高校化学 L01 第 146 講 アルキンの構造と反応

この講でできるようになること

- アルキンがもつ炭素間三重結合の特徴を説明できる。
- アセチレンを例に、アルケン・アルカンとの構造や水素数の違いを比較できる。
- アルキンへの水素付加、臭素付加、水の付加について、反応物・条件・生成物の対応を判断できる。

アルキンとは何か

アルキンは、炭素原子間に三重結合をもつ炭化水素である。炭素間三重結合が 1 つあり、それ以外が単結合でできた鎖状のアルキンでは、一般式は $C_nH_{2n-2}(n \geq 2)$ で表される。

ただし、一般式だけから分子の構造を一意に決めることはできない。同じ分子式でも、二重結合を 2 つもつ物質などの場合があり、必ずアルキンであるとは限らない。構造式で炭素同士のつながりと結合の種類を確認する必要がある。

アルキンの水素数は、炭素の結合の数から考えることができる。炭素は 4 本の結合をつくるため、三重結合をもつ炭素では、すでに炭素同士の結合で 3 本分を使っている。そのため、三重結合炭素にさらに水素を 2 つ結び付けることはできない。

アセチレンの構造

代表的なアルキンがアセチレン（エチン）である。アセチレンの構造式は $H-C\equiv C-H$ であり、分子式は C_2H_2 である。

アセチレンでは、2 つの炭素原子と 2 つの水素原子の合計 4 原子が一直線上に並ぶ。$H-C-C$ 角は 180° であり、三重結合によって炭素の周囲の結合方向が決まっている。

©ミライコーチング

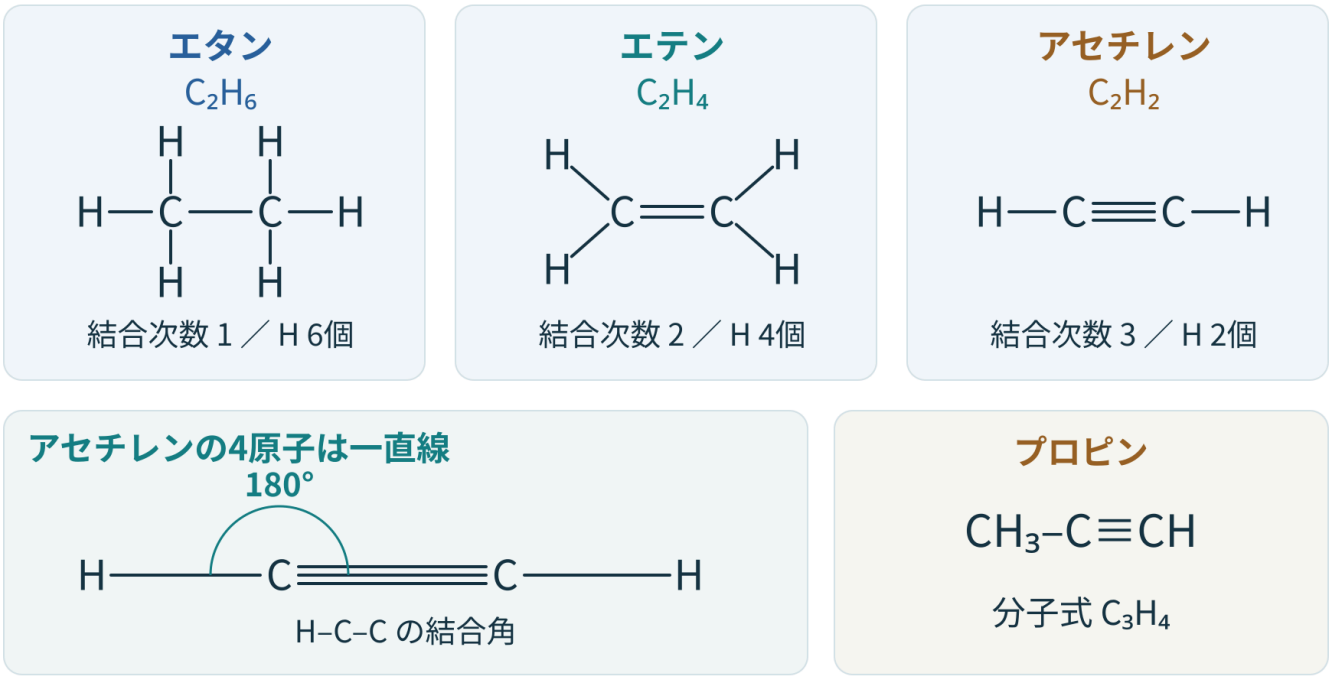


図 1　結合次数と水素数を比べ、アセチレンの直線構造を確認する。

同じ炭素数 2 の炭化水素でも、結合の種類によって水素数が異なる。エタン CH_3-CH_3 は単結合のみ、エテン $CH_2=CH_2$ は二重結合、アセチレン $HC\equiv CH$ は三重結合をもつ。

結合の数が増えるほど、炭素と結合できる水素の数は減少する。この違いが、アルカン・アルケン・アルキンの分子式の違いにつながる。

プロピンは $CH_3-C\equiv CH$ で表される。三重結合をもつ炭素の水素数を確認すると、分子式は C_3H_4 となる。

なお、平面上に描かれた構造式の線の角度は、構造を表すための記号である。紙面上の配置をそのまま実際の分子の形と考えないことが重要である。

アルキンへの付加反応

アルキンの三重結合では、結合次数が変化する付加反応が起こる。付加反応では、炭素間結合が切れて炭素原子同士が分かれるのではなく、多重結合部分に新しい原子や原子団が結び付く。

三重結合は二重結合よりも多くの結合を含むため、付加が段階的に進むように考えられる。形式的には、三重結合から二重結合、さらに単結合へと結合の数が変化する。

水素付加

アセチレンを、十分な水素と Ni などの金属触媒を用いて完全に水素化すると、エタンが生成する。

$$HC\equiv CH+2H_2\rightarrow CH_3-CH_3$$

この変化は、結合数の変化として次のように整理できる。

$$HC\equiv CH\rightarrow CH_2=CH_2\rightarrow CH_3-CH_3$$

©ミライコーチング

ただし、アセチレン 1 mol に対して水素を 1 mol だけ用意すれば必ずエテンだけが得られるという意味ではない。三重結合から二重結合の段階で止めるには、反応条件を適切に選ぶ必要がある。

臭素付加

臭素は多重結合に付加する代表的な物質である。アセチレンでは、臭素の付加が段階的に考えられる。

反応段階	反応物	条件	生成物
1 段階目	$HC\equiv CH$ と Br_2	不活性溶媒中での 1 段階目の付加	$CHBr=CHBr$
2 段階目	$CHBr=CHBr$ と Br_2	不活性溶媒中でさらに付加	$CHBr_2-CHBr_2$

全体では次のように表される。

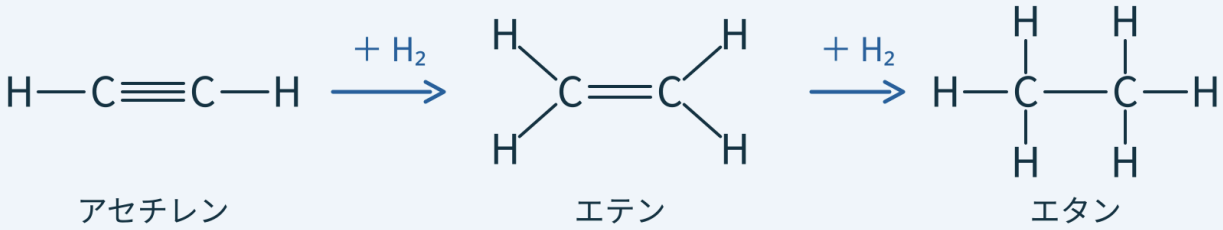
$HC\equiv CH+2Br_2\rightarrow CHBr_2-CHBr_2$

1 段階目の生成物は 1,2-ジブロモエテン、最終生成物は 1,1,2,2-テトラブロモエタンである。臭素は各炭素に段階的に結び付き、もともと結合していた水素は 1 個ずつ残る。

©ミライコーチング

アセチレンへの代表的な付加反応

① 水素付加　　結合数で整理した形式的な段階

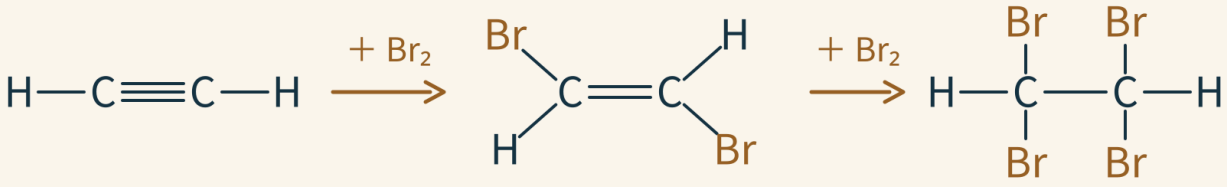


アセチレン　　エテン　　エタン

Niなどの触媒下で十分に水素化：$HC{\equiv}CH + 2H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_3$

エテンで止めるには選択的な触媒などが必要。H_2の量だけでは決まらない。

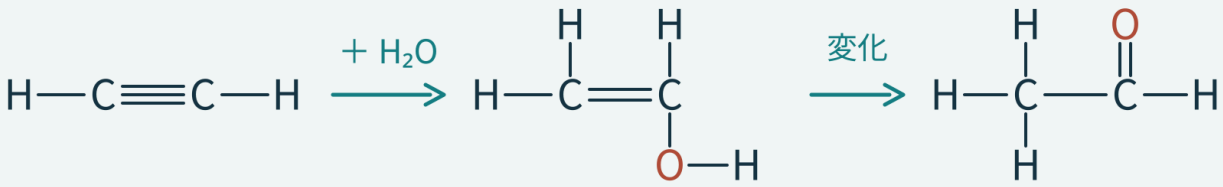
② 臭素付加　　不活性溶媒中



アセチレン　　1,2-ジブロモエテン　　1,1,2,2-テトラブロモエタン

各CのHは1個のまま、Brが1個ずつ増える（幾何異性の詳細は扱わない）。

③ 水の付加　　酸性水溶液中・$HgSO_4$触媒



アセチレン　　ビニルアルコール　　アセトアルデヒド

C_2H_2　　**C_2H_4O**　　**C_2H_4O**

水が付加した形を経て、原子数を変えずにHと結合の位置が変化する。

各段階でCの結合次数の合計は4。C–Cのつながりは保たれる。

図 2　付加する物質と条件を、各段階の構造変化へ対応させる。

臭素の色が消える現象は、不飽和結合が存在することを示す手掛かりになる。ただし、臭素の色の消失だけでアルキンであると確定することはできない。また、臭素水で見られる反応条件と、不活性溶媒中で考える代表的な臭素付加反応は区別する必要がある。

水の付加

アセチレンには水の付加反応も起こる。代表的な条件では、酸性水溶液中で$HgSO_4$などの触媒を用いることで、最終的にアセトアルデヒドが生成する。

$$HC \equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3CHO$$

生成物であるアセトアルデヒドの分子式はC_2H_4Oである。

©ミライコーチング

まず水が付加して、一時的に $CH_2=CHOH$ の形になる。続いて、水素原子と結合の位置が変わり、CH_3CHO が生じる。後の変化では原子数は変わらず、分子式はどちらも C_2H_4O である。水の付加で増える水素は 2 個なので、最終生成物を水素が 6 個のエタノール C_2H_6O と考えてはいけない。

アセチレンの代表反応と条件

アセチレンを例に、付加する物質・反応条件・生成物を対応させると、次のようになる。

反応	条件	主な生成物
水素付加	金属触媒下で水素化	エタン
臭素付加	不活性溶媒中で段階的に付加	1,2-ジブロモエテン、さらに 1,1,2,2-テトラブロモエタン
水の付加	酸性水溶液中$HgSO_4$触媒など	アセトアルデヒド

アセチレンは可燃性気体であり、臭素や水銀塩を扱う反応は家庭で行う実験ではなく、反応資料を読み取る学習対象として扱う。

©ミライコーチング

例題

例題 1

アセチレン $HC\equiv CH$ とエテン $CH_2=CH_2$ の構造と反応を比較する。十分な水素と金属触媒があり、反応は完結して生成物はエタンのみになるものとする。

(1) アセチレンとエテンについて、各炭素原子の結合次数の合計から水素数と分子式を確認せよ。また、アセチレンの直線形と $H-C-C$ 角を答えよ。

(2) アセチレン $0.100\,\mathrm{mol}$ とエテン $0.100\,\mathrm{mol}$ をそれぞれ完全にエタンへ変化させるとき、必要な水素 H_2 の物質量を求めよ。反応式と結合変化も説明せよ。

解答・解説

(1)

炭素は合計 4 本の結合をつくる。アセチレンでは、三重結合部分の炭素は炭素との結合を 3 本もち、残り 1 本が水素との結合になる。

したがって、アセチレンは各炭素に水素が 1 個ずつ結合し、構造式は $H-C\equiv C-H$ である。

分子式は C_2H_2 となる。

アセチレンでは 4 原子が一直線上に並ぶため、$H-C-C$ 角は 180° である。

一方、エテンでは各炭素が二重結合による 2 本分の結合を炭素間で使い、残り 2 本ずつを水素との結合に使う。

構造式は $CH_2=CH_2$ であり、分子式は C_2H_4 となる。

(2)

アセチレンの水素付加は次の反応で表される。

$HC\equiv CH+2H_2\rightarrow CH_3-CH_3$

アセチレン $1\,\mathrm{mol}$ に対して水素は $2\,\mathrm{mol}$ 必要である。

したがって、必要な水素の物質量は

$0.100\,\mathrm{mol}\times 2=0.200\,\mathrm{mol}$となる。

エテンの水素付加は次の反応で表される。

$CH_2=CH_2+H_2\rightarrow CH_3-CH_3$

エテン $1\,\mathrm{mol}$ に対して水素は $1\,\mathrm{mol}$ 必要である。

したがって、必要な水素の物質量は

$0.100\,\mathrm{mol}\times 1=0.100\,\mathrm{mol}$となる。

アセチレンでは三重結合が二重結合を経て単結合へ変化するため、水素を $2\,\mathrm{mol}$ 必要とする。エテンでは二重結合が単結合へ変化するため、水素を $1\,\mathrm{mol}$ 必要とする。

なお、アセチレン $1\,\mathrm{mol}$ に対して水素 $1\,\mathrm{mol}$ だけを用意した条件から、必ずエテンだけが得られるとは判断できない。エテンを選択的に得るには適切な反応条件が必要である。

©ミライコーチング

例題 2

不活性溶媒中でのアセチレンへの臭素付加について、代表的な結合変化として考える。初段の生成物を $CHBr=CHBr$、さらに付加した最終生成物を $CHBr_2-CHBr_2$ とする。幾何異性や実際の混合物の組成比は扱わない。

(1) 各段階および全体の反応式を示せ。また、最終生成物の各炭素に結合する水素数と臭素数、炭素の原子価 4 について説明せよ。

(2) アセチレン 0.150 mol が最終生成物のみへ全量変化するとき、必要な臭素 Br_2 の物質量を求めよ。また、エテン 0.150 mol を単結合へ変化させる場合と比較せよ。臭素は必要量以上存在し、反応は完結するものとする。

解答・解説

(1)

初段の臭素付加では、三重結合が二重結合へ変化する。

$HC\equiv CH+Br_2\rightarrow CHBr=CHBr$

さらに臭素が付加すると、二重結合が単結合へ変化する。

$CHBr=CHBr+Br_2\rightarrow CHBr_2-CHBr_2$

全体の反応式は

$HC\equiv CH+2Br_2\rightarrow CHBr_2-CHBr_2$となる。

最終生成物 $CHBr_2-CHBr_2$ では、各炭素は炭素との単結合を 1 本、臭素との結合を 2 本、水素との結合を 1 本もつ。

したがって、各炭素の結合数は

$1+2+1=4$となり、炭素の原子価 4 を満たす。

(2)

アセチレン 1 mol が最終生成物へ変化するには、臭素が 2 mol 必要である。

したがって、必要な臭素の物質量は

$0.150\,\mathrm{mol}\times 2=0.300\,\mathrm{mol}$となる。

エテンでは、二重結合を単結合へ変化させるため、臭素 1 mol が必要である。

$CH_2=CH_2+Br_2\rightarrow CH_2Br-CH_2Br$

したがって、エテン 0.150 mol では

$0.150\,\mathrm{mol}\times 1=0.150\,\mathrm{mol}$

の臭素が必要である。

アセチレンは三重結合をもつため、二段階の付加を考えることができ、最終的に単結合へ変化させる場合はエテンの 2 倍の臭素を必要とする。

演習問題

演習 1

次のアルキンについて考える。

$H-C\equiv C-H$、$CH_3-C\equiv CH$

(1) それぞれの名称と分子式を答えよ。また、各炭素原子について、結合次数の合計が 4 になることを確認せよ。

(2) 環がなく、炭素間三重結合を 1 つだけもち、それ以外の炭素間結合は単結合である炭化水素について考える。炭素数が 5 の場合の分子式を一般式から求めよ。また、分子式 C_5H_8 だけから、その物質が必ずアルキンであると断定できるか。理由を説明せよ。

演習 2

エチン $HC\equiv CH$ とエテン $CH_2=CH_2$ をそれぞれ $0.200\,\mathrm{mol}$ 用意した。(1)では十分な水素 H_2 と金属触媒が存在し、各反応は完結して生成物はエタンのみになるものとする。

(1) エチンとエテンについて、それぞれの反応式を示し、必要な水素 H_2 の物質量を求めよ。

(2) エチンと同じ物質量の水素 H_2 を供給すれば、必ず純粋なエテンが得られるという主張が正しいか。条件や選択性に触れて説明せよ。

演習 3

不活性溶媒中でのアセチレンへの臭素付加を、代表的な結合変化として考える。幾何異性や実際の混合物の組成比は扱わない。(2)では臭素は十分に存在し、反応は完結するものとする。

(1) 臭素付加を 1 段階のみ進めた場合の代表生成物と、さらに 1 段階進めた最終生成物を縮合構造式で答え、それぞれの反応式を示せ。

(2) $0.0500\,\mathrm{mol}$ のアセチレンが最終生成物であるテトラブロモエタンへ全量変化すると仮定するとき、必要な臭素 Br_2 の物質量を求めよ。

演習 4

酸性水溶液中で$HgSO_4$触媒などを用いる代表的な条件で、アセチレンへ水が付加すると考える。

(1) 最終生成物の示性式と分子式を答えよ。また、生成物をエタノールと考える誤りについて、原子数の比較から説明せよ。

演習 5

アセチレンやエテンの反応について考える。

(1) ある試料に臭素を加えたところ臭素の色が消失した。この観察結果だけから、その試料がアルキンであると断定できるか。アルケンとの比較および反応条件の必要性に触れて説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

(1)

$H-C\equiv C-H$ はアセチレン（エチン）であり、分子式は C_2H_2 である。

中央の 2 つの炭素は三重結合で結ばれているため、炭素間の結合次数は 3 である。各炭素は水素との単結合を 1 本もつため、結合次数の合計は

$3+1=4$となり、炭素の原子価を満たす。

$CH_3-C\equiv CH$ はプロピンであり、分子式は C_3H_4 である。

中央の炭素は炭素との単結合を 1 本、別の炭素との三重結合を 1 本もつため、結合次数の合計は

$1+3=4$となる。末端の三重結合炭素も、炭素との三重結合（結合次数 3）と水素との単結合 1 本で、結合次数の合計は 4 となる。CH_3 の炭素は、炭素との単結合 1 本と水素との単結合 3 本をもち、合計は $1+3=4$ となる。

(2)

環がなく、炭素間三重結合を 1 つだけもち、それ以外の炭素間結合が単結合である炭化水素の一般式は

C_nH_{2n-2}である。

炭素数が 5 の場合、

$H=2\times5-2=8$となるため、分子式は

C_5H_8である。

ただし、C_5H_8 という分子式だけでは、必ずアルキンであるとは断定できない。

分子式は炭素数と水素数の関係を示すだけであり、二重結合を 2 つもつ構造や環状構造などでも同じ分子式になる場合がある。構造を決定するには、結合の種類や炭素骨格を確認する必要がある。

©ミライコーチング

解答 2

(1)

エチンの完全水素化は次の反応で表される。

$HC \equiv CH + 2H_2 \rightarrow CH_3 - CH_3$

エチン 1 mol に対して水素は 2 mol 必要である。

したがって、必要な水素の物質量は

$0.200\,\mathrm{mol} \times 2 = 0.400\,\mathrm{mol}$となる。

エテンの完全水素化は次の反応で表される。

$CH_2 = CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_3$

エテン 1 mol に対して水素は 1 mol 必要である。

したがって、必要な水素の物質量は

$0.200\,\mathrm{mol} \times 1 = 0.200\,\mathrm{mol}$となる。

エチンは三重結合から単結合まで変化するため、二重結合を経由する分だけ多くの水素を必要とする。

(2)

この主張は正しくない。

エチンと同じ物質量の水素を与えた場合、量だけからエテンだけが生成すると判断することはできない。

エチン 1 mol からエテン 1 mol への変化には水素 1 mol が必要である。しかし、その量の水素を供給しても、条件によっては一部がエタンまで変化し、未反応のエチンなどとの混合物になる可能性がある。エテンを選択的に得るには、エテンの段階で止められる触媒などの反応条件を選ぶ必要がある。

©ミライコーチング

解答 3

(1)

1 段階目では、三重結合が二重結合へ変化する。

$HC \equiv CH + Br_2 \rightarrow CHBr = CHBr$

生成物は 1,2-ジブロモエテンである。

さらに臭素が付加すると、二重結合が単結合へ変化する。

$CHBr = CHBr + Br_2 \rightarrow CHBr_2 - CHBr_2$

生成物は 1,1,2,2-テトラブロモエタンである。

最終生成物では各炭素が、隣の炭素との単結合 1 本、臭素との結合 2 本、水素との結合 1 本をもつ。

したがって、各炭素の結合数は

$1 + 2 + 1 = 4$となり、炭素の原子価 4 を満たす。

また、最終生成物の分子式は

$C_2H_2Br_4$であり、1 分子に水素原子 2 個、臭素原子 4 個をもつ。

(2)

アセチレン 1 mol が最終生成物になるには、臭素が 2 mol 必要である。

反応比は

$HC \equiv CH : Br_2 = 1 : 2$である。

したがって、必要な臭素の物質量は

$0.0500\,\mathrm{mol} \times 2 = 0.100\,\mathrm{mol}$となる。

解答 4

(1)

アセチレンへの水の付加では、代表的な条件下で最終的にアセトアルデヒドが生成する。

$HC \equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3CHO$

したがって、示性式は CH_3CHO、分子式は

C_2H_4Oである。

エタノールの分子式は

C_2H_6Oであり、水素数が異なる。

反応前のアセチレン 1 分子と水 1 分子に含まれる原子は、合わせて炭素 2 個、水素 4 個、酸素 1 個である。生成物も同じ原子数でなければならないため、水素が 6 個あるエタノールを生成物と考えることは原子数の保存に反する。

解答 5

(1)

臭素の色が消失したという観察だけでは、その試料がアルキンであるとは断定できない。

臭素はアルキンだけでなく、アルケンのような不飽和結合をもつ物質にも付加し、色が消失する場合がある。

したがって、臭素の脱色は不飽和結合の存在を示す手掛かりにはなるが、アルキン特有の反応とはいえない。

アルキンかどうかを判断するには、生成物や反応条件など、他の情報と合わせて考える必要がある。

©ミライコーチング