

アルカン

脂肪族鎖式飽和炭化水素の一般名。一般式C_nH_{2n+2}で表される一群の化合物で、パラフィンparaffin (e)、パラフィン系炭化水素、メタン系(メタン列)炭化水素などともよばれる。パラフィンの名はラテン語の parum affinis(親和力が低い)に由来する。骨格をつくる炭素原子間の結合はすべて単結合で、炭素原子の残りの原子価はすべて水素原子との結合に用いられ、環構造や多重結合を含まない。個々のアルカンの名称は、含まれている炭素原子数を示す数詞(主としてギリシア語)に語尾〈アン ane〉をつける(表参照)。炭素数 n=1〜3のアルカンは各1種しかないが、n=4以上になると、炭素鎖が枝分れのない直鎖のものと枝分れのあるものが存在する。炭素原子の並び方が異なるこの種の異性体数は炭素数が大きくなるとともに急激に大きくなり、たとえば n=4のブタンC₄H₁₀では2個であるが、n=10のデカン C₁₀H₂₂では75種、n=20のエイコサン C₂₀H₄₂では36万6319種ある。以前は直鎖のアルカンには名称の前にn - (normal の略)をつけたが、IUPAC 命名法では、枝分れのあるアルカンは最大長の鎖の誘導体として命名されるので、枝分れの有無は側鎖アルキル基かんが名称に含まれているか否かで判定され、n - を用いる必要はない。n=1〜4のものは無色の気体、n=5〜16のものは室温で無色の液体、n がさらに大きいものは白色固体となり、駐のような外観をもつ。種々の合成法が知られているが、実際に合成されるのは特殊な目的の場合に限られ、通常は天然ガスや石油の分留によって個々のアルカンを得る。パラフィンの語源からわかるように反応性が低く、室温では酸、塩基、ハロゲン、アルカリ金属とは反応しない。しかし適当な触媒の存在下で高温にすると、空気酸化、脱水素、異性化、熱分解などの反応が起こり、これらは石油工業、石油化学工業の基礎となっている。また直射日光、紫外線を照射するとハロゲンともラジカル的に反応してハロアルカンを生成する。

アルケン

二重結合一つをもつ脂肪族鎖式不飽和炭化水素の一般名。一般式 C_nH_{2n} で表される一群の化合物で、オレフィン olefin、オレフィン系炭化水素、エチレン系(エチレン列)炭化水素などともよばれる。古くから用いられていたオレフィンの名称は、気体アルケンが塩素と反応して油状物質をつくることから、ラテン語の〈油 oleum をつくる物質〉に由来する(かつてエチレン C₂H₄は生油気 olefiant gas とよばれた)。骨格をつくる炭素原子のうちの 2 個は二重結合で結ばれているが、他の炭素間結合はすべて単結合である。このため、分子式は同数の炭素原子を含むアルカンに比べて水素が 2 原子だけ少ない。IUPAC 命名法では、対応するアルカンの語尾〈アン ane〉を〈エン ene〉に変えて命名するが、エチレン、プロピレンのような慣用名を用いてもよい。二重結合の位置は位置番号によって示される。n = 4 以上のアルケンには骨格の違いによる異性体のほかに、二重結合のまわりのアルキル基の配列の違いによる幾何異性体がある。幾何異性体は接頭語シス cis、トランス trans によって区別される。アルケンの沸点、融点、溶解度などの物理的性質は対応するアルカンによく似ている。分子量の小さいものは天然ガス、中位のものアメリカ産石油に含まれている。工業的にはアルカンの脱水素で製造する。二重結合が存在するため化学反応性は高く、(1)ハロゲン、水素、ハロゲン化水素等の付加、(2)酸化剤による二重結合の切断やエポキシドの生成(エポキシ化)、などの反応を行う。臭素の四塩化炭素溶液、過マンガン酸カリウムの脱色はアルケンの検出反応に用いられる。

アルキン

三重結合一つをもつ脂肪族鎖式不飽和炭化水素の一般名。一般式 C_nH_{2n−2}で表される一群の化合物で、アセチレン系(アセチレン列)炭化水素ともよばれる。骨格をつくる炭素原子のうちの2個は三重結合で結ばれているが、他の炭素間結合はすべて単結合である。このためアルキンは、同数の炭素原子を含むアルカンに比べて、水素が4原子少ない分子式をもつ。IUPAC 命名法では、アルカンの語尾〈アン ane〉を〈イン yne〉に変えて命名する。ただし慣用名アセチレンは保存される。三重結合は直線構造なのでアルケンの場合にみられる幾何異性体はアルキンには存在しない。三重結合の位置は位置番号で示す。アルキンは天然に存在しないので、すべて合成される。アセチレンはカーバイド CaC₂に水を注いで発生させる。他のアルキンはジハロゲン化物の脱ハロゲン化水素で合成される。物理的性質は対応するアルカンに似ている。三重結合は二重結合と同様反応性が高く、水素、ハロゲン、ハロゲン化水素等を段階的に付加する。三重結合に結合した水素は種々の金属で置換されてアセチリド(たとえば銀アセチリド Ag−C≡C−Ag など)をつくる。

シクロアルカン

炭素環式化合物のうち芳香族化合物を除いたものをいう。脂肪族化合物に似た環式化合物の意味。多重結合を含まない飽和のものも、また多重結合を含む不飽和のものもあるが、どちらもその反応性が芳香族化合物とは著しく異なるので、これと区別される。飽和の単環式のものは、シクロアルカン cycloalkane あるいはシクロパラフィン cycloparaffin (e)、シクロパラフィン系炭化水素といい、石油の分留によって得られる。最も簡単なものは 3 員環のシクロプロパン C₃H₆ であり、以下シクロブタン C₄H₈、シクロペンタン C₅H₁₀、シクロヘキサン C₆H₁₂、……と続く。シクロプロパンは開環してプロペン(プロピレン)CH₂CH = CH₂になりやすい。かつて J. F. W. A. von バイヤーは、これらのシクロアルカンでは環をつくる炭素は一平面上に並び、結合角が正四面体角からずれるほど環のひずみが増し、不安定になる、という張力説を唱えた(1895)。その後、シクロアルカンでも結合角は正四面体角に近く、そのために炭素原子は必ずしも一平面上にはなく、また環は固定しておらず結合の回転にともない反転することなどが明らかになってきた。天然には、テルペン、ステロイドのような重要な脂環式化合物の一群がある。これらはほとんどが 5 員環と 6 員環からなるのに対して、天然麝香(じゃこう)の香氣成分であるムスコンは 15 員環であり、天然に存在する大環状化合物の珍しい例となっている。

シクロヘキサン

シクロヘキサンの 6 個の炭素原子は同一平面上にはなく、結合角はすべて正四面体角(109.5 度)にほぼ等しい。最も安定な配座はいす形配座であり、常温ではシクロヘキサン分子のほとんどがこの配座として存在している。a−アキシアル結合 e−エカトリアル結合

いす形のいくつかの C − C 結合を同時に回転すると、アキシアル結合(環の面から上下に出ている結合。軸結合)とエカトリアル結合(環の面から横向きに出ている結合。赤道結合)がそれぞれエカトリアル結合、アキシアル結合に変わった第 2 のいす形に変化する。この変化は環の反転とよばれ、舟形配座を経由する(図)。舟形配座はいす形配座よりも約 6kcal/mol 不安定である。

環の反転の遷移状態は、いす形から舟形へ変化する途中にあり、そのエネルギーはいす形よりも約 10.5kcal/mol 高い。

(c) Hitachi Digital Heibonsha, All rights reserved.