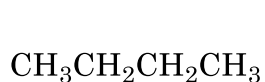


予習 ここで必要なアルキンに関する知識
 ★★授業の前にやっておこう!!★★

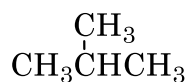
1.

[解答]

< アルカン >



ブタン

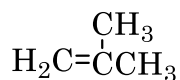


2-メチルプロパン

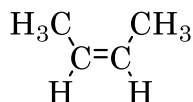
< アルケン >



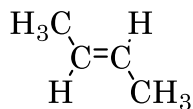
1-ブテン



2-メチル-1-プロペン



cis-2-ブテン



trans-2-ブテン

2.

[解答]

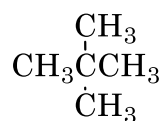
< アルカン >



ペンタン



2-メチルブタン

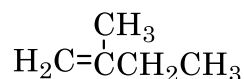


2,2-ジメチルプロパン

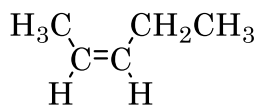
< アルケン >



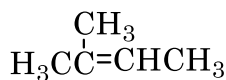
1-ペンテン



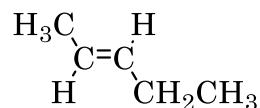
2-メチル-1-ブテン



cis-2-ペンテン



2-メチル-2-ブテン

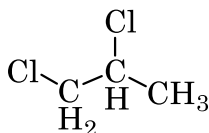


3-メチル-1-ブテン

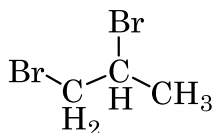
3.

[解答]

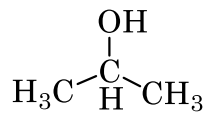
(1)



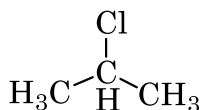
(2)



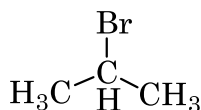
(3)



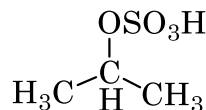
(4)



(5)



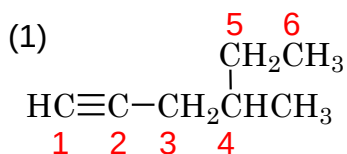
(6)



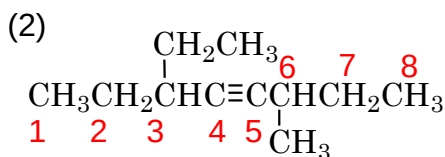
★★本文の解答★★

問 1

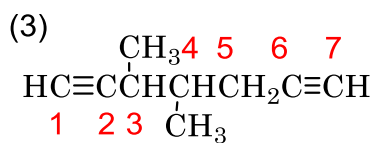
〔解答〕



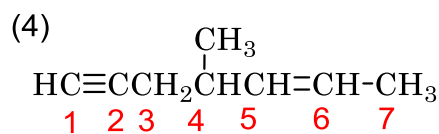
4-メチル-1-ヘキシン



3-エチル-6-メチル-4-オクチン



3, 4-ジメチル-1, 6-ヘプタジイン



4-メチル-5-ヘプテン-1-イン

(1) は一番長い炭素鎖を主鎖として命名するため、4 番にメチル基が結合している炭素数 6 個のアルキンとして命名する.

(2) は一番長い炭素鎖を主鎖として命名するが、三重結合の番号はどちらから数えても同じである。また主鎖のどちらから番号を付けても、メチル基とエチル基は 3 番と 7 番となる。この場合、アルファベットの早いエチル基の番号が小さくなるように命名する。

(3)は、三重結合が2個有しているが、左右どちらから番号を付けても1番と6番になるため、メチル基の番号が重要となる。メチル基は、左右

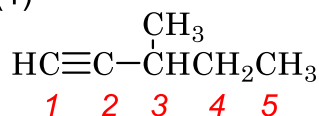
によって番号が異なり， 3， 4 あるいは 4， 5 となる． この場合， 最初の番号が小さくなるように 3， 4 となるように命名する．

(4)は，二重結合と三重結合を有しているが，左右によって番号が異なるため，どちらかの番号が小さくなるようにする． このため， 三重結合の番号が 1 番となるように命名する．

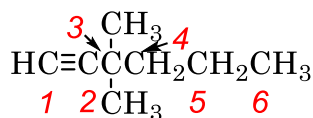
問 2

[解答]

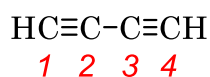
(1)



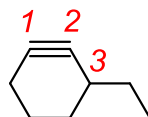
(2)



(3)



(4)

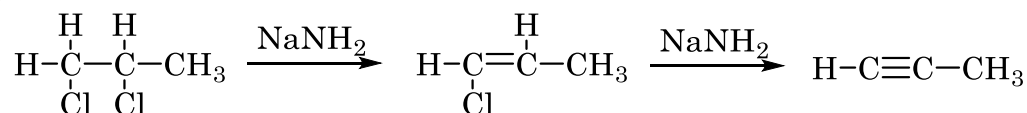


(4)は三重結合を形成する炭素が必ず 1 となる． 環状化合物の場合， 位置番号の 1 は書かない．

問 3

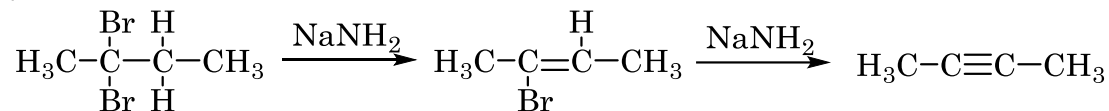
[解答]

(1)



第一段階では，ジハロゲン化アルキルに強塩基を作用させて脱塩化水素反応を行い，ハロゲン化アルキルを生成する． 塩素は 1 位と 2 位にあるが， 2 位の塩素がアニオンとして，隣接する炭素に結合した水素（ β 位の水素）が水素カチオンとしてそれぞれ脱離して二重結合を生成する． 次の第二段階では，強塩基によってさらに脱塩化水素反応が起こり，アルキンが生成する．

(2)

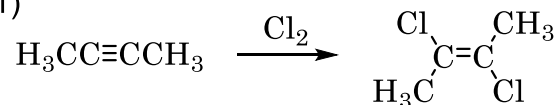


第一段階では，ジハロゲン化アルキルに強塩基を作用させて脱臭化水素反応を行い，ハロゲン化アルケンを生成する． β 位の水素が1位と3位にあり，2種類のアルケンの生成が考えられるが，主反応はザイツェフの法則によって決まり，3位のメチレン基の水素が脱離するため，二重結合が2位に生成する．第二段階では，強塩基によってさらに脱臭化水素反応が起こり，アルキンが生成する．

問 4

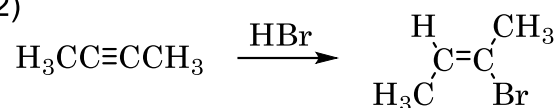
[解答]

(1)



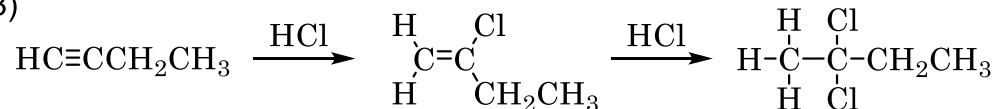
2-ブチンに対して塩素を1モル反応させる場合，トランス型のアルケンが生成するように付加反応が進行して，*trans*-2,3-ジクロロ-2-ブテンが生成する．

(2)



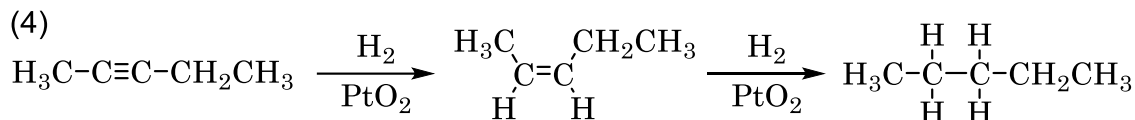
2-ブチンに対して臭化水素を1モル反応させる場合，トランス型のアルケンが生成するように付加反応が進行して，*trans*-2-ブromo-2-ブテンが生成する．なお，2-ブチン是对称アルキンであるためマルコウニコフ則を使用する必要はない．

(3)

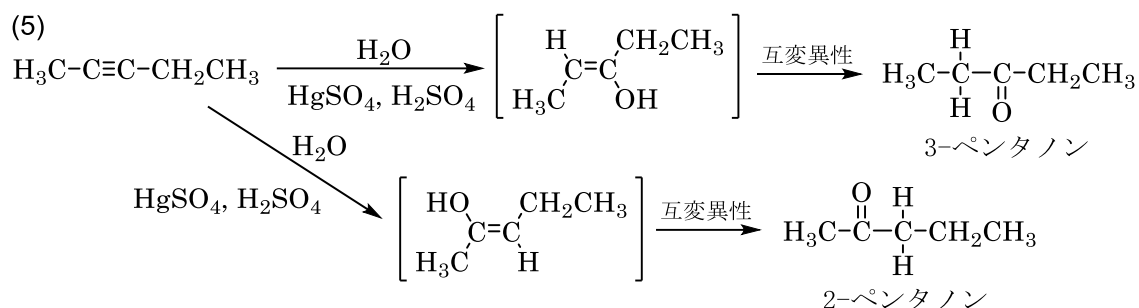


1-ブチンに対して塩化水素を2モル反応させる場合，第一段階も第二

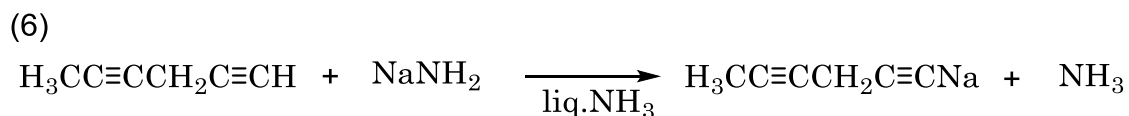
段階もマルコウニコフ則に従って付加反応が進行して，2,2-ジクロロブタンが生成する．



2-ペンチンに白金触媒存在下，水素を付加反応させる場合は水素が2分子付加反応する．第一段階では *cis*-2-ペンタンが生成するものの，さらに水素が付加反応してペンタンが生成する．



この反応は，水が水素陽イオンと水酸化物イオンとなってアルキンに対して付加反応する形式となるが，三重結合に直接結合した水素がないため，マルコウニコフ則が適用できない．このため，水素陽イオンが2位に反応した場合と，3位に反応した場合の2種類のエノールが得られ，その後，互変異性によって3-ペンタノンと2-ペンタノンの2種類のケトンが得られる．

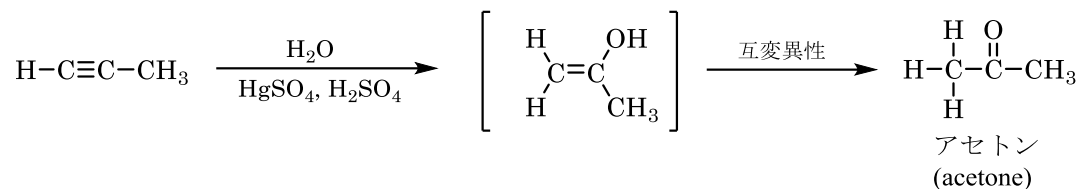


強塩基がアルキンと反応してアセチリドを生成するのは，三重結合の炭素に直接水素が結合しているときだけである．この場合は，右端の水素が三重結合の炭素に直接結合しているため，水素陽イオンがナトリウムアミドによって引き抜かれてアセチリドを生成する．

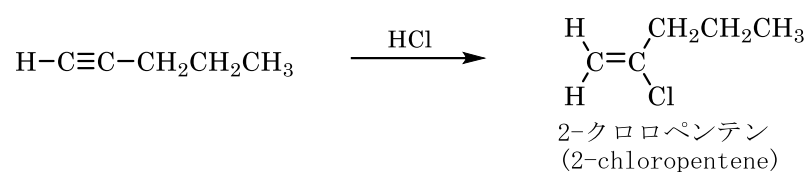
問 5

[解答]

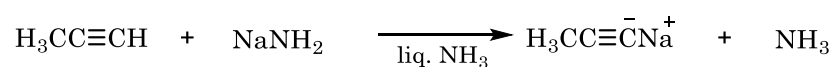
(1) マルコウニコフの法則により水の水素陽イオンが1番目の炭素に、水酸化物イオンが2番目の炭素に付加してエノールが生成する。その後、互変異性化がおこりケトンが生成する。



(2) マルコウニコフの法則により塩化水素の水素陽イオンが1番目の炭素に、塩素陰イオンが2番目の炭素に付加する。



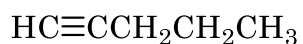
(3) ナトリウムアミドのような強塩基の作用により、三重結合の炭素に結合している水素が水素陽イオンとして引き抜かれて、アセチリドを生成する。



●● 演習問題 A 基本の確認をしましょう ●●

5-A 1

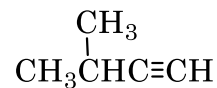
[解答]



1-ペンチン



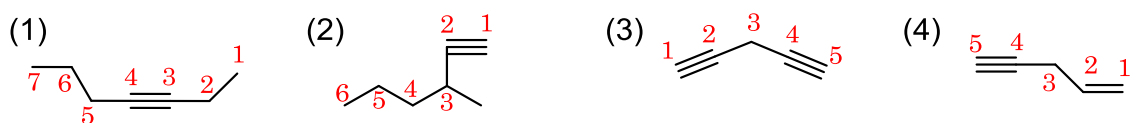
2-ペンチン



3-メチル-1-ブチン

ナトリウムアミドと反応するアルキンは、三重結合に直接水素が結合している場合だけなので、1-ペンチンと3-メチル-1-ブチンは反応するが、2-ペンチンは反応しない。

5-A 2



[解答]

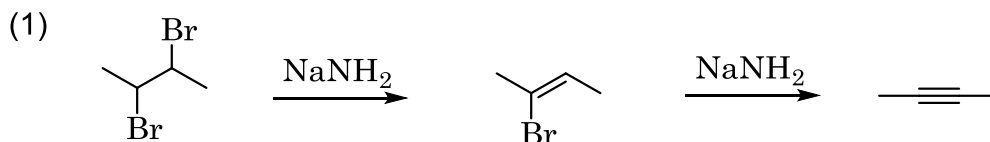
- (1) 3-ヘプチン
 (2) 3-メチル-1-ヘキシン
 (3) 1,4-ペンタジイン
 (4) 1-ペンテン-4-イン

(1)～(3)は上のように番号を付けて命名する．

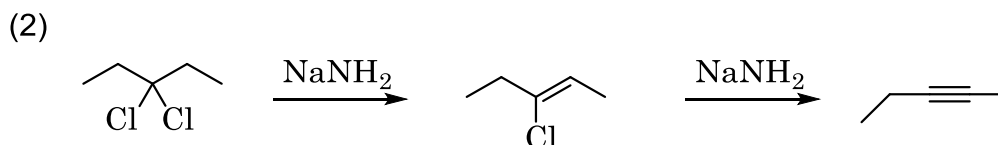
(4)は，左右のどちらから番号をつけるかによって，1-ペンテン-4-インと4-ペンテン-1-インの2種類の名称が考えられるが，多重結合に付与される番号はどちらも1番と4番である．この場合は，二重結合の番号を優先するため，1-ペンテン-4-インが正解となる．

5-A3

[解答]



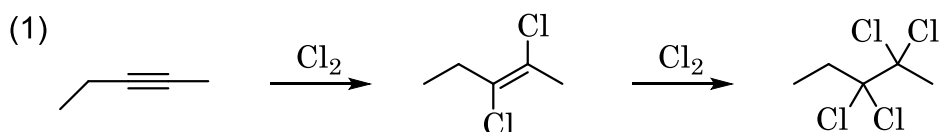
第一段階では，ジハロゲン化アルキルにナトリウムアミドを作用させて脱臭化水素反応を行い，ハロゲン化アルケンを生成する．これは臭素が陰イオン， β 位の水素が水素陽イオンとして脱離して二重結合を生成する段階である．次の第二段階でもハロゲンが残っているため，ナトリウムアミドによってさらに脱臭化水素反応が起こり，アルキンが生成する．



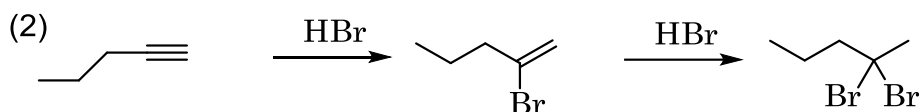
(2)も(1)と同様の反応であり，第一段階では脱塩化水素反応によってハロゲン化アルケンが，第2段階でもさらに脱塩化水素反応が起こりアルキンを生成する．

5-A 4

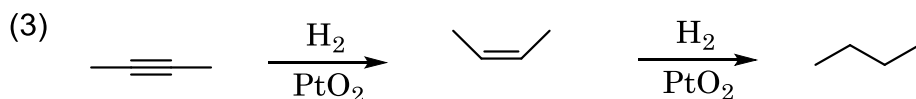
[解答]



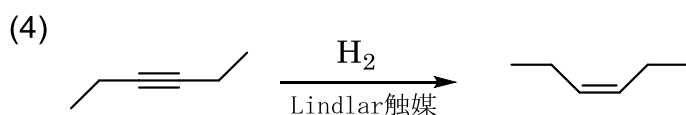
第一段階で塩素 1 分子が付加反応してトランス型のジハロゲン化アルケンが生成する．その後，第二段階で塩素 1 分子がさらに付加反応して 2, 2, 3, 3-テトラクロロペンタンが得られる．



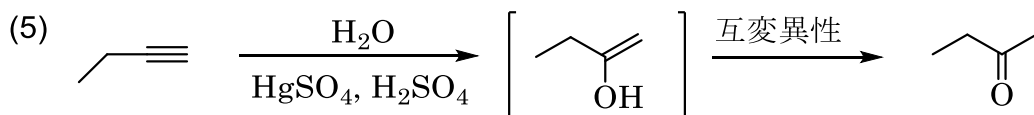
第一段階で臭化水素 1 分子が付加反応してハロアルケンが生成する．この際，マルコウニコフ則に従って付加反応が起こる．第二段階も同様にマルコウニコフ則に従って臭化水素が付加反応し，2, 2-ジブロモペンタンが得られる．



使用している触媒が白金触媒であるため，水素が 2 分子付加反応する．第一段階で水素 1 分子が付加反応して *cis*-2-ブテンを生じた後，第二段階でさらに水素が付加反応してブタンが生成する．



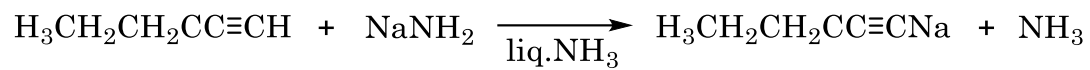
触媒がリンドラー触媒であるため，水素が 1 分子だけ付加反応してアルケンが生成したところで反応は停止する．この際，シス型のアルケンが生成することが重要であり，*cis*-3-ヘキセンが生成する．



この反応は，水が水素陽イオンと水酸化物イオンとなってアルキンに対して付加反応する形式となるが，マルコウニコフ則に従って付加反応が起こる．付加反応によってエノール型が生成するが，これは不安定で水酸基の水素が移動してケト型である 2-ブタノンに変化して反応が終了

する．

(6)

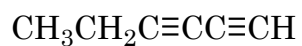


強塩基がアルキンと反応してアセチリドを生成するのは，三重結合の炭素に直接水素が結合しているときだけである．この場合は，右端の水素が三重結合の炭素に直接結合しているため，水素陽イオンがナトリウムアミドによって引き抜かれてアセチリドを生成する．

▲▲演習問題 B もっと使えるようになりましょう▲▲

5-B 1

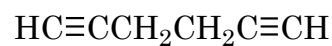
[解答]



1, 3-ヘキサジイン



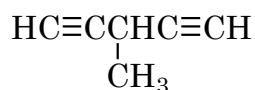
1, 4-ヘキサジイン



1, 5-ヘキサジイン



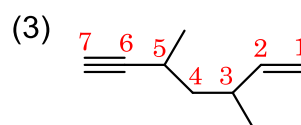
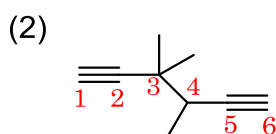
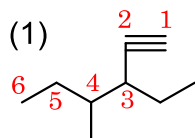
2, 4-ヘキサジイン



3-メチル-1, 4-ペンタジイン

ナトリウムアミドと反応するアルキンは、三重結合に直接水素が結合している場合だけなので、ナトリウムアミドと反応するアルキンは、2, 4-ヘキサジイン以外の 4 種類のアルキンである

5-B 2



[解答]

- (1) 3-エチル-4-メチル-1-ヘキシン
 (2) 3, 3, 4-トリメチル-1, 5-ヘキサジイン
 (3) 3, 5-ジメチル-1-ヘプテン-6-イン

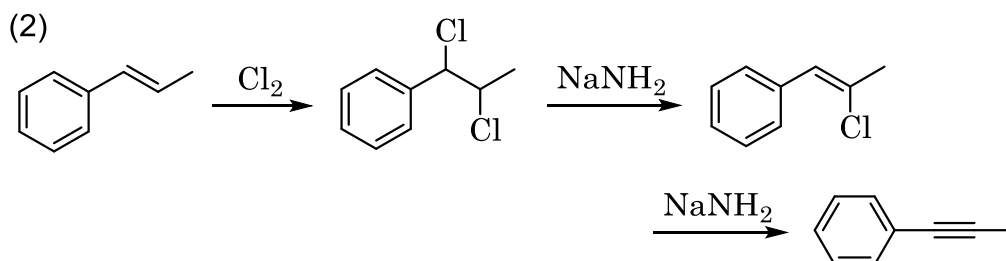
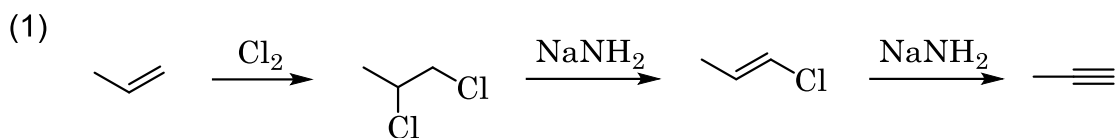
(1)は三重結合を含む一番長い炭素鎖を主鎖として、かつ三重結合の位置番号が小さくなるように命名する。

(2)は右から番号を付けると、3, 4, 4-トリメチル-1, 5-ヘキサジインとなる。三重結合の番号は左右どちらから付けても同じであるため、メチル基の番号が小さくなるように、3, 3, 4-トリメチル-1, 5-ヘキサジインと命名する。

(3)は、二重結合と三重結合の番号は左右どちらから付けても同じなので、二重結合の番号が小さくなるように命名する。

5-B 3

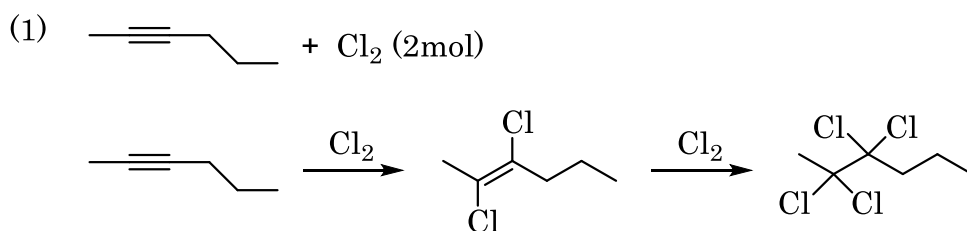
[解答]



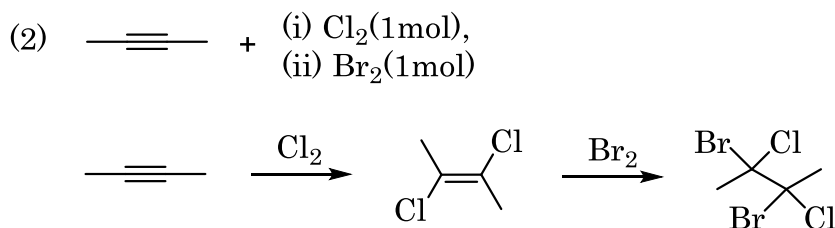
(1)も(2)もアルケンからアルキンを合成する経路を考えれば良い．この場合，(A)アルキンはジハロゲン化アルキルから二段階の脱離反応によって合成できることと，(B)ジハロゲン化アルキルはアルケンへのハロゲンの付加反応によって合成できる，という2種類の項目を，(B)から(A)となるように組み合わせて合成経路を考えれば良い．ハロゲンは塩素を用いて記入しているが，臭素であっても構わない．

5-B 4

[解答]

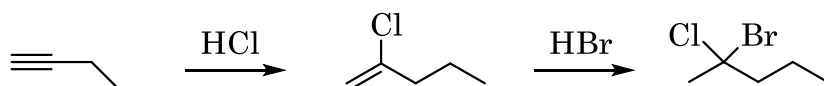
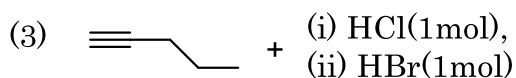


隣接する炭素に塩素が4原子結合しているので，塩素2分子を三重結合に付加反応させれば目的物が得られる．

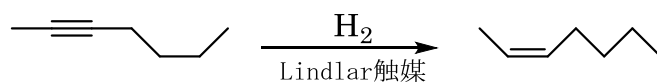
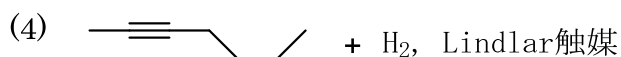


(1)と同様，隣接する炭素にハロゲンが4原子結合しているので，最初

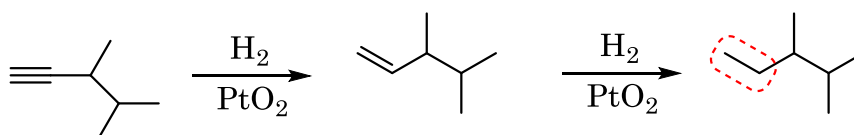
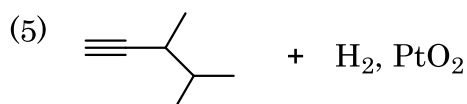
に塩素分子を付加反応させ、その後、臭素分子を付加反応させることで目的物が得られる。なお、塩素と臭素の反応させる順番は逆にしても構わない。



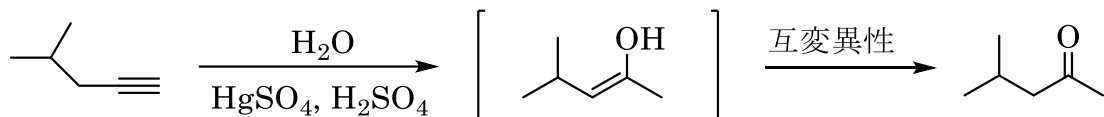
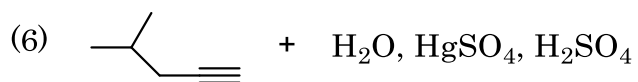
2 位に塩素と臭素が結合しているので、マルコウニコフ則に従って三重結合にハロゲン化水素を二段階で付加反応させれば良い。第一段階で塩化水素、第二段階で臭化水素を付加反応させると目的物となる。なお、塩化水素と臭化水素の反応させる順番は逆にしても構わない。



シス型のアルケンが目的物であるので、リンドラー触媒を用いた水素の付加反応によって合成できる。



目的のアルカンをアルキンから合成するということは、分岐している炭素は三重結合には出来ないことから、赤い点線で囲んだ部分だけが三重結合になることが可能であり、上式のアルキンが原料となり、これに水素を付加反応することで目的物が得られる。



目的物がケトンであることから，アルキンへの水の付加反応により，エノール型を経由して合成できることが分かる．また，この際，マルコウニコフ則によって水を付加反応させれば良いので，末端の 1 位に三重結合があると良いことも分かる．

もし，2 位に三重結合があると，マルコウニコフ則による選択性は期待できず，2 種類のケトンの混合物が得られるであろう．

