

(22) アルケンとアルキン

1. アルカン, アルケン, アルキンの違い

炭素原子を 2 個含む炭化水素, すなわちエタン $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, エチレン $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, アセチレン $\text{CH}\equiv\text{CH}$ の分子構造を比べてみよう(図 1).

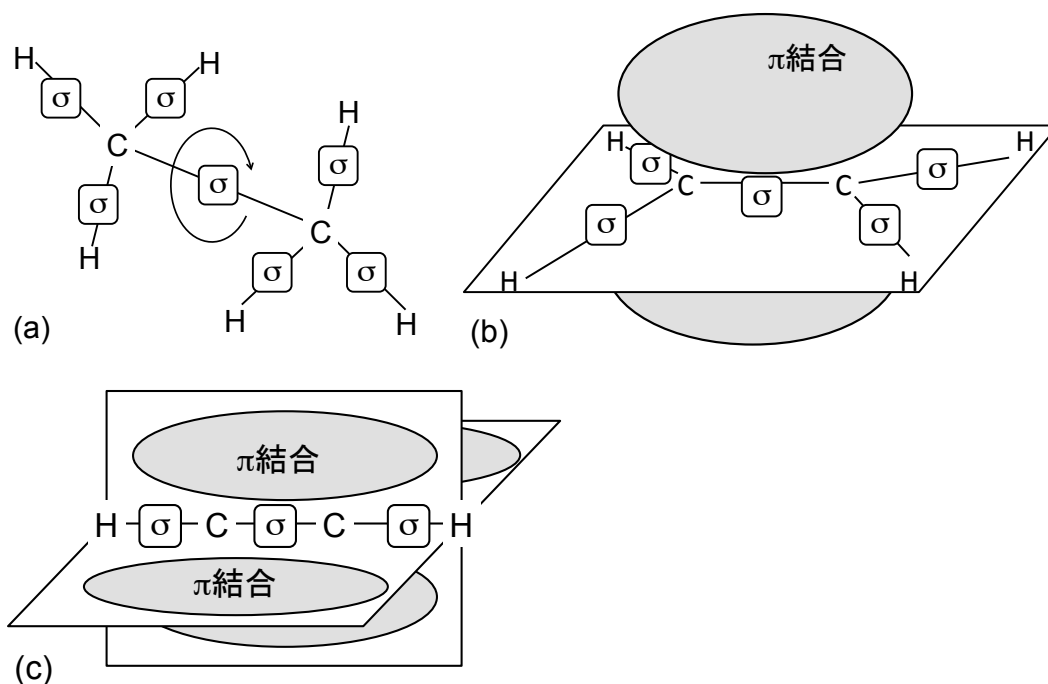


図 1 炭素原子を 2 個含む炭化水素. (a)エタン $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, (b)エチレン $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, (c)アセチレン $\text{CH}\equiv\text{CH}$. σ は σ 結合をあらわす.

分子内の C 原子どうしは, エタンでは sp^3 混成軌道, エチレンでは sp^2 混成軌道, アセチレンでは sp 混成軌道によって共有結合している. エチレンのように $\text{C}=\text{C}$ 二重結合をもつ物質を**アルケン**, アセチレンのように $\text{C}\equiv\text{C}$ 三重結合をもつ物質を**アルキン**と呼ぶ.

2 アルケン

アルケン分子がもつ π 結合は, 自由に動き回る電子 2 個を 1 組としてつくられる結合である. これがあるため, $\text{C}=\text{C}$ 結合の乗った平面は上下からマイナスの電気をもつ電子雲に挟まれた格好になる(図 1b). この作りが, アルケン分子の構造と反応性を決めている.

2.1 シス-トランス異性体

アルカンでは C-C 結合が自由に回転できるが、アルケンは π 結合のために自由に回転できない。このため、図 2 に示すようなシス-トランス異性体が生じる場合がある *1。

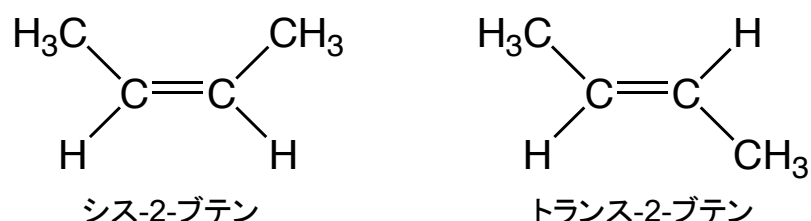
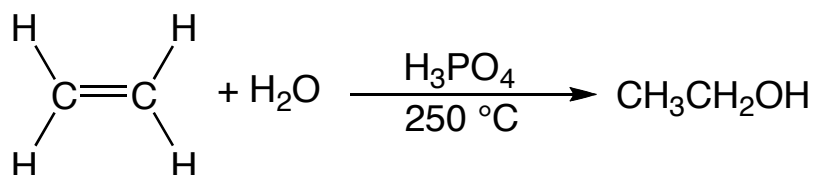


図 2 シス-トランス異性体の例. どちらも $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ とあらわされるが、化学的性質の異なる物質である。融点も沸点も異なる。二重結合の両側で、炭素 C 数が最も多い鎖が同じ側に来るとシス異性体、反対側に来るとトランス異性体である。

2.2 トランス付加

2.2.1 トランス付加によるアルコールの合成

酸を触媒としてアルケンと水とを反応させると、アルコールが得られる。例えばリン酸を触媒に用いてエチレン $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ に水を付加させるとエタノールが得られる。これは産業用エタノールの工業合成法である*2。



このように、二重結合や三重結合が切れて他の原子が結合する反応を付加反応と呼ぶ。この反応のしくみを図 3 に示した。エチレン分子の π 電子が、正電荷を持った H^+ イオンを捕まえる。続いて水分子が下側から、+電荷をもった C 原子を攻める。このように 2 回の攻撃が分子の上下で生じる付加反応を、トランス付加と呼ぶ。

1 シス-トランス異性体もジアステレオマーの一種である。高校化学の教科書には「幾何異性体」と書かれているが、これは日本の高校ローカルな用語である。

2 アルコールについては「(23)酸素を含む有機化合物その 1」で学ぶ。

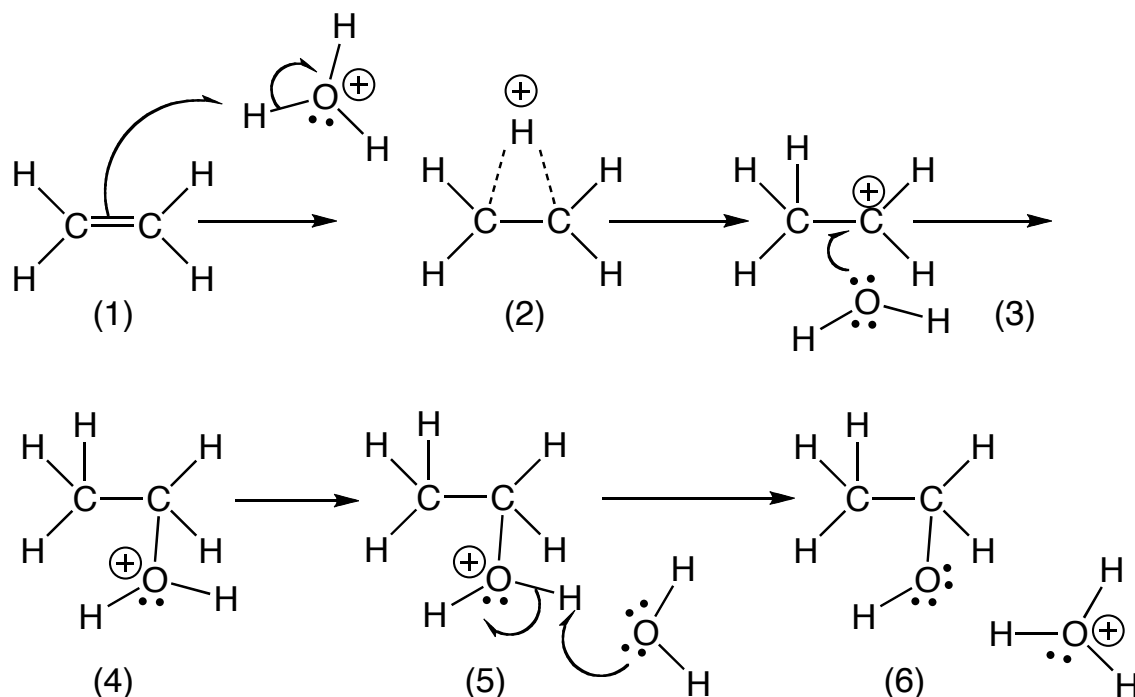
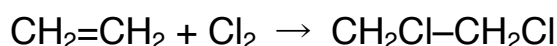


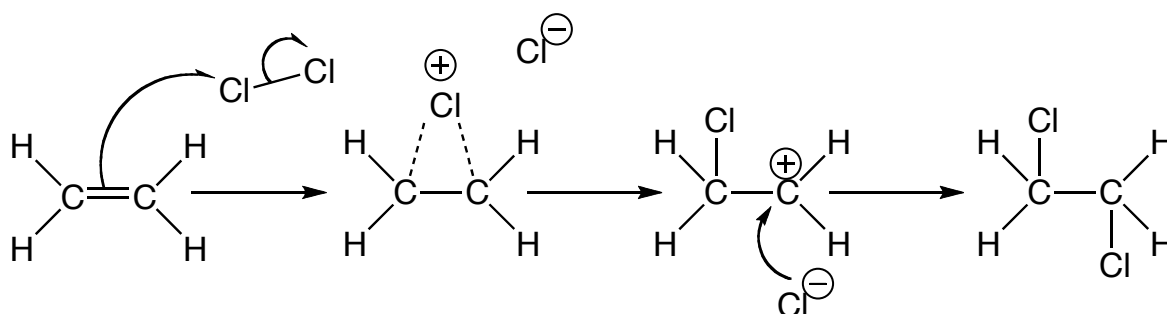
図3 エチレンへの水の付加反応. (1) π 電子が H_3O^+ に引き寄せられる. (2) C-C結合上部で H^+ がつかまった状態になる. (3) H原子をつかまえてなかったC原子には+電荷が移る. ここを H_2O の非共有電子対が攻撃する. (4) 水分子がつかまり, +電荷はO原子に移る. (5) ここから別の H_2O が塩基として働いて H^+ を引き抜いて行く. (6) H_3O^+ が再生される. これは再び(1)の反応に用いられる.

2.2.2 その他のトランス付加

アルケンへのトランス付加は Cl_2 , Br_2 , HCl , HBr , などでも生じる. たとえばエチレンに塩素 Cl_2 を反応させると次の反応が生じる.

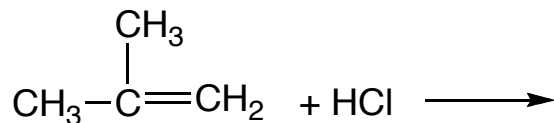


この反応のしくみは以下のようにになっている.

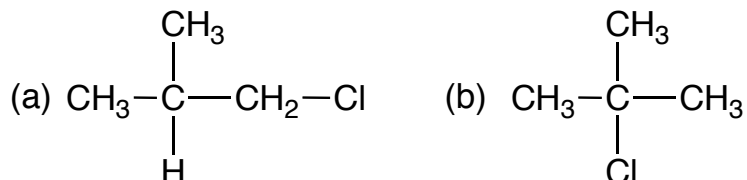


2.2.3 付加反応のマルコフニコフ則：富める者がますます富む

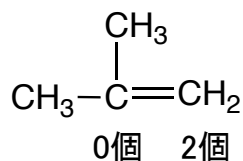
次の付加反応における生成物の構造を考えてみよう。



以下の 2通りの可能性が考えられる。



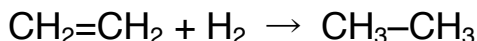
しかし、実際には(a)は得られず、(b)だけが得られる。付加反応には規則性が存在するのだ。一般に、H-X タイプの分子がアルケンの二重結合を構成する炭素に付加する際、すでに多くの H と結合している C が、さらに H を獲得する傾向がある。これを**マルコフニコフ則**³と呼ぶ。この例では C=C の両側に位置する C が持つ H の数は次のようになっているので、(b)が生じるのだ。



アルケンに対する付加反応は、医薬品や医療材料の原料を合成する際にも用いられる。付加反応における生成物がどのような構造を持つのか予測する際に、マルコフニコフ則が役に立つ。

2.3 シス付加

アルケンに触媒の存在下で水素 H₂ を付加するとアルカンが得られる。たとえばエチレン CH₂=CH₂ に水素 H₂ を付加するとエタン CH₃-CH₃ が得られる。



この反応のしくみを図 4 に示す。触媒表面で水素分子 H₂ は水素原子 H に解離している。2 個の水素原子 H が同一方向からエチレン分子に付加する。二重結合に対して同一方向から生じる付加反応を**シス付加**と呼ぶ。

³ ロシアの化学者 Vladimir Vasilevich Markovnikov が 1869 年に発表した経験則。

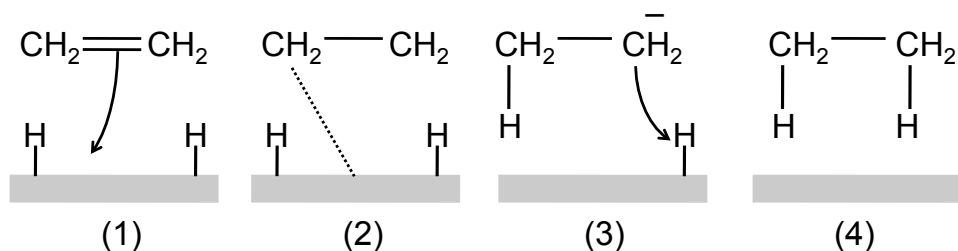
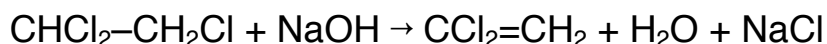


図4 エチレンへの水素付加. パラジウム Pd と炭素 C の混合物, または白金 Pt の表面に接触した水素分子 H_2 は原子状に解離している. (1)ここにエチレンが来る. (2) π 電子が触媒原子と結合をつくる. 金属と結合した炭素は結合相手を H に乗り換える. (3)2 個目の水素原子と, 2 個目の炭素原子が結合をつくる. (4)エタンが触媒表面から離れて行く.

2.4 ハロゲン化アルキルの脱離反応によるアルケンの生成^{*4}

サランラップの原料となる塩化ビニリデンは, 1,1,2-トリクロロエタンに強塩基 NaOH を作用させることによって得られる. この化学反応式は次のとおりである.



みかけ上, $CHCl_2CH_2Cl$ からは HCl が抜き取られて二重結合が生じた状態になっている. このしくみは図 5 のようになっている. このように化合物が原子の集まりを放出して, 構成原子数の少ない化合物に変わる反応を脱離反応と呼ぶ.

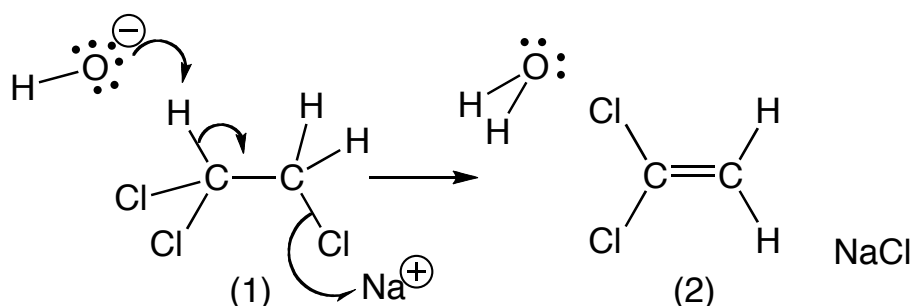
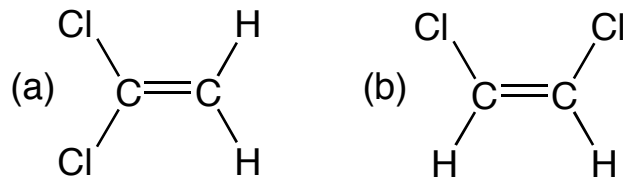


図5 1,1,2-トリクロロエタンからの脱離反応による塩化ビニリデンの生成.

(1) NaOH からの OH^- が水素原子を攻撃し, H^+ を引き抜こうとする. 同時に, NaOH からの Na^+ が隣の C 原子から Cl^- を引っ張る. (2) H^+ と Cl^- はそれぞれの C 原子から離れて行き, 同時に 2 個の C 間に二重結合が生じ, アルケンとなる.

⁴ アルカン分子内の水素原子がハロゲン原子に置換された物質をハロゲン化アルキルと呼ぶ.

HCl の脱離反応にも規則性がある。1,1,2-トリクロロエタンの脱離反応における生成物には以下に示す(a), (b)2通りが考えられるが、実際には(a)だけが得られる。なぜだろうか?

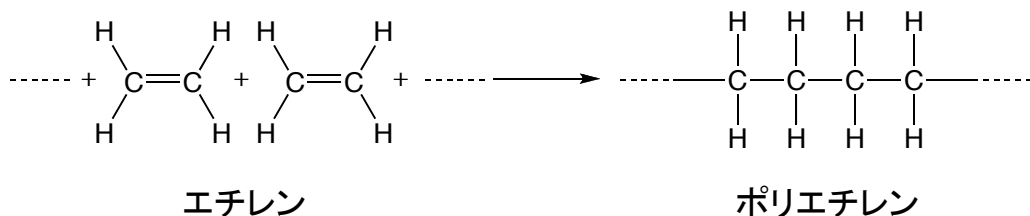


OH⁻がC原子からH⁺を引き抜くとき、もっとも電子密度の低いH原子が狙われる。そのH原子はどれだろうか? 図5を見ながら考えてみよう。

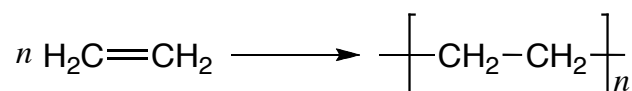
左右のC原子を比べてみる。左のC原子は2個のCl原子に電子を引っ張られており*⁵, その影響で、ここに結合した1個のH原子は電子密度を低下させている。一方、右のC原子には1個のCl原子が結合しているだけなので、ここに結合した2個のH原子は、左側のH原子と比べると、電子密度の低下がわずかである。電子密度の低いH⁺の方がOH⁻に引き抜かれやすいので、結果として(a)が得られる。

2.6 アルケンの付加重合反応

エチレン CH₂=CH₂ を適切な触媒に接触させると、次のような反応が進行する *⁶。



このように連続的に付加反応が起こり、分子量の大きな化合物を生じる反応を付加重合と呼ぶ。一般に、分子量の小さな分子が互いに多数連結して分子量の大きな化合物となる反応を重合反応と呼ぶ。重合反応において原料となる物質を単量体(モノマー), 生成する物質を重合体(ポリマー)と呼ぶ。付加重合の化学反応式は次のようにあらわす。



⁵ 電気陰性度を比べると Cl>C である。

⁶ 熱 and/or 圧力をかける場合もある。

2.6.1 ビニル系ポリマー

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ の構造を**ビニル基**と呼び、この構造をもつ化合物を**ビニル化合物**と呼ぶ。ビニル化合物からは付加重合を用いて様々なポリマーが製造されている。また、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}<$ の構造を**ビニリデン基**と呼び、ビニル化合物と同様に付加重合で様々なポリマーが合成されている。 $\text{C}=\text{C}$ 結合をもつ化合物を付加重合してつくられるポリマーを**ビニル系ポリマー**と呼ぶ。図 6 に例を示す。

2.6.2 共重合

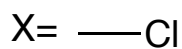
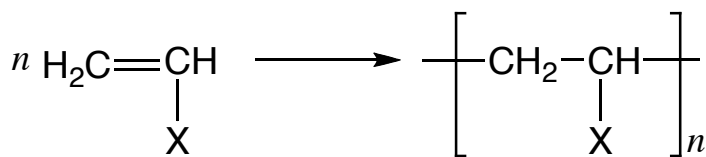
2 種類以上のモノマーを付加重合させる方法を**共重合**と呼ぶ。この方法により、望ましい性質をあわせもつポリマーを合成することが可能になる。たとえば病室のカーテンに用いられている難燃性繊維は、塩化ビニリデンとアクリロニトリルを共重合させたポリマーが材料となっている。2 種類のポリマーの混合物と、2 種類のモノマーから成るポリマーでは性質が異なる。共重合については「(27)ポリマーの化学」で学ぶ。

2.6.3 医療分野で用いられるビニル系ポリマー

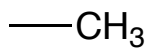
ポリエチレン(PE)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリプロピレン(PP)は輸液バッグや送液チューブに用いられている。ポリスチレン(PS)は使い捨てシャーレに用いられている。ポリアクリロニトリル(PAN)を焼結して製造される PAN 系炭素繊維は医療機器の格納容器に用いられている。ポリアクリル酸のナトリウム塩は吸水性を示し、紙おむつとして使用されている。ポリメタクリル酸メチル(PMMA)はハードコンタクトレンズに、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は送液チューブや人工血管に用いられている。

2.6.4 身のまわりのビニル系ポリマー

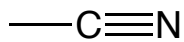
スーパーマーケットでもらう使い捨て袋の主材料は PE である。ペットボトル飲料のキャップには PE や PP が用いられている。PAN 繊維は羊毛と似た肌触りがあり、衣類に用いられている(アクリル繊維の主成分)。コンビニエンスストアで販売されている弁当には透明なフタがついていることが多いが、これの主成分は PS である。PS を成形時に発泡処理したものが発泡スチロールである。木工ボンドやチューインガムの主成分はポリ酢酸ビニル(PVAC)である。「サランラップ」の主成分はポリ塩化ビニリデン(PVDC)である。水族館の透明水槽には PMMA が用いられている。「フッ素樹脂加工」と表示されたフライパンの表面には、PTFE によるコーティングが施されている。これらの材料がなければ、現在の我々の生活は成り立たない。



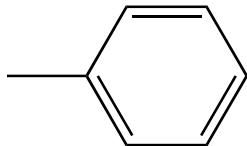
塩化ビニル → ポリ塩化ビニル(PVC)



プロピレン → ポリプロピレン(PP)



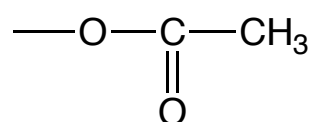
アクリロニトリル → ポリアクリロニトリル(PAN)



スチレン → ポリスチレン(PS)



アクリル酸 → ポリアクリル酸

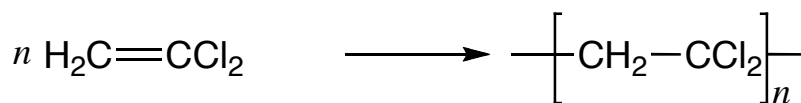


酢酸ビニル → ポリ酢酸ビニル(PVAc)



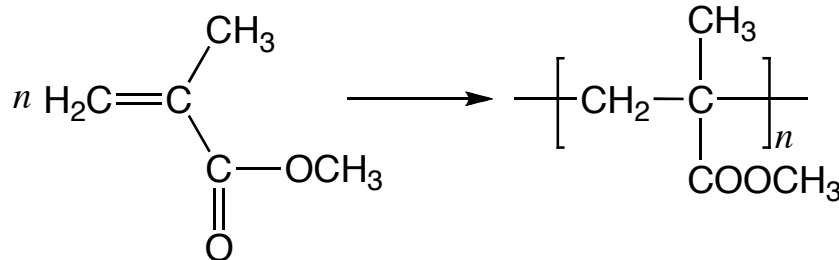
テトラフルオロエチレン

ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)



塩化ビニリデン

ポリ塩化ビニリデン(PVDC)



メタクリル酸メチル

ポリメタクリル酸メチル(PMMA)

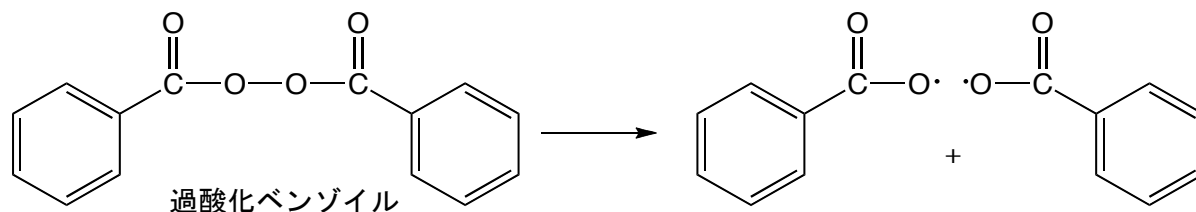
図6 付加重合によって製造されるポリマーの例

2.7 付加反応の有機電子論:ラジカル重合の場合

付加重合はどのようなしくみになっているのだろうか? ポリエチレンの工業合成法で用いられているラジカル重合のしくみを見てみよう。

2.7.1 重合反応のきっかけをつくる

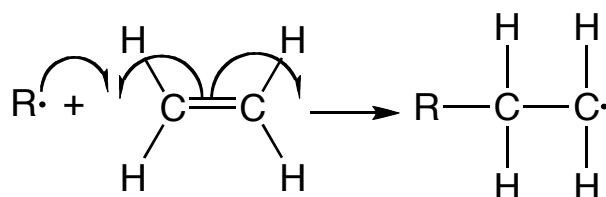
モノマーを混ぜておいても勝手にポリマーに変わるわけではない。重合反応を開始するためには**開始反応**と呼ばれる反応が必要である。そのために用いられる試薬が、重合開始剤である。例えば次のような試薬が付加重合の開始剤として用いられている。



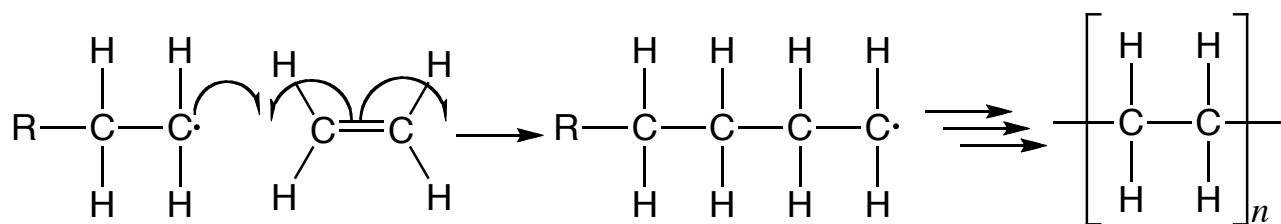
分子内において酸素原子が2個つながった状態は不安定である。そのため、光照射や加熱によってこの構造は対称的に開裂する(**ラジカル開裂**)。そして孤立した電子が生じる。

2.7.2 モノマーがつながって行く

ラジカルは反応性に富む。他の分子と衝突して共有結合をつくらうとする。この性質を利用して、重合反応を進めることができる。以下、 $C_6H_5CO_2\cdot$ ラジカルを $R\cdot$ で示す。

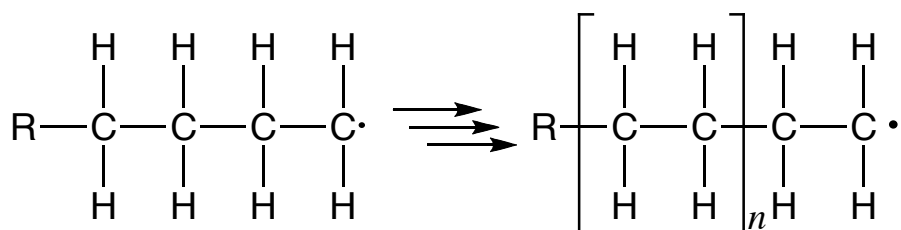


$R\cdot$ とモノマーとが衝突し、共有結合が生じるとともに孤立電子の位置が移動した。こんどはこれが次のモノマーを攻撃する*7。



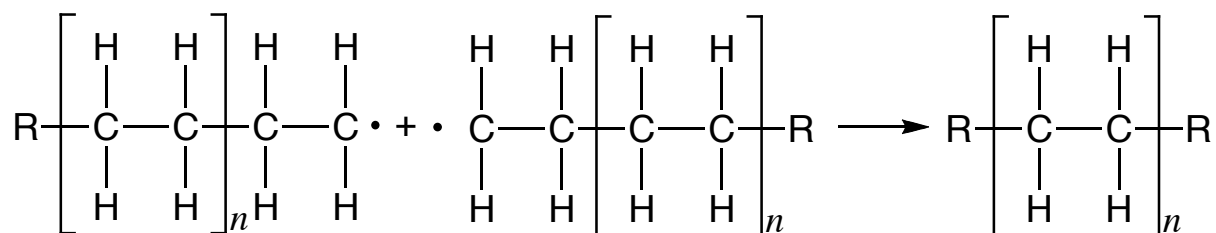
これが数百回から数万回繰り返されて、高分子化合物となる。分子鎖が伸びて行くステップを**生長反応**、生長している状態の分子を**生長鎖**と呼ぶ。

⁷ 繰り返し反応を「 \rightarrow 」3つで表示している。



2.7.3 生長が停まる

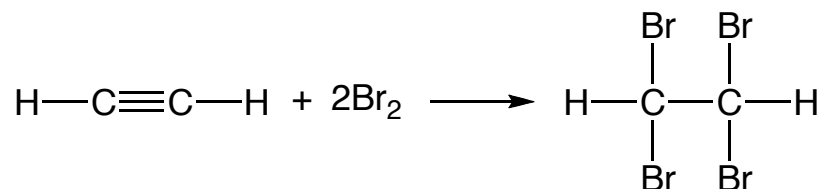
この反応はどこまで続くのだろうか. たとえば次のように生長端どうしが出会うと停止する.



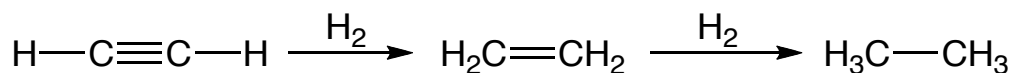
3 アルキン

3.1 アルキンの反応

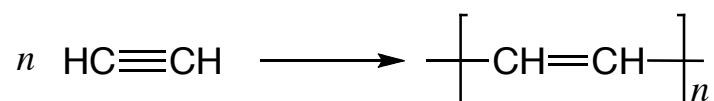
アルキンの代表例としてアセチレン $\text{HC}\equiv\text{CH}$ をとりあげる. アルキンも π 電子をもつので, アルケンと同様に付加反応を起こす. たとえば臭素 Br_2 を作用させると次のように反応が進む.



また, 水素を作用させると, 次のようにアルキン→アルケン→アルカンの反応が進む.



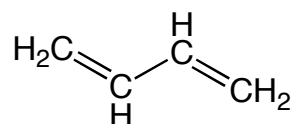
さらに, アルキンも付加重合によりポリマーを生じる. アセチレンからはポリアセチレンが得られる. ポリアセチレンは電気を通すポリマーである.



4 共役二重結合

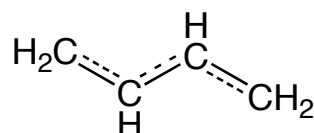
4.1 1,3-ブタジエン

分子内に複数の C-C 二重結合をもつ化合物がある。単結合と二重結合とが交互につながる結合を**共役二重結合**と呼ぶ。1,3-ブタジエンは共役二重結合をもつ もっとも単純な化合物である *8。



1,3-ブタジエン

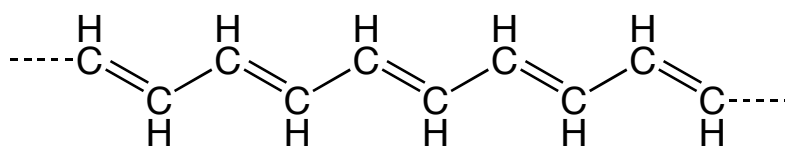
共役二重結合を構成する単結合も二重結合は，単結合と二重結合との中間的な性質を示す。そのため，実際には次のようなあらわし方が適している。



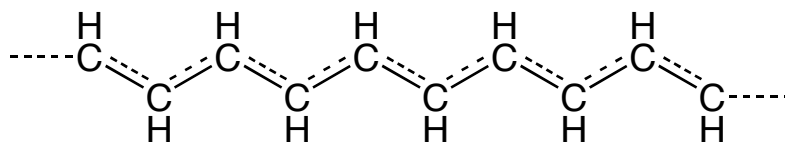
ここで ----- であらわした結合は，単結合と二重結合の間の性質を示す，1.5 重結合というような性質を示す。分子の端から端まで 1.5 重結合がつながった状態となっており，この空間を π 電子は自由に移動することができる。

4.2 ポリアセチレン

ポリアセチレンは共役二重結合がつながった分子である。



そのため，実際には以下のような状態になっている。



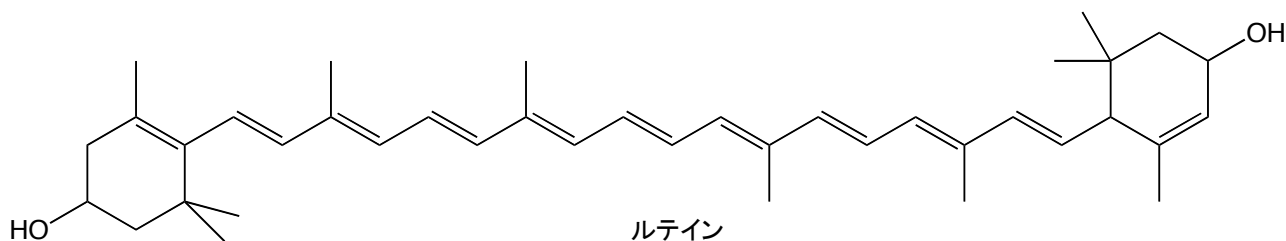
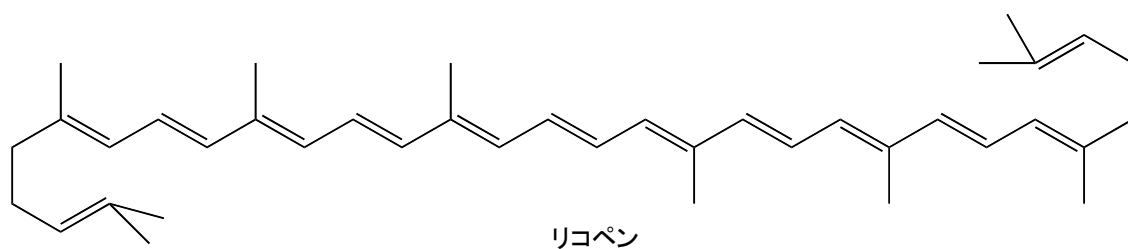
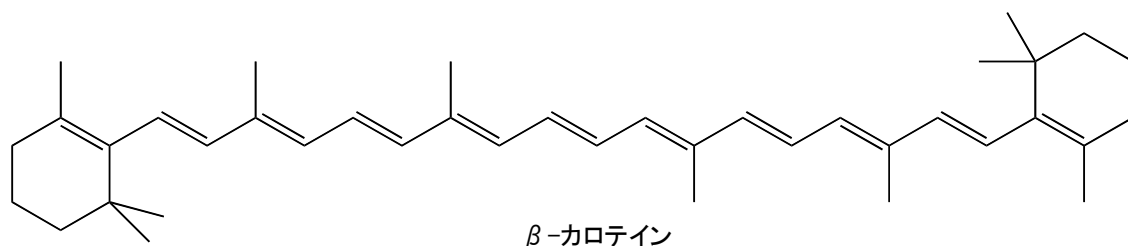
この場合にも分子の端から端まで π 電子が移動可能である。有機化合物であるポリアセチレンが導電性を示すのは，共役二重結合によって電子の通り道ができるからである *9。導電性を示すポリマーを**導電性ポリマー**と呼ぶ。

*8 単にブタジエンと言った場合，この 1,3-ブタジエンを指すことが多い。

ポリアセチレンは人類が合成に成功した最初の導電性ポリマーである *10. ポリアセチレンの開発がきっかけとなって、現在までに様々な導電性ポリマーが開発されてきた. 医療機器のタッチパネルや、スマートフォンのカラー液晶画面の主材料は導電性ポリマーである *11.

4.3 自然界を彩る共役二重結合

長く連なった共役二重結合をもつ化合物は色をもつ. たとえばニンジンのオレンジは β -カロテン $C_{40}H_{56}$ によるものである. トマトの赤色はリコペン $C_{40}H_{56}$ によるものである. イチョウの黄色い葉の色はルテインによるものである.



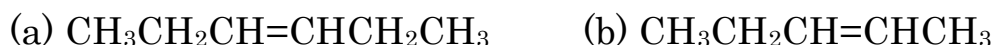
⁹ 実際には純粋なポリアセチレンは電気を通すことができない. 別の物質を添加してやる必要がある(ドーピング).

¹⁰ 白川英樹博士による発明である. この成果により白川博士を含む3名に2000年のノーベル化学賞が与えられている.

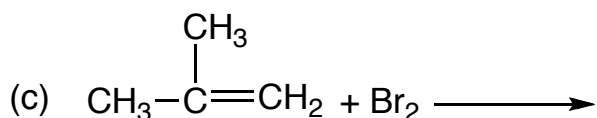
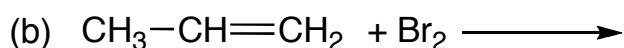
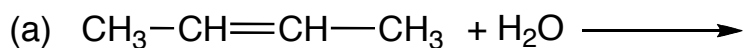
¹¹ 優れた導電性ポリマーが開発されたため, 現在ではポリアセチレンが利用される場面はほとんど無い.

【問題】

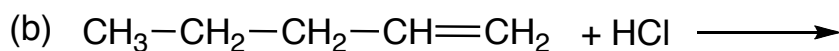
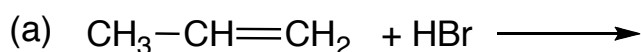
問 1 次の化合物のシス異性体およびトランス異性体の構造を記せ.



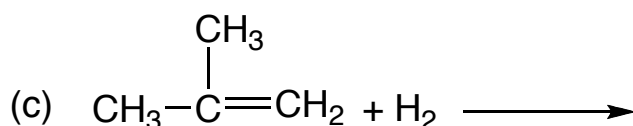
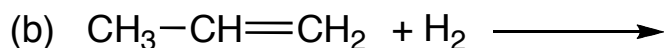
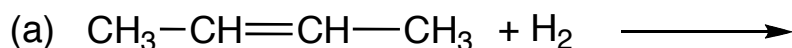
問 2 次の付加反応によって生じる分子の構造式を記せ.



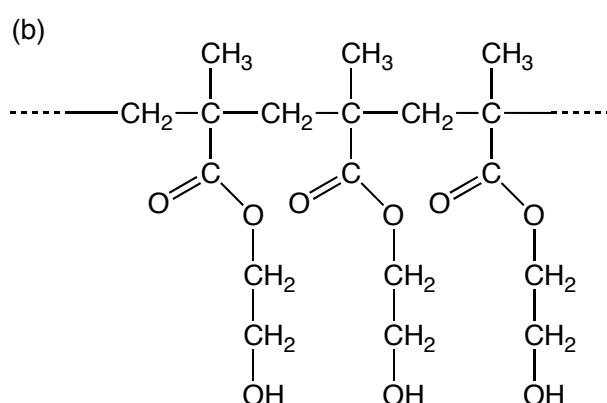
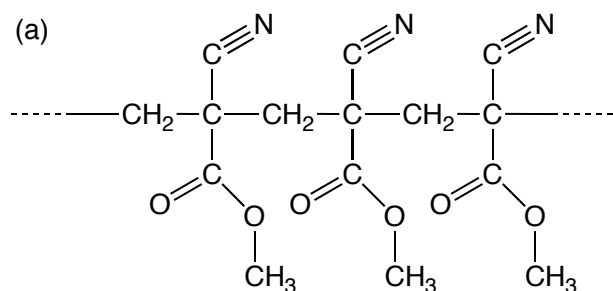
問 3 次の付加反応によって生じる分子の構造式を記せ.



問 4 次の付加反応によって生じる分子の構造式を記せ.



問 5 次のポリマーを合成するために必要なモノマーの構造式を記せ.



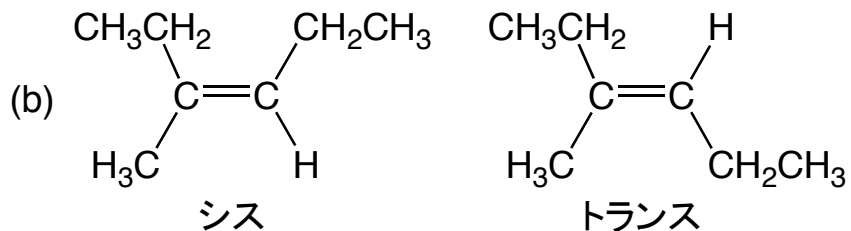
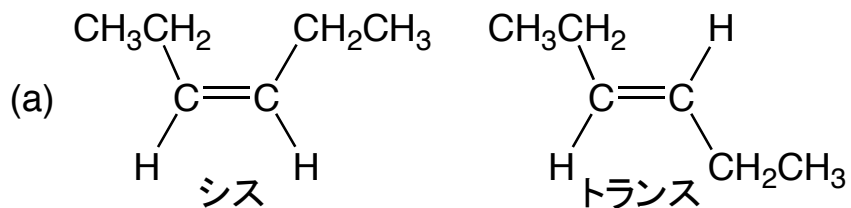
問 6 アルケンに関する次の説明文のうち、正しいものをすべて選べ。また、誤っているものは、どのように誤っているのかを述べよ。

(1) アルケンには必ずシス・トランス異性体をもつ。

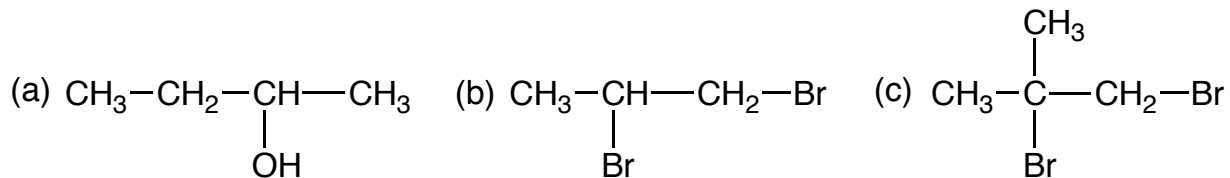
- (2) 分子量 M のモノマーが n 回付加重合して合成されるポリマーの分子量は $(n+1)M$ である.
- (3) 産業用エタノールは、触媒表面でエチレンに水をシス付加することにより生産されている.
- (4) 化合物が原子の集まりを放出して、構成原子数の少ない化合物に変わる反応を脱離反応と呼ぶ.
- (5) 輸液バッグに用いられている透明樹脂はポリメタクリル酸メチルである.
- (6) 2 種類以上のポリマーを混合して望ましい性質を持たせる方法が共重合である.
- (7) マルコフニコフ則とは、アルケンの二重結合を構成する 2 個の C に H-X タイプの分子が付加する際、すでに多くの H と結合している C が、優先的に H を獲得する傾向のことである.

【解答】

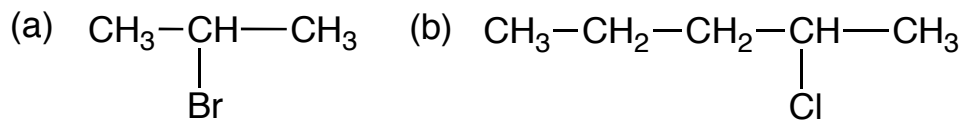
問 1



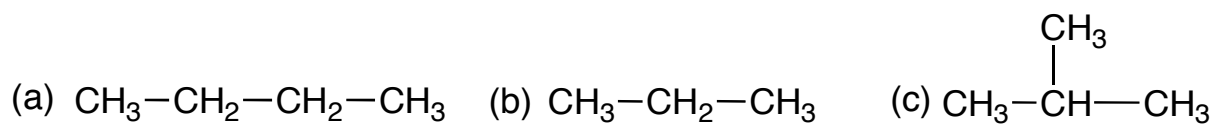
問 2



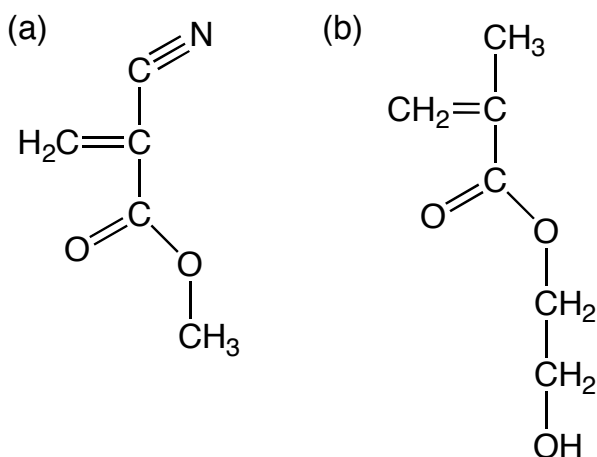
問 3



問 4



問 5



ポリマー(a)は瞬間接着剤の主材料である。ポリシアノアクリル酸メチル。
ポリマー(b)はソフトコンタクトレンズの主材料である。ポリヒドロキシエチルメタクリレート(poly-HEMA)。

問 6 (2) (4) (7)

- (1) 例えばエチレンにはシス-トランス異性体がない。
- (3) シス付加ではなくトランス付加である。
- (5) ポリメタクリル酸メチルは硬い材料なので輸液バッグには適さない。輸液バッグにはポリエチレンやポリプロピレンが用いられる。
- (6) 共重合は 2 種類以上のモノマーを付加重合する方法である。

□