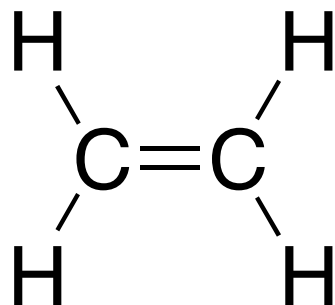


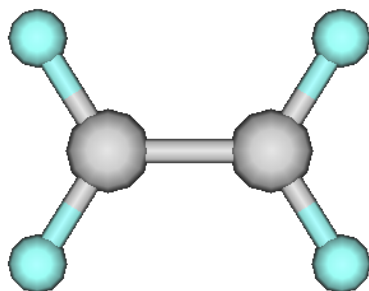
アルケンの構造

アルケン



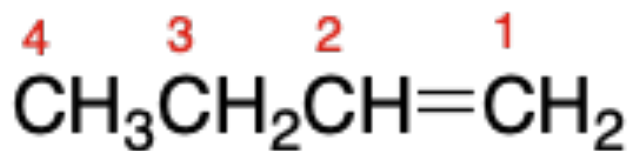
エテン (系統的名称)

エチレン (慣用名)

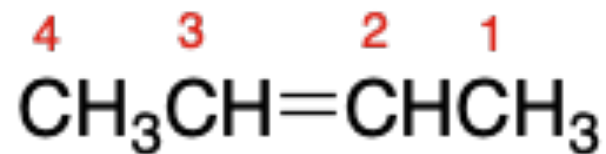


平面構造

sp^2 混成軌道



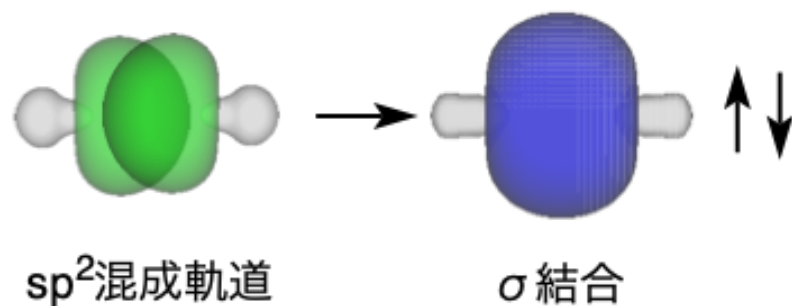
1-ブテン
1-butene



2-ブテン
2-butene

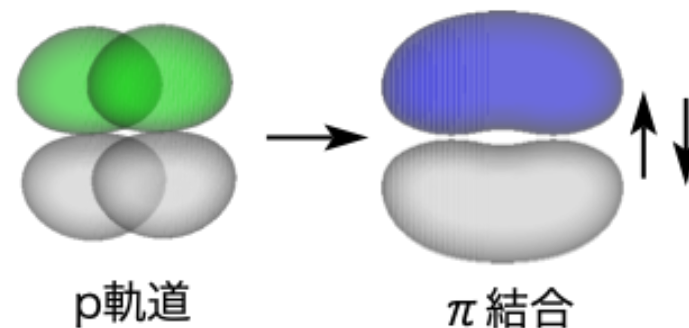
σ (シグマ) 結合と π (パイ) 結合

σ 結合



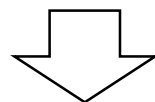
結合軸に沿って
軌道が広がっている

π 結合



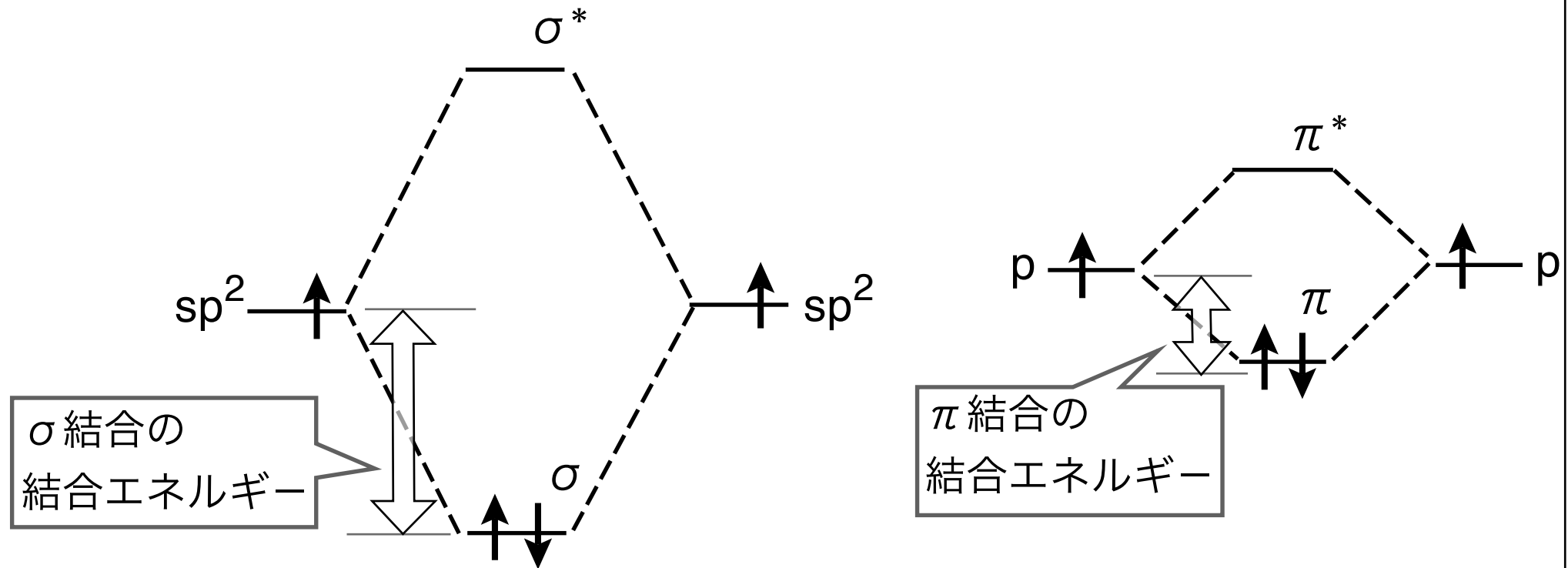
結合軸を含む節面があり、
その両側に軌道が広がっている

σ 結合の方が強い (軌道の重なりが大きいため)



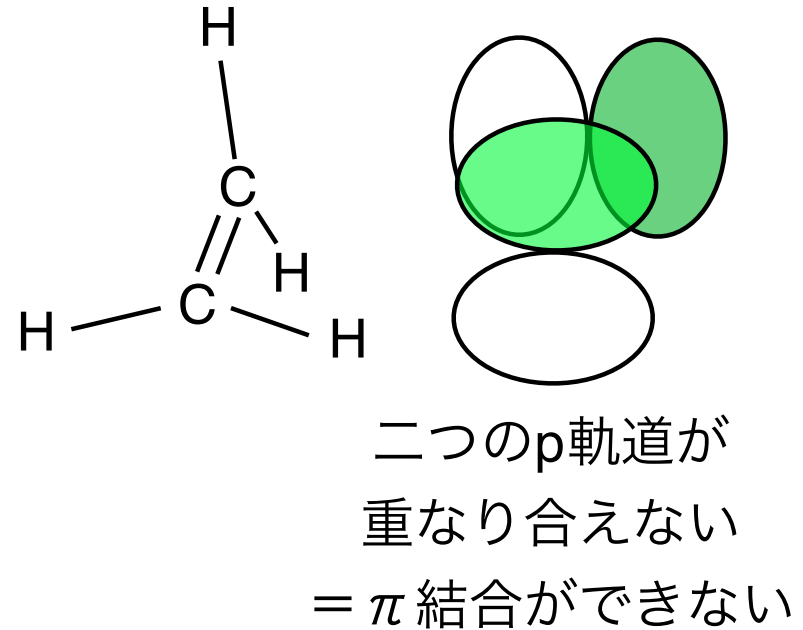
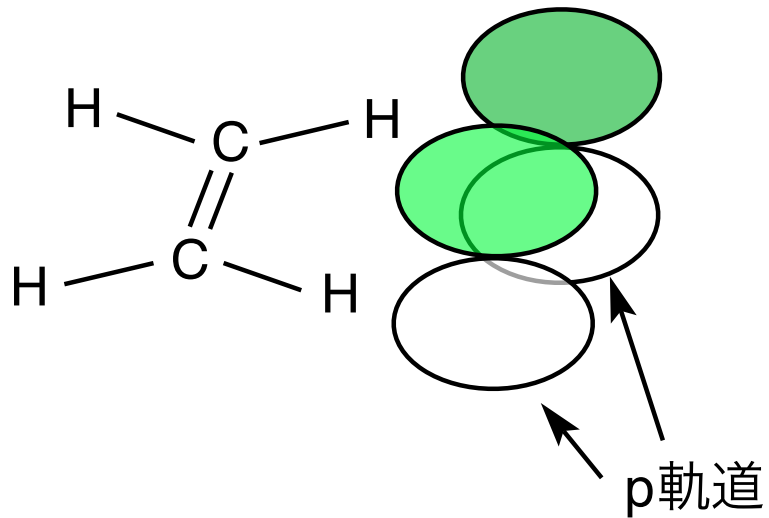
π 結合の方が切れやすい = 化学反応に関与しやすい

分子軌道のエネルギー図



- σ 結合の方が結合エネルギーが大きい
- π 電子の方がエネルギーが高い

二重結合は回転できない

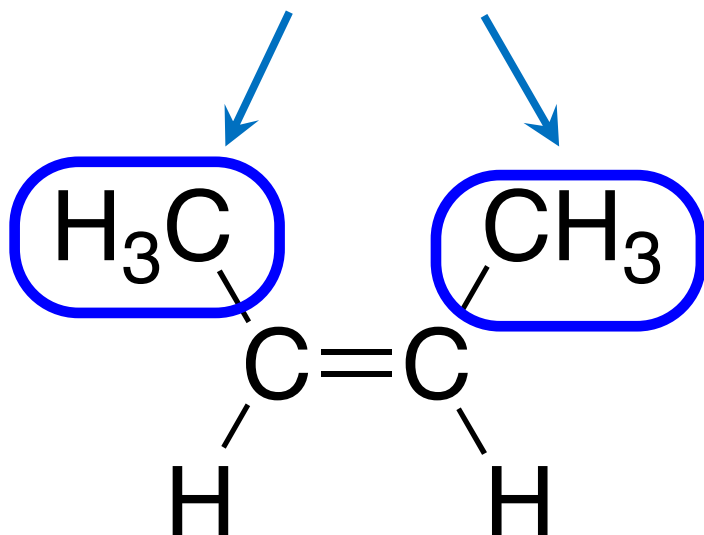


- ・ 回転させようとするすると π 結合が切れてしまう

→ 回転するのに大きな活性化エネルギーが必要
(室温付近では回転できない)

シス・トランス異性体

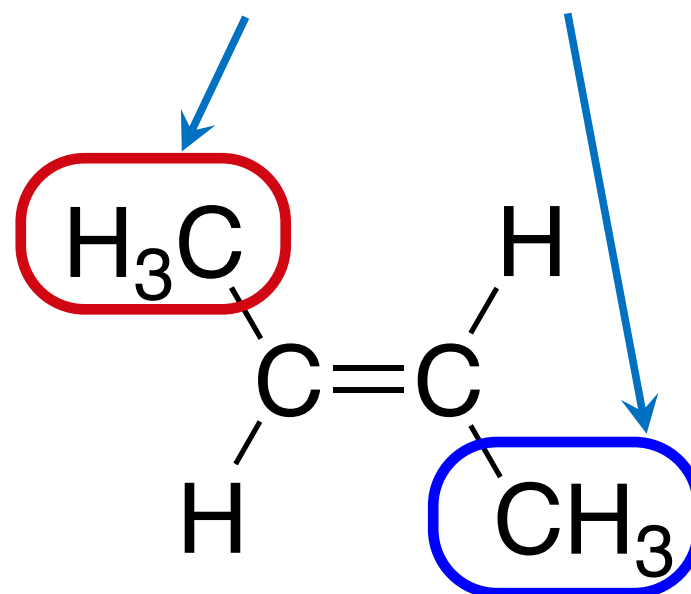
二重結合の同じ側



cis-2-ブテン

cis-2-butene

二重結合の反対側

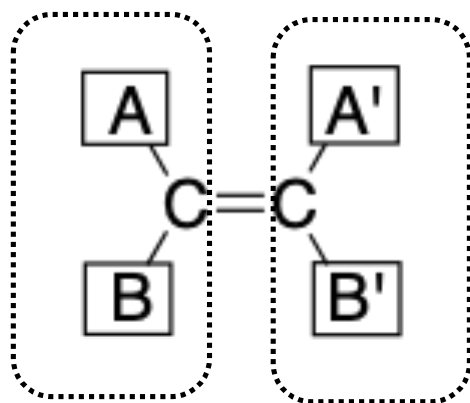


trans-2-ブテン

trans-2-butene

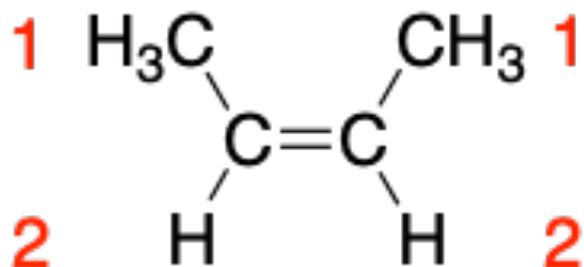
E/Z 表記

立体異性体の系統的命名法：E/Z 表記

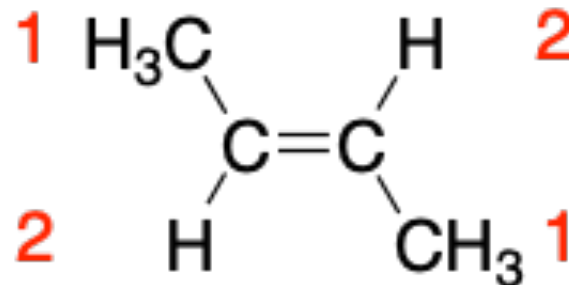


① A と B、A' と B' を順位則で比較

② 順位の高い方が二重結合の同じ側なら「Z」、違う側なら「E」と命名



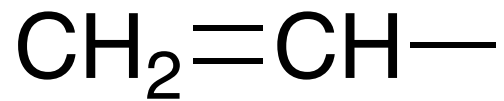
(Z)-2-ブテン
(Z)-2-butene



(E)-2-ブテン
(E)-2-butene

ビニル炭素・アリル炭素

ビニル炭素

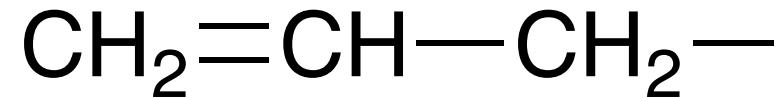


ビニル基
vinyl group

(系統名：エテニル基)

「ビニル位」
「ビニル水素」
という用法もある

アリル炭素

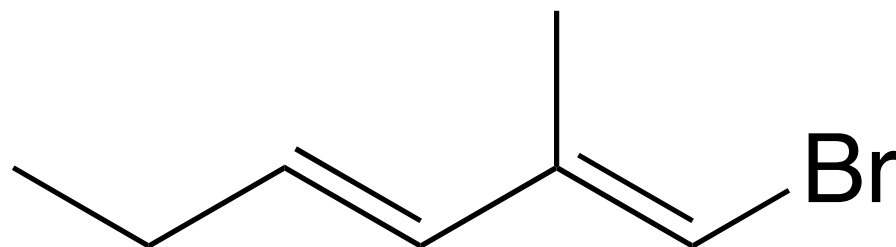


アリル基
allyl group

(系統名：2-プロペニル基)

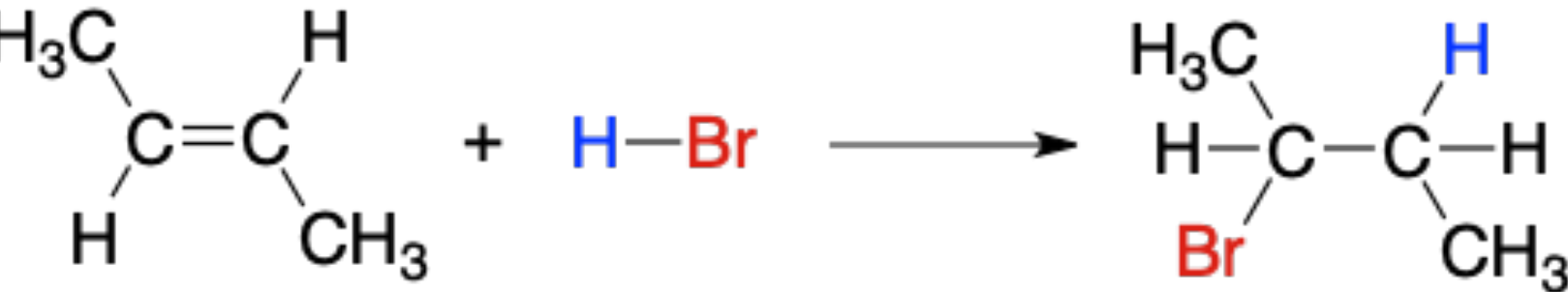
「アリル位」
「アリル水素」
という用法もある

【練習問題】 下の化合物で、ビニル水素・アリル水素にそれぞれ印をつけなさい。



アルケンの反応：求電子付加反応

アルケンへの求電子付加反応



trans-2-ブテン

2-ブロモブタン

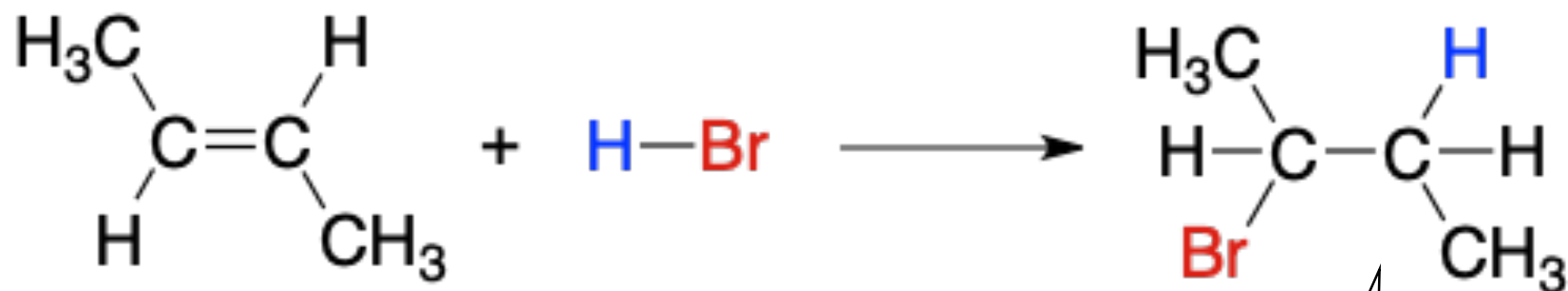
有機反応をどのように考えるか

有機反応で重要なこと

- ・ 何が反応して（反応物）、何ができるか（生成物）
- ・ どの結合が生成・切断されるか
それらがどの順序で、なぜ起きるか

（反応機構）

反応物と生成物

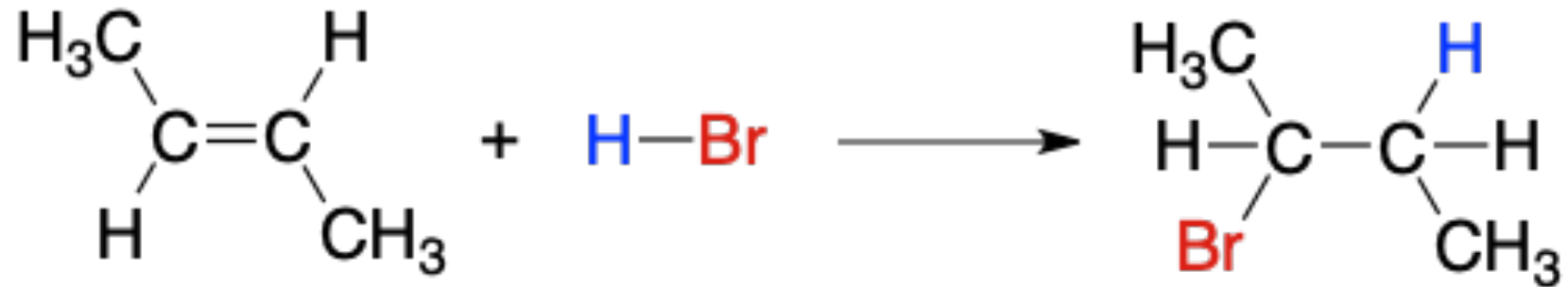


反応物 = 反応前の物質

生成物 = 反応後の物質

※ 「反応してできた物質」を「反応物」と間違えないこと
(それは「生成物」)

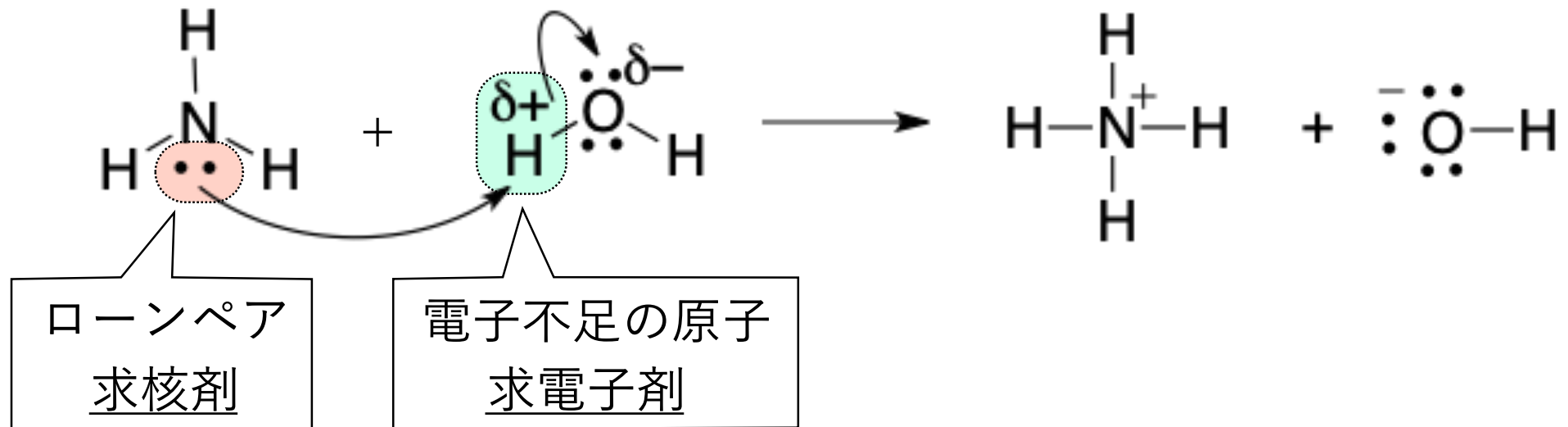
付加反応



2つの反応物の原子がすべて生成物に含まれる反応
= 付加反応

※ 有機反応には、このほかに「置換反応」「脱離反応」
「転位反応」がある

求電子剤と求核剤



電子不足：「電子を求めて」反応

電子豊富：「原子核（の正電荷）を求めて」反応

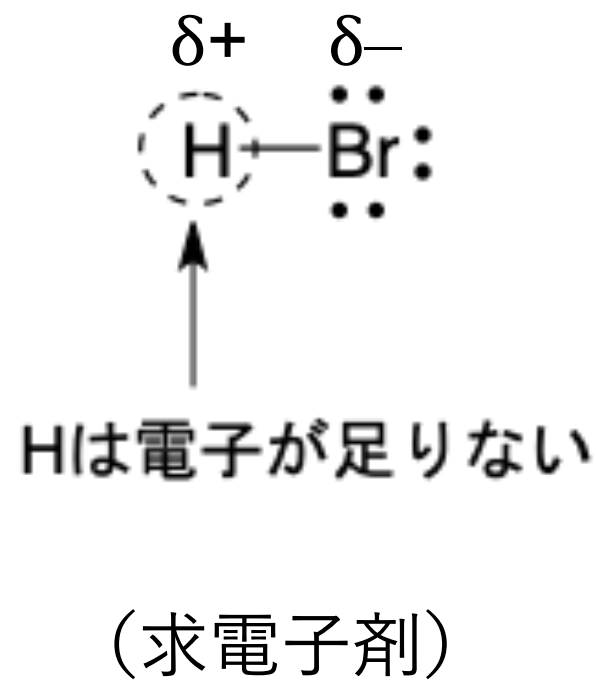
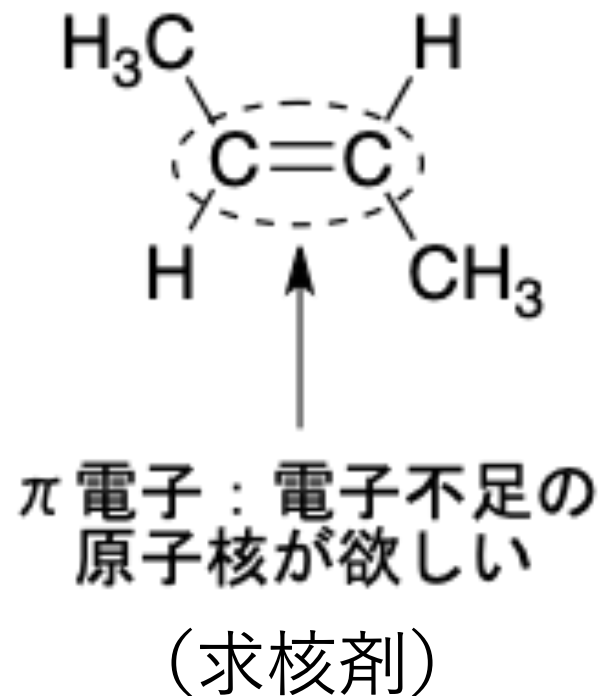
求核剤と求電子剤の反応：極性反応

アルケンと HBr の反応機構

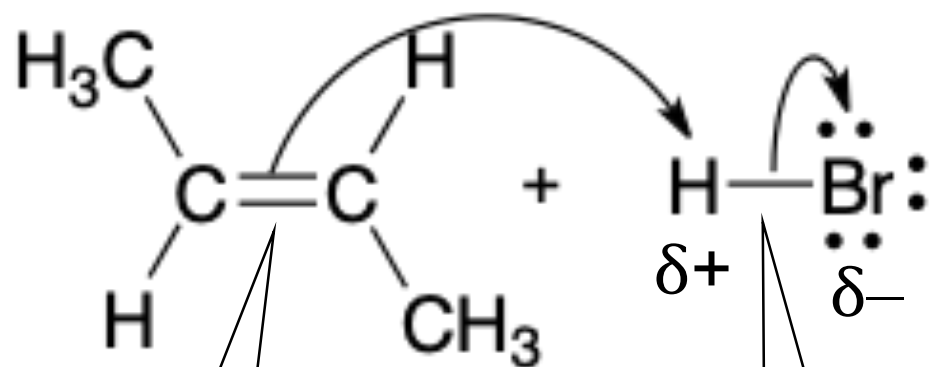
第一段階：アルケンへの H^+ の付加
(カルボカチオンの生成)

第二段階：カルボカチオンと求核剤 Br^- の反応

アルケン：求核剤、HBr：求電子剤



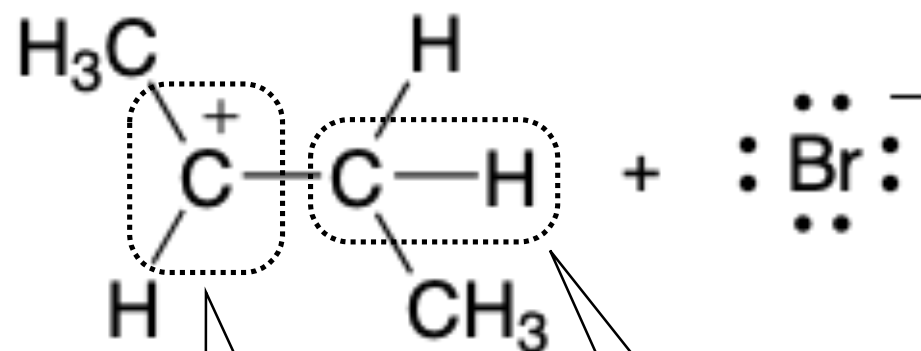
求核剤と求電子剤の反応



π 結合の 2 個の電子が
C-H 結合を作る

H-Br 結合の 2 個の電子が
Br 上に押し出される

カルボカチオンの生成

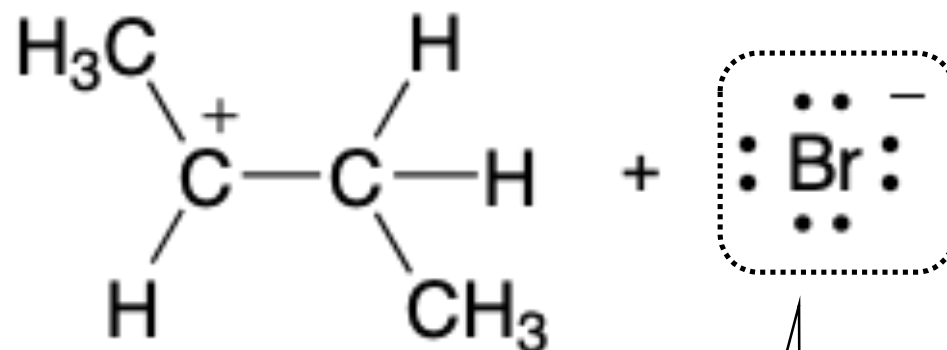


共有していた π 電子を
C-H に取られた
= 価電子が 1 個減る
= プラスの形式電荷

新しくできた
C-H 結合

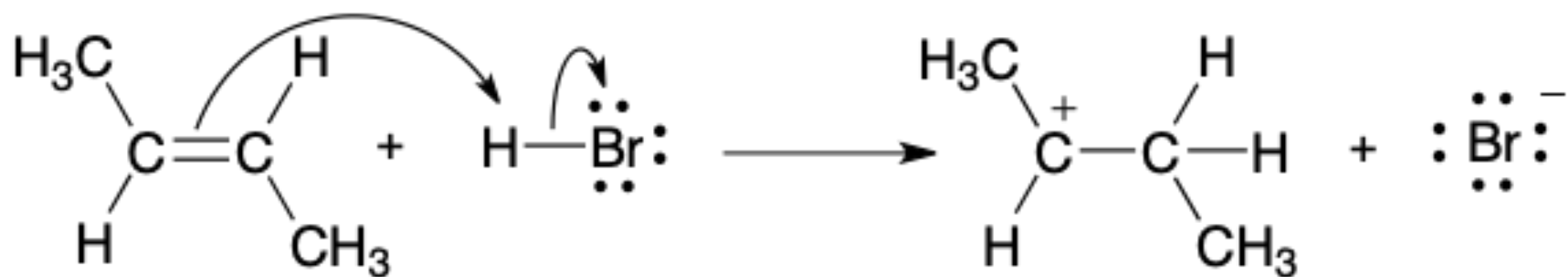
炭素上にプラスの形式電荷を持つ化学種
= カルボカチオン

H-Br の結合電子は Br 上のローンペアになる



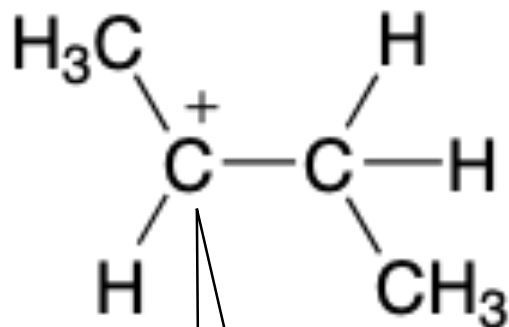
H-Br 結合の 2 個の電子を
Br が受け入れてローンペアにする
= 価電子が 1 個増える
= マイナスの形式電荷

「カルボカチオンの生成」を巻き矢印で書く

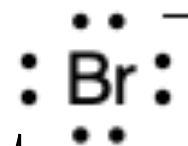


※ まだ終わりではないことに注意！

第二段階：カルボカチオンと求核剤の反応

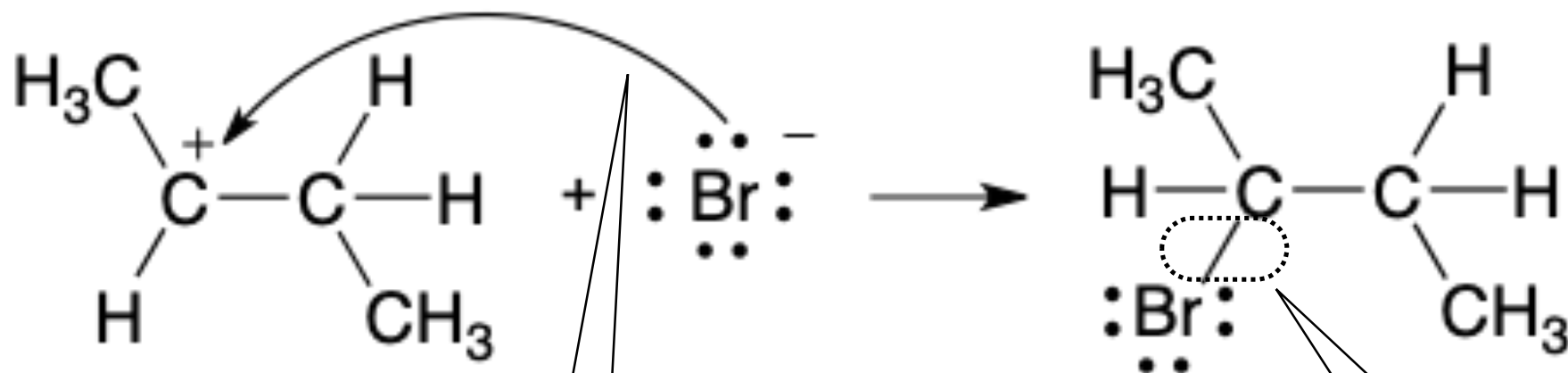


正電荷を持つ
= 求電子剤



負電荷とローンペアを持つ
= 求核剤

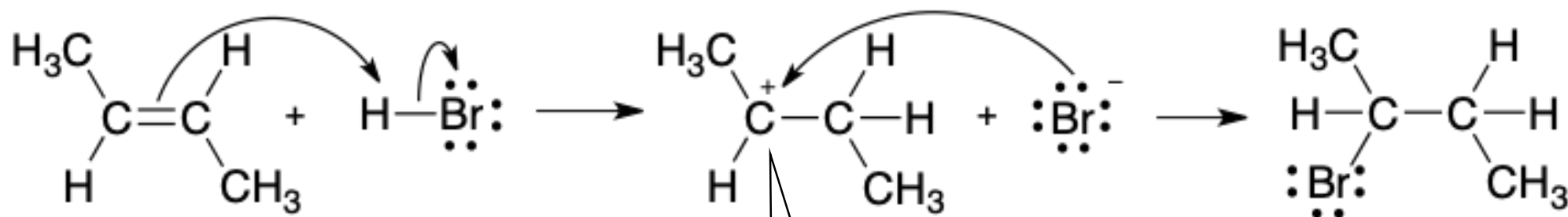
「カルボカチオンと求核剤の反応」を巻き矢印で書く



Br のローンペアが
 C^+ と結合を作る

新しくできた
 $\text{C}-\text{Br}$ 結合

アルケンと HBr の反応：反応機構のまとめ

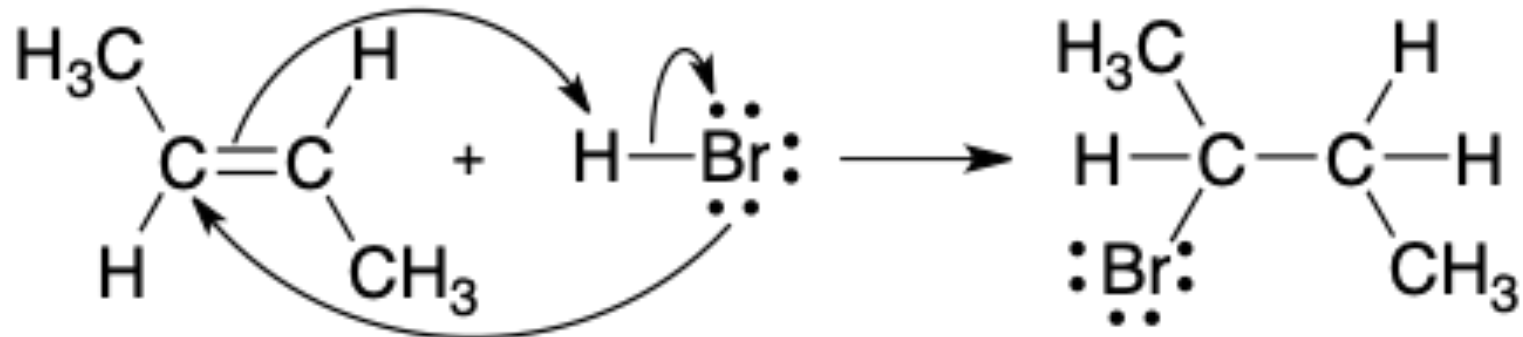


カルボカチオン
中間体

反応機構を書く際の注意点

二つ以上の段階を「勝手に」一つにまとめない

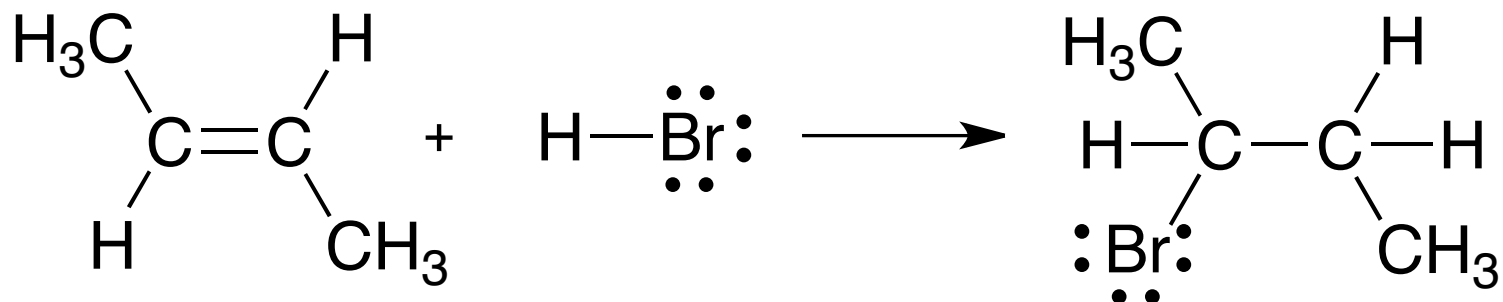
誤り



なぜ「誤り」？

→ この反応はカルボカチオン中間体を経由することが実験から分かっているから

反応が起きる順序には意味がある



3通りの異なる反応機構が考えられる

機構①：H が先に付加し、後から Br が付加する

機構②：H と Br が同時に付加する

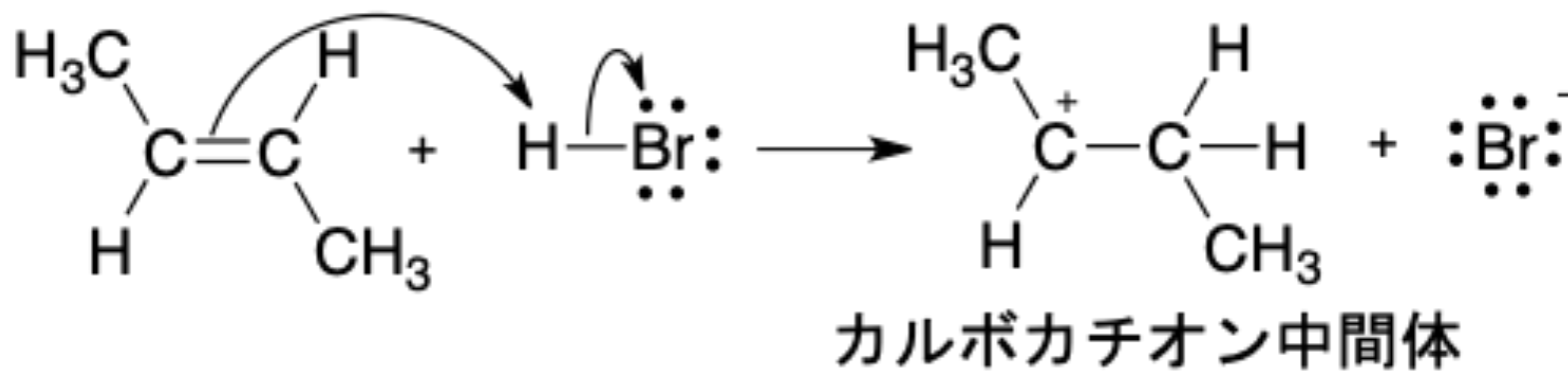
機構③：Br が先に付加し、後から H が付加する

この反応の場合は「機構①」であることがわかっている

確実な証拠がないとき

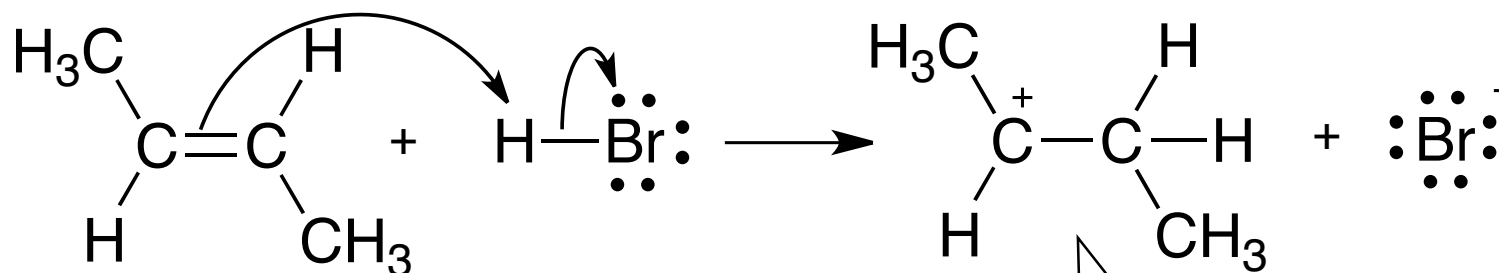
→類似反応から「可能性の高い」反応機構を想定するべき

反応をどこまで書くのか？

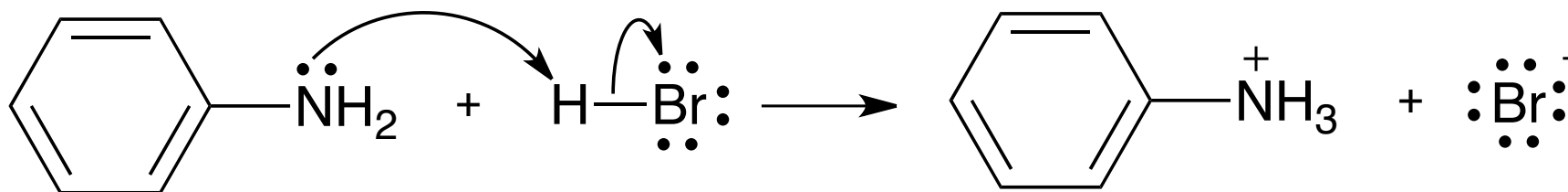


反応の途中段階
(完結していない)

最終的に得られるものは何か（意外に難しい…）



最終生成物にはならない
(単離不可能)



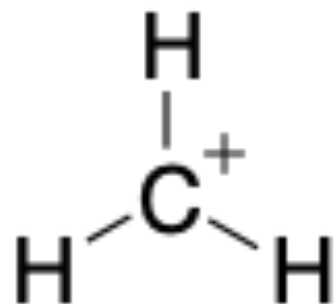
最終生成物になり得る
(塩として単離可能)

個々の物質ごとに「安定性」を知っておくことが必要

【練習問題】エチレンを濃硫酸に通じると、付加生成物が得られる。反応機構を巻き矢印で書きなさい。

カルボカチオンの構造

カルボカチオンの電子配置



メチルカチオン
methyl cation

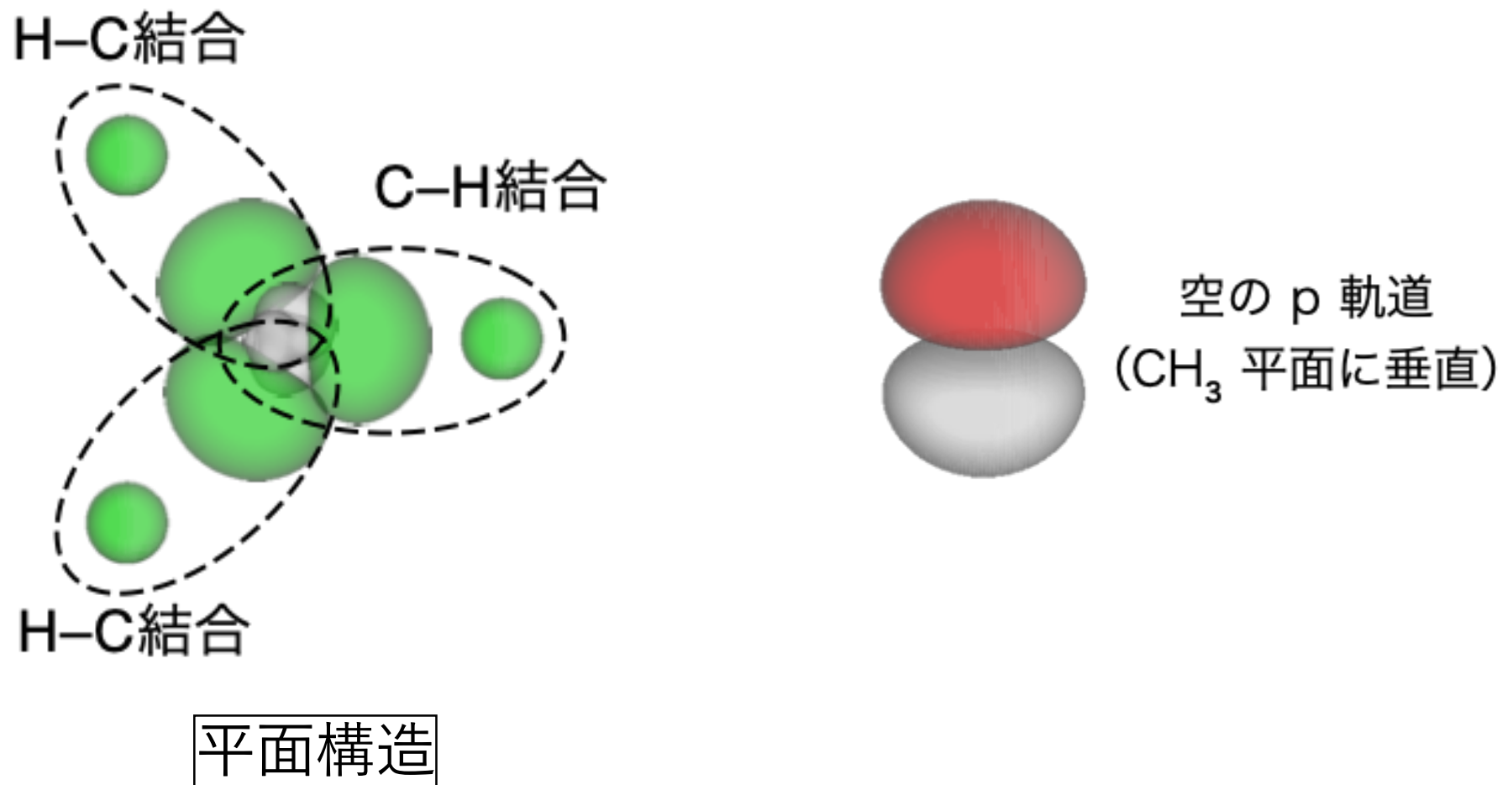
価電子 = 3 個 (形式電荷が +1)

最外殻電子 = 6 個 (結合が 3 本、ローンペアなし)

カルボカチオンはオクテット則を満たしていない

→ 求核剤の電子対を受け入れて結合を作る

メチルカチオンの炭素原子は sp^2 混成



メチルカチオンだけでなく、
「単結合 3 本」のカルボカチオンの炭素原子は sp^2 混成