



Alkynne

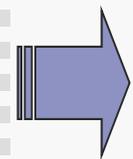


목 차

- 알킨의 환원
- 알킨의 산화성 분해
- 알킨의 산도 : 아세틸라이드 음이온의 형성
- 아세틸라이드 음이온의 알킬화
- 유기합성에 대한 소개
- 정 리

알킨의 환원

알킨은 금속 촉매에 의한 H₂ 첨가에 의해 쉽게 알켄으로 환원



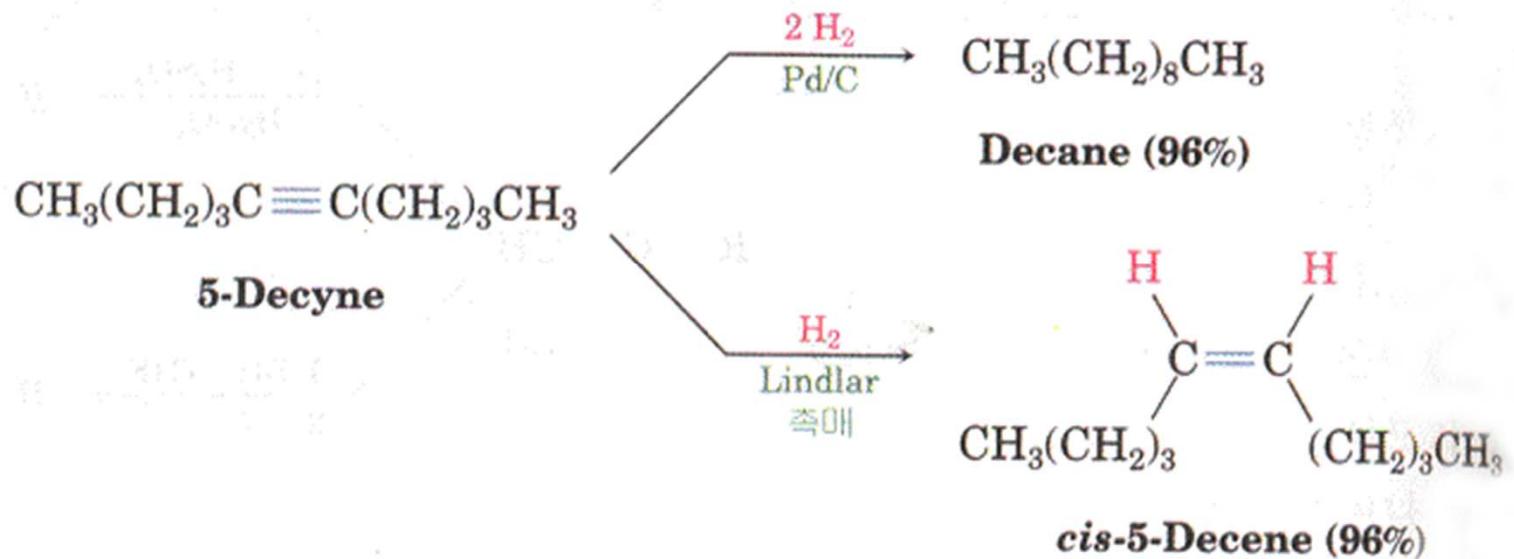
반응은 알켄 중간체를 통해서 단계적으로 일어남

탄소에 팔라듐을 입힌 (Pd/C) 촉매를 사용

⇒ 알칸으로의 환원반응이 발생

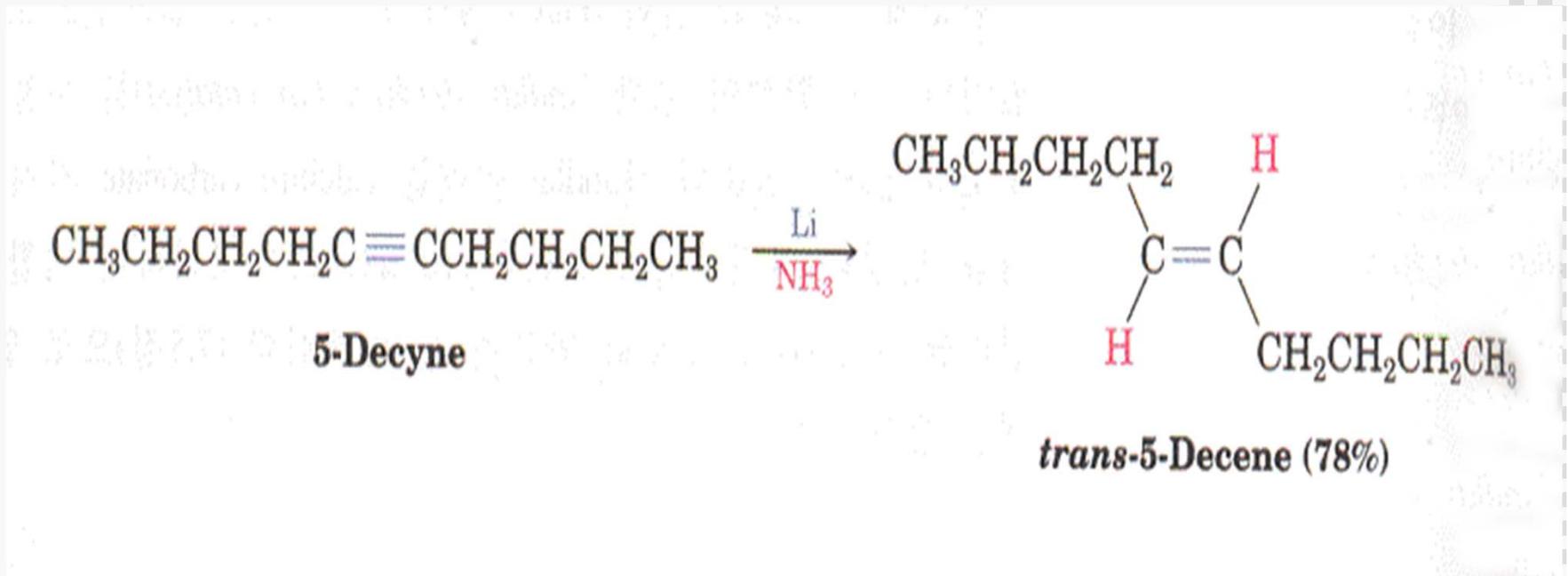
활성이 덜한 Lindlar 촉매(Lindlar catalyst)를 사용

⇒ 알켄에서 수소화반응이 멈춤



알켄으로 전환시키는 다른 방법

⇒ 용매로 액체 암모니아, 환원제로 sodium 혹은 lithium 사용



이 방법은 시스 알켄보다는 트랜스 알켄을 만듦

⇒ Lindlar 환원의 상보적인 방법

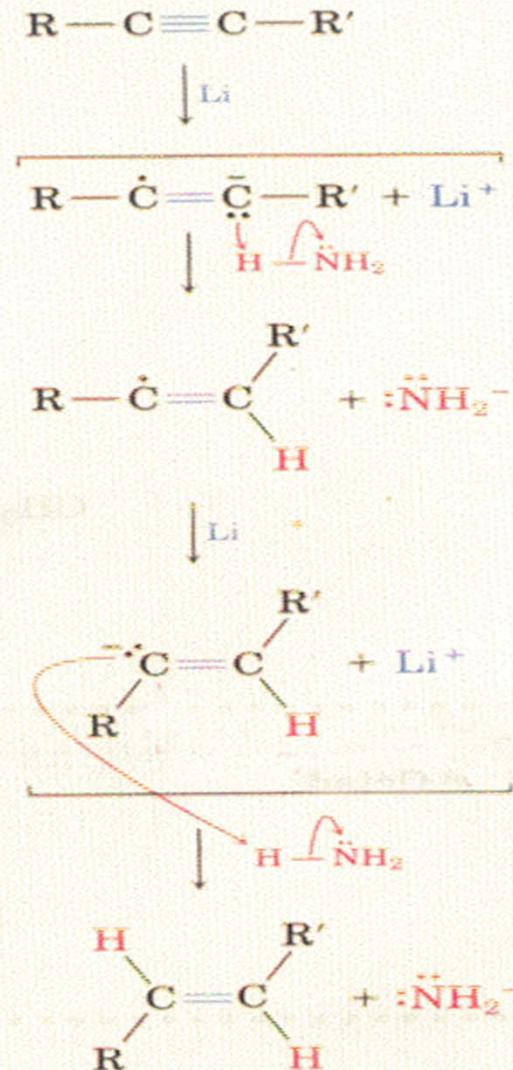
트랜스 알켄을 생성하는 환원반응 매카니즘

Lithium 금속이 알카인에 전자를 제공하여 음이온 라디칼이 생성되며...

...용매인 ammonia로부터 양성자를 떼어내어 바이닐성 라디칼을 형성한다.

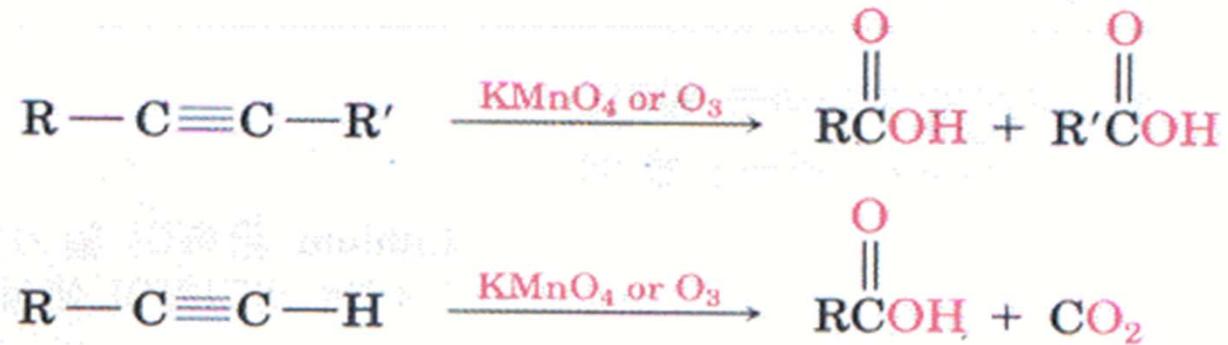
바이닐성 라디칼은 두번째 lithium 원자로부터 또 다른 하나의 전자를 받아들여 바이닐성 음이온을 만들고...

...용매인 ammonia로부터 또 하나의 양성자를 떼어내어 최종의 트랜스 알켄 생성물을 만든다.



알킨의 산화성 분해

KMnO₄ 혹은 O₃으로 분해할 수 있음



- 수득률이 낮은편 (삼중결합은 이중결합보다 반응성이 약함)
- 생성물은 카복실산과 CO₂

알킨의 산도 :

아세틸라이드 음이온의 형성

알켄과 알킨의 화학적 차이

⇒ 말단의 알킨이 약한 산성

Lowry-Brønsted 이론

⇒ 산은 수소이온을 내어놓거나 주는 물질
염기는 수소 이온을 받아들이는 물질



아세틸라이드 음이온

Sodium amide(Na^+NH_2)와 같은 강염기로 처리

⇒ 말단의 수소는 제거되고 아세틸라이드 음이온 형성

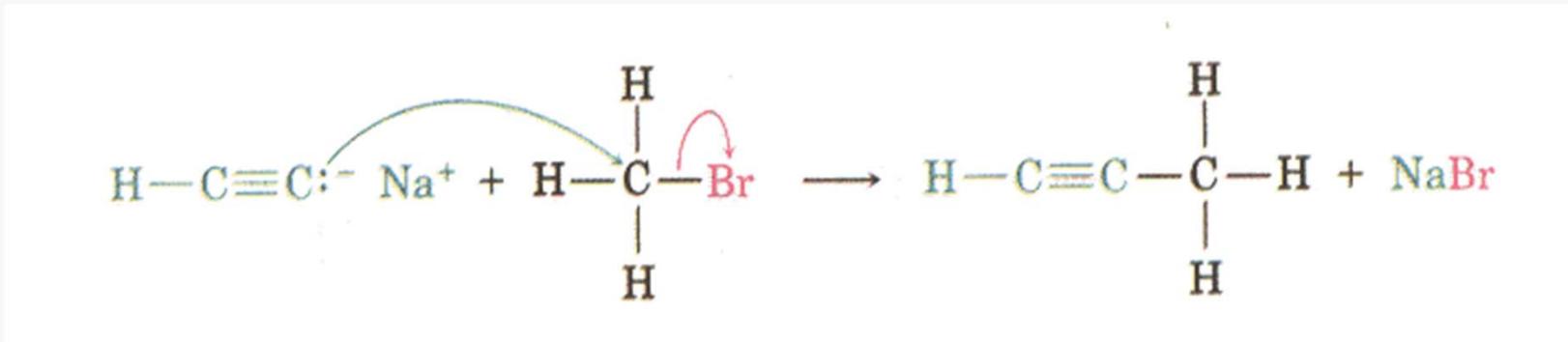
낮은 pKa값을 갖는 산은 **강산**
높은 pKa값을 갖는 산은 **약산**

표 8.1 간단한 탄화수소의 산도

형태	예	K_a	pK _a	
알카인	HC≡CH	10^{-25}	25	강한 산
알켄	H ₂ C=CH ₂	10^{-44}	44	↑
알케인	CH ₄	$\sim 10^{-60}$	60	

아세틸라이드 음이온의 알킬화

아세틸라이드 음이온은 할로젠화 알킬과 반응
 ⇒ 새로운 알킨 생성물을 만듦

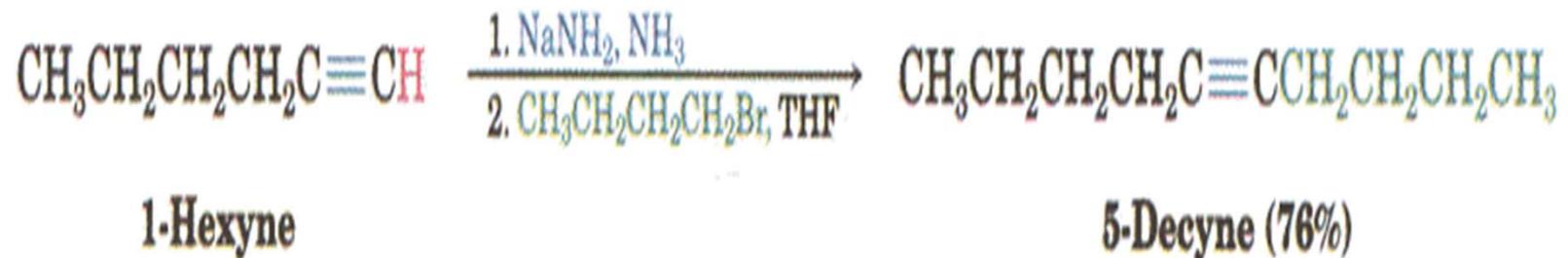


이러한 반응을 알킬화반응(alkylation)이라 부름

알킨의 알킬화반응은

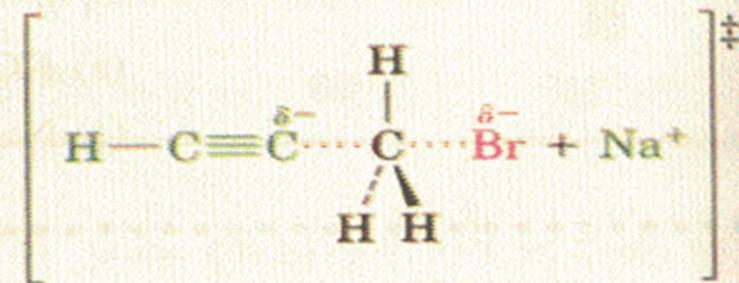
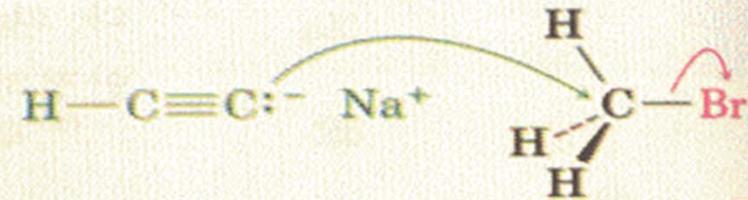
아세틸라이드 음이온에 한정된 것은 아님

- * 어떠한 말단 알킨도 음이온으로 전환 가능
- * 할로젠화 알킬로 처리함으로써 알킬화 가능



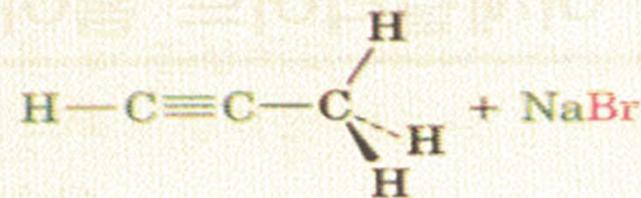
아세틸라이드 음이온과 bromomethane의 알킬화 반응 메카니즘

친핵성 아세틸라이드 음이온은 고립 전자쌍을 사용하여 bromomethane의 양으로 편극화된 친전자성인 탄소원자와 결합을 형성한다. 전이상태에서 새로운 C-C 결합이 형성되고 C-Br 결합은 끊어지기 시작한다.



전이상태

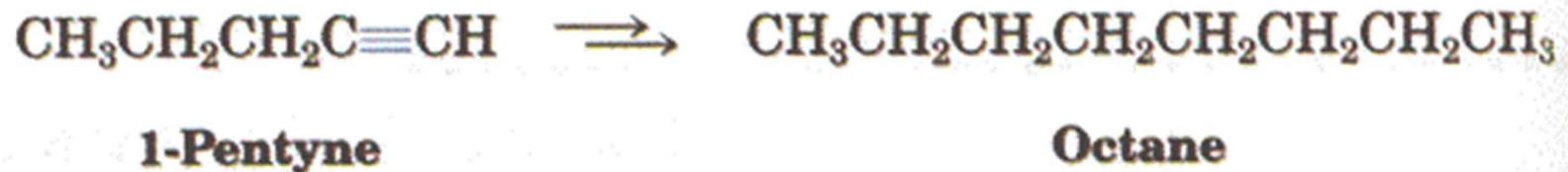
반응의 말기에 새로운 C-C 결합이 완전히 형성되고 C-Br 결합은 완전히 끊어진다.



유기합성에 대한 소개

합성문제를 풀어보는 것이 유기화학을 배우는 가장 좋은 방법

1-Pentyne으로부터 octane을 합성하시오

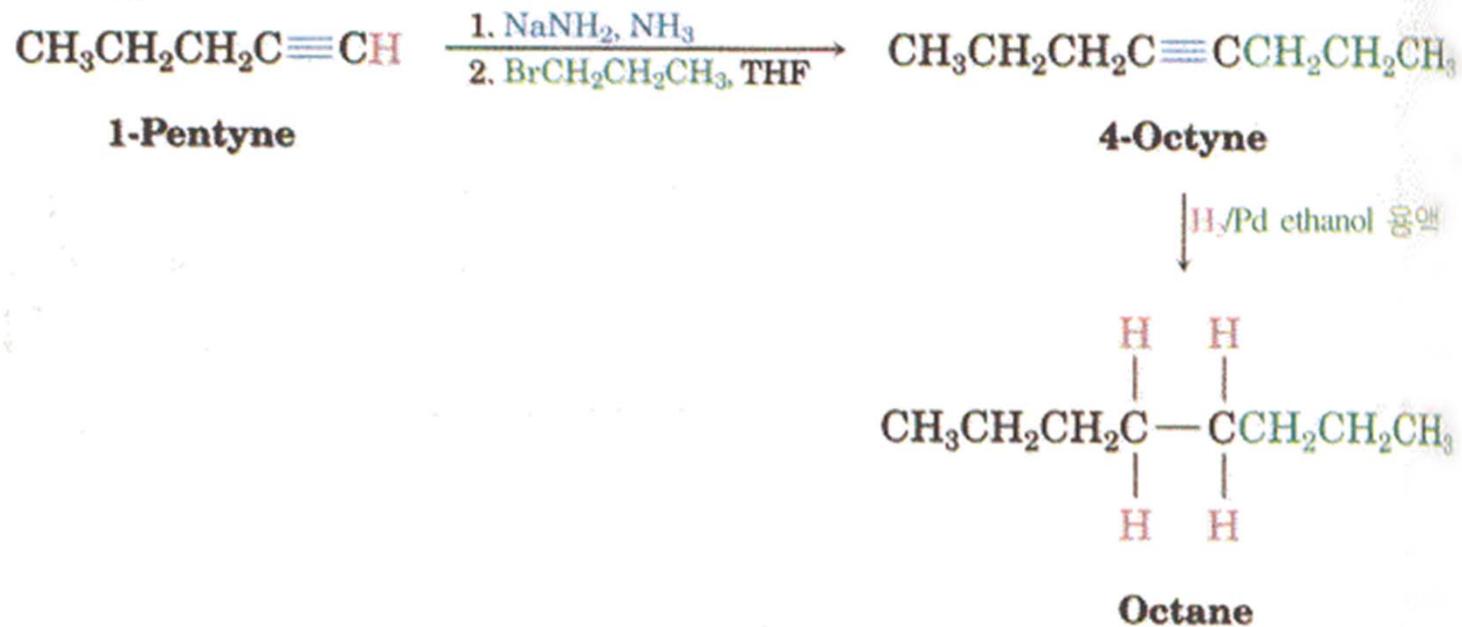


*힌트 :

출발물질과 생성물을 비교하여 차이점을 목록으로 만든다

* 풀이 :

1-Pentyne의 아세틸라이드 음이온을 1-bromopropane
으로 알킬화한 후 촉매 수소화 반응을 이용하여 생성물을
환원시킨다.



정 리

- * 알킨은 금속 촉매에 의한 H_2 첨가에 의해 환원
- * $KMnO_4$ 와 같은 강력한 산화제로 분해 가능
- * 알킨은 약한 산성 \rightarrow 아세틸라이드 음이온 형성
- * 아세틸라이드 음이온 \rightarrow 알킬화반응