

4160. アルキン (三重結合を含む炭化水素)

アルキン類は三重結合を含む炭化水素です。

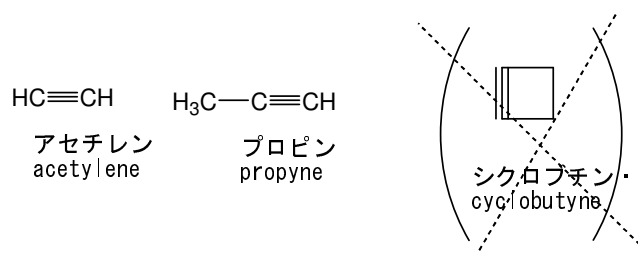


図 1. アルキンの化合物例.

三重結合を含む部分構造 ($\text{—C}\equiv\text{C—}$) の炭素原子は sp 混成軌道を取り、結合角は原則として 180 度で、三重結合を含む部分の構造は直線状となります。したがって、環状アルキンは小さな環では大きなひずみが生じるため、小員環のものは存在せず、大員環 ($9\sim 10$ 員環以上) となります。

結合の形態

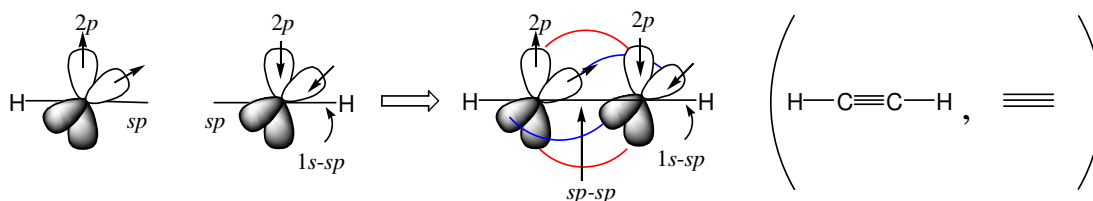


図 2. 三重結合の結合形態.

図 2. 三重結合の結合形態.

官能基

一般名はアルキニル (alkynyl) といいます。具体例は、 $\text{CH}\equiv\text{C—}$ エチニル (ethynyl), $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—}$ 1-プロピニル (1-propynyl), $\text{CH}\equiv\text{C—CH}_2\text{—}$ 2-プロピニル (2-propynyl) (慣用名: プロパギル (propagyl)) などです。

官能基の性質

疎水性基です。三重結合を含むため化学的に活性で、たとえば、ハロゲンを吸収して2ハロゲン体から4ハロゲン体までを与えます。ベンゼン環に置換したアルキニル基は電子供与性置換基の性質であり、芳香族求電子置換反応に対し活性化、オルト、パラ配向性ですが、アルケニルよりその置換基効果の寄与は小さいといわれています。理由はよくわかりませんが、アルキンの不飽和結合としての化学的活性は、アルケンに比べて小さいといわ

れています。

アルキンの合成法

ハロアルケンの E2 脱離. NaNH_2 等の強い塩基を用いて, 二重結合に直結したハロゲン (X) を隣接する H とともに脱離します. sp^2 混成軌道に結合したハロゲン原子は, sp^3 に結合したもより脱離しにくいため強力な塩基が必要となります。

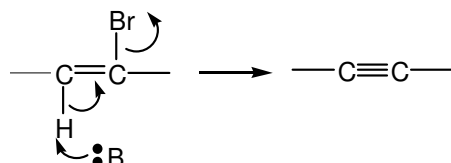


図 3. ハロアルケンの E2 脱離.

$\equiv\text{C-H}$ の金属塩を用いる SN_2 反応. 三重結合に直結した H は酸性が強いため (その理由は後述します) 金属と置換します. その金属塩とハロゲン化アルキルでアルキン類を合成します。

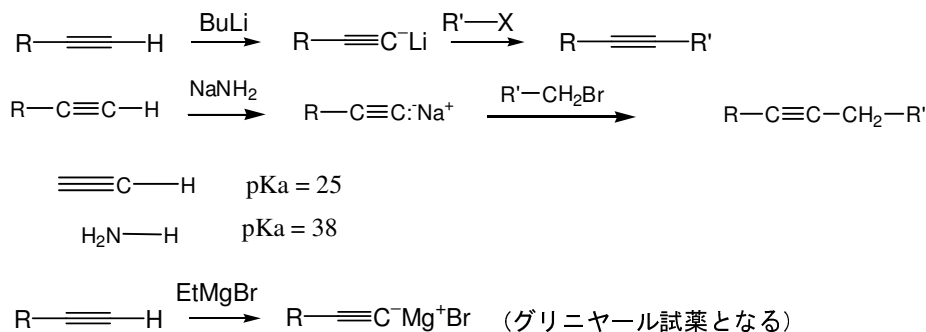


図 4. $\equiv\text{C-H}$ の H は強い酸性の性質 (炭素酸) を有し, その金属塩を用いてアセチレン誘導体を合成する。

アルキンのおもな反応

接触還元法によりアルキンは水素を吸収し, アルケン \rightarrow アルカンへ変化します (アルケンの合成を参照)。

アルキンは, X_2 , HX , H_2O と付加反応をし, アルケン誘導体を与えます. とくに, H_2O を付加した水和体 (エノール型) はケト型に変化しますので, アセチレンからのアセトアルデヒドを工業的に製造する方法に採用されています。

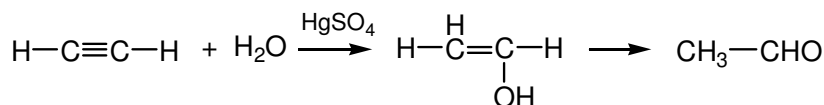


図 5. アセトアルデヒドの工業的合成方法.