

根もとの原子が同じ時はその次の原子で比較



4.4. アルキン Alkynes

1) 種類

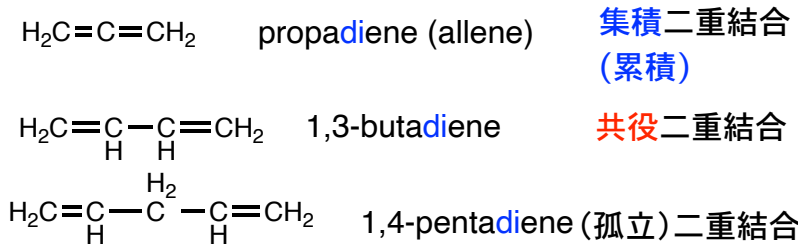


IHD = 2 (三重結合1個に対応)

4.5. 二重結合を二つ以上もつ化合物—共役 $\pi$ 電子系  
Dienes and Polyenes--Conjugated  $\pi$  Electron System

cf. 共役(きょうやく)

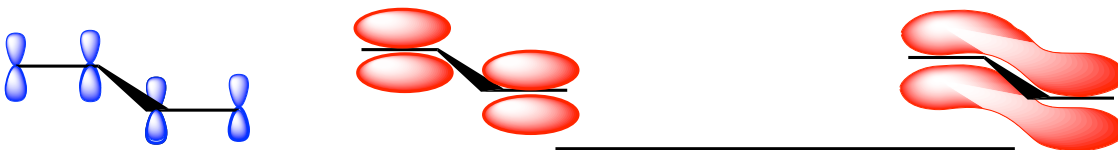
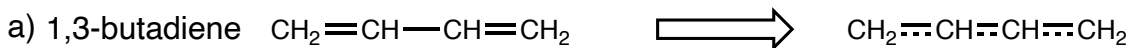
1) 種類



( $\pi$ 電子の相対的位置)

- 動けない
- 動かない
- 動く

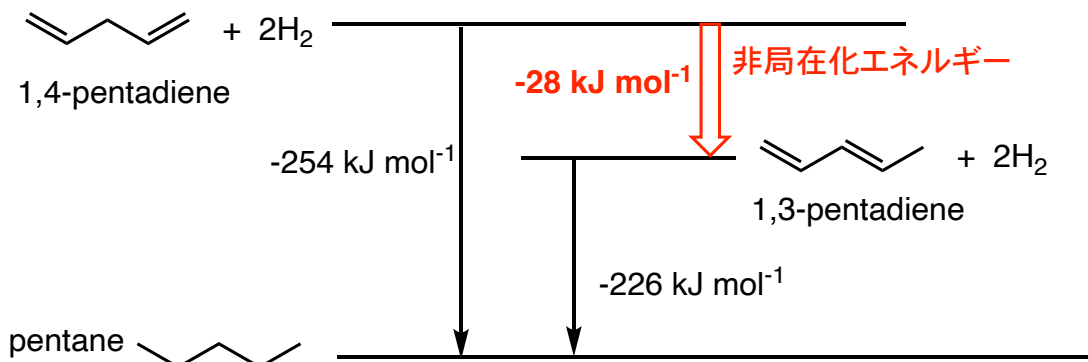
2) 共役( $\pi$ 電子)系 Conjugated ( $\pi$  Electron) System



$\pi$ 電子の非局在化 delocalization

b) 非局在化による安定化の大きさ

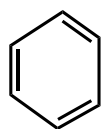
例) pentadienesの水素化熱 Heat of Hydrogenation



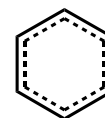
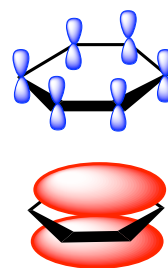
c) 結合の長さ ( $r_e$ )

	混成	$r_e$ / nm	1 nm = $10^{-9}$ m
C—C	$sp^3$ — $sp^3$	0.154	
C—C	$sp^2$ — $sp^2$	0.147	} $\pi$ 電子の非局在化による影響
C—C	$sp$ — $sp$	0.137	
C=C		0.134	
C≡C		0.12	
C—H		0.11	

## 4.6. ベンゼンと芳香族炭化水素 Benzene and Aromatic Hydrocarbons

1) ベンゼン  $C_6H_6$  IHD = 4Kekule構造  
(局在化)

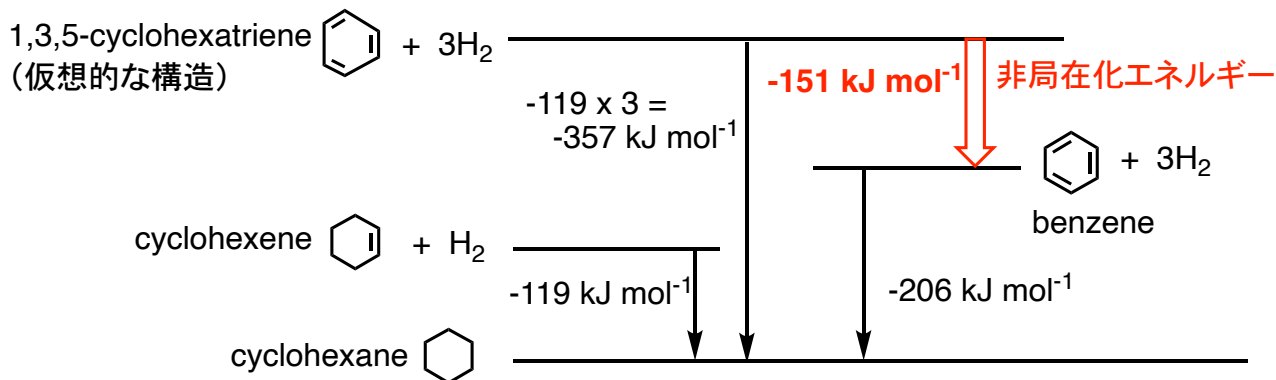
正六角形  
各結合の長さ  $r_e = 0.140$  nm



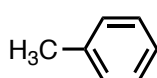
非局在化した構造

## 2) 非局在化 (Delocalization) による 安定 化エネルギー

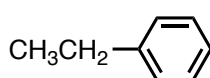
例) benzeneの水素化熱 Heat of Hydrogenation



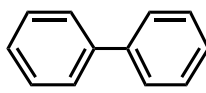
## 3) 種類



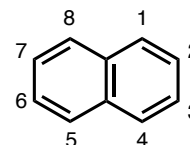
toluene



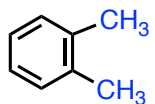
ethylbenzene



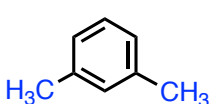
biphenyl



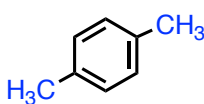
naphthalene



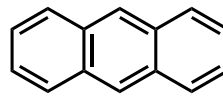
ortho-xylene



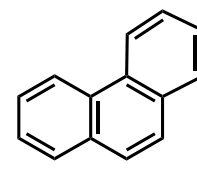
meta-xylene



para-xylene



anthracene



phenanthrene

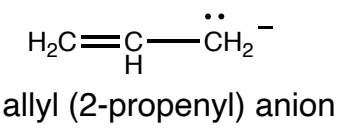
環状6 $\pi$ 電子系環状14 $\pi$ 電子系

4.7. その他の共役系 Conjugated System と電子の非局在化 delocalization of electrons

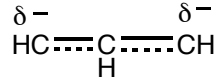
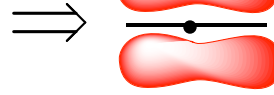
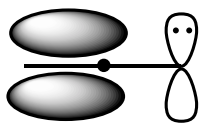
共役系 Conjugate System:  $\pi$ 結合、非共有電子対 Lone Pair、空の $p$ 軌道が1個の単結合と交互に並ぶ

電子の非局在化 delocalization が起こる。

a) 非共有電子対 lone pair

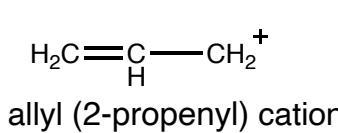


三中心4 $\pi$ 電子系

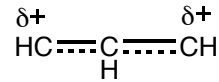
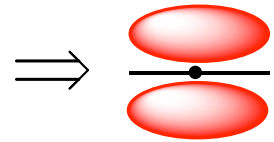
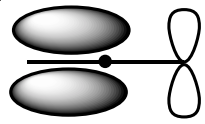


非共有電子対の非局在化→負電荷の非局在化

b) 空の $p$ 軌道 vacant p orbital



三中心2 $\pi$ 電子系



$\pi$ 電子の非局在化→正電荷の非局在化

Table 4.1 略号がよく使われる置換基

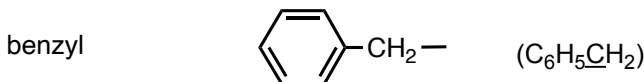
R (炭化水素基または炭素を含む置換基)

Me	methyl	$\text{CH}_3-$		
Et	ethyl	$\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )		
Pr	propyl	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ( $\text{C}_3\text{H}_7$ )		
<i>i</i> -Pr	isopropyl	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ ( <i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$ )*		<i>i</i> -Pr
Bu	butyl	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ( $\text{C}_4\text{H}_9$ )		
<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -butyl*	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ ( <i>t</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$ )		<i>t</i> -Bu
	pentyl	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ( $\text{C}_5\text{H}_{11}$ )		

\**i*はisoの略号、*t*はtertiary (第三級)の略号。



Ar aryl (芳香族置換基)



(参考資料)

## 4.8 水素不足指数(IHD)と可能な構造の種類

IHD	1 ( $C_nH_{2n}$ )	2 ( $C_nH_{2n-2}$ )	3 ( $C_nH_{2n-4}$ )	4 ( $C_nH_{2n-6}$ )
環	1 0	2 1 0 0	3 2 1 0 1 0	4 3 2 1 0 2 1 0 0
二重結合	0 1	0 1 2 0	0 1 2 3 0 1	0 1 2 3 4 0 1 2 0
三重結合	0 0	0 0 0 1	0 0 0 0 1 1	0 0 0 0 0 1 1 1 2

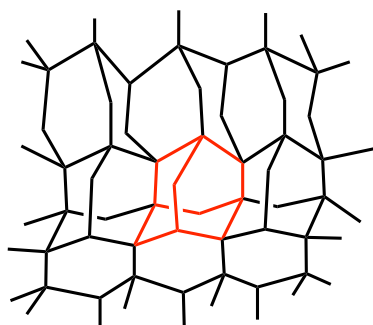
IHD	5 ( $C_nH_{2n-8}$ )
環	5 4 3 2 1 0 3 2 1 0 1 0
二重結合	0 1 2 3 4 5 0 1 2 3 0 1
三重結合	0 0 0 0 0 0 1 1 1 1 2 2

IHD	6 ( $C_nH_{2n-10}$ )
環	6 5 4 3 2 1 0 4 3 2 1 0 2 1 0 0
二重結合	0 1 2 3 4 5 6 0 1 2 3 4 0 1 2 0
三重結合	0 0 0 0 0 0 0 1 1 1 1 1 2 2 2 3

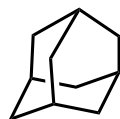
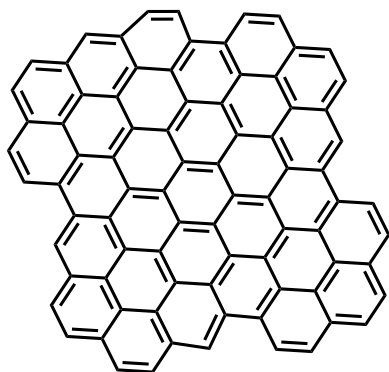
IHD	7 ( $C_nH_{2n-12}$ )
環	7 6 5 4 3 2 1 0 5 4 3 2 1 0 3 2 1 0 1 0
二重結合	0 1 2 3 4 5 6 7 0 1 2 3 4 5 0 1 2 3 0 1
三重結合	0 0 0 0 0 0 0 0 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2 3 3

IHDが大きいほど可能な構造が多様になる→異性体の数が増える

## (参考)炭素の単体

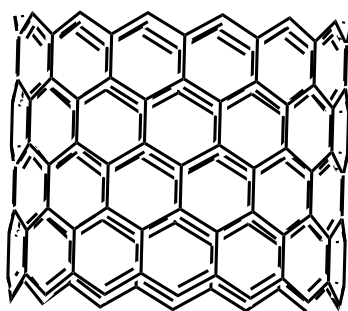
(a)  $sp^3$ 混成:三次元(空間)的

ダイヤモンド

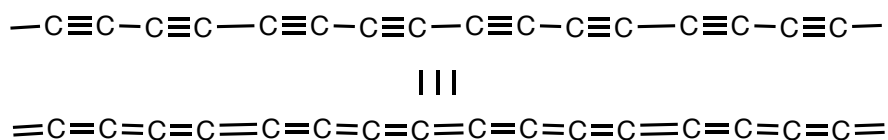
アダマンタン  $C_{10}H_{16}$ (b)  $sp^2$ 混成:二次元(平面)的

グラファイト

グラフェン(単分子膜)  
(Geim & Novoselov, 2005,  
2010年ノーベル物理学賞)

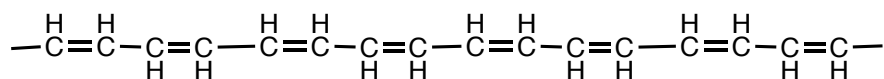
カーボンナノチューブ  
(飯島澄男, 1991)

$C_{60}$ フラーレン  
(大澤映二が予測、1970。  
Krotoら発見、1985、  
1996年ノーベル化学賞)

(c)  $sp$ 混成:一次元(直線)的

類似のものが宇宙空間で見つかる  
導電性ポリマーとして注目

## (参考)ポリアセチレン



白川英樹らが薄膜化。ドーピングによる導電性、1977  
(2000年ノーベル化学賞)