



Tokyo Tech

有機化学基礎 A

火1-2 (W3-201 (W321))

第2回：第2章

2024年6月18日 (火)
理工系教養科目 W3-201

東京工業大学
教授 南 篤志

minami.a.aa@m.titech.ac.jp

本日の学習内容（教科書 第2章）



● 本日の学習内容：

1. 有機分子の構造の表し方
2. 異性体の分類
3. 立体異性体
4. 立体配座

● 目標：3次元の広がりを持つ有機分子の構造と動的振る舞いを理解する

- ・ 構造異性体、立体異性体、鏡像異性体、ジアステレオマーの違いを理解する。
- ・ 立体配座について理解する。

構造の表し方：まずは書き方を知ろう!!

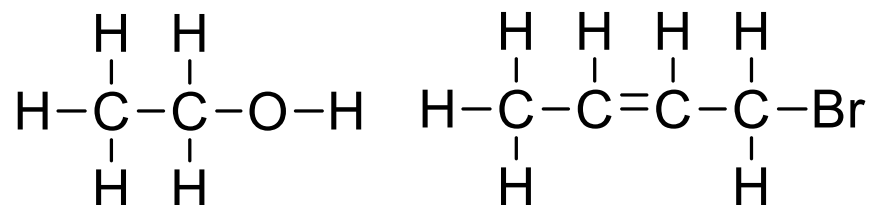
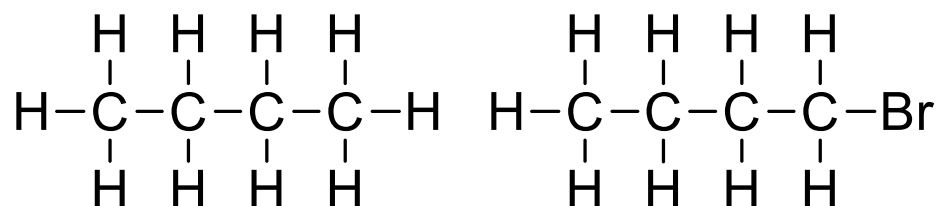
教科書 P.10



● Kekulé構造

を線で表記し、孤立電子対（非共有電子対）は省略する。

* 単純な化合物向きであり、複雑な化合物には適さない。



構造の表し方：まずは書き方を知ろう!!

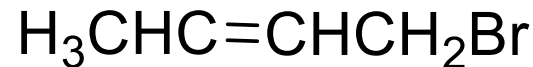
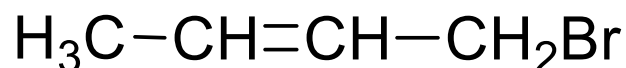
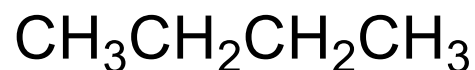
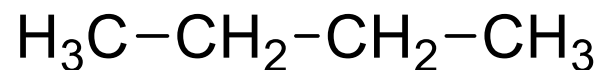
教科書 P.10



● 簡略構造（公式名称はない）

各_____原子をユニットとした表記法。結合を示す線を省略することもある。ただし、多重結合は省略できない。

* 単純な化合物向きであり、複雑な化合物には適さない。



構造の表し方：まずは書き方を知ろう!!

教科書 P.10

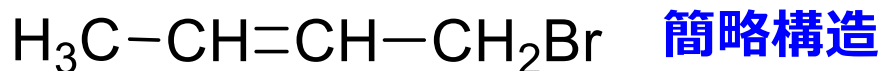


● 折れ線構造または骨格構造式

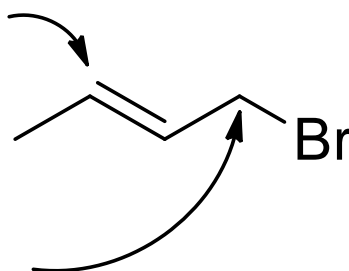
炭素原子と水素原子および炭素—水素結合を省略する表記法。 線は結合を示し、両端および屈折箇所は炭素（と結合した水素）を示す。

* 複雑な構造も自在に描くことができる。

この屈折点（**炭素**）からは、
3本の結合線が出ており、
1つ（4 - 3）の水素と結合



折れ線構造



この屈折点（**炭素**）からは、
2本の結合線が出ており、
2つ（4 - 2）の水素と結合

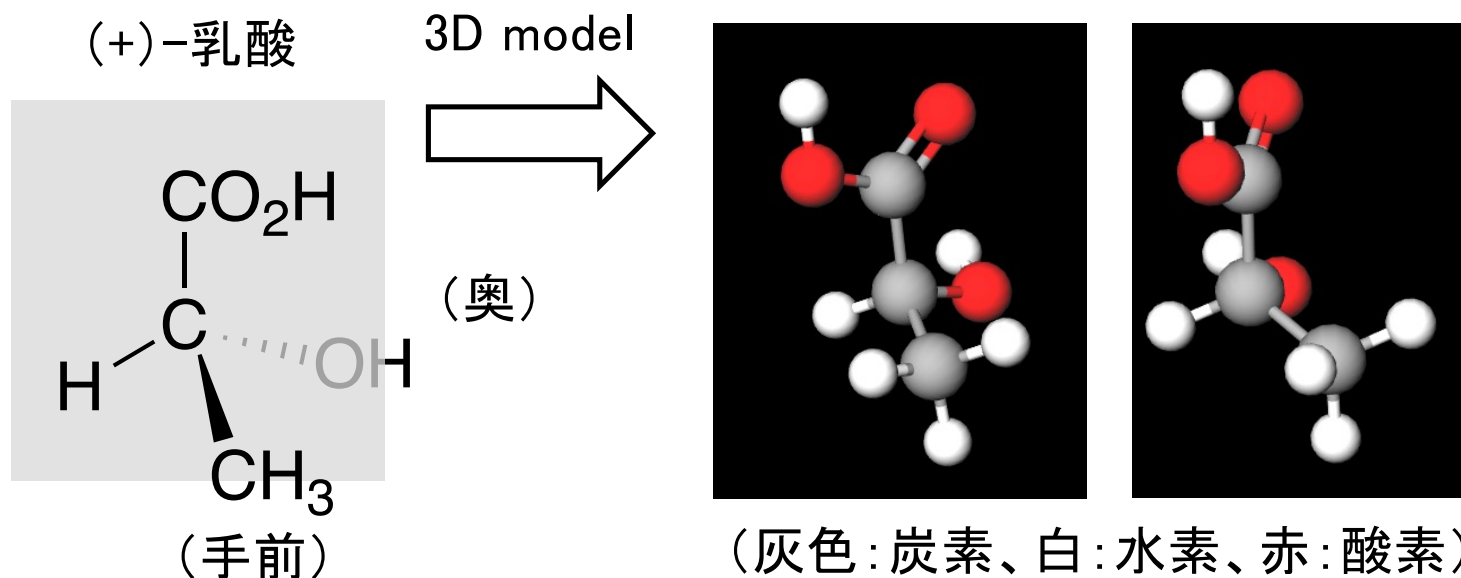
立体構造式：まずは書き方を知ろう!!

教科書 P.10



● 立体構造式（破線-くさび形表示）

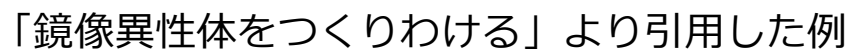
（実線、くさび形の破線、くさび形の実線）を用いた表記法。



CH₃が手前、OHが奥にあるのがわかりますか？

```

graph LR
    A[異性体] -- 結合様式 --> B{ }
    B -- 異なる --> C[構造異性体 1]
    B -- 同じ --> D[立体異性体 2]
    D -- 実像と鏡像の関係にあるか --> E{ }
    E -- ある --> F[鏡像異性体 3]
    E -- ない --> G[ジアステレオマー 4]
  
```



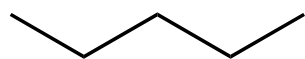
構造異性体

教科書 P.11-12



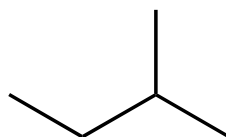
構造異性体： _____ そのものが違う。異性体同士は全く異なる分子なので、物理的・化学的性質が異なる。

C_5H_{12}



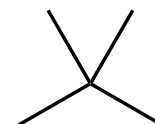
ペンタン

沸点 36.1 °C



2-メチルブタン

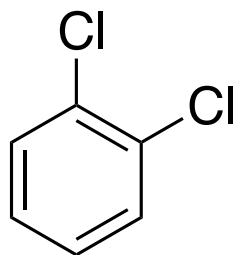
27.8 °C



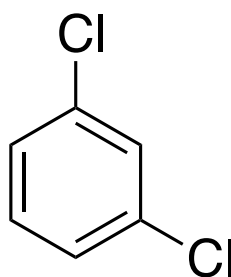
2,2-ジメチルプロパン

10 °C

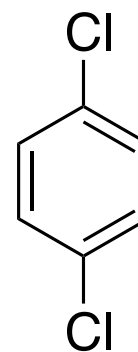
ジクロロ
ベンゼン



オルト



メタ



パラ

鏡像異性体

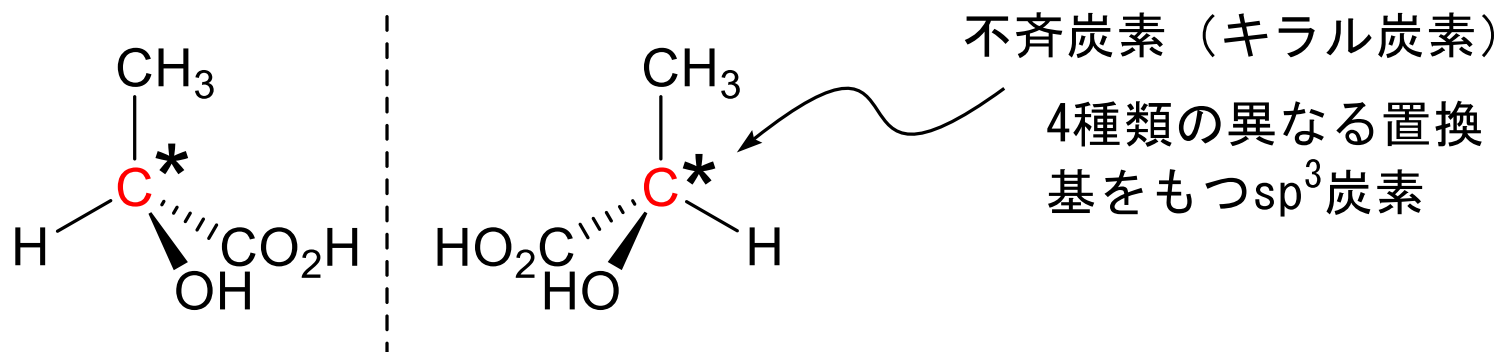
教科書 P.13



sp^3 炭素に4つの異なる官能基が結合する場合。。。

→ 互いに _____ にある _____ が存在する。

元の構造とその鏡像が互いに重ね合わせることができない1対の立体異性体



4種類の異なる置換基をもつ sp^3 炭素

乳酸

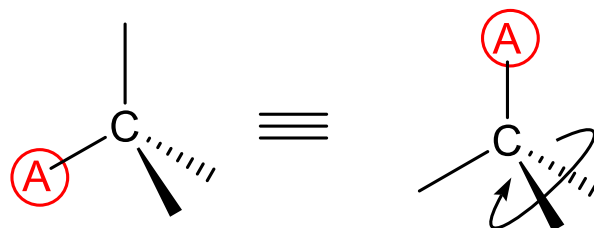
確認してみよう

理由： sp^3 炭素に4種の異なる置換基を配置する方法が _____ から。

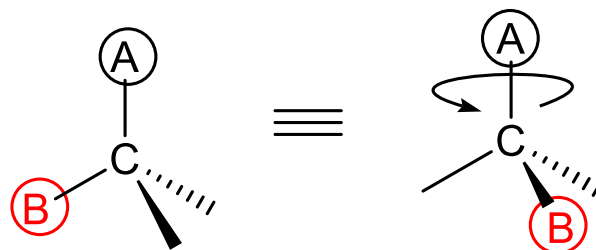
基本：不斉炭素1つ⇒2種の異性体が存在

補足：鏡像異性体ができるわけ 1

教科書 P.13



1個目の置換基 (A) はどこへつけても回転させれば同じ



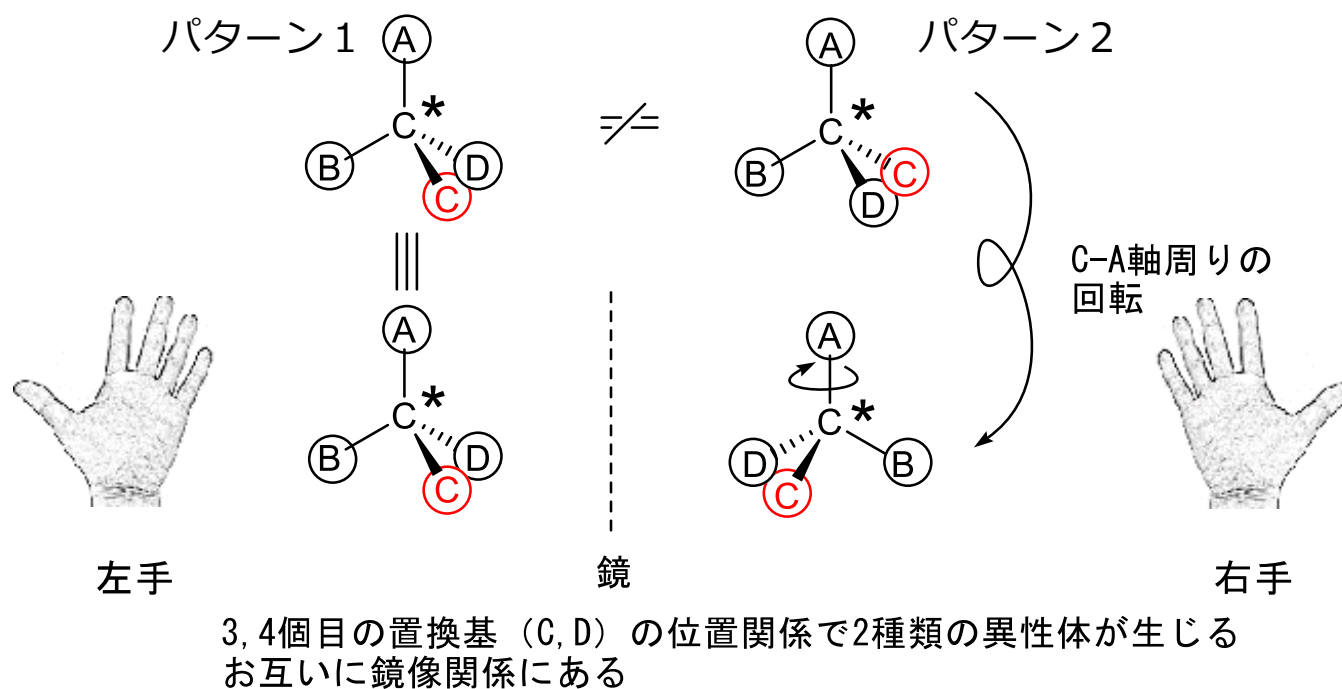
2個目の置換基 (B) もどこへつけても回転させれば同じ

1つ目の置換基**A**：4つある結合のうちどこにつけても同じ（回転すれば同じ位置に移動させることができる）。

2つ目の置換基**B**：残った3つの結合のどこにつけても同じ（**A**と中心炭素の軸のまわりに回転すれば、同じ位置に移動させることができる）。

補足：鏡像異性体ができるわけ 2

教科書 P.13



3つ目の置換基**C**と4つ目の置換基**D**：

2通りの配置が考えられる。両者は分子をひっくり返したり、回転させても**重ね合わせる**ことができない。これを _____ と呼ぶ。

鏡像異性体の特徴

教科書 P.13



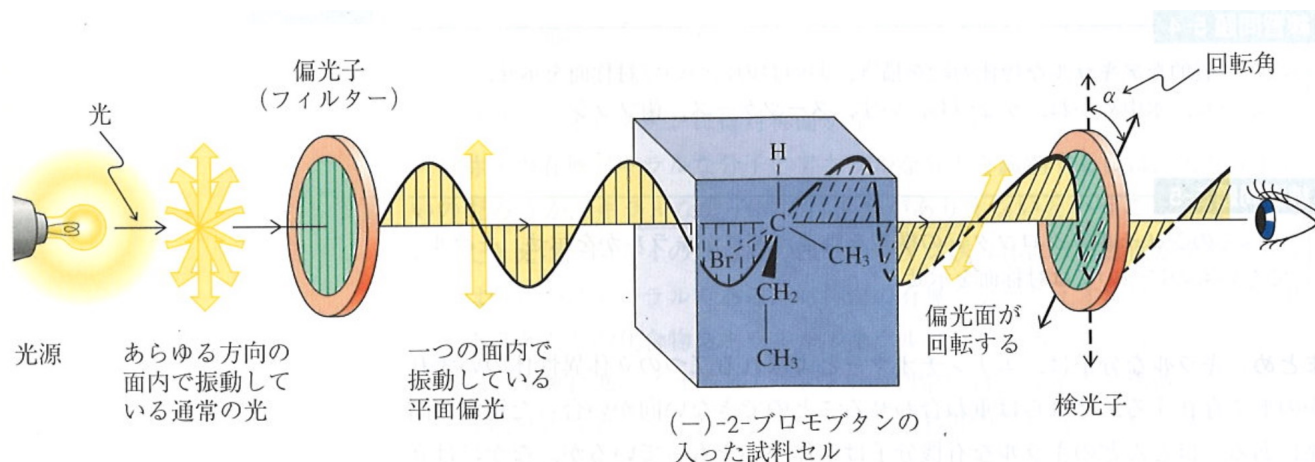
鏡像異性体：原子の結合順序は同じ。従って、融点、沸点、屈折率、溶解度、密度、などの物理的性質、他の物質との反応性などの化学的性質は_____。

問い：鏡像異性体間に違いはあるの？

鏡像異性体：原子の結合順序は同じ。従って、融点、沸点、屈折率、溶解度、密度、などの物理的性質、他の物質との反応性などの化学的性質は _____。

問い：鏡像異性体間に違いはあるの？

答え： _____ が異なる



鏡像異性体は、平面偏光を互いに _____ に回転させる性質（旋光性）をもつ。これは分子自体が「ねじれ」の要素をもっており、その向きが両異性体で逆になっているためである。

鏡像異性体の表示法

教科書 P.13

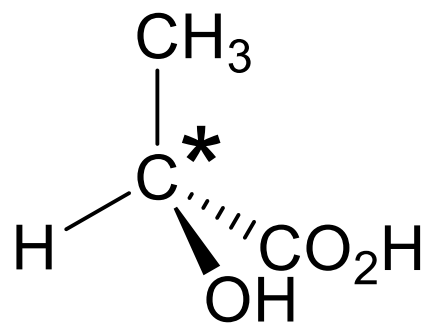


鏡像異性体の区別：旋光性が利用される。

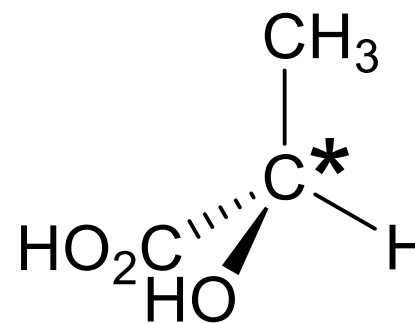
***d*-体、*l*-体（*d*:右旋性、*l*:左旋性）**

(+)-体、(-)-体（+は時計回り、-は反時計回り）

注意：1 分子全体につける名称記号



d-乳酸
(= (+)-乳酸)
 $[\alpha]_D +3.8^\circ$



l-乳酸
(-)-乳酸
 $[\alpha]_D -3.8^\circ$

複数の不斉炭素をもつ分子

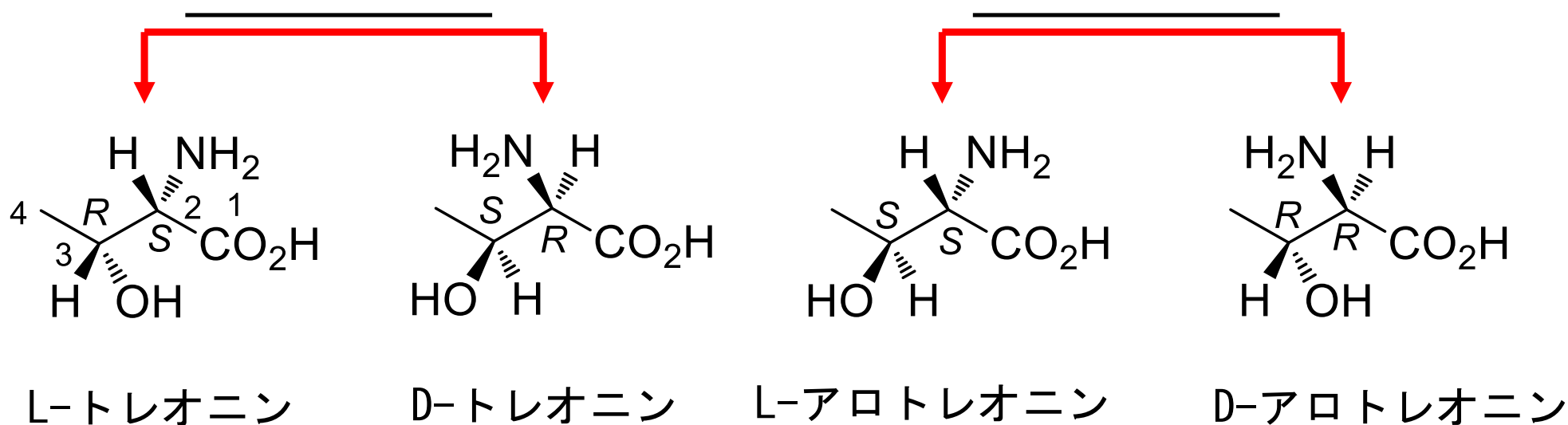
教科書 P.13-15



不斉炭素が2個ある場合。。。

基本: 不斉炭素1つ=>2種の異性体が存在

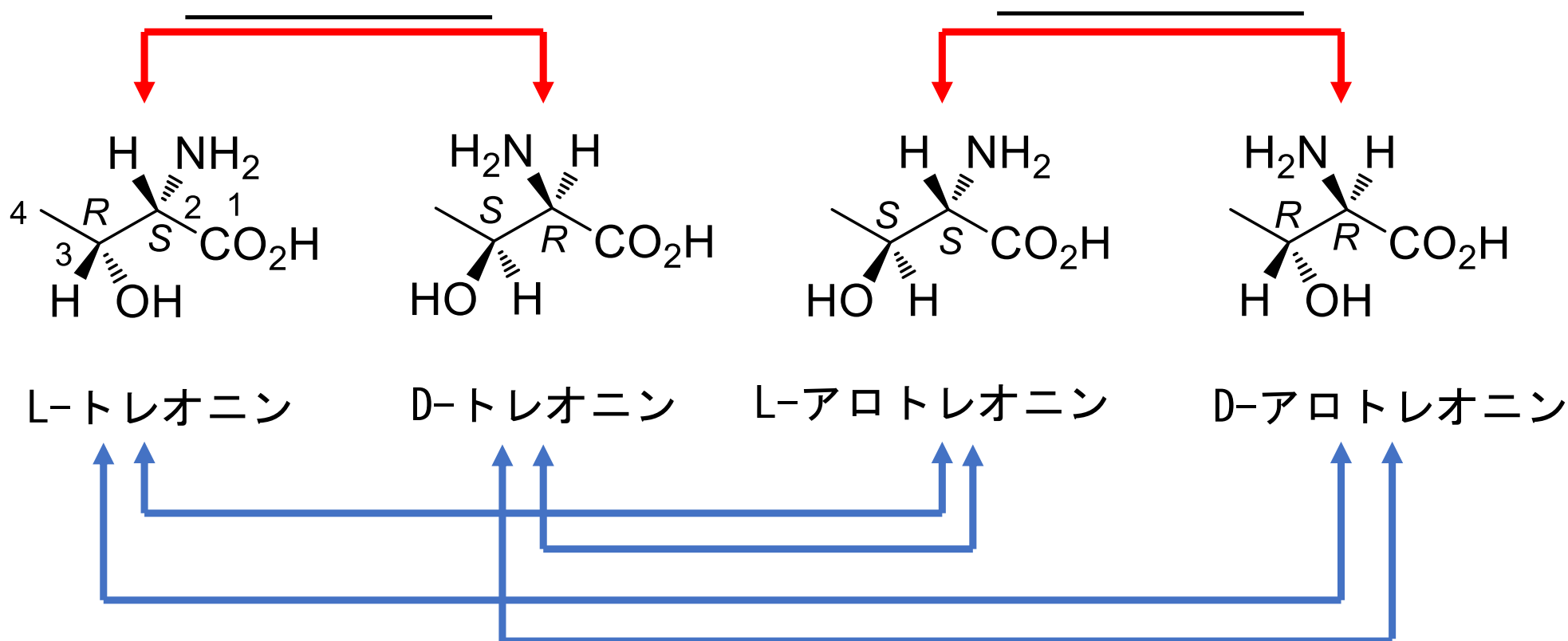
不斉炭素が2つなので、4種の異性体があるはず。

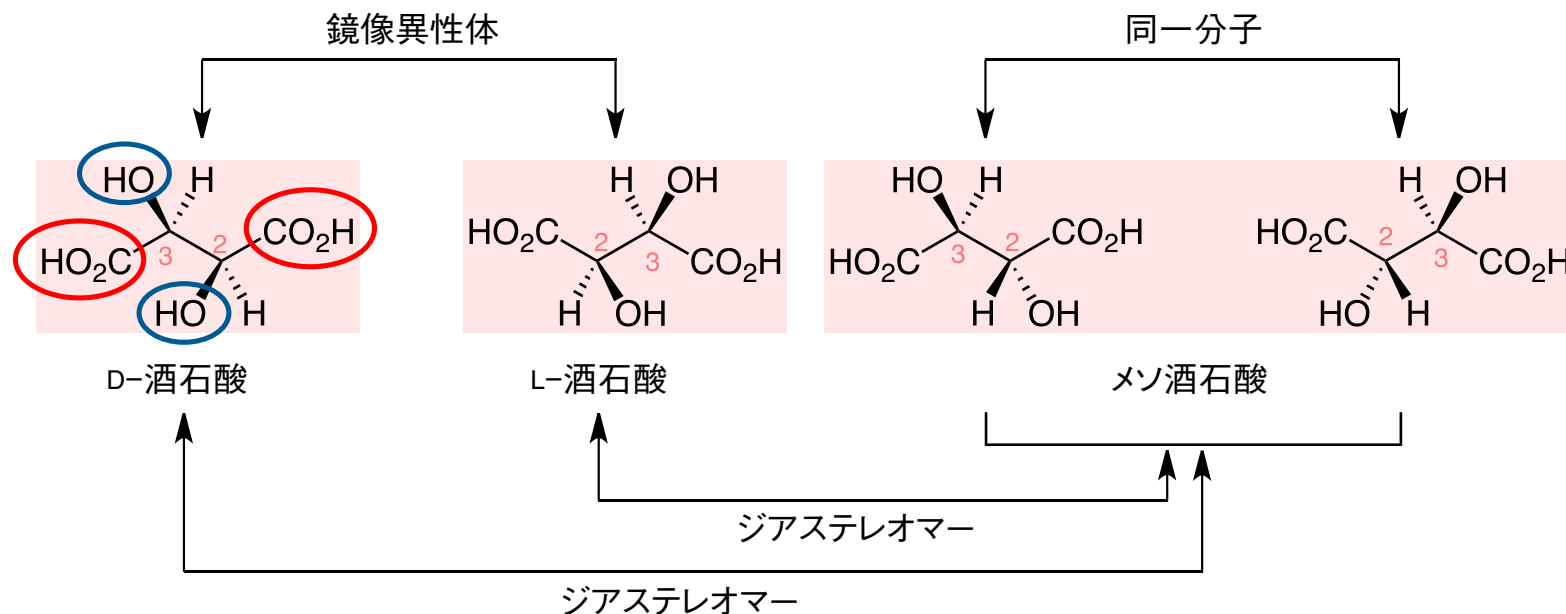


問い：それ以外の分子はどんな関係？

複数の不斉炭素をもつ分子：ジアステレオマー

教科書 P.13-15

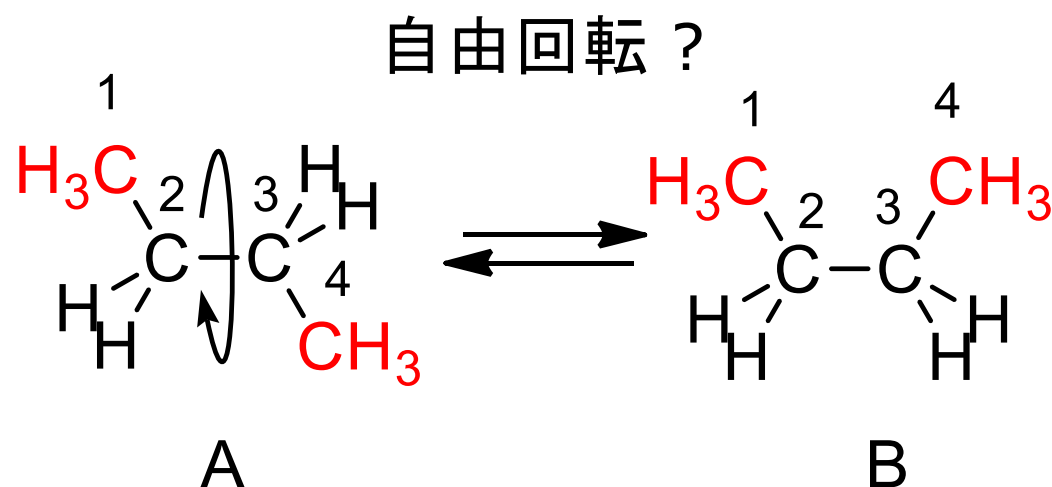




鏡像体の区別がない = _____

メソ酒石酸は、キラル化合物であるにもかかわらず、分子内に _____ をもつため、光学不活性である。このような分子を _____ という。 _____

始めに、ブタンを例に**分子の形の変化**について考えてみよう。



2番と3番でラベルした _____ が自由に回転する場合、構造Aは構造Bへと変わることができそうだが。。。
そもそも結合は自由回転できるのか？

立体配座

教科書 P.16



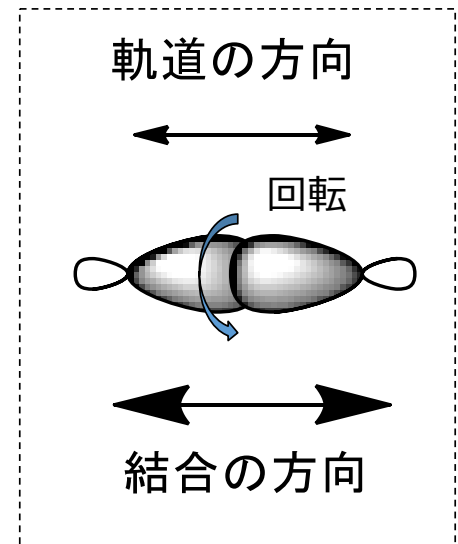
答：_____

単結合の特徴：

単結合すなわち σ 結合は_____に向いており、結合軸周りに_____に分布している。

→ 単結合は自由回転が可能。よって、ブタンの構造を図のAのように描いても、Bのように描いても_____はない。

ただし、構造Bの方が_____（後述）。



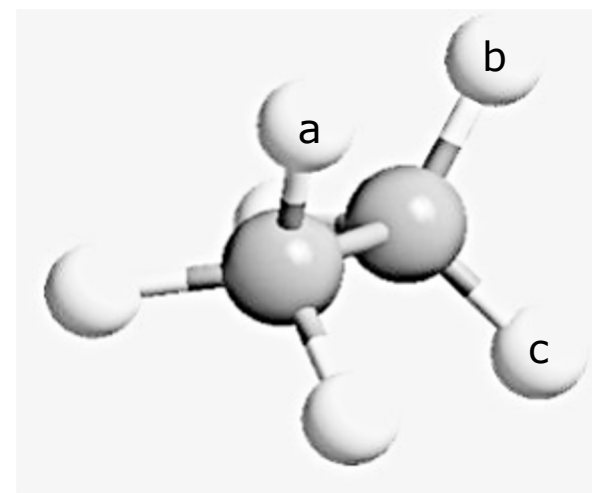
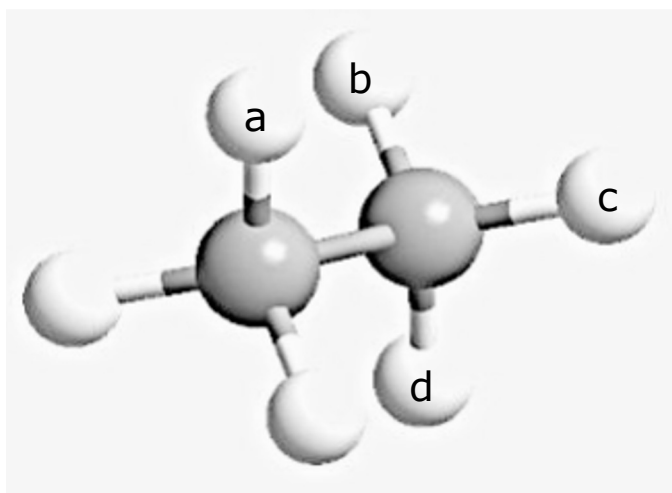
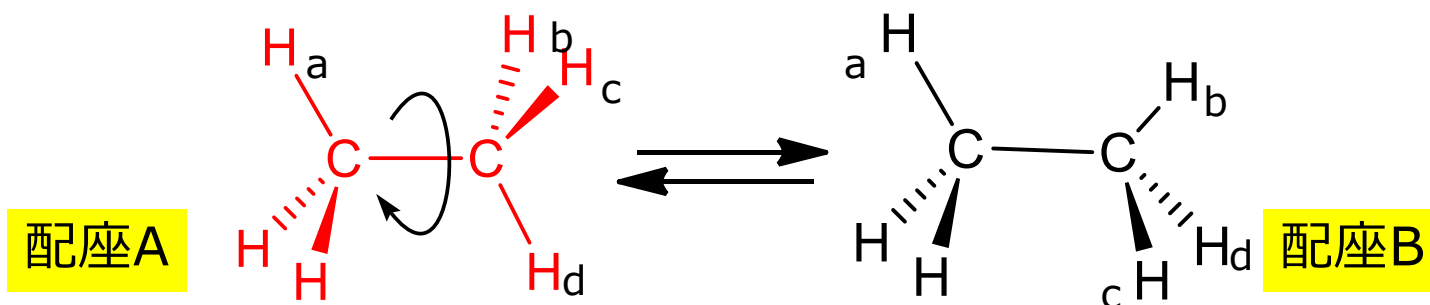
回転している際にも、軌道の重なりを維持することができる。

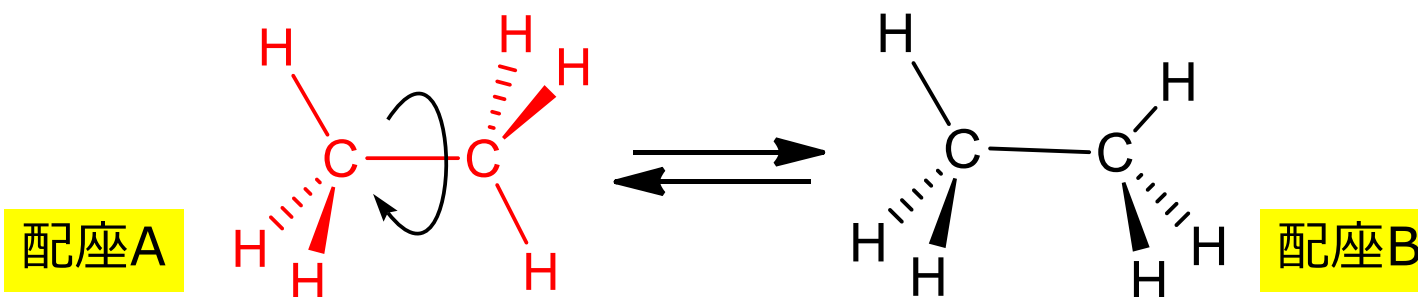
エタンの結合回転

教科書 P.16



単結合での自由回転をもう少し詳しく考えてみる。





疑問点：

- ・ 配座Aと配座Bの**安定性**は同じ？違う？
- ・ 自由回転の際に**必要なエネルギー**はどのくらい？

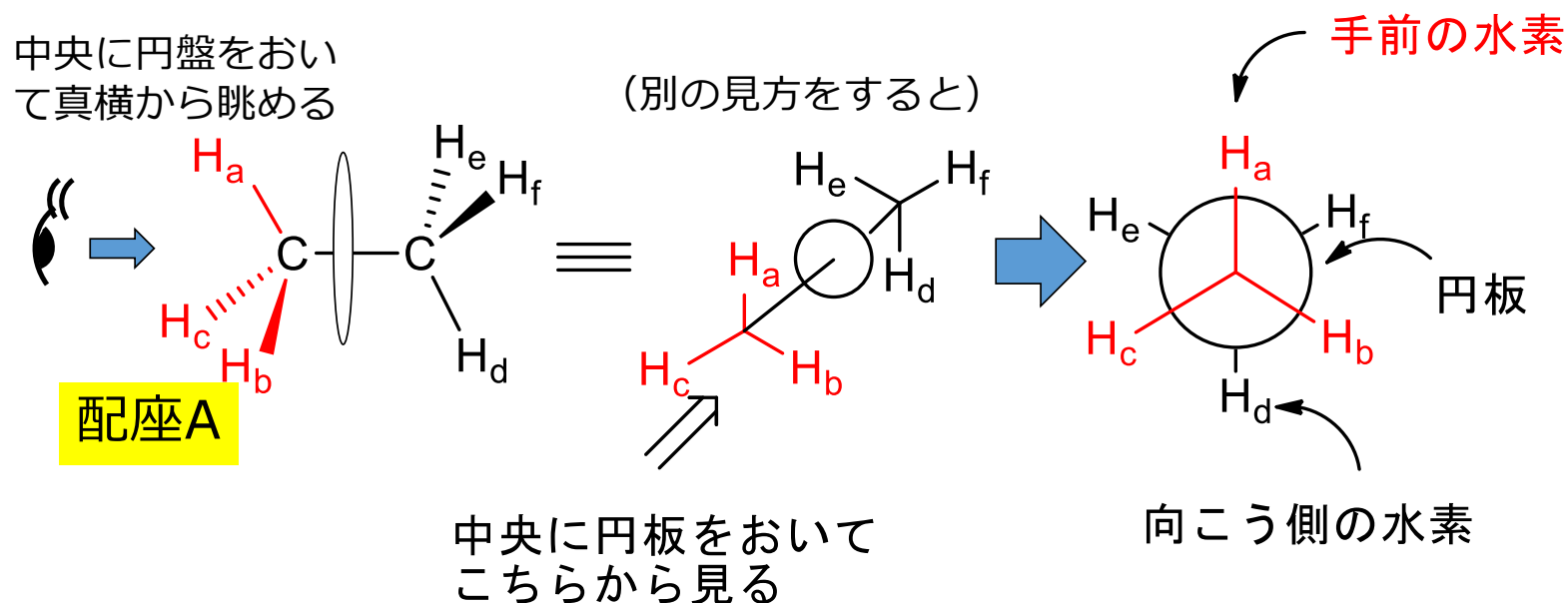
ニューマン投影式

教科書 P.16



配座AとBの違いをわかりやすく捉えるために。。。

単結合まわりの原子配置をわかりやすく表記する _____ を勉強しよう。

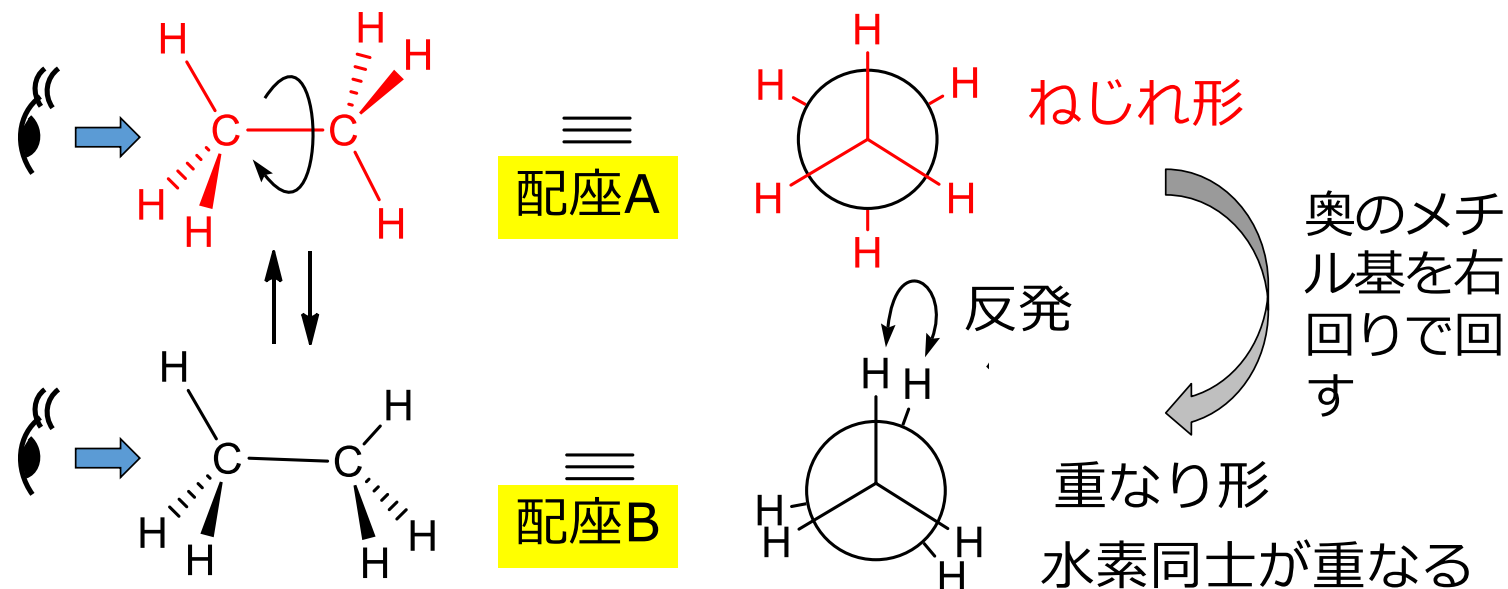


エタンの2種類の配座

教科書 P.16



エタンの二種類の配座をニューマン投影図で表す。



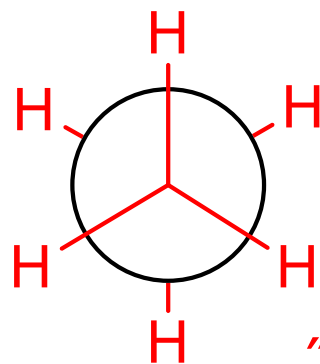
手前にあるメチル基を固定した状態で単結合を回転
→手前の水素と奥の水素が _____ ケースがでてくる。

ねじれ形配座と重なり形配座の安定性

教科書 P.16

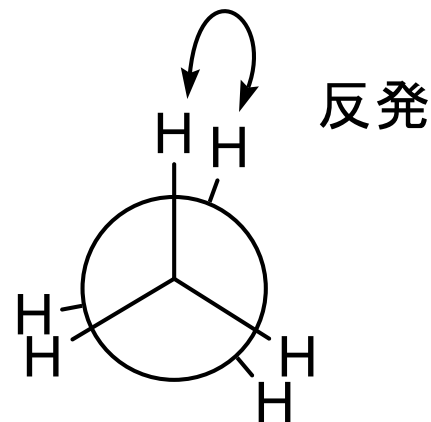


配座A



“ ねじれ形 ”

配座B



“ 重なり形 ”

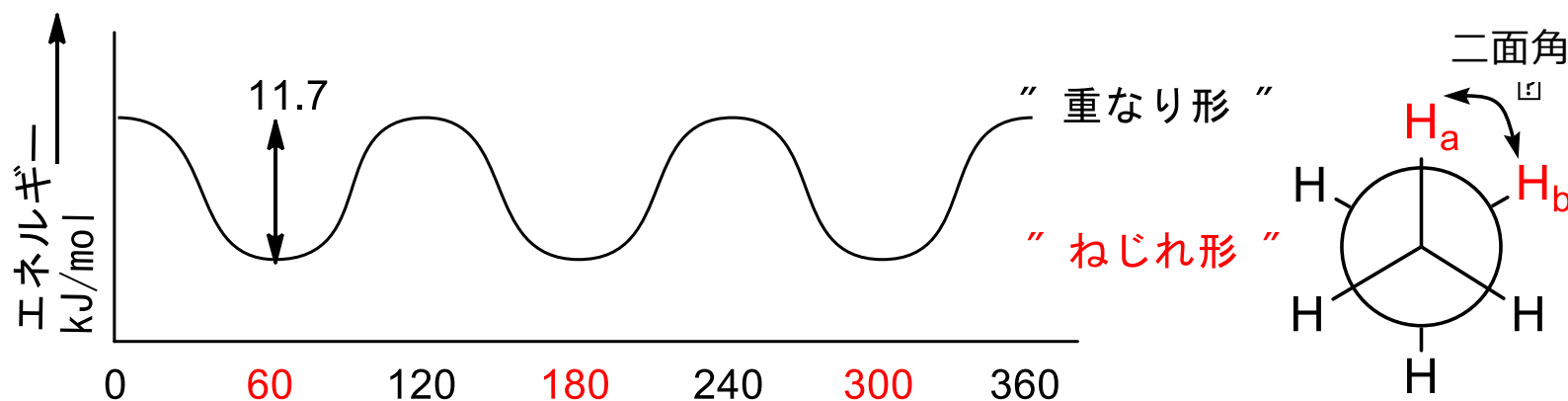
_____は、_____のために不安定化される。
両者のエネルギー差は11.7 kJ/mol。

ねじれ形と重なり形のエネルギー差

教科書 P.16



単結合の回転にともなう



横軸：水素 (H_a) と水素 (H_b) のねじれ角（二面角）

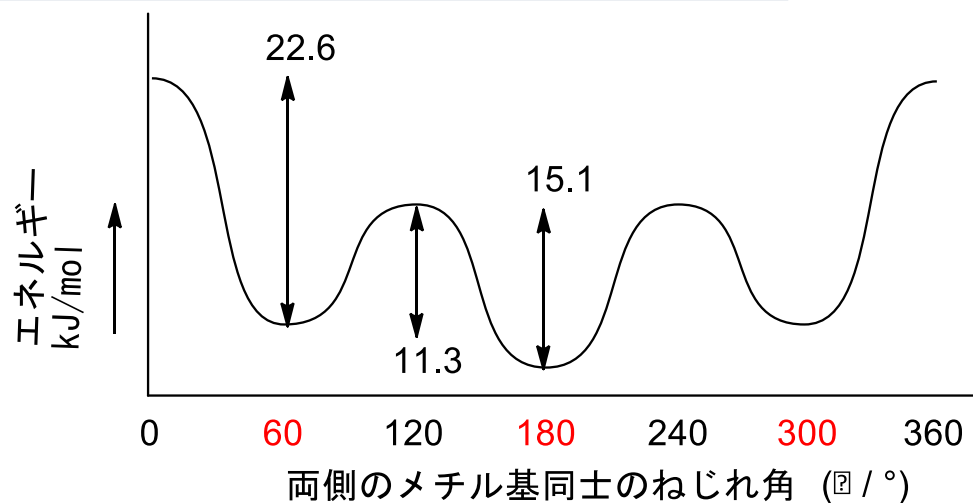
縦軸：エネルギー

極大→ _____ 度（重なり形配座）

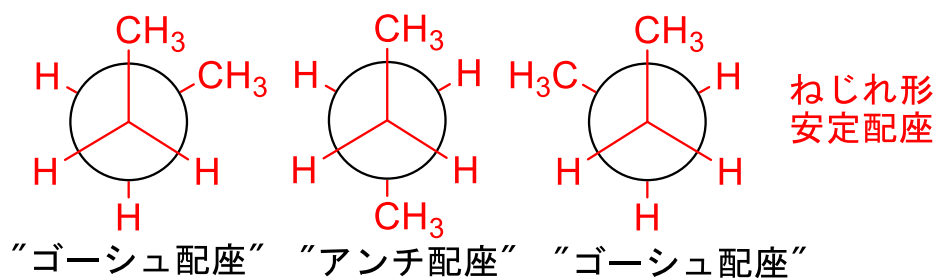
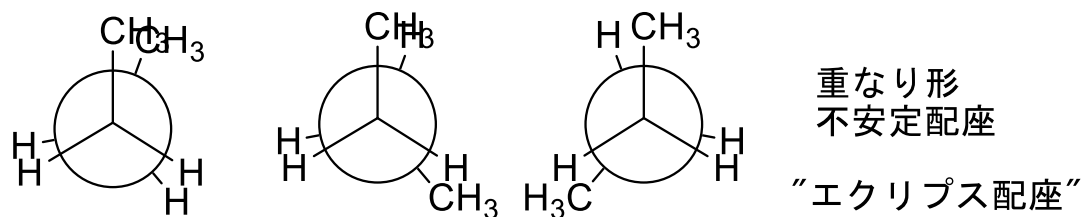
極小→ _____ 度（ねじれ形配座）

ブタンの配座異性

教科書 P.17



ブタンでは両側のメチル基同士の相対的位置関係によって _____、 _____ とも _____ ずつが存在する。

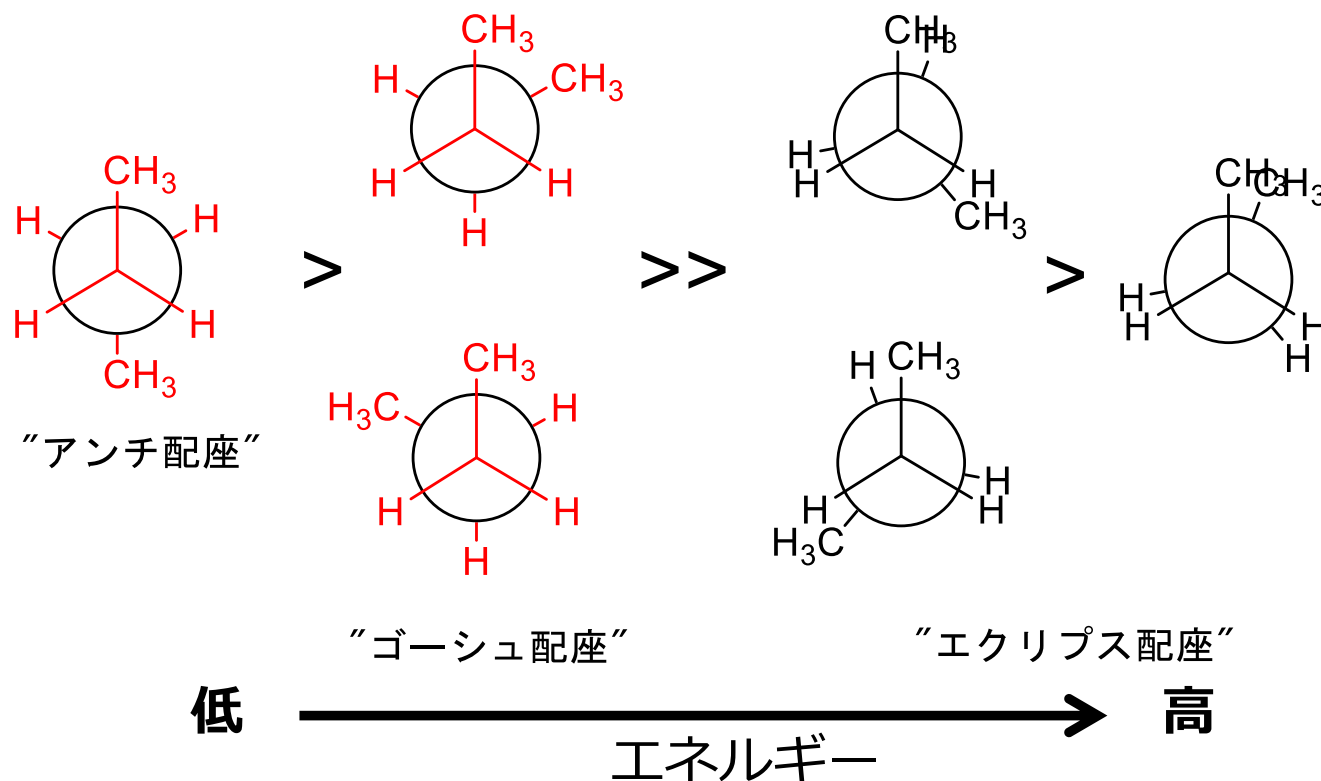


ブタンの4種類の配座の安定性比較

教科書 P.17



込み合った結合（置換基）が離れるほど安定になる



本日の課題



章末問題2.3について解答する。

提出方法：PDFファイルにして、システムよりアップロード

提出期限：6月24日 23:59

アンケート

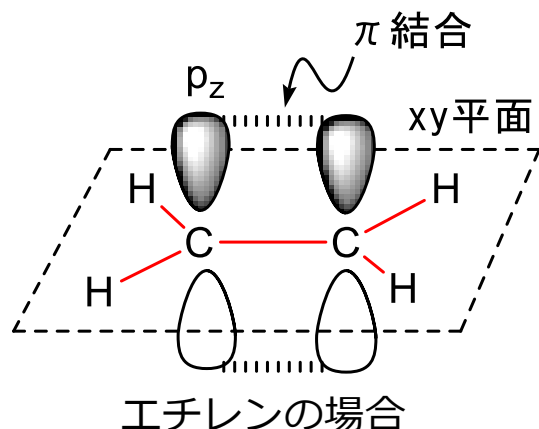
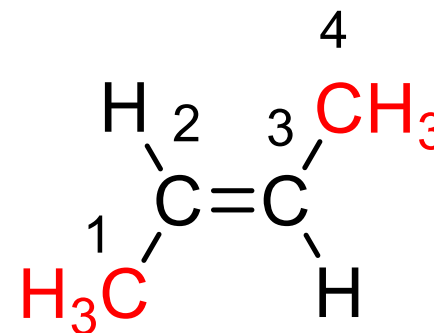


講義で理解できた点、できなかった点をそれぞれ記載してください。
理解できない部分についてはなぜ理解できないのか？について記載をお願いします（理解への第一歩は言語化です）。

補足資料：二重結合は自由回転できるのか？

疑問：2-ブテンの二重結合も同じように回転できるのか？

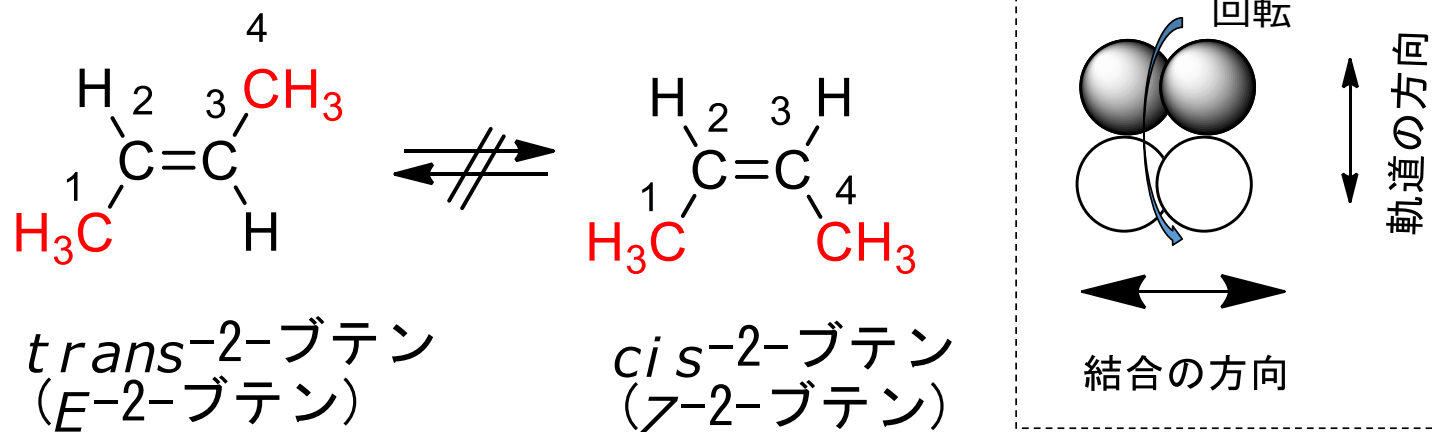
考えるヒント：二重結合とはどのような結合であったか？



二重結合 = **σ**結合 + **π**結合。
σ結合だけなら回転可能であったが、今回の場合、+αの要素である**π結合**の性質について考慮する必要がある。

補足資料：二重結合は自由回転できるのか？

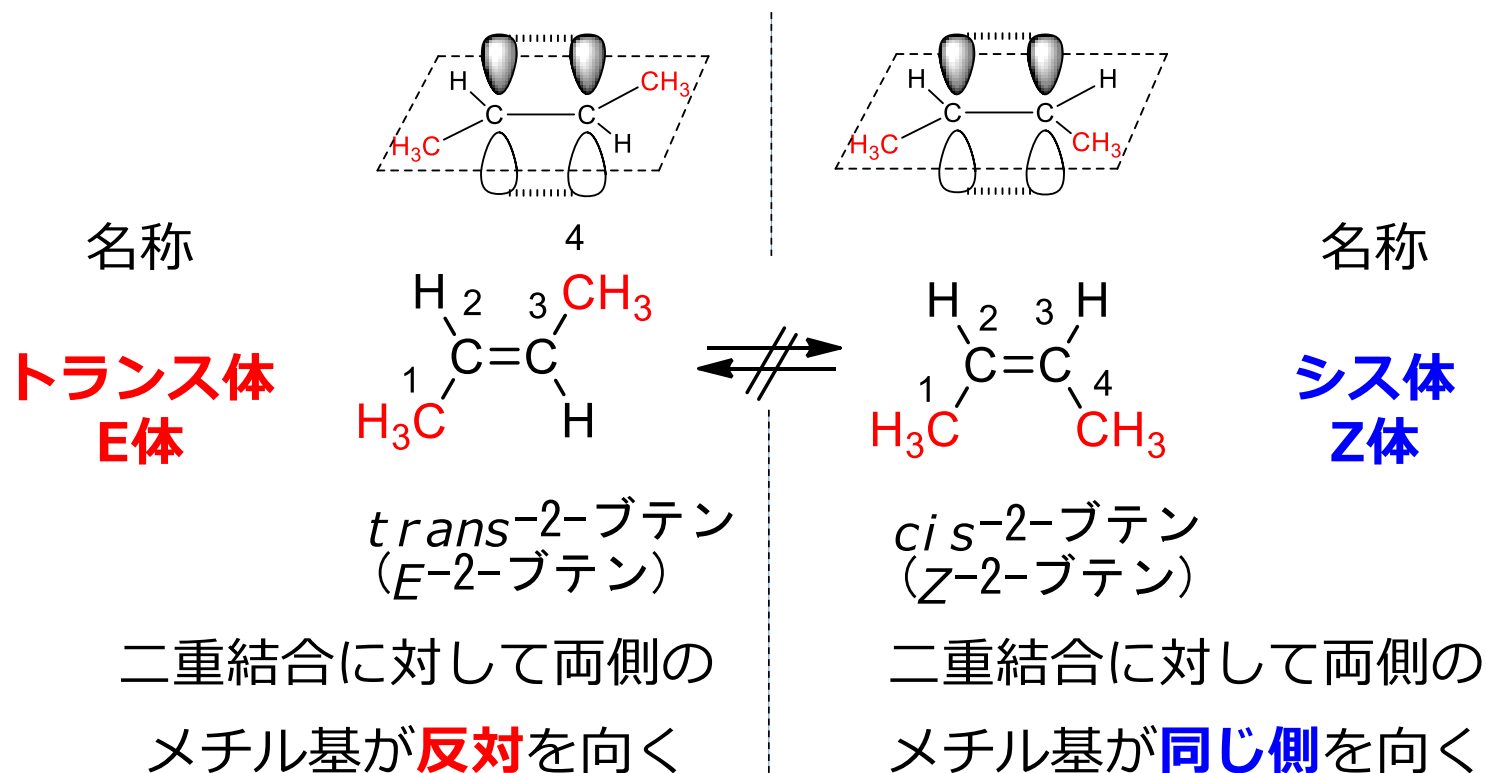
疑問：2-ブテンの二重結合も同じように回転できるのか？



π 結合は、 **σ 結合に直行する** p軌道同士の**重なり**による結合。回転に伴うねじれによって平行性がくずれると**軌道の重なりがなくなり**、結合が**切断**される。この結合の切断には**エネルギーが必要**であるため、通常状態では**自由回転できない**。

補足資料：異性体が個別に存在する理由

二重結合は自由回転できない→幾何異性体が生じる



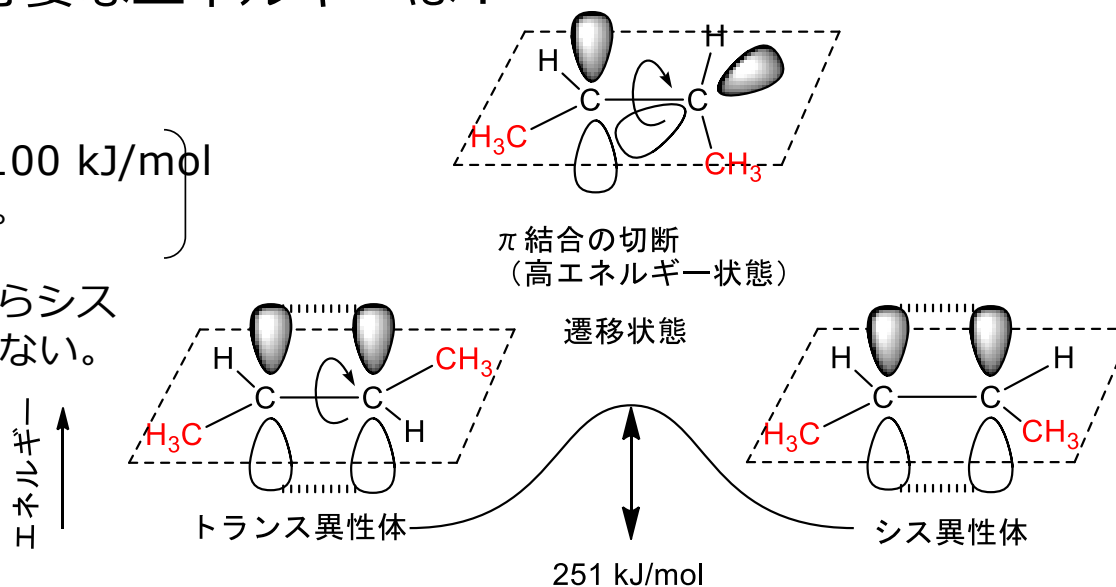
補足資料：シス-トランス異性体

二重結合の回転に必要なエネルギーは？

251 kJ/mol

〔エネルギー障壁がca. 100 kJ/mol
だと室温で進行し得る。〕

→室温ではトランス体からシス
体への異性化は進行しない。



理由： 中間の構造は、両側の sp^2 炭素のp軌道が90度ねじれて**電子の重なりがゼロとなる**不安定な構造であるため（＝電子が広がることができない状態）。