高校化学 L01 第 145 講 アルケンの付加反応

この講でできるようになること

- アルケンの炭素間二重結合に付加反応が起こるとき、炭素間の結合次数が 2 から 1 へ変わり、二つの炭素に新しい結合ができることを説明できる。
- エテンへの水素、臭素、水の代表的な付加反応について、反応条件と生成物を対応させられる。
- 原子数と炭素の原子価 4 を確認しながら、簡単な付加反応の生成物を判断できる。
- 臭素の脱色を利用した不飽和結合の検出について、分かることと分からないことを区別して説明できる。

二重結合に物質が加わる

付加反応で炭素間の結合はどう変わるか

アルケンは炭素間二重結合をもつ炭化水素である。最も簡単なアルケンであるエテンは、示性式で $CH_2=CH_2$ と表される。
エテンの二つの炭素原子は二重結合でつながっており、それぞれの炭素には水素原子が 2 個ずつ結びついている。
付加反応では、炭素間二重結合の**結合次数が 2 から 1 へ変わり**、その結果として二つの炭素原子に新しい結合を一つずつつくることができる。
「二重結合が全部切れて、二つの炭素原子が離れる」と考えてはいけない。付加後も炭素原子どうしの単結合は残る。
炭素原子は通常 4 本分の結合をつくる。この原子価 4 を確認すると、付加反応の生成物を考えやすい。

付加反応

付加反応とは、炭素間二重結合などをもつ物質に別の原子や原子団が加わり、二重結合の結合次数が小さくなって新しい結合が生じる反応である。
この講では、アルケンの代表例として主にエテンを用い、水素、臭素、水の付加を扱う。反応が進む細かな機構は扱わない。

エテンの構造と付加後の変化

エテンでは各炭素に水素が 2 個結びつく

エテンでは、二つの炭素原子が二重結合で結びつき、それぞれの炭素に水素原子が 2 個ずつ結びついている。各炭素について、もう一方の炭素との二重結合が 2 本分、水素原子との結合が 2 本分となり、炭素の結合は合計 4 本分である。
次の「水素の付加」では、反応前のエテンと反応後のエタンを左右に並べた比較図を用いて、炭素間二重結合が単結合へ変わる様子と、二つの炭素に新しい C-H 結合が 1 本ずつ生じることを確認する。
付加反応では炭素間結合が単結合へ変わるため、それぞれの炭素に新しく 1 本ずつ結合をつくる余地が生じる。

©ミライコーチング

付加反応を考える中心

エテンへの付加反応では、次の変化を一組として考える。

- 炭素間の結合次数が 2 から 1 へ変わる。
- 炭素どうしの結合そのものは残る。
- 二つの炭素に新しい結合が一つずつできる。
- 反応前後で各元素の原子数は保存される。

生成物を書くときは、炭素の原子価 4 と原子数の両方を確認する。

水素の付加

水素を加えるとエタンになる

エテンに水素 H_2 を付加すると、炭素間二重結合は単結合へ変わり、それぞれの炭素に水素原子が 1 個ずつ新たに結びつく。

この反応は、Ni などの触媒の存在下で加熱して進める代表的な反応として扱う。単にエテンと水素を混ぜれば同じ条件なしで速やかに進むと考えてはいけない。

反応は次のように表せる。

$$C_2H_4(g) + H_2(g) \xrightarrow[\text{加熱}]{\text{Ni 触媒}} C_2H_6(g)$$

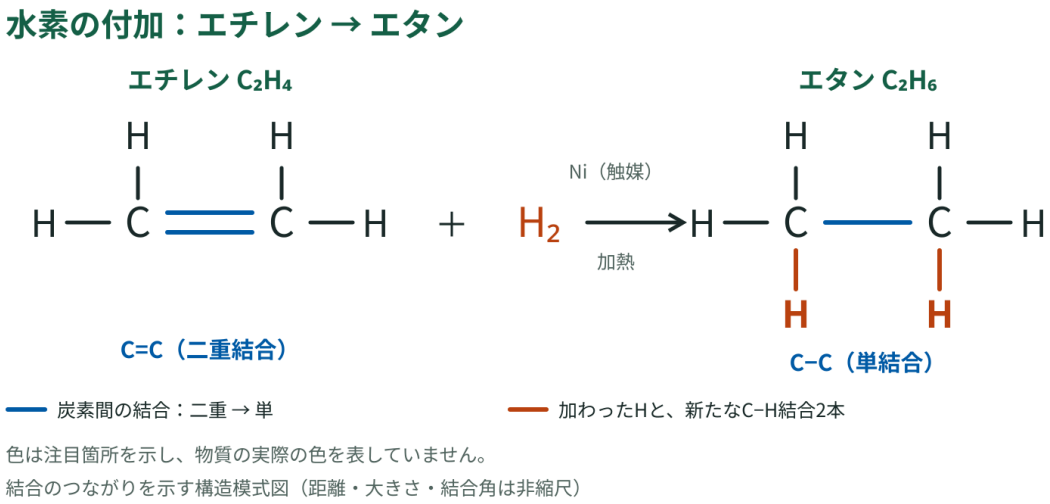

図 1　エテンへの水素付加における結合の変化

この比較図は原子のつながりと結合の変化を示す模式図である。図中の青は炭素間結合が C=C から C-C へ変化する箇所、橙は付加される H と新たに生じる 2 本の C-H 結合、黒は反応前から存在する 4 本の C-H 結合を示している。これらの色は注目する箇所を区別するためのものであり、物質や結合そのものの実際の色を表していない。また、原子の位置や距離は模式的であり、実物の縮尺を表していない。

分子式では $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ であり、炭素原子は前後とも 2 個、水素原子は前後とも 6 個で保存されている。

付加後のエタンでは、二つの炭素原子が単結合で結びつき、それぞれの炭素に水素原子が 3 個ずつ結びついている。

反応前のエテンでは炭素間結合が二重結合、反応後のエタンでは単結合である。炭素原子どうしが離れるのではなく、二重結合の結合次数が 1 つ減り、その分だけ各炭素に C-H 結合が 1 本ずつ増えている。

ハロゲンの付加

臭素は二つの炭素に一つずつ加わる

エテンに臭素 Br_2 を付加すると、炭素間二重結合が単結合へ変わり、それぞれの炭素に臭素原子が 1 個ずつ結びつく。
この講で二臭化物の生成を明確に扱うときは、水との副反応を避けられる**不活性な溶媒中などの条件**を想定する。
反応は次のように表せる。

$$C_2H_4 + Br_2 \xrightarrow[\text{不活性溶媒中}]{} C_2H_4Br_2$$

生成物は 1,2-ジブロモエタンであり、示性式では CH_2Br-CH_2Br と表せる。
次の構造図では、炭素間結合が単結合となり、二つの炭素に臭素原子が 1 個ずつ加わっている。



図 2　エテンへの臭素付加で生じる 1,2-ジブロモエタン

反応前は C_2H_4 と Br_2 なので、炭素 2 個、水素 4 個、臭素 2 個がある。反応後の $C_2H_4Br_2$ にも同じ数の原子が含まれており、原子数は保存されている。
各炭素について見ると、C-C 単結合が 1 本分、C-H 結合が 2 本分、C-Br 結合が 1 本分で合計 4 本分となり、炭素の原子価 4 とも一致する。

臭素水の脱色と二臭化物生成を同一視しない

臭素を含む溶液の色がアルケンとの反応によって薄くなったり消えたりする現象は、不飽和結合を調べる手掛かりとして使われる。
ただし、**臭素水**では水も反応系に存在するため、不活性溶媒中での単純な臭素付加と生成物を完全に同一視してはいけない。
したがって、「臭素水が脱色したから、必ず 1,2-ジブロモ化合物だけが生成した」と断定するのは不適切である。
また、臭素を消費して脱色を起こす物質はアルケンだけとは限らない。臭素の脱色は不飽和結合の存在を示唆する観察の一つであるが、**脱色だけで試料をアルケンと一意に同定できるわけではない**。

©ミライコーチング

臭素は管理された実験環境で扱う

臭素は刺激性・毒性があり、安全管理が必要な物質である。
この教材では反応式や資料から性質を考える。家庭で臭素や臭素を含む試薬を調製したり、アルケンとの反応を試したりすることは想定しない。

水の付加

エテンの水和では反応条件が必要になる

エテンに水が付加すると、エタノールを生じる。エテンの一方の炭素には H が、もう一方の炭素には OH が加わった形になる。
代表的な学習条件として、酸触媒、たとえばリン酸の存在下で加熱して反応させる場合を扱う。単にエテンへ水を混ぜるだけで同じ反応が十分に進むと説明してはいけない。
反応は次のように表せる。

$$C_2H_4 + H_2O \xrightarrow[\text{加熱}]{\text{酸触媒（例：リン酸）}} C_2H_5OH$$

示性式では、反応を $CH_2=CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$ と表せる。
反応前には炭素 2 個、水素 6 個、酸素 1 個があり、生成するエタノールにも炭素 2 個、水素 6 個、酸素 1 個が含まれるため、原子数は保存されている。
この講ではエテンのように生成物を一意に扱いやすい対称なアルケンを中心にする。非対称なアルケンへ水やハロゲン化水素を付加するときには、どちらの炭素に何が加わるかという問題が生じる場合があるが、その配向を決める規則や反応機構はここでは扱わない。

代表的な付加反応を比較する

加わる物質と条件を対応させる

エテンを中心に代表的な付加反応を整理すると、次のようになる。

加わる物質	代表的な条件	生成物	二重結合の変化
H_2	Ni などの触媒・加熱	エタン	C=C → C-C
Br_2	不活性溶媒中など	1,2-ジブロモエタン	C=C → C-C
H_2O	酸触媒・加熱	エタノール	C=C → C-C

どの反応でも、炭素間の結合次数は 2 から 1 へ変わる。そのうえで、水素付加では H が一つずつ、臭素付加では Br が一つずつ二つの炭素へ加わる。
水の付加では H と OH が加わる。これらの生成物と反応条件は、この段階では代表的な反応として正確に覚える必要がある。
「二重結合があるから何でも条件なしに付加する」と考えるのではなく、**何を付加するかと、どの条件が必要かを組にして扱う**ことが重要である。

例題

例題 1：エテンへの水素付加

問題

エテン $\mathrm{CH_2=CH_2}$ に、Ni 触媒の存在下で加熱して水素を反応させた。
生成物の示性式を答え、炭素間結合と各炭素に結びつく水素原子の数がどのように変化したか説明せよ。

解答・解説

生成物はエタンであり、示性式は $\mathrm{CH_3-CH_3}$ である。
反応前のエテンでは炭素間結合は二重結合であり、それぞれの炭素に水素原子が 2 個ずつ結びついている。
水素 $\mathrm{H_2}$ が付加すると、炭素間の結合次数が 2 から 1 へ変わる。その結果、二つの炭素に水素原子が 1 個ずつ新たに結びつき、それぞれの炭素に水素原子が 3 個ずつ結びついたエタンとなる。
分子式で原子数を確認すると、反応前は $\mathrm{C_2H_4+H_2}$ なので炭素 2 個、水素 6 個であり、生成物 $\mathrm{C_2H_6}$ でも炭素 2 個、水素 6 個である。
炭素間の結合が完全に失われるのではなく、二重結合が単結合へ変わる点が重要である。

例題 2：臭素付加の生成物

問題

エテンに、不活性溶媒中で臭素 $\mathrm{Br_2}$ を反応させた。
生成物の示性式を答え、二つの臭素原子がどのように加わるか説明せよ。

解答・解説

生成物は 1,2-ジブロモエタンであり、示性式は $\mathrm{CH_2Br-CH_2Br}$ である。
エテンの炭素間二重結合の結合次数が 2 から 1 へ変わり、二つの炭素原子に臭素原子が 1 個ずつ新たに結びつく。
反応は分子式で次のように表せる。

$$\mathrm{C_2H_4+Br_2\rightarrow C_2H_4Br_2}$$

左辺では炭素 2 個、水素 4 個、臭素 2 個であり、右辺でも同じ原子数である。
また、生成物中の各炭素には、もう一方の炭素との単結合 1 本、水素との結合 2 本、臭素との結合 1 本があり、炭素の原子価 4 を満たしている。

例題 3：エテンへの水の付加

問題

エテンに水を付加してエタノールを得る反応について答えよ。
代表的な反応条件と生成物の示性式を示し、「水を混ぜるだけでよい」という説明が適切でない理由を説明せよ。

解答・解説

代表的な条件として、酸触媒、たとえばリン酸の存在下で加熱して反応させる条件を扱う。
生成物はエタノールであり、示性式は CH_3CH_2OH である。反応は次のように表せる。

$$CH_2=CH_2+H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$$

炭素間の二重結合が単結合へ変わり、一方の炭素に H、もう一方の炭素に OH が加わったと考えられる。
この反応には代表的な触媒・温度条件が必要であるため、「エテンと水をただ混ぜれば同じ反応が十分に進む」と説明するのは適切ではない。
この講では生成物が一意に扱えるエテンを用いており、非対称なアルケンでの付加の向きを決める規則は扱わない。

演習

演習 1

エテンへの水素付加について答えよ。

1. Ni 触媒の存在下で加熱し、エテン 1 分子に水素 1 分子が付加したときの生成物の分子式を答えよ。
2. 付加前後で炭素間の結合次数がどのように変わるか答え、そのとき各炭素に新たにできる結合を説明せよ。

演習 2

エテンへの臭素付加について答えよ。

1. 不活性溶媒中でエテンに Br_2 を付加したときの生成物の示性式を答えよ。
2. 生成物中の一つの炭素原子について、炭素の原子価 4 がどのように満たされているか説明せよ。

演習 3

エテンへの水の付加について答えよ。

1. エテンに水を付加してエタノールを生成させるときの代表的な条件を答えよ。
2. 生成するエタノールの示性式を答え、反応前後で炭素原子と酸素原子の数が保存されていることを説明せよ。

©ミライコーチング

演習 4

臭素を用いた不飽和結合の確認について答えよ。

1. 臭素を含む試薬の色が試料との反応で消えたとき、この観察からどのようなことが示唆されるか答えよ。
2. 臭素水の脱色を観察しただけで、「試料はアルケンであり、生成物は二臭化物だけである」と断定してよいか。理由を説明せよ。

演習 5

アルケンの付加反応について答えよ。

1.「エテンへの付加反応では二重結合がすべて切れ、二つの炭素原子が別々になる」という説明が誤りである理由を説明せよ。
2. 非対称なアルケンへの水やハロゲン化水素の付加について、この講で生成物の向きを一般化して一意に決めない理由を説明せよ。

演習 6

エテン $CH_2=CH_2$ に臭素 Br_2 が不活性溶媒中で 1 分子付加して 1,2-ジブロモエタンを生じる反応について、反応前後の炭素・水素・臭素の原子数を確認し、この反応式が原子数保存を満たすことを説明せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

生成物の分子式は C_2H_6 であり、物質はエタンである。
エテン C_2H_4 に水素 H_2 が付加するため、炭素原子は 2 個のまま、水素原子は 4 個から 6 個になる。

2.

炭素間の結合次数は **2 から 1 へ変わる**。
二重結合が単結合へ変わることで、二つの炭素それぞれに新しい C-H 結合が 1 本ずつできる。
炭素どうしの結合そのものがなくなるわけではなく、反応後も C-C 単結合が残る。

解答 2

1.

生成物の示性式は CH_2Br-CH_2Br であり、1,2-ジブロモエタンである。
二重結合が単結合へ変わり、二つの炭素に Br 原子が 1 個ずつ加わる。

2.

生成物中の一つの炭素には、もう一方の炭素との C-C 単結合が 1 本、水素原子との C-H 結合が 2 本、臭素原子との C-Br 結合が 1 本ある。
したがって、結合は合計 4 本分となり、炭素の原子価 4 を満たしている。

©ミライコーチング

解答 3

1.

代表的な条件として、**酸触媒、たとえばリン酸の存在下で加熱する条件**を用いる。
単にエテンと水を混ぜるだけで同じ反応が十分に進むと考えてはいけない。

2.

生成物の示性式は CH_3CH_2OH である。
反応式は $C_2H_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$ と表せる。
反応前には炭素原子が 2 個、酸素原子が 1 個あり、生成物にも炭素原子が 2 個、酸素原子が 1 個含まれているため、これらの原子数は保存されている。

解答 4

1.

臭素が反応によって消費されたことから、**試料に炭素間二重結合などの不飽和結合が存在する可能性**が示唆される。
ただし、臭素を消費する反応はアルケンだけに限らないため、脱色だけで物質を一意に決めることはできない。

2.

断定してはいけない。
臭素水では水も反応系に存在するため、不活性溶媒中での単純な臭素付加と生成物が必ず同じになるとは限らない。また、臭素を消費して脱色を起こす物質が必ずアルケンであるとも限らない。
したがって、脱色は不飽和結合を調べる手掛かりではあるが、「アルケンであること」や「二臭化物だけが生成したこと」を単独で確定する証拠にはならない。

解答 5

1.

付加反応では炭素間二重結合の**結合次数が 2 から 1 へ変わる**のであり、炭素どうしの結合が完全になくなるわけではないからである。
反応後も二つの炭素は C-C 単結合でつながっており、その二つの炭素に新しい結合がそれぞれ形成される。

2.

非対称なアルケンでは、二重結合をつくる二つの炭素が同じ環境ではないため、水やハロゲン化水素の成分がどちらの炭素へ加わるかという問題が生じる場合がある。
その向きを判断するには、この講ではまだ扱わない配向に関する規則や反応条件の知識が必要になる。そのため、この講ではエテンのような対称なアルケンを中心に扱い、未導入の規則を使って生成物を一意に決めない。

©ミライコーチング

解答 6

反応は次のように表せる。

$$\mathrm{C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2}$$

反応前には、エテンに炭素原子 2 個と水素原子 4 個、臭素分子に臭素原子 2 個が含まれている。
反応後の 1,2-ジブロモエタンにも、炭素原子 2 個、水素原子 4 個、臭素原子 2 個が含まれている。
したがって、炭素・水素・臭素の原子数はすべて反応前後で一致しており、この反応式は原子数保存を満たしている。

©ミライコーチング