

4120 飽和炭化水素 (アルカン)

化合物名は常識として知っておくべきもの (主として慣用名) しか扱いません。命名法は有機化学のテキストを参照し IUPAC 命名法を習熟してください。

アルカンの化合物例

アルカンの代表的な化合物を図 1 にあげます。

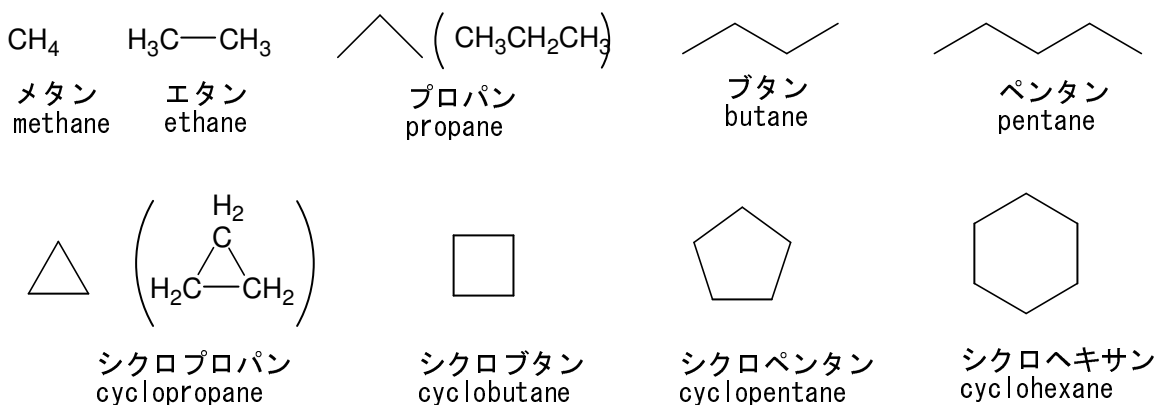


図 1. アルカンの例。C₁~C₁₀ のアルカンの名称は記憶すべきです。C と H は省略され、C—C は直線で表されます。直線の曲がったところに C 原子があると理解してください。

結合の形態

すべての炭素原子は sp³ 混成軌道を取り、すべての結合は σ 結合です。

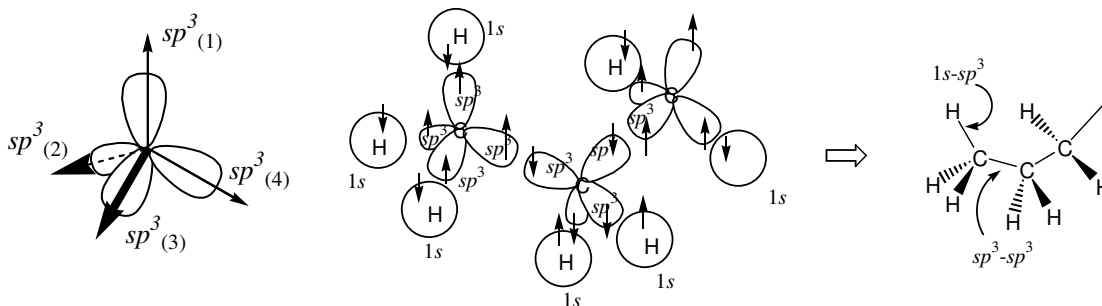


図 2. アルカンの結合の混成軌道

σ 結合の特質の一つとして、結合軸のまわりに回転可能ですので、常温では不定形の構造となります。

官能基としての名称

アルカンの C-H 結合の H がベンゼンなど他の骨格と結合するとき、アルカン部分は官能基としてみなされます。その場合のアルカン部分の一般名アルキル (alkyl) といい、個別に

は、 CH_3 - メチル (methyl), C_2H_5 - エチル (ethyl), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ - *n*-プロピル, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)$ - *iso*-プロピルなどによべれます。

官能基としての性質

アルカン部分は疎水性 (水に溶けにくい性質) ですので, アルカン部分 (CH_2 等) を多く含む分子は一般に水に溶けにくいです。

一般にアルカン部分は化学的に不活性です。化学反応において, アルカン部分は**立体障害 (steric hindrance : 試薬を近づけない性質)** として作用します (特に *ter*-ブチル基 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -) は顕著です)。

ベンゼン環に直接置換したアルカンは**電子供与性 (electron-donating)** 置換基として働きます。そのため, **芳香族求電子置換反応 (aromatic electrophilic substitution reaction : 第3部の求電子置換反応 (3540) を参照すること)** を活性化し, オルト, パラ配向性です。

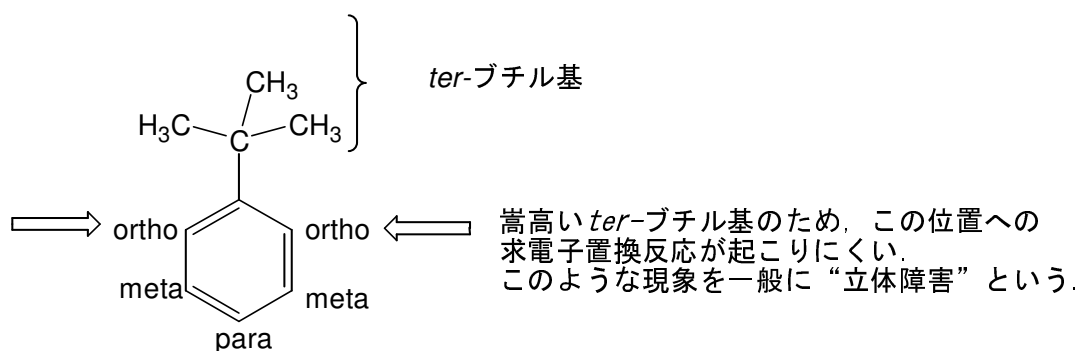


図3. 立体障害の例.

シクロヘキサン環のコンホメーション (配座)

シクロヘキサン (C_6H_{12}) には2つのエネルギー的に安定な構造 (これを**配座 (conformation)** といいます) があります。それらは, 椅子型の構造をした**いす形 (chair form)** と船の形の構造の**船型 (boat form)** です。これらの2つのうちではいす形の方が熱力学的により安定です。

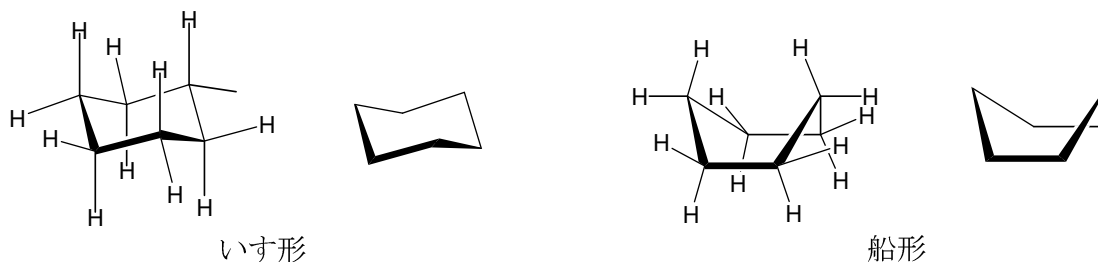


図4. シクロヘキサン環の2つの安定なコンホメーション.

いす形では、環の平面に対して垂直の C-H 結合とそうでない C-H 結合があります。前者を**アキシアル (axial)**、後者を**エクアトリアル (equatorial)** 結合とよび、水素はそれぞれアキシアル水素、エクアトリアル水素とといいます。

コンホメーションどうしは、比較的低い温度で、いす形 ⇌ 船形 ⇌ いす形の変換を繰り返します。

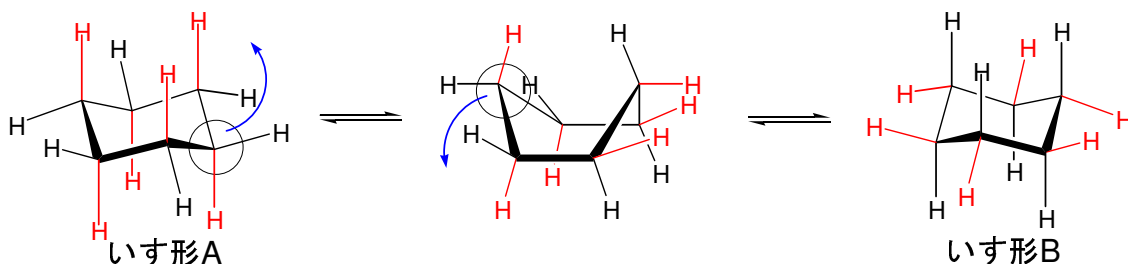


図 5. シクロヘキサン環のコンホメーションの変換.

この変換で、いす形 A でのアキシアル結合は、いす形 B ではエクアトリアルに変わること

に留意してください。

置換シクロヘキサン環のコンホメーション

置換したシクロヘキサンはできるだけ立体障害が少なくなるコンホメーションをとります。 置換基が複数ある場合は、より高い置換基がエクアトリアル座をとります。

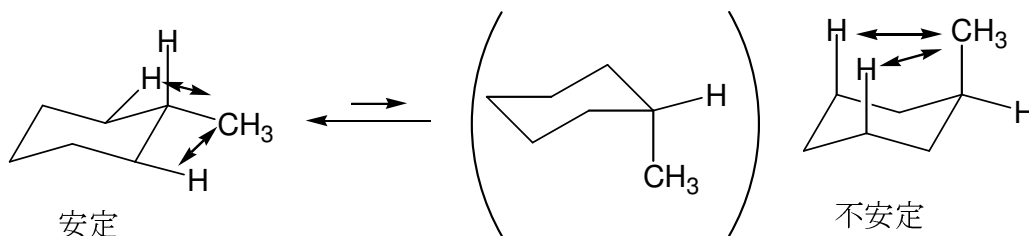


図 6. 3-位のアキシアル水素の立体障害は 2-位のエクアトリアル水素のそれより大きい。

アルカンの代表的化学反応

アルカンへのイオン反応の化学反応は起りにくいですが、ラジカル反応は容易に起こります。

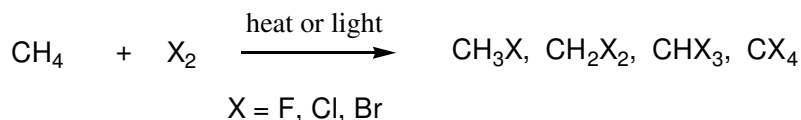


図 7. アルカンへのラジカル反応 (アルカンへのイオン化学反応は起りにくい)。