

アルケン・アルキンのその他の反応

末端アルキンの酸性度・アセチリドの反応

アルケン・アルキンと水素の反応

アルケンの安定性

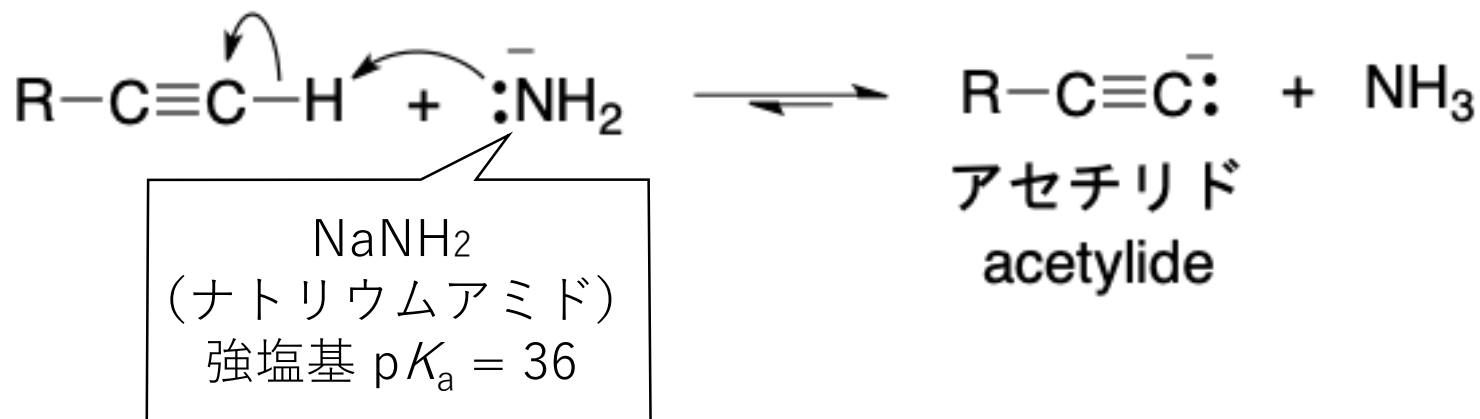
---

多段階合成

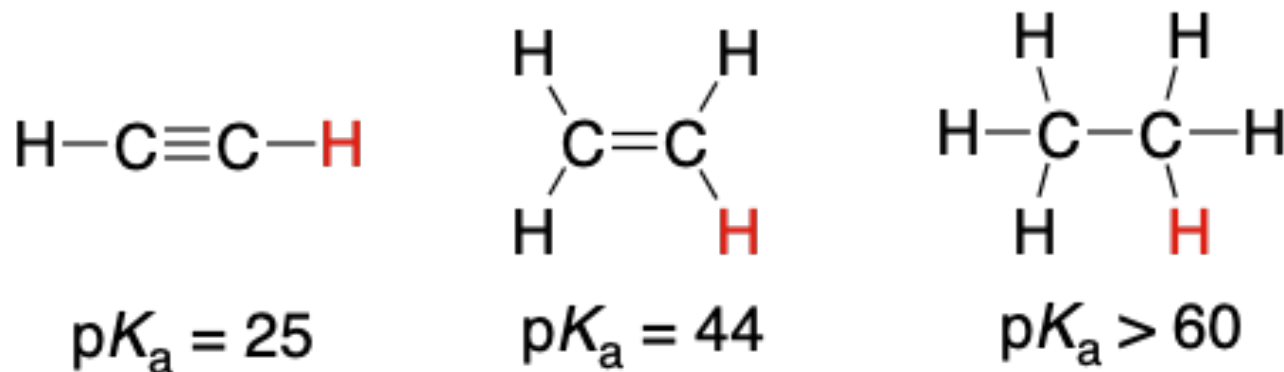
# 末端アルキンの酸性度

# 末端アルキンの酸性度

末端アルキンの水素原子は強塩基で引き抜かれる



炭化水素の中では、末端アルキンの酸性度は際立って高い



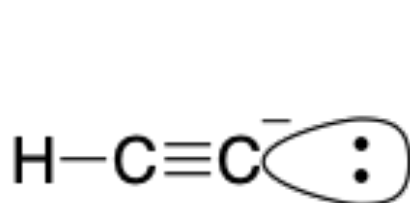
酸性度

高い  $\longrightarrow$  低い

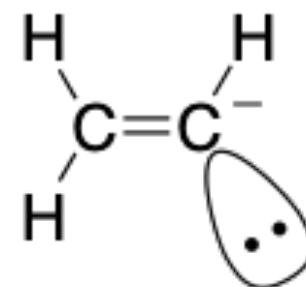
# 共役塩基の安定性の比較

炭化水素の共役塩基 = カルボアニオン

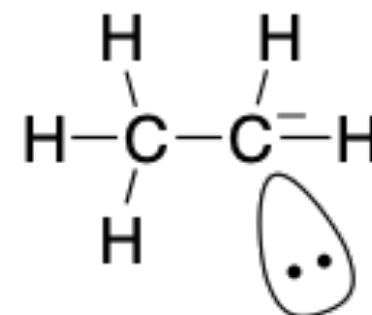
(炭素上に負電荷とローンペアを持つ化学種)



sp



sp<sup>2</sup>



sp<sup>3</sup>

ローンペアの  
混成軌道

s軌道の割合

高い  
(50%)

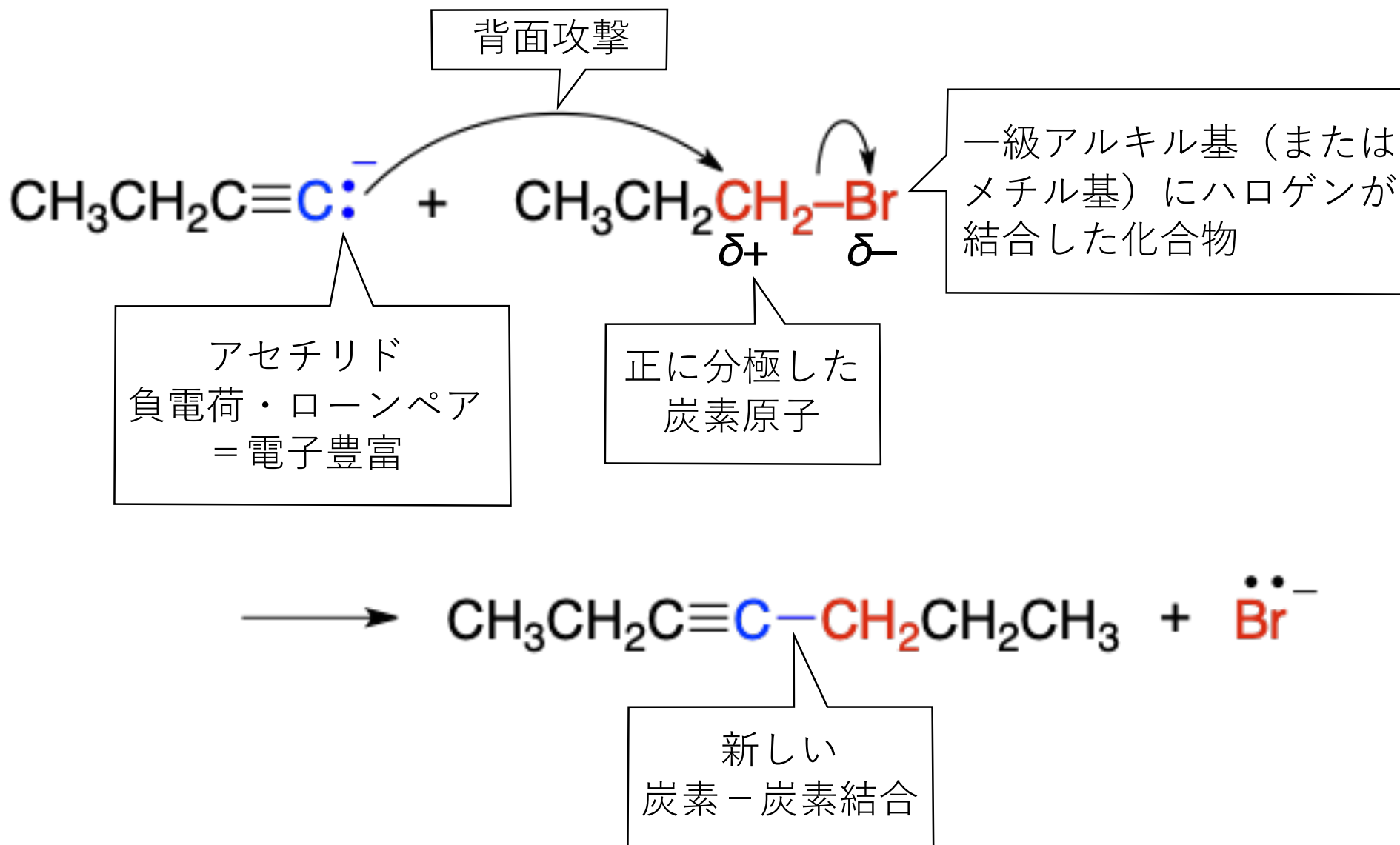


(33%)

低い  
(25%)

s 軌道の割合 (s 性) が高いほど  
ローンペア電子が原子核に近づきやすい → 安定化

# アセチリドとハロゲン化アルキルの反応



アセチリドのアルキル化：炭素骨格を組み立てるのに有用な反応

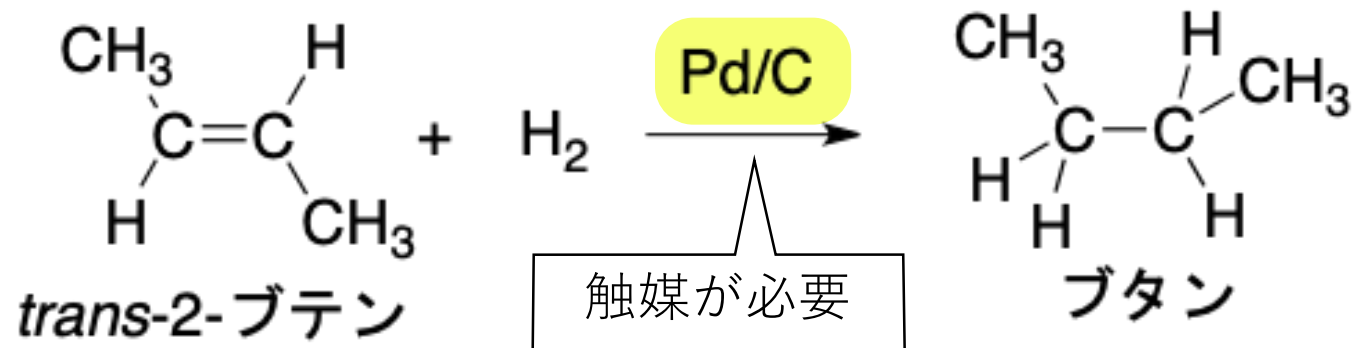
【練習問題】 1つ前のスライドでは、1-ブチンのアセチリドと1-ブロモプロパンから3-ヘプチンを合成した。3-ヘプチンを合成できる他の出発物質を考えなさい。



3-ヘプチン

# アルケン・アルキンの水素化反応

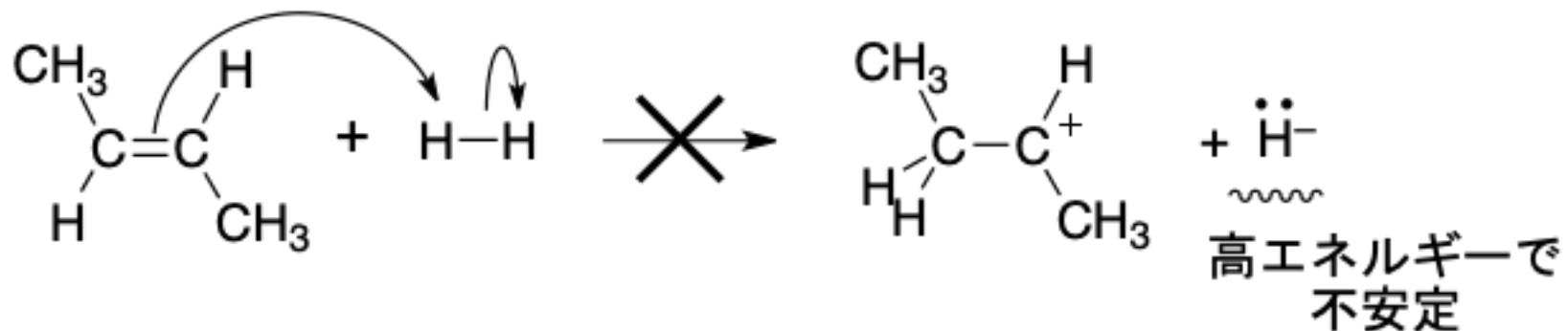
# アルケンと水素の反応



水素が付加する反応 = 「水素化反応」 (hydrogenation)

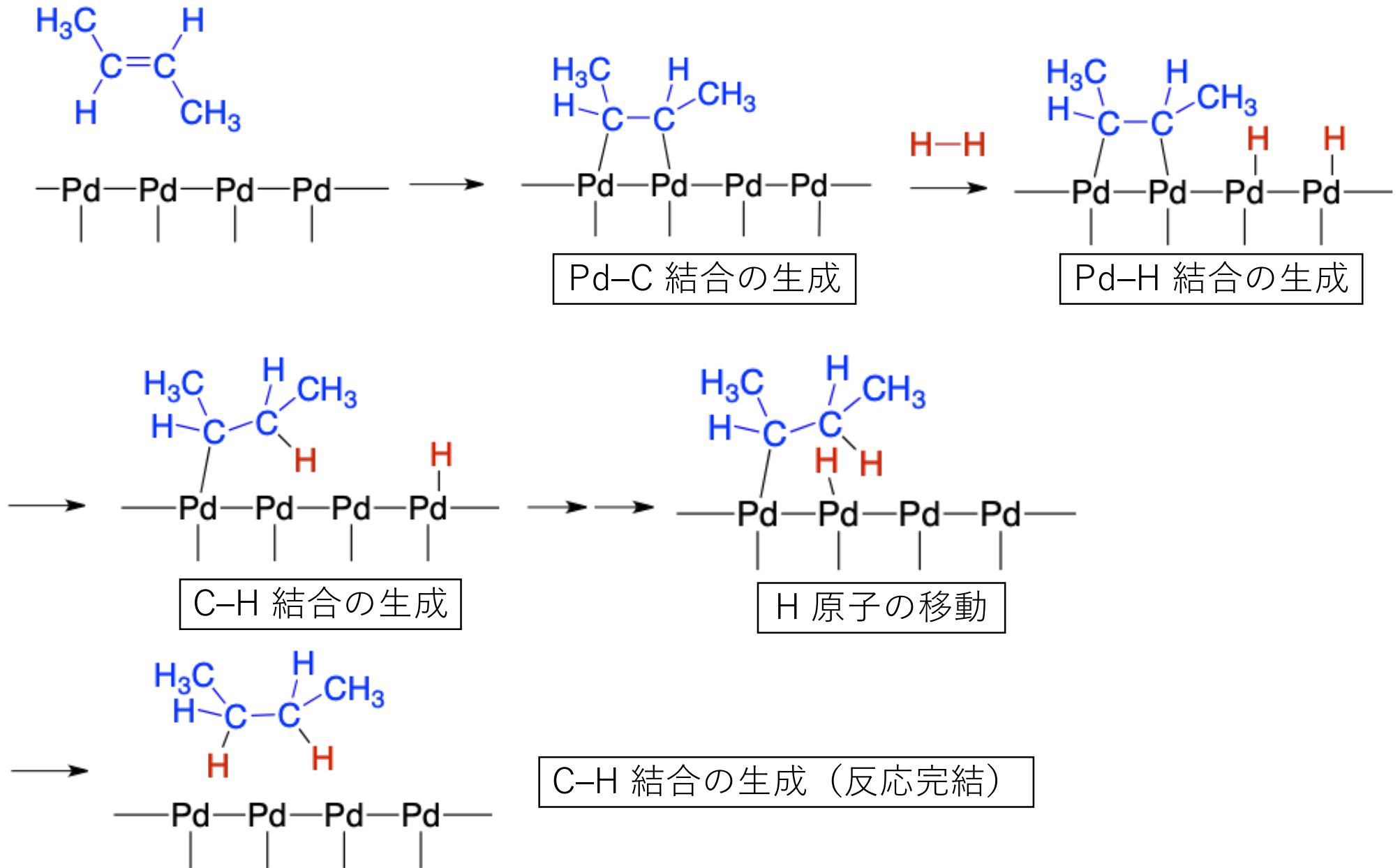
接触水素添加とも呼ぶ (catalytic hydrogenation)

この反応は「求電子付加反応」ではない

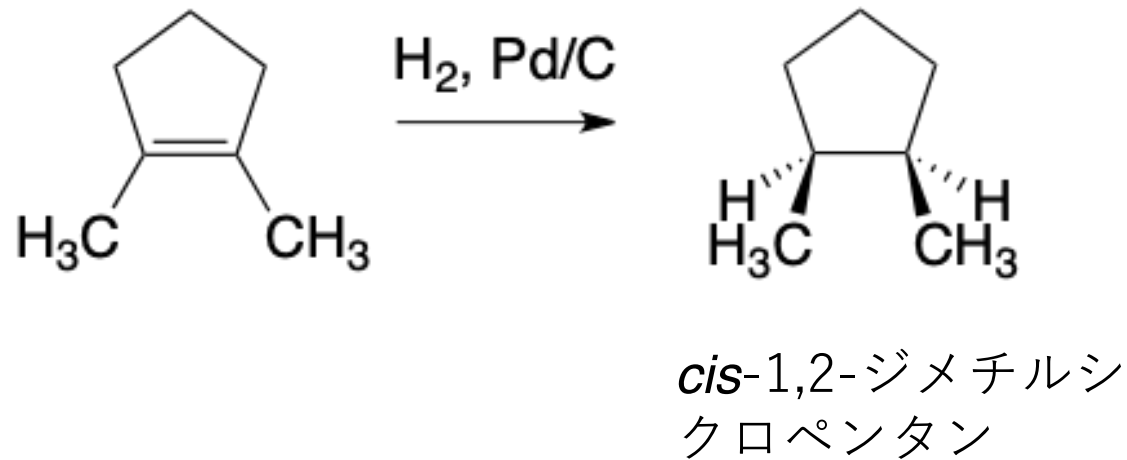
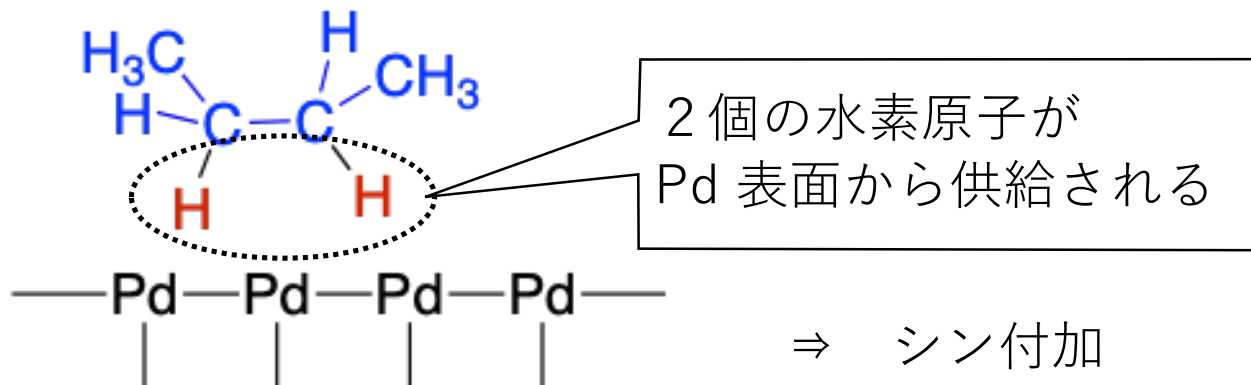




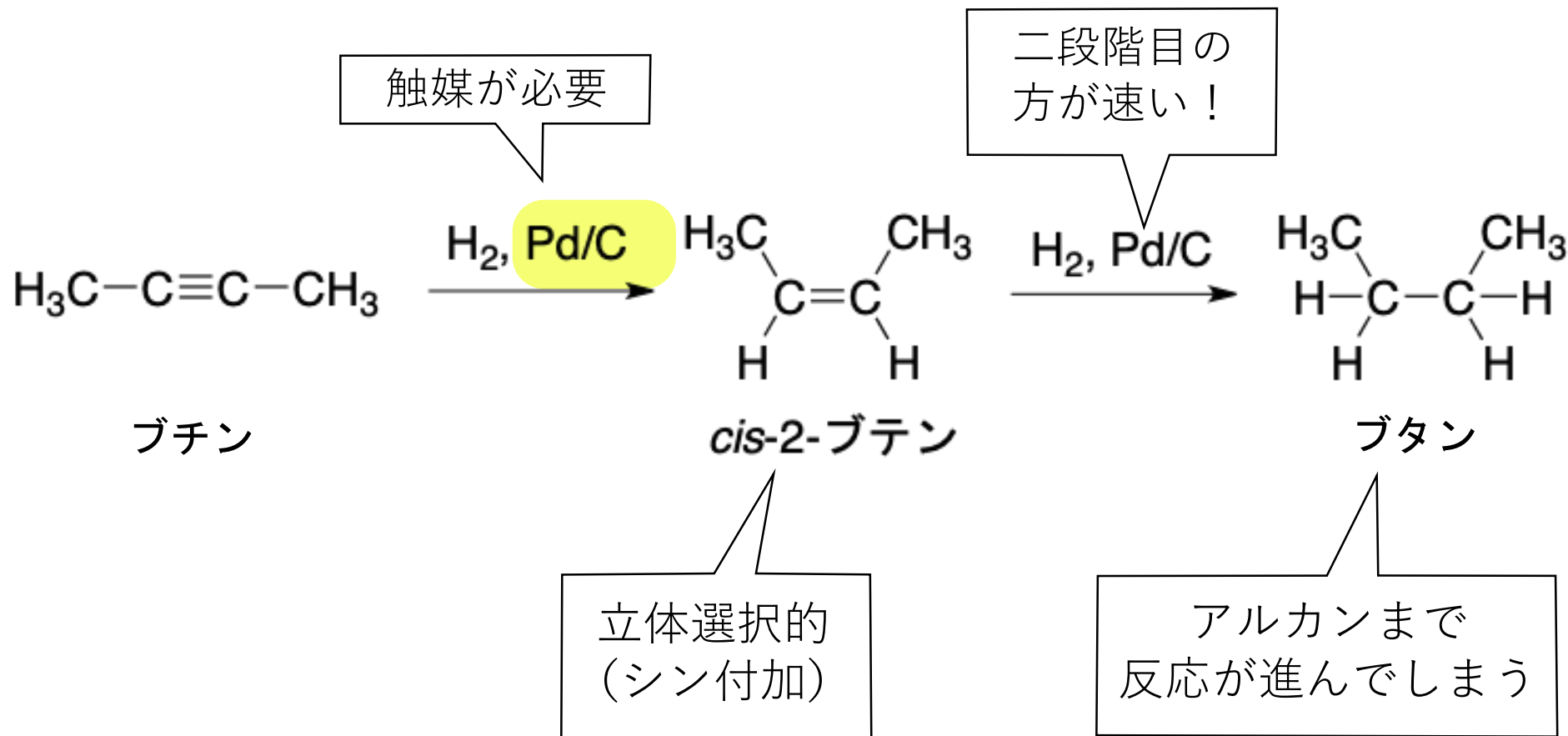
# 接触水素添加の反応機構



# 接触水素添加はシン付加

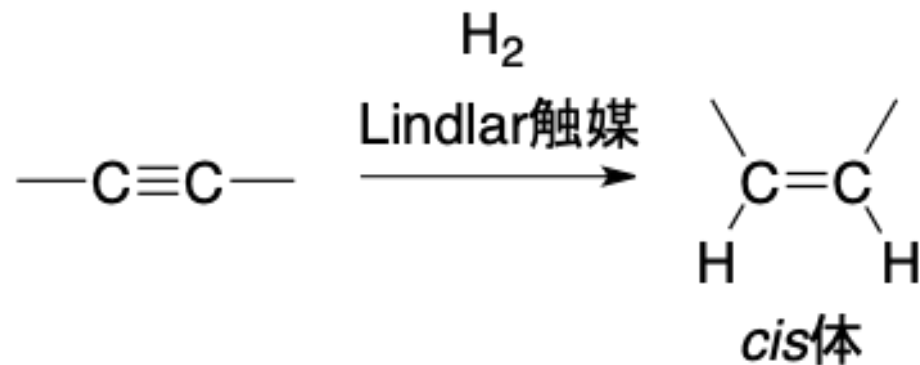


# アルキンと水素の反応

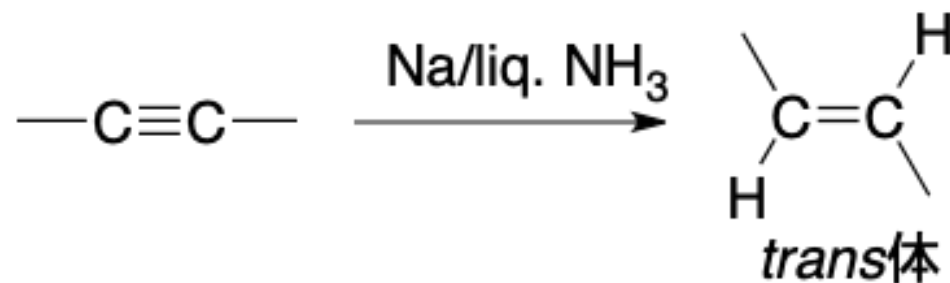


# アルキンからアルケンを作る

特別な触媒を使って接触水素添加を行う（例：Lindlar 触媒）

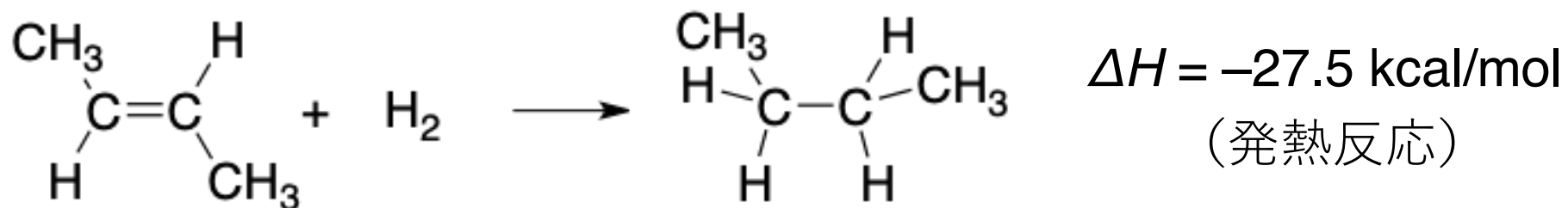


溶解金属還元（液体アンモニア + 金属ナトリウム）

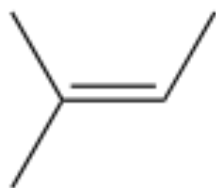


# アルケンの安定性

# アルケンの水素化熱

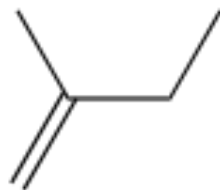


水素化熱 (heat of hydrogenation) :  
水素化反応の  $\Delta H$  の符号を反転させたもの)



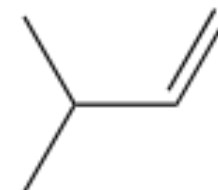
2-メチル-2-ブテン

26.9 kcal/mol



2-メチル-1-ブテン

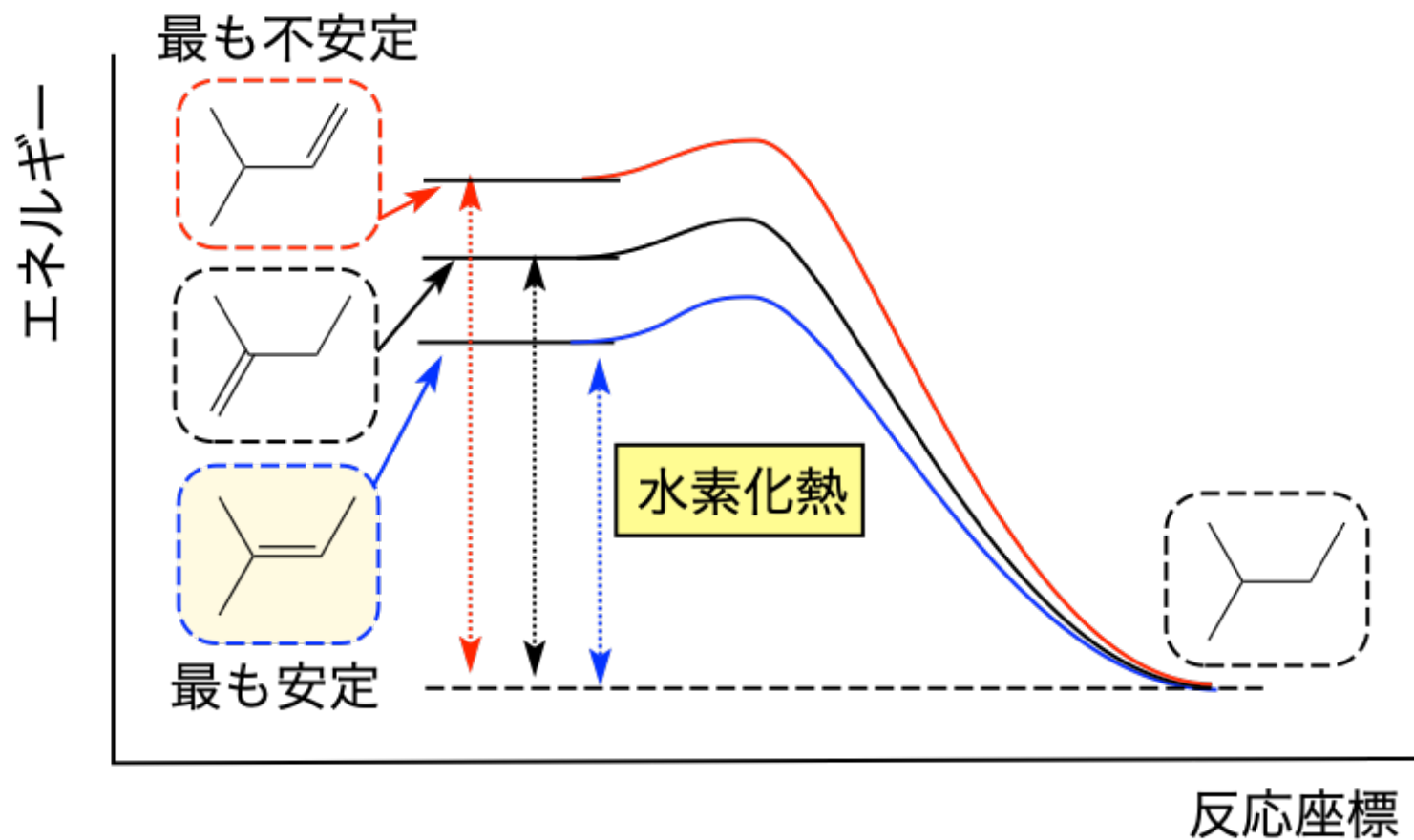
28.5 kcal/mol



3-メチル-1-ブテン

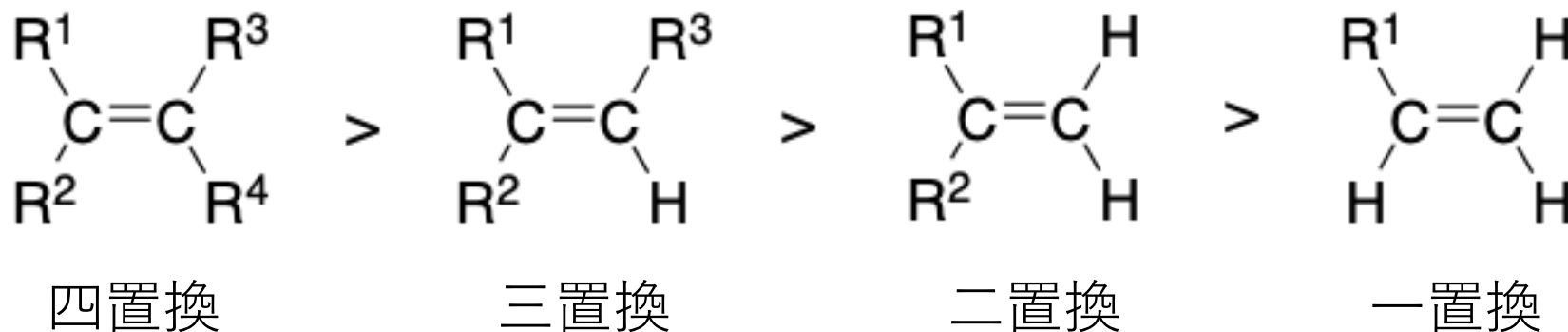
30.3 kcal/mol

# 水素化熱はアルケンの安定性を反映する



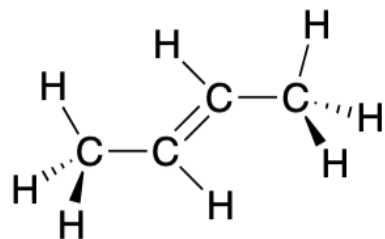
水素化熱が大きい = アルケンのエネルギーが高い (不安定)

# アルケンの安定性は何で決まるか

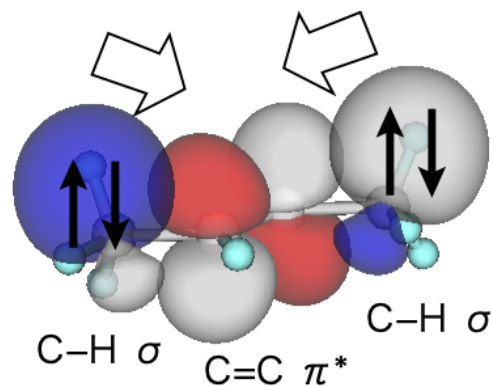


アルキル置換アルケンは、 $sp^2$  炭素に結合したアルキル置換基の数が多きほど安定

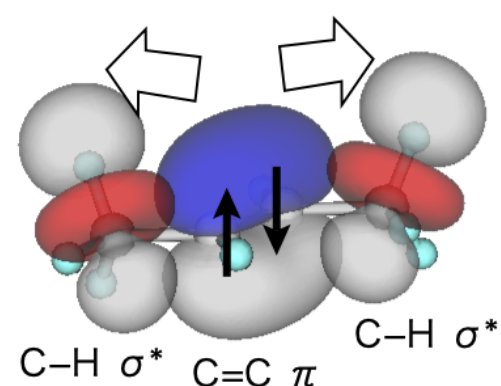
## 超共役による安定化



$\sigma$  電子の非局在化

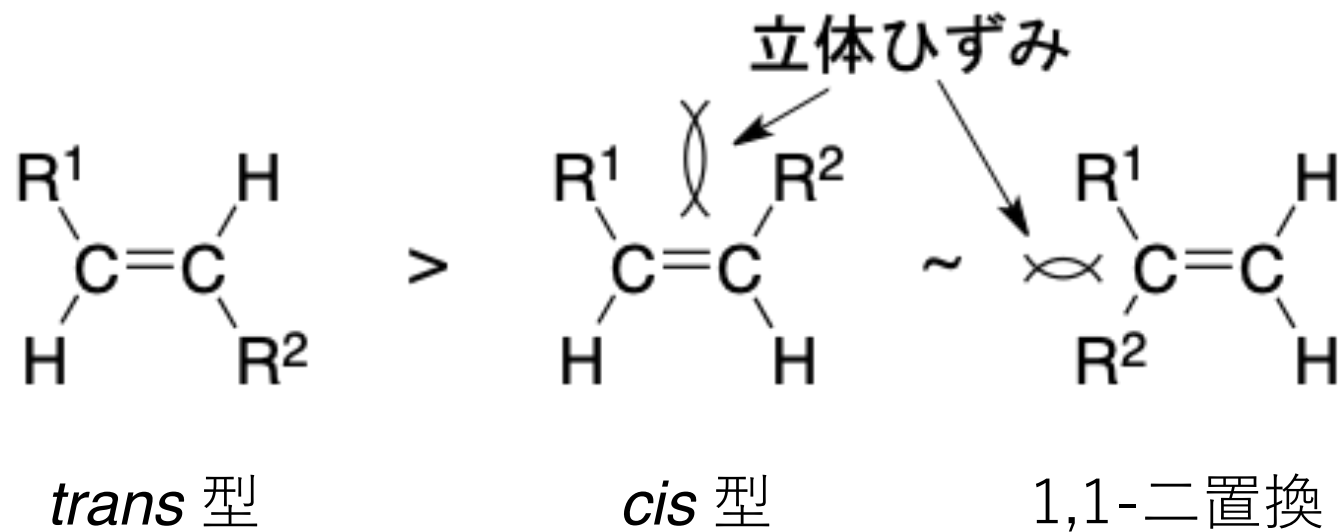


$\pi$  電子の非局在化



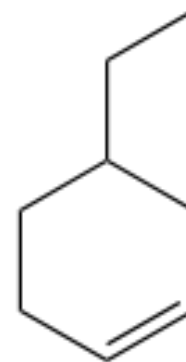
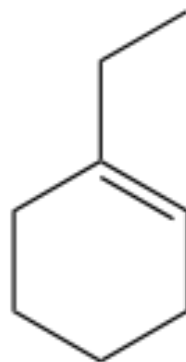
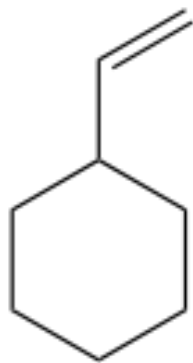


## 二置換アルケンの安定性



二置換アルケンは、立体ひずみの小さい *trans* 型が最も安定

【練習問題】 次のアルケンのうち、水素化熱が最も大きなもの、最も小さなものをそれぞれ選びなさい。



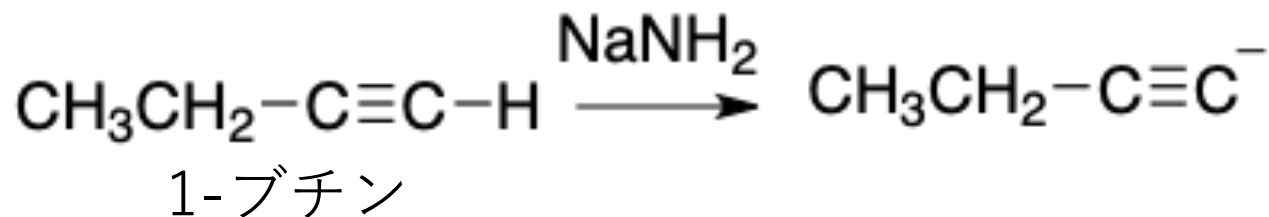
# 多段階合成の基礎

多段階合成・合成計画とは何か

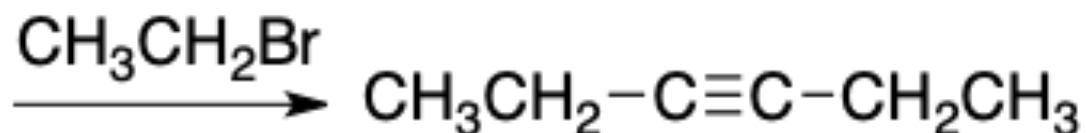
逆合成解析

# 多段階合成

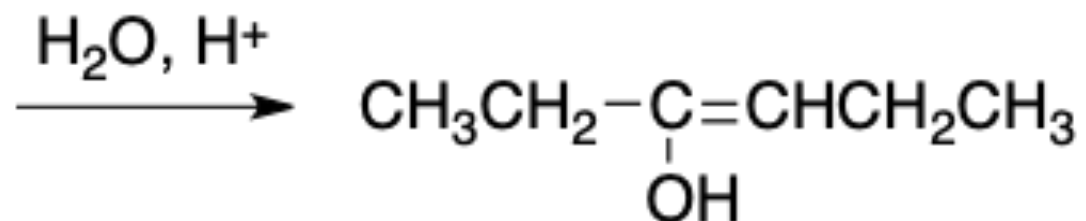
例：1-ブチンから3-ヘキサノン合成する



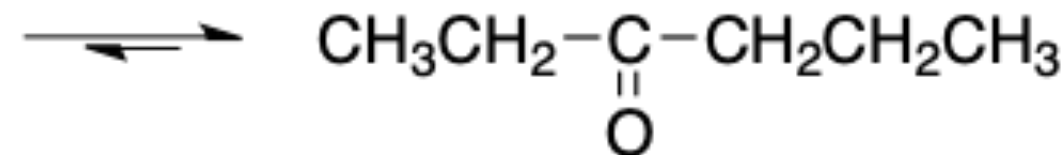
アセチリドの生成



アセチリドと  
ハロゲン化アルキルの  
反応



内部アルキンの  
水和



ケト・エノール  
互変異性  
(自発的に起きる)

3-ヘキサノン

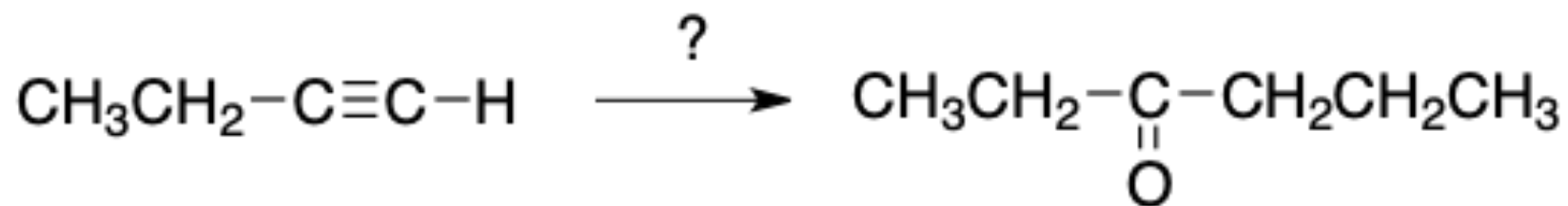
3段階の合成

注：各段階は「別々の反応」と考える  
(一段階ごとに生成物を分離して取り出す)

# 合成計画とは？

「1-ブチンから3-ヘキサノン合成する」

↑これを目標として計画を立てる



ここまで学んできた有機化学：

「出発物質→生成物」の変化を理解する

多段階合成・合成計画：

「生成物」を得るための反応を逆算して考える

社会における有機化学の存在意義として重要！

# 良い合成計画を立てる

現実の化学プロセスには様々な制約がある

原料コスト、安全性、エネルギー効率、分離精製コスト、  
廃棄物コスト、等々……

教科書レベルで考える場合は

なるべく短い経路

例：6段階の合成と3段階の合成 → 3段階の方がよい

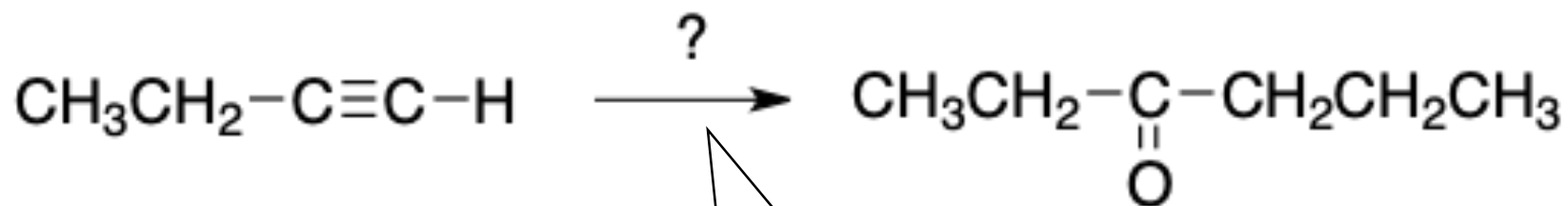
求める物質が高い選択性で得られる経路

例：求める物質が「副生成物」として得られる経路はよくない

「1段階の反応で副生成物として得られる」よりは

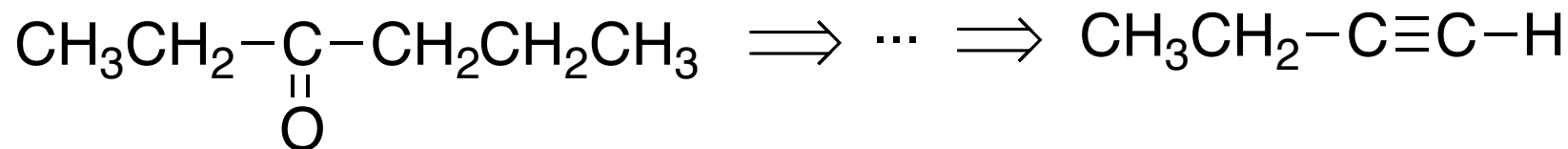
「3段階の反応ですべて主生成物として得られる」方がよい

# 逆合成解析



すぐには思いつかない

生成物から逆向きに考える



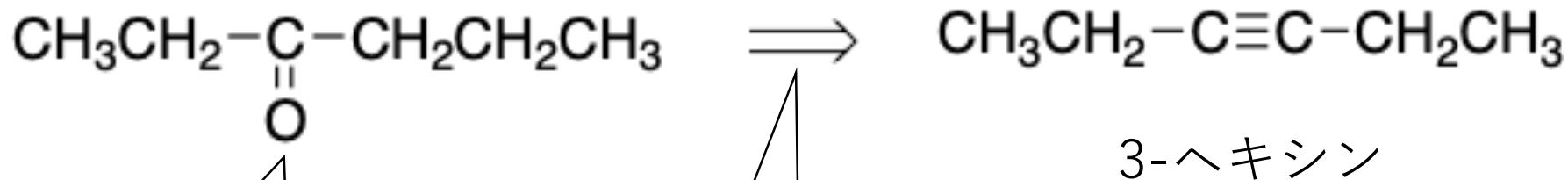
逆合成解析

retrosynthetic analysis

(または「逆合成」 retrosynthesis)

# 逆合成解析の実例

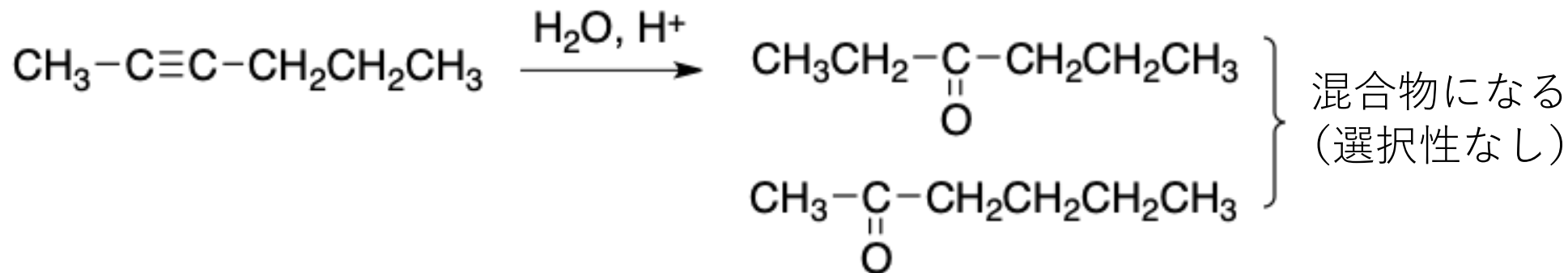
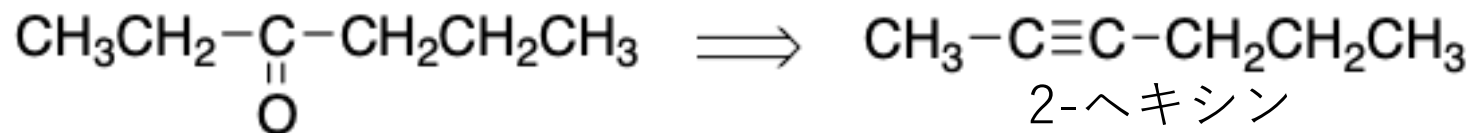
## 【第1段階】



ケトン：  
アルキンの水和で  
合成できる

「逆合成」を示す  
矢印

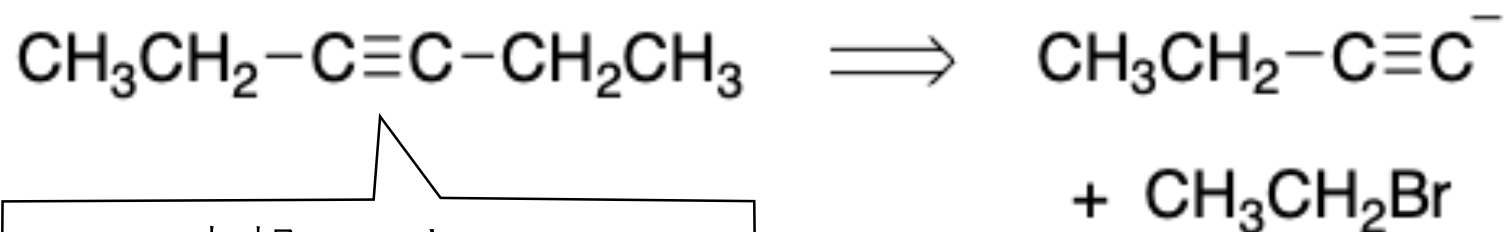
[これではうまくいかない]





# 逆合成解析の実例 (つづき)

## 【第2・3段階】



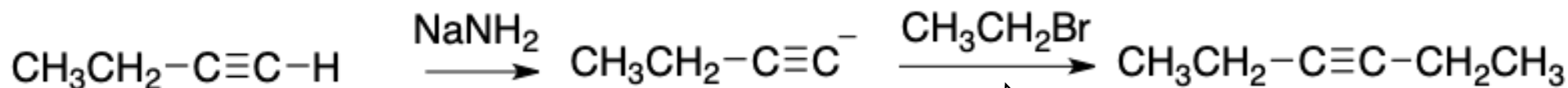
内部アルキン：  
アセチリドのアルキル化で  
合成できる



アセチリド：  
末端アルキンと塩基で  
合成できる

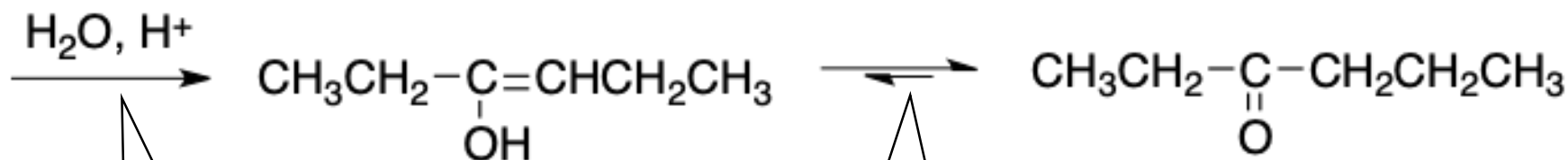
1-ブチン  
(与えられた出発物質)

# 逆合成解析の結果から合成計画を書き出す



アセチリドの生成

アセチリドと  
ハロゲン化アルキルの  
反応



内部アルキンの  
水和

ケト・エノール  
互変異性  
(自発的に起きる)

合成計画を議論するときは、巻き矢印での反応機構は書かない  
(反応機構は「個別の反応を議論するとき」に書く)

【練習問題】 炭素数 2 以下の有機化合物と任意の無機化合物を用いて、下の化合物を合成する方法を提案しなさい。

