

分子軌道法を用いたシクロアルカンの融点のサイズ依存性に関する研究

今村 優吾[†], 山口 悟^{†*}[†]茨城県立水戸第一高等学校 化学部 〒310-0011 茨城県水戸市三の丸 3-10-1

(2019 年 4 月 4 日 受付; 2019 年 4 月 11 日 受理)

Abstract

Cycloalkanes “ C_nH_{2n} ” are typical hydrocarbon compounds, which have one or more rings of carbon atoms in their structure. The melting point (m.p.), the representative physical properties, of cycloalkane having one ring is found to strongly depend on the number of carbon atoms; the m.p. increases as the cycloalkane-size increases and has local minima at $n = 5, 7, 9, 11$ and 13. In the present study, semi-empirical MO calculation “Winmostar” was used to calculate the stable structure of cycloalkane. It was revealed to relate strongly the m.p. of cycloalkanes with their molecular symmetry.

Introduction

代表的な有機化合物として、炭化水素から構成され、鎖状構造をもつアルカン C_nH_{2n+2} と環状構造をもつシクロアルカン C_nH_{2n} がある。それらの代表的な物性である沸点や融点は、それらを構成する炭素原子数に依存したサイズ依存性がある。図 1 に参考文献 1) と 2) から得られたアルカンの沸点▲と融点●のサイズ依存性を示した。図 1 から、アルカンの沸点はサイズに比例することがわかった。アルカンの沸点のサイズ依存性に関しては、平成 25 年度センター試験に取り上げられるなど、アルカンの沸点がそのサイズ、分子量に比例するということはとても有名である。一方、アルカンの融点は炭素原子数が 6 から 7 のように偶数から奇数へ炭素原子数が 1 つ増加したとき、その前の 5 から 6 のような融点の増加に比べ、融点の上がり方が鈍くなっている。その依存性は参考書でも取り扱われており、アルカンの構造と深く関係があると報告されている³⁾。

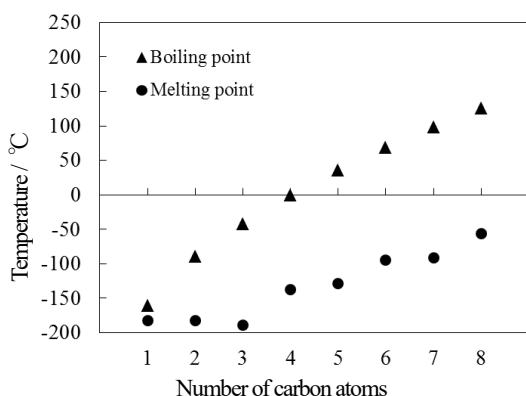


Figure 1 Size-dependence of ▲ boiling point and ● melting point for alkanes C_nH_{2n+2} .

図 2 に、参考文献 1) と 2) から得られたシクロアルカンの(a)沸点と(b)融点のサイズ依存性を示した。図 2(a)

からシクロアルカンの沸点は、アルカンと同様に、それらを構成する炭素原子数、サイズに比例していることがわかった。一方、図 2(b)からシクロアルカンの融点は 4 から 5, 6 から 7 のように、偶数から奇数へ炭素原子数が 1 つ増加したにも関わらず、その値が減少することがわかった。

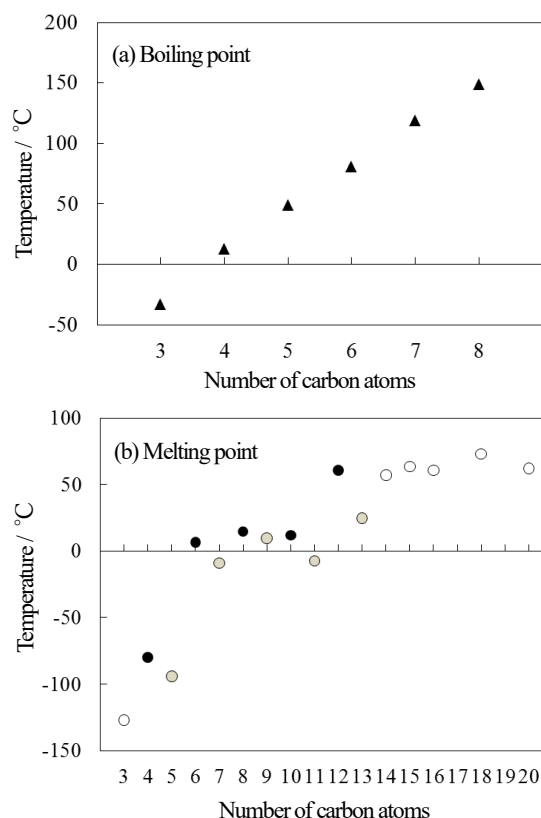


Figure 2 Size-dependence of (a) boiling point and (b) melting point for cycloalkane C_nH_{2n} .

これまで、アルカンの沸点と融点のサイズ依存性は明らかになっている。しかしながら、シクロアルカンの沸点がそのサイズである分子量に比例することはわかっているが、図 2(b)にある融点のサイズ依存性は未だ明らかになっていない。そこで本研究ではシクロア

* Corresponding author. e-mail address: ymgstr@***

*** = gmail.com

Present address : 茨城県立日立第一高等学校

〒317-0063 茨城県日立市若葉町 3-15-1

ルカンの融点の特異的なサイズ依存性に着目し, それはシクロアルカンのどのような性質に起因するのかを理論的に評価した。

Experimental

本研究では, 半経験的分子軌道法のプログラムパッケージ “Winmostar” を用いた⁴⁾。シクロアルカン C_nH_{2n} ($n=4-13$) を PM3 レベルで構造最適化し, 分子の標準生成エンタルピー “ ΔH ” を算出した。

Results and Discussion

図3に一例として, 計算から得られたシクロオクタン C_8H_{16} の標準生成エンタルピー “ ΔH ” の最も小さい値を持つ最安定構造(a)Boat-Chair 形と二番目に小さな ΔH をもつ準安定構造(b)CROWN 形の炭素骨格を示した。以下に示す構造は全て炭素骨格で表している。ま

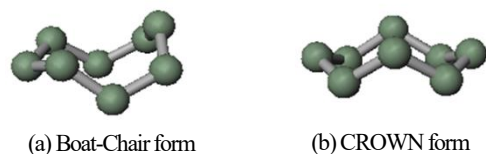


Figure 3 Semi-empirical optimized geometries of cyclooctane.

(a) Most stable structure “Boat-Chair form” and (b) metastable structure “CROWN form”.

た, シクロオクタンにはエネルギー差の小さいいくつかの準安定構造が存在することがわかった。シクロオクタンよりも大きなシクロアルカンでは擬回転や環反転により配座変換が容易に起こるため, いくつかのものの準安定構造があると報告されている⁵⁾。シクロオクタンにおいて ΔH の最も小さい最安定構造は図3(a)に示した Boat-Chair 形であった。一方, きれいな対称構造を持つ図3(b)の CROWN 形も存在し, それらの ΔH の差は 1.6 kJ/mol とわずかな違いであった。

図4に, 計算から得られた炭素原子数 n が 4-13 までのシクロアルカン C_nH_{2n} の最安定構造と準安定構造 ($n=8$ のみ)を示した。図4から, 炭素原子数 n が (a) 4, (b) 6, (d) 10, (e) 12 のとき, それらの最安定構造は高い対称性を持つことがわかった。また, 炭素原子数 n が 8 のシクロオクタンでは, 高い対称構造である図4(c)の CROWN 形を容易にとれることも示唆された。一方, 図4の(f)から(j)に示した炭素原子数が奇数のシクロアルカンでは, その最安定構造はゆがんだ構造となり, 対称性が低くなることがわかった。

ここでシクロアルカンの環構造を平面と考え, シクロアルカンの結晶は環が積み重なった構造を取ると仮定する。図5に一例として, 炭素原子数が(a)偶数のシクロアルカンであるシクロヘキサン C_6H_{12} と(b)奇数のシクロアルカンであるシクロノナン C_9H_{18} が積み重な

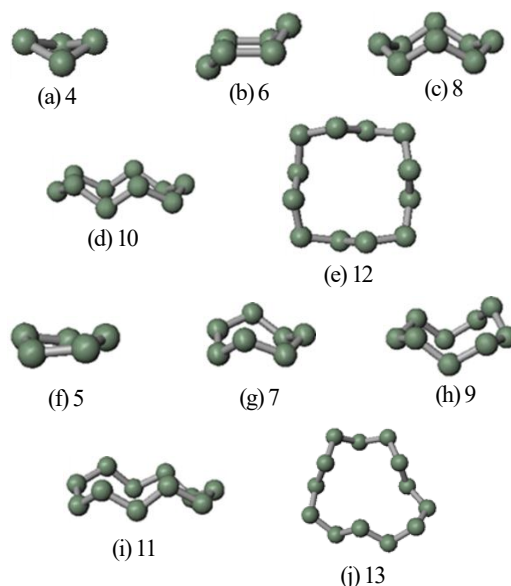


Figure 4 Most stable and metastable structure of cycloalkanes C_nH_{2n} ($n=4-13$). The structure at $n=8$ is metastable. The hydrogen atoms are omitted.

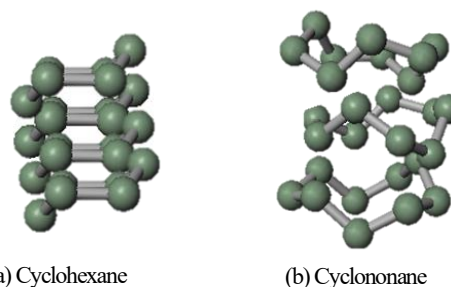


Figure 5 Layered structure images of cycloalkanes with odd and even numbers of carbon atoms, (a) cyclohexane with even number (b) cyclononane with odd number.

った構造のイメージ図を示した。本計算から得られた炭素原子数が偶数のシクロアルカンは, 高い対称構造を持つことがわかった。それらの対称構造を持つシクロアルカンは図5(a)のように結晶中において積み重なりやすい安定した積層構造を取る。一方, 炭素原子数が奇数のシクロアルカンは対称性の低い分子構造であるため, 結晶を構成する分子が崩れやすくなり, 結晶の安定性が低下すると考えられる。シクロアルカンが安定・不安定の結晶構造をとる結果として, 図2(b)に示した炭素原子数 n が 6 から 7 の融点のサイズ依存性的ように, 炭素原子数が偶数のシクロアルカンは, 炭素原子数が 1 つ大きな奇数のシクロアルカンよりも, そのサイズが小さいにも関わらず融点は高くなる。したがって, 炭素原子数 n が, 4 から 5, 6 から 7, 8 から 9, 10 から 11, 12 から 13 のようにシクロアルカンのサイズが増加したにも関わらず, その融点の値が減少すると考えた。

Conclusions

Winmostar を用いた分子の構造最適化から, 炭素原子数 n が偶数 4, 6, 8, 10, 12 のときシクロアルカン是对称性の高い分子構造をとることがわかった。その結果として, 結晶中における分子の安定性が高くなり分子が崩れにくくなるため, サイズが一つ大きな奇数のシクロアルカンよりもその融点は高くなる⁹⁾。

今回得られたシクロアルカンの融点のサイズ依存性は, これまで報告されているアルカンのその依存性と同様に, シクロアルカンの分子構造が深く関与していることが明らかとなった。本研究は微力ながら高校化学に貢献できたと考える。

References

- 1) OKI Michinori, et al., “Kagaku DaiJiten” Tokyo Kagaku Dojin (1989).
- 2) NIST Chemistry Webbook, webbook.nist.gov/chemistry (last modified December 31, 2013).
- 3) Urabe Yoshinobu, “Kagaku No Shinkenkyu” Sanseido (2013).
- 4) Winmostar, winmostar.com/jp/ (last modified December 31, 2013).
- 5) Ulrichi Burket, Norman L.Allinger, Eiji Osawa, Yoshito Takeuchi, “Bunshi Rikigaku” Keigaku Shuppan (1986).
- 6) IMAMURA Yugo, YAMAGUCHI Satoru, *36th Symposium on Chemical Information and Computer Sciences* (2013), p. P9.