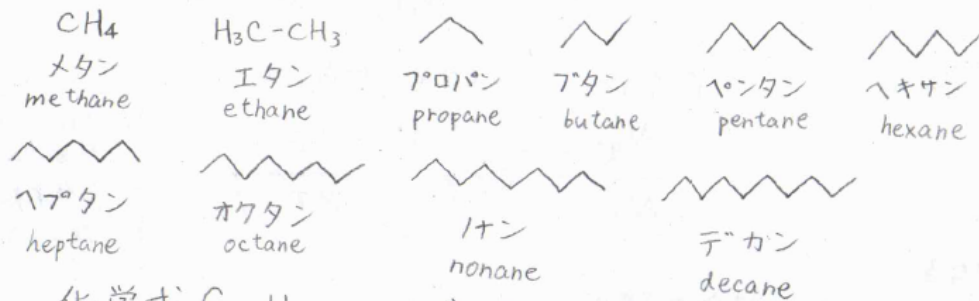


アルカンの命名法、物性、反応

★アルカンとは

C_nH_{2n+2} で表される化合物(炭化水素)のうち、炭素-炭素単結合のみで構成されるもの
特に、環状のものはシクロアルカンと呼ぶ。



化学式 C_nH_{2n+2} 、すべての炭素原子は sp^3 混成



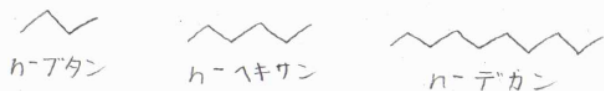
n	θ	
3	60°	不安定
4	90°	
5	108°	安定
6	120°	
7	128.6°	

sp^3 炭素の結合角 $\sim 109.5^\circ$
これより小さいほど、大きな結合角ひずみがある。

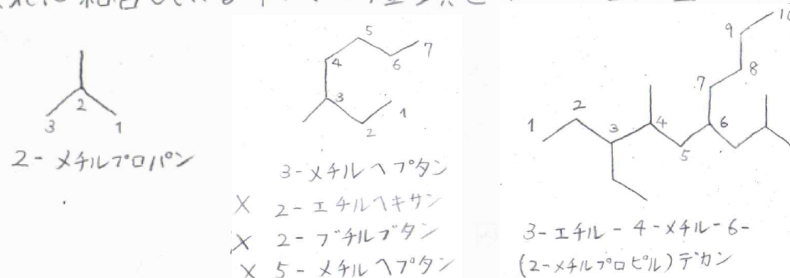
★命名法

(慣用名 昔からの呼び方)
(IUPAC名 構造と直接結びついた呼び方)

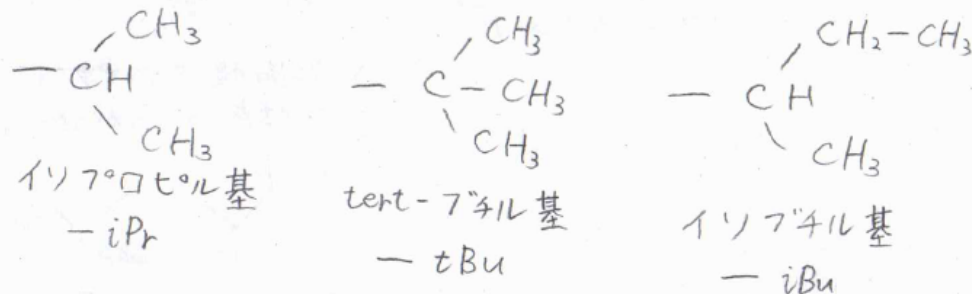
- 炭素数4以上の直鎖アルカンには、「 n -」を付ける



- 炭素数4以上の分枝アルkanは、最も長い炭素鎖を主鎖として、それに結合しているすべての短鎖をアルキル置換基と扱う。

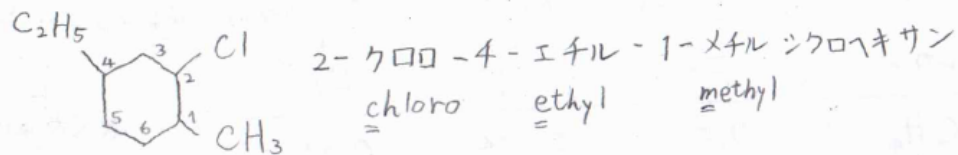


- アルキル置換基の名称は、アルカンのaneをylに変えたもの。
- 置換された炭素の位置は、数字で表す。その際、数字はなるべく小さくなるほうの末端から数える。(Bu $\rightarrow$ Et $\rightarrow$ Me $\rightarrow$ Pr)
- 複数の置換基があるとき、アルファベット順に若いほうから読む。
- 分枝のあるアルキル基の中には、慣用名をもつものがある。

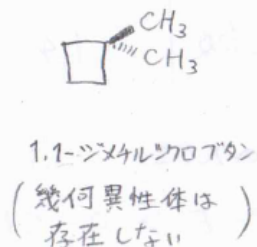
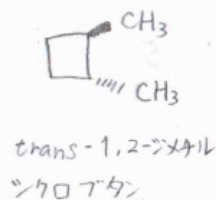
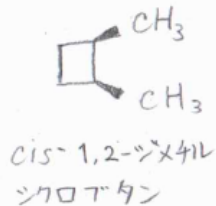


- 同じ置換基を複数もつ場合、対応する接頭辞を付ける。

個数	単純な置換基	複雑な置換基
2	ジ	ビス
3	トリ	トリス
4	テトラ	テトラキス
5	ペンタ	ペンタキス
6	ヘキサ	ヘキサキス



二置換以上では、幾何異性体が存在する。



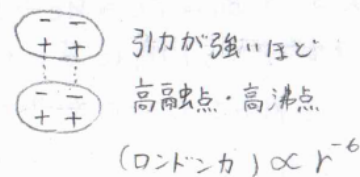
☆ アルカンの物性

・状態

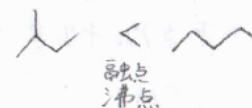
炭素数 (n)	アルカン		シクロアルカン		
	m.p. / °C	b.p. / °C	m.p. / °C	b.p. / °C	
3	-188	-42.1	-127	-32.7	小員環
4	-138	-0.5	-50.0	-12.5	
5	-130	36.1	-93.9	49.3	通常環
6	-95.3	68.7	6.6	80.7	
7	-90.6	98.4	-12.0	118.5	
8	-56.8	125.7	14.3	148.5	中員環 (n=8~12) 大員環 (n>12)

CとHの電気陰性度は近い値であり、アルカンは無極性

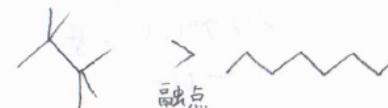
London分散力(誘起双極子-誘起双極子相互作用)が主にはたらく



表面積が大きいほど London力は大きくなる



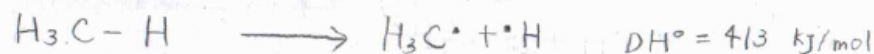
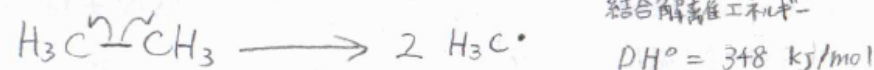
※ 結晶構造の安定性によっては、直鎖アルカンの融点のほうが低くなることもある。



シクロアルカンのほうが London相互作用が大きく、融点と沸点が高くなる傾向がある。

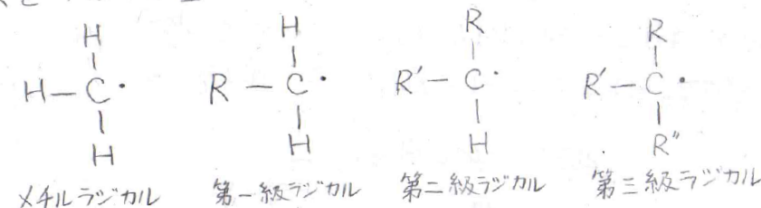
・炭素数によって、結晶の充填率に違いが生じるため融点が上下する。

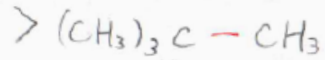
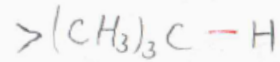
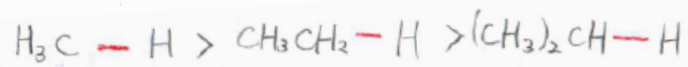
・結合の強さ



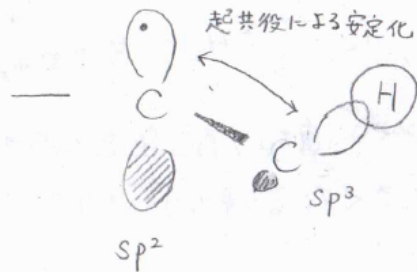
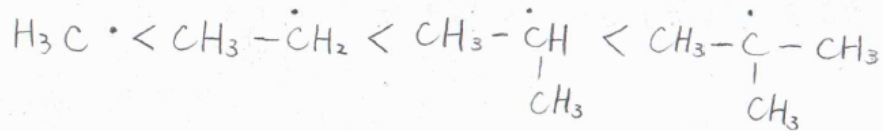
一般的に、ホモソックス開裂によって、級数の高い炭素ラジカルがでる位置の化学結合で、 DH° は小さな値となる。

Rをアルキル基としたとき、

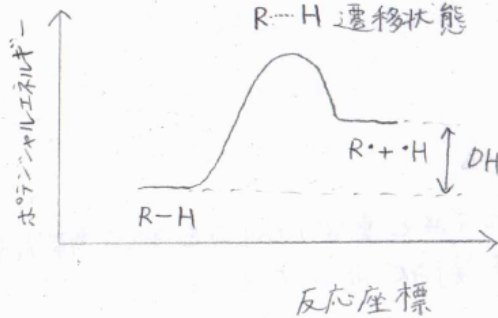




・アルキルラジカルの安定性

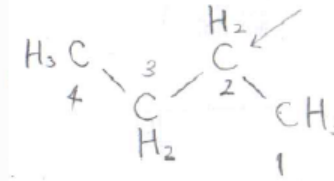


互いに直交していない軌道同士では、相互作用が起こりうる。

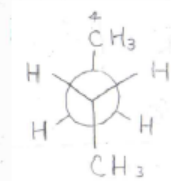


・内部回転と配座異性体

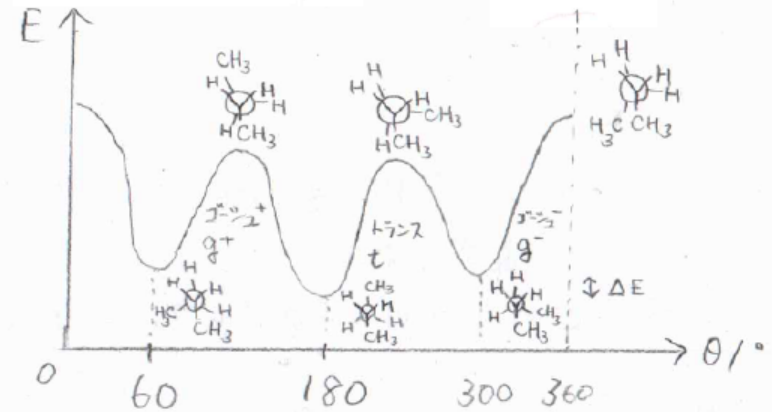
n-ブタン



Newmann 投影式



メチル基は水素より高い
↓
この配座が最も安定



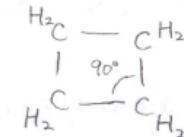
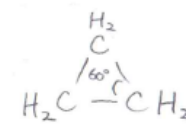
存在比 はボルツマン分布で表せる

$$\frac{N_{gt}}{N_t} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

ΔE: トランスとコンジュの
エネルギー差
R: 気体定数
T: 絶対温度

シクロアルカンの炭素原子の結合様式は sp³ 混成であり、

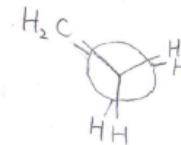
結合角は約 109.5° が最も安定となる



大きな結合角ひずみ
↓
熱力学的に不安定

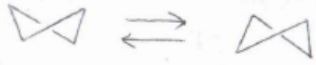
また、特にシクロプロパンでは、重なり配座をとりざるをえないため、立体反発も大きくなる(重なりひずみ)

Newman 投影式

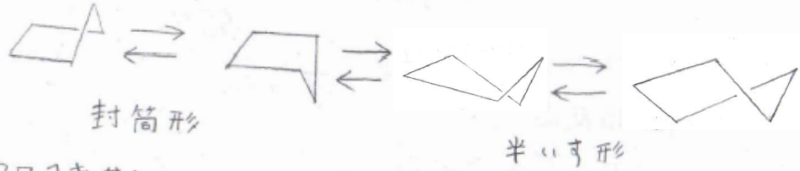


$n \geq 4$ のときも、結合角ひずみと重なりひずみをすべて解消することはできず、熱的平衡状態となる。

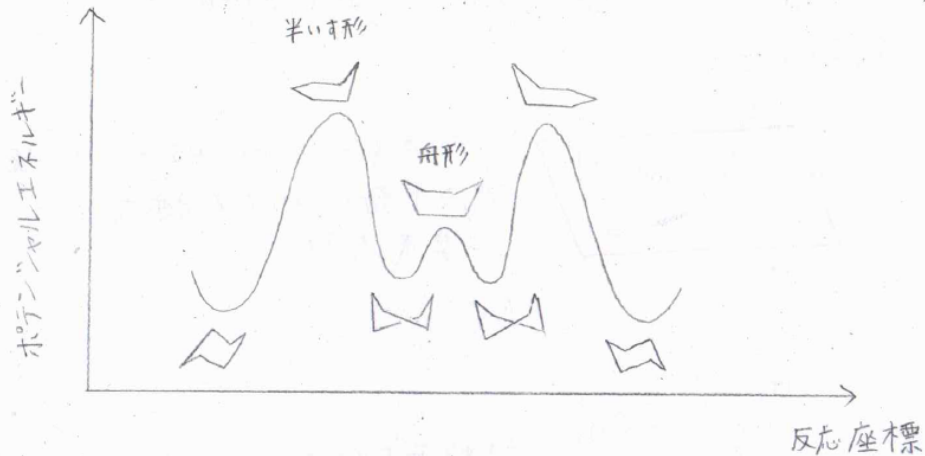
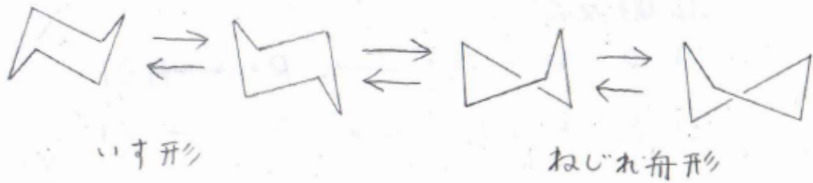
・シクロブタン



・シクロペンタン

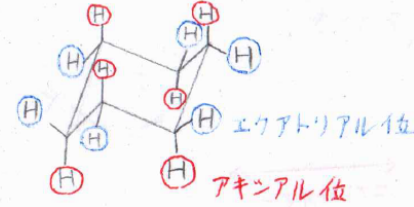


・シクロヘキサン



置換シクロヘキサンの立体配座

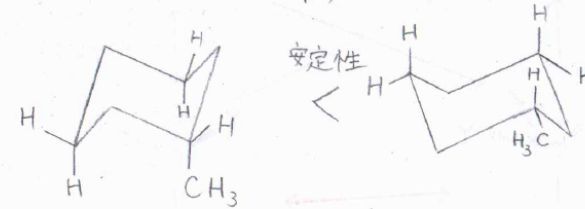
1,3-ジアキナル相互作用



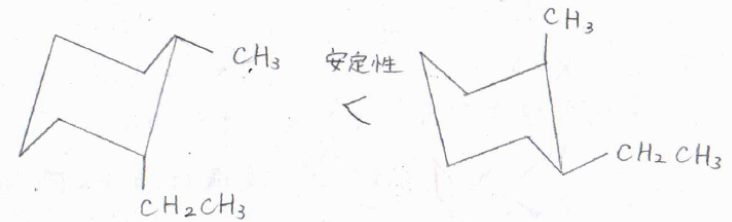
2つ隣の炭素原子のアキナル位にある水素原子どうして立体反発が起こる。

水素が嵩高い置換基になった場合は2つのいす形立体配座でエネルギーに差が生じる。

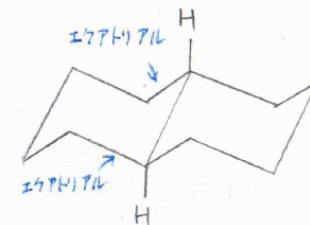
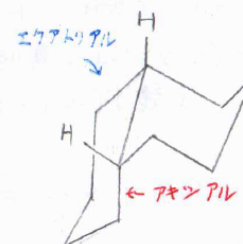
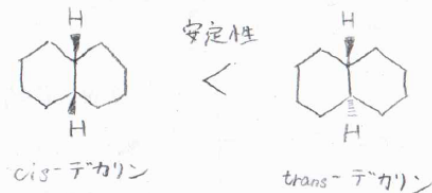
一置換シクロヘキサン



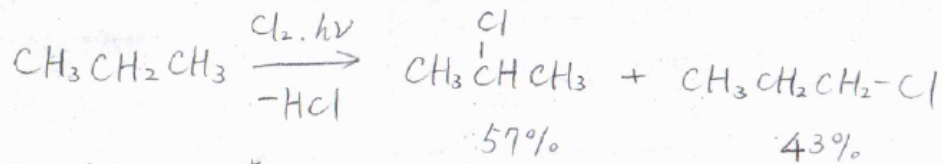
二置換シクロヘキサン



多環アルカンの幾何異性体

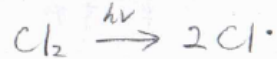


☆ アルカンのハロゲン化反応



ハロゲン化の素反応

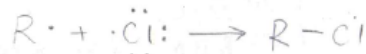
開始反応



伝搬反応



停止反応

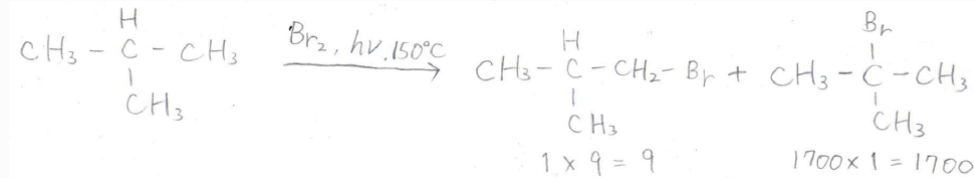
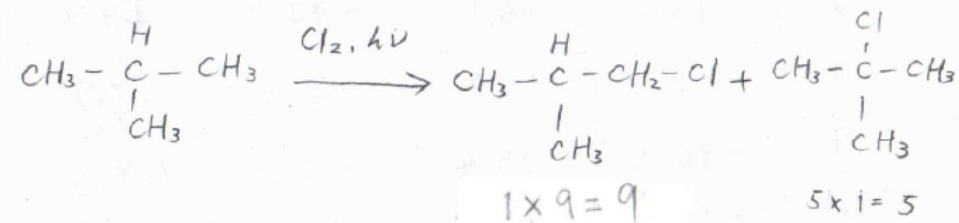
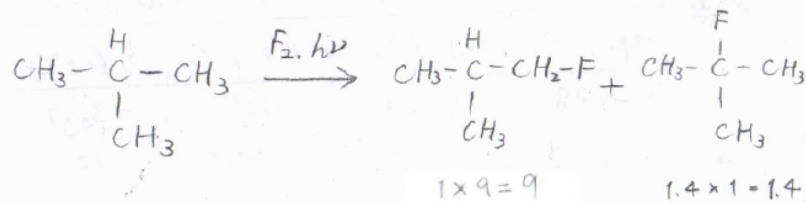


繰り返す反応が起こる

(生成物の相対的な量) = (水素1つあたりの反応性) × (水素の個数)

それぞれのハロゲンについての反応性 (ヨウ素では反応が起こらない)

アルカン	F·	Cl·	Br·	※ 反応条件 F ₂ : 25°C, 1atm Br ₂ : 150°C, 1atm
CH ₄	0.5	0.004	0.02	
第一級	1	1	1	
第二級	1.2	4	80	
第三級	1.4	5	1700	

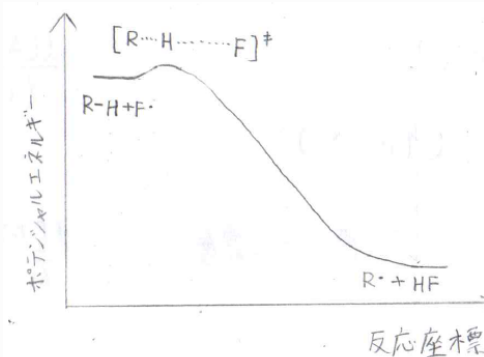


Hammondの仮説

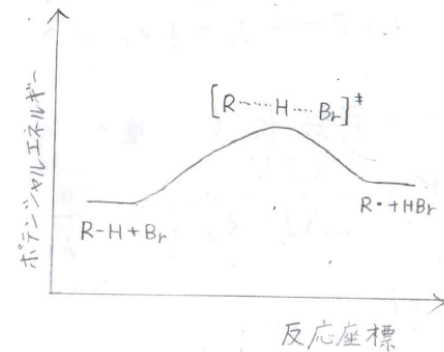
DH°の大きさ



結合距離が短いほど、安定化は起こらない。



早い遷移状態 ⇔ 速い発熱反応



遅い遷移状態 ⇔ 遅い吸熱反応

