アルキンの反応

☆アルキンの命名法

アルキン：炭素–炭素三重結合をもつ化合物

内部アルキン → RC≡CR

末端アルキン → RC≡CH

・慣用名

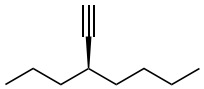
HC≡CH	$H_3CC{\equiv}CCH_3$
アセチレン	ジメチルアセチレン
(acetylene)	(dimethylacetylene)

・IUPAC名

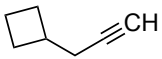
主鎖に含まれる場合 → アルカンの –ane を –yne に変える

HC≡CH	$H_3CC{\equiv}CCH_3$
エチン	2-ブチン
(ethyne)	(2-butyne)

主鎖に含まれない場合 → 語尾を-ynylとした置換記名を用いる

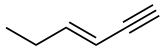


(S)-4-エチニルオクタン
((S)-4-ethynyloctane)

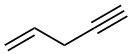


2-プロピニルシクロブタン
(2-propynylcycrobutane)

※二重結合と三重結合の両方を主鎖中に持つ化合物は
「アルケニン(alkenyne)」と呼ぶ



3-ヘキセン-1-イン
(3-hexen-1-yne)



1-ペンテン-4-イン
(1-penten-4-yne)

☆アルキンの性質

・強固な結合

1.203 Å（二重結合：1.33 Å）

H−C≡C−H

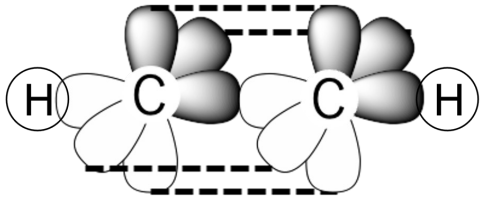
180°

結合乖離エネルギー：299 kcal/mol
（二重結合：173 kcal/mol）

↓

高エネルギーを利用して溶接などに用いられている

・高い酸性度



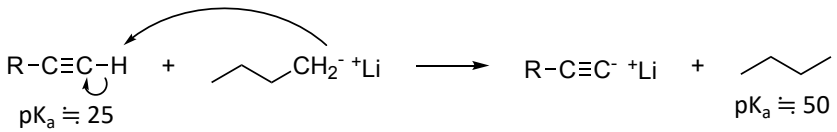
σ結合 × 1
π結合 × 2

sp混成→酸性度高

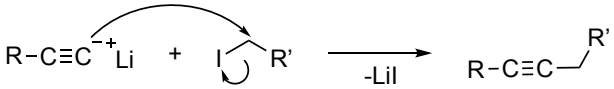
H_3C -CH_3	$H_2C{=}CH_2$	HC≡CH
sp_3混成	sp_2混成	sp混成
pK_a = 50	pK_a = 44	pK_a = 25

☆アルキンの合成

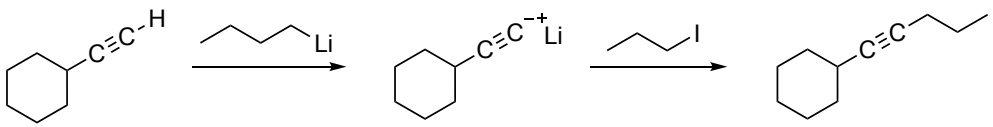
・アルキニルアニオンからの合成



ケトンや第一級ハロアルカンなどに求核付加する

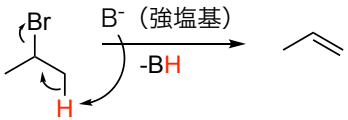


（例）

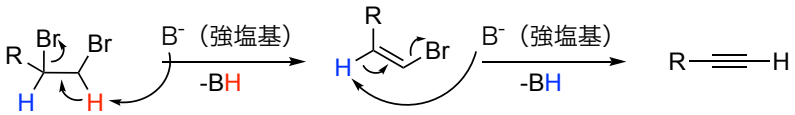


・ジハロアルカンからの合成

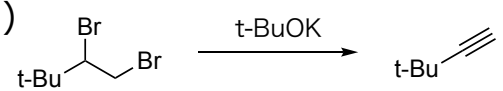
ハロアルカンの場合

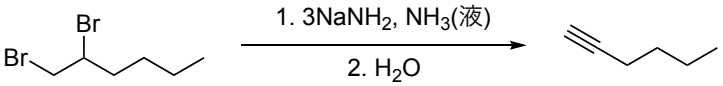


隣接ジハロアルカンの場合

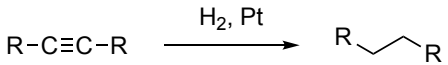


（例）





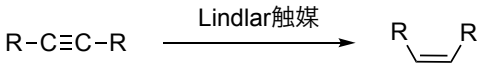
☆アルキンの還元



通常の接触還元ではアルカンまで還元される

・Lindlar触媒による還元

Lindlar触媒：パラジウム（Pd）を酢酸鉛やキノリンで処理して活性を下げた不均一触媒

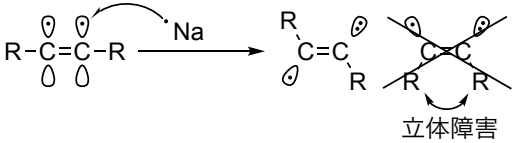


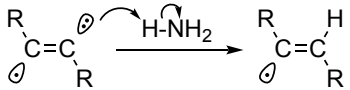
シス選択的

・<u>金属ナトリウム</u>による還元

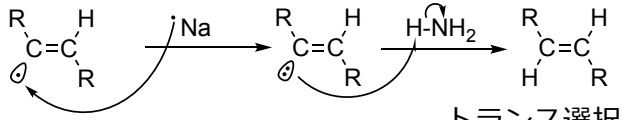
強力な電子供与体

→液体アンモニアに溶かして還元剤とする





もう一度電子移動とプロトン移動が起き、
トランスアルケンに還元される

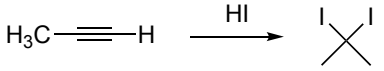


トランス選択的

☆アルキンの求電子付加反応

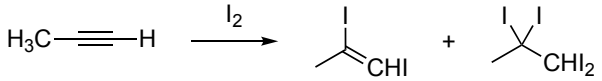
・ハロゲン化水素の付加

アルケンと同様の機構で進行し、
ジェミナルジハロアルカンが生成



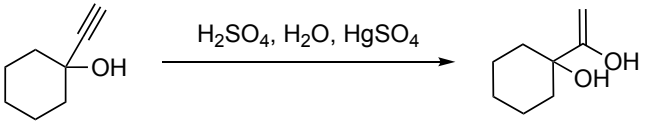
マルコフニコフ則に従い、
ハロゲンは同じ側に付加

ハロゲン分子の場合も同様に進行する



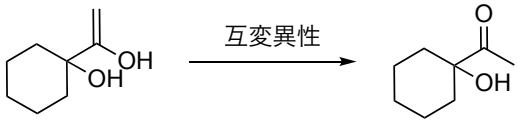
・酸による水和反応

アルキンの水和は活性化エネルギーが大きく、
水銀などのLewis酸や高温が必要になる。



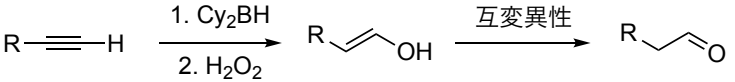
マルコフニコフ則

生成するエノールは互変異性によって
カルボニルに変化する。



・ヒドロホウ素化・酸化反応

逆マルコフニコフ型で進行する。



反応性を抑えるため、嵩高いボランを用いる