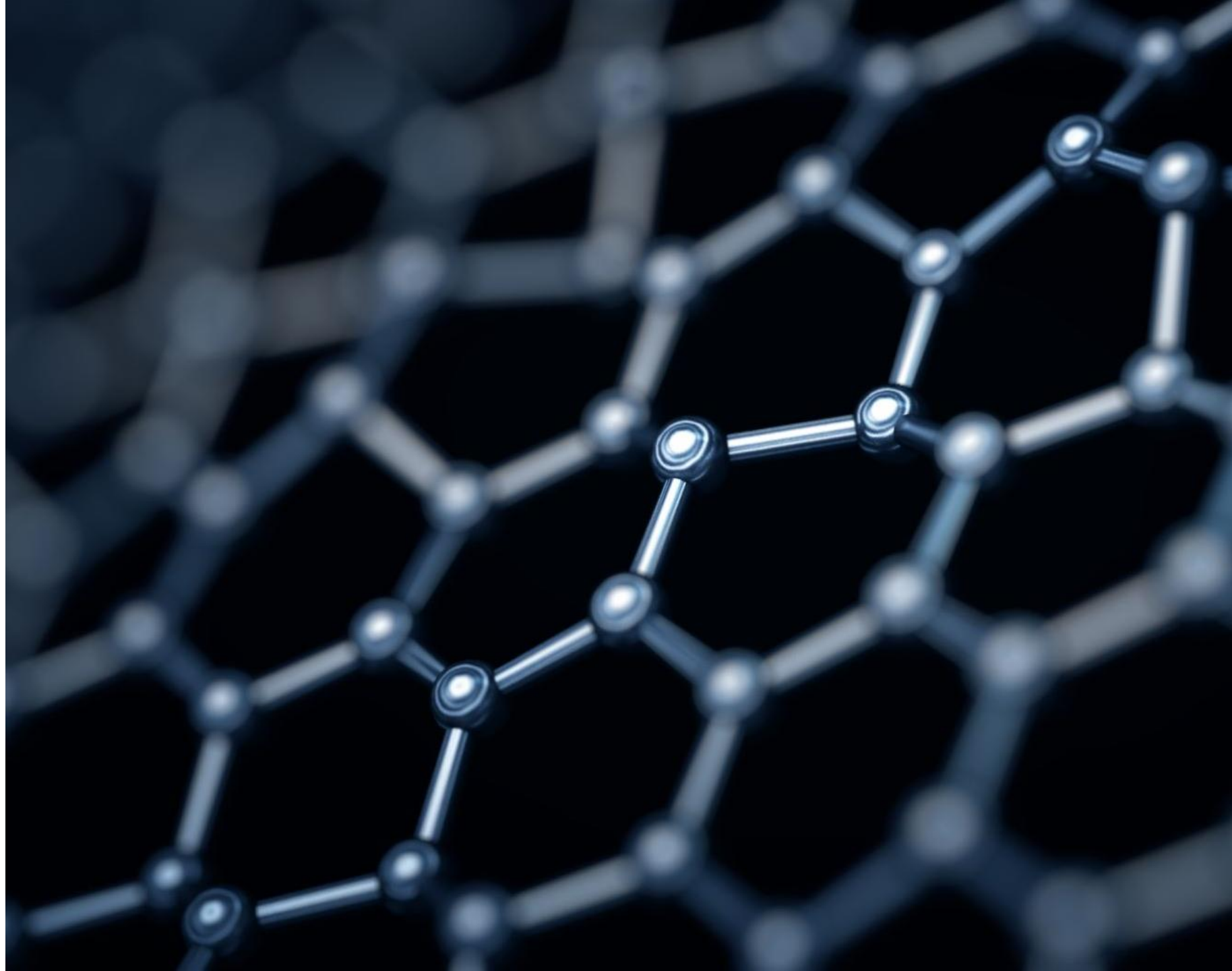


2022年秋学期

化学2 (K2)

第6回目

2022年11月2日(水)



本日の目標

★化合物の立体的な形を考える

- 環状の化合物は立体的にはどのような形状だろう？
- シクロヘキサンはなぜ安定なのだろう？
- axialとequatorial



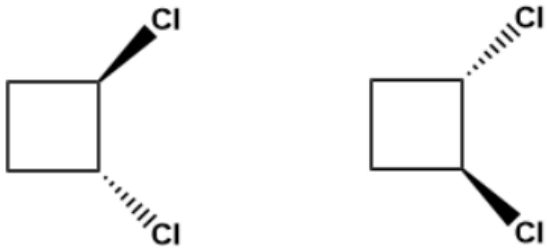
前回の復習

- 立体異性体には大きく、と、がある。
- 二重結合を挟んで、同じ側に置換基が付いているものが、反対側についているものが
- 鏡で写したように対象となっている異性体をという
- 4つの置換基が全て異なる炭素のことを、という。
- 置換基の立体配置が完全に反対となっている異性体をという。
- 置換基の立体配置が一部異なる異性体をという。
- エナンチオマーの物理化学的性質はほとんど類似している(例外：)
- ジアステレオマーの物理化学的性質は(類似している・異なっている)。
- エナンチオマーの等量混合物をという。
- *R*体/*S*体、(+)/(-), *d/l*, *D/L*はを区別するための表現法である。

小テストの解答

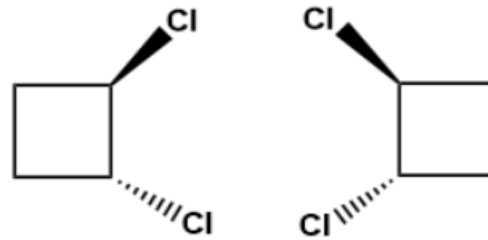
1. 次のそれぞれの組の化合物は、互いに構造異性体か、エナンチオマーか、ジアステレオマーか、あるいは同一分子か答えよ。

(1)

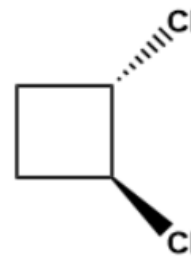


立体配置がすべて逆になっている
→ **エナンチオマー**

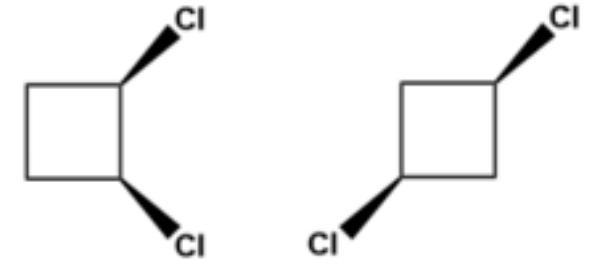
(2)



重なるように反転させると
立体配置が
逆になっているのが分かる
→ **エナンチオマー**



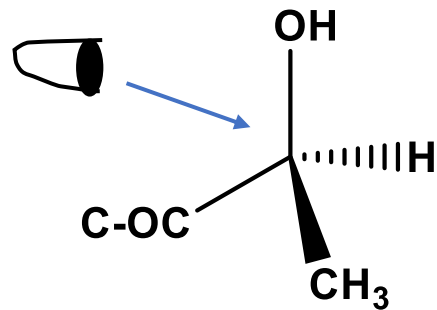
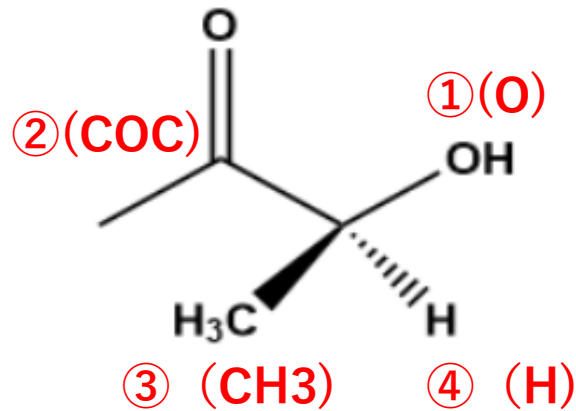
(3)



原子の結合順序がそもそも違う
→ **構造異性体**

小テストの解答

2. 次の化合物の立体中心の立体配置 (*R* or *S*) を答えよ。



考え方

立体中心がある炭素に注目し、
置換基の優先順位をつける。
優先順位は、原子番号が大きいものほど高い。



最も優先順位が低い原子(この場合水素)
が奥側になるような角度から分子を見る。



優先順位が高い順に置換基をチェックしたとき、
時計回りなら *R*, 反時計回りなら *S*。

答え : *S*

本日の内容

①立体配座とは？

- ・ 立体配座と立体配置
- ・ 配座異性体
- ・ Newman投影式と安定性

②環状化合物シクロアルカンの立体と安定性

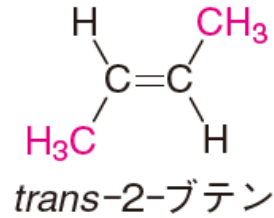
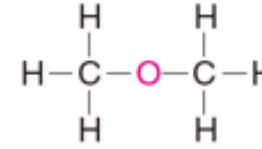
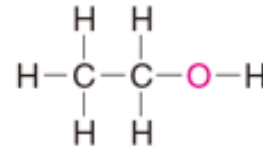
シクロヘキサンはとても安定

axialとequatorial

前回の補足：異性体の種類

異性体

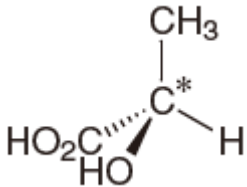
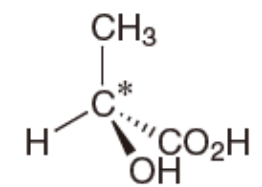
構造異性体



立体異性体

シスートランス異性体

光学異性体



エナンチオマー

ジアステレオマー

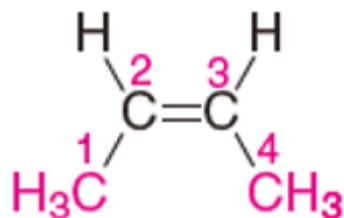
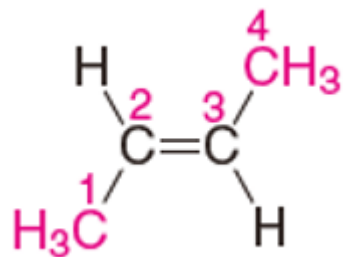
配座異性体

配置と配座の違い

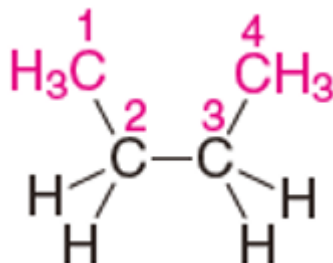
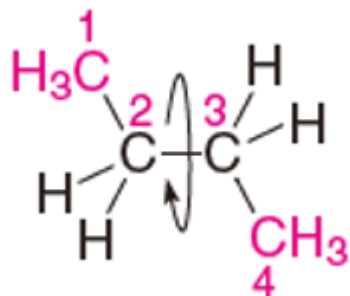
立体配置と立体配座

とてもよく似た言葉だが、いったいどう違うのだろうか？

配置(configuration) 一度結合を切らないと変換できないかたち



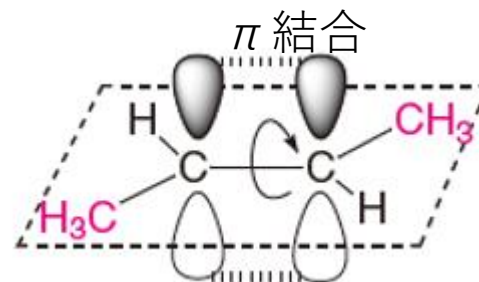
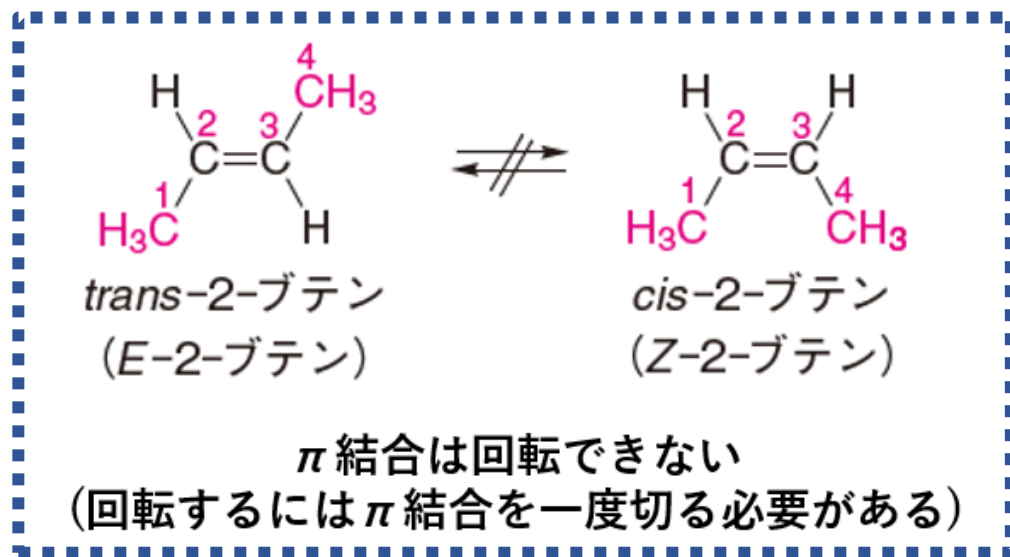
配座(conformation) 結合の回転によって変換できるかたち



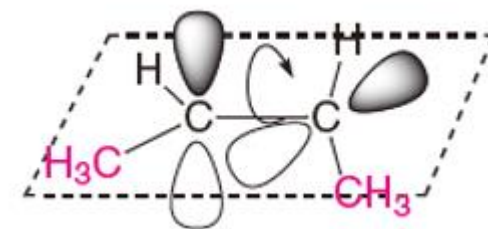
おまけ：配座異性体

前回の復習

二重結合は単結合と違って回転できないので、シストランス異性体が生じる



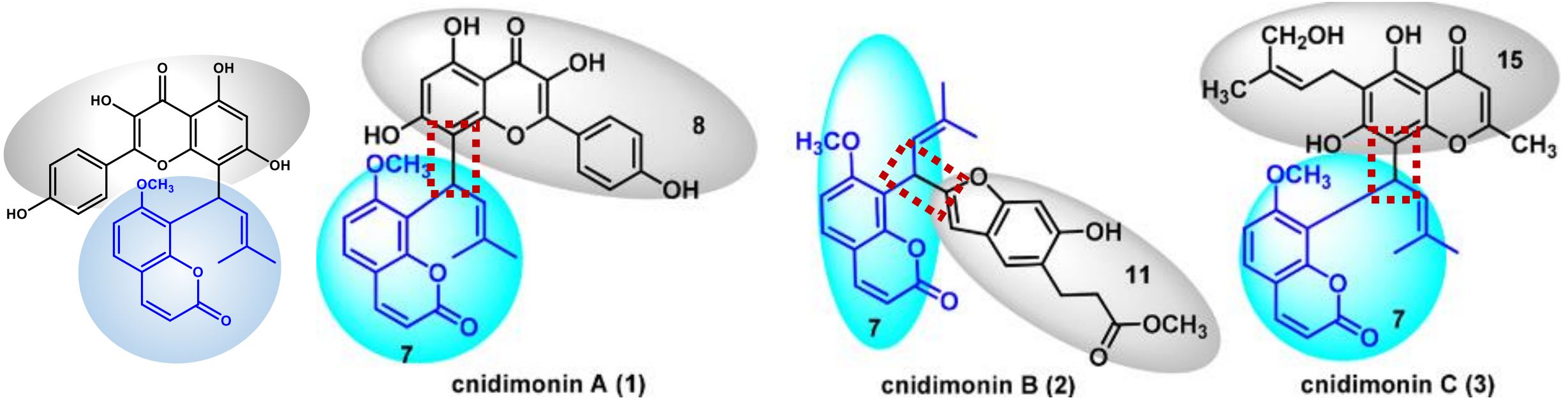
π 結合を切るには
エネルギーが必要



では単結合では異性体は生じないのだろうか？

→ 単結合が自由に回転できない とき、異性体が生じる！ → **配座異性体**

配座異性体ってどんなもの？



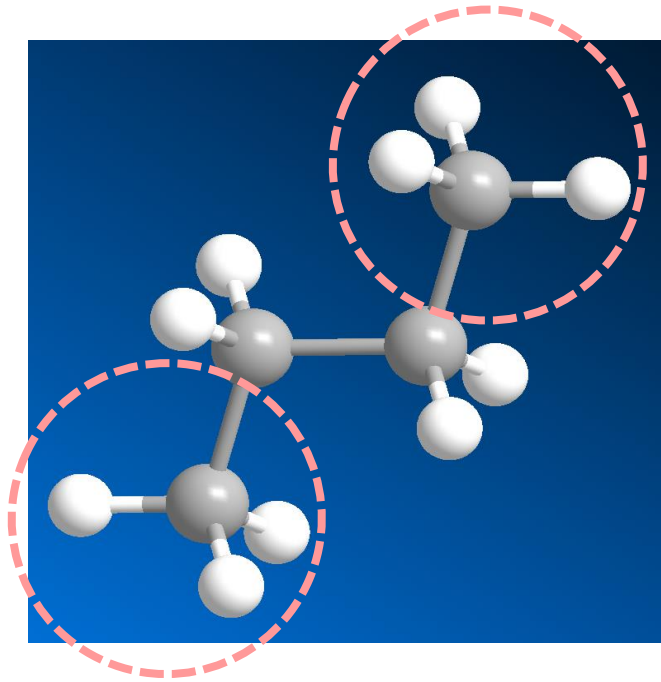
灰色の部分と水色の部分が単結合でつながっているが…

→灰色の部分と水色の部分が大きいいため、かさばって上手く回転できない

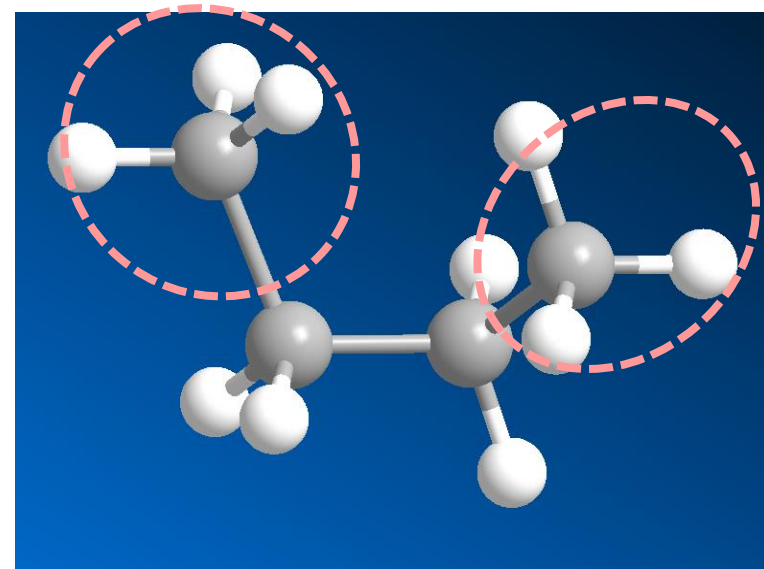
→**配座異性体**

配座を考えると…

⇒物質が安定な状態か、不安定な状態か分かる！



左のメチル基は下向き
右のメチル基は上向き
⇒ぶつかりにくい＝安定



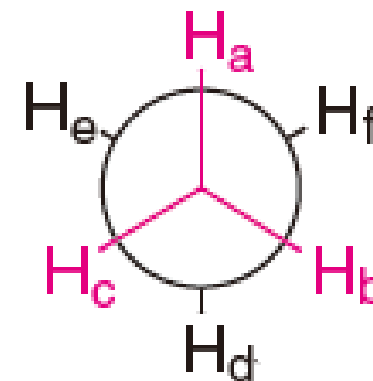
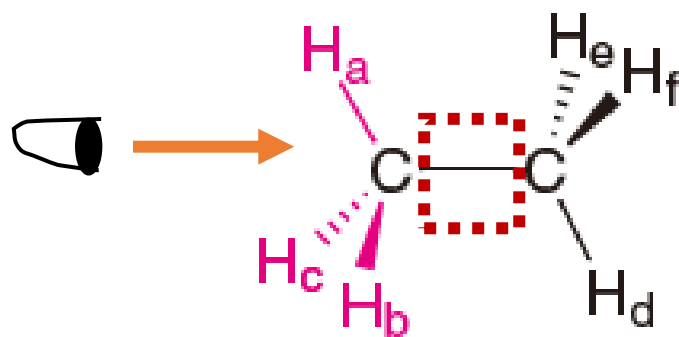
左のメチル基は上向き
右のメチル基も上向き
⇒ぶつかりやすい＝不安定

配座を考えるには…

～配座を考えるコツ～

特定の結合だけに着目して、抜き出して考える

→ **Newman投影法**の活用



この結合に注目して
配座を考えたい…

Newman投影図の描き方

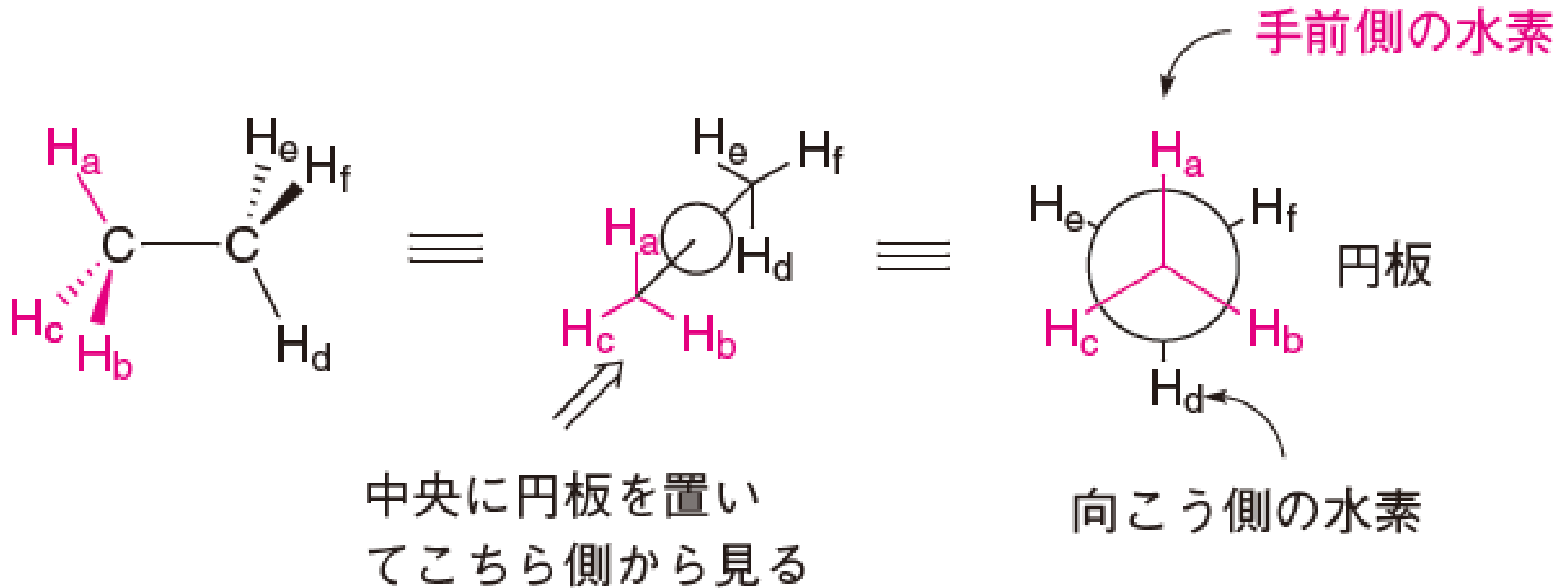
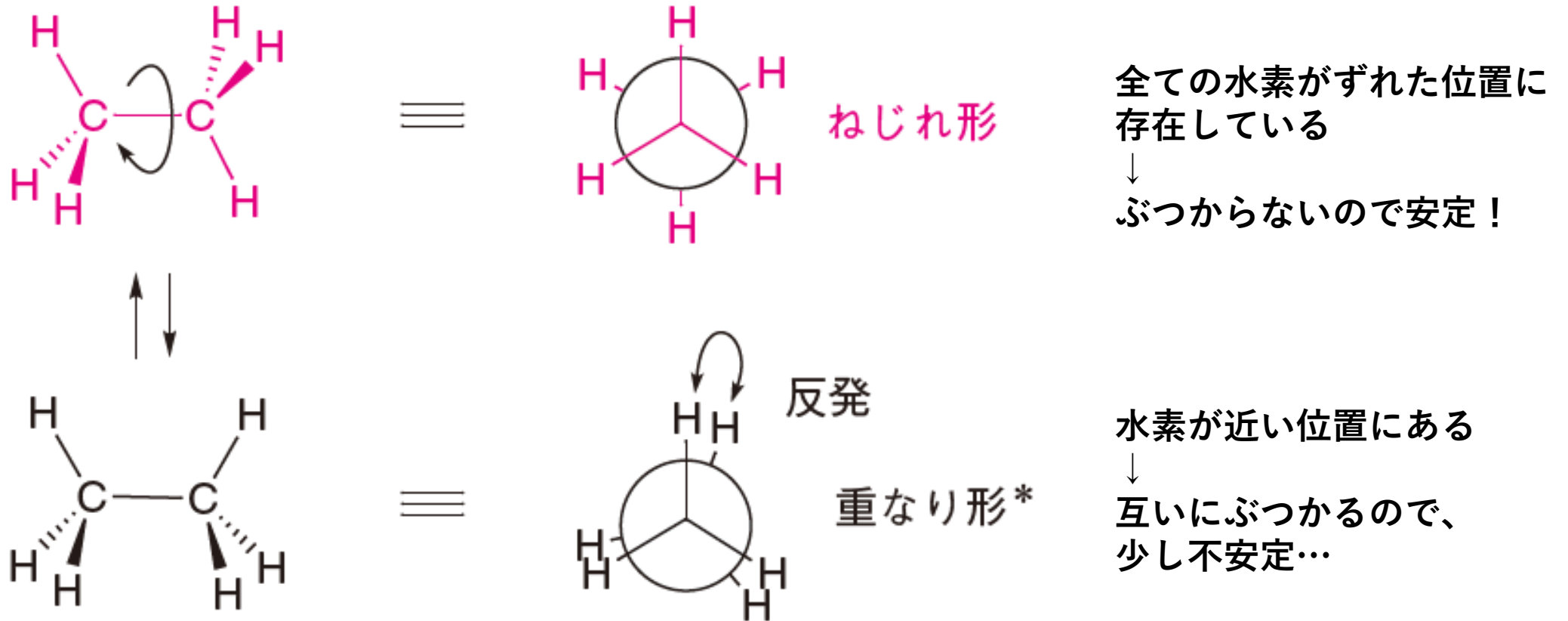


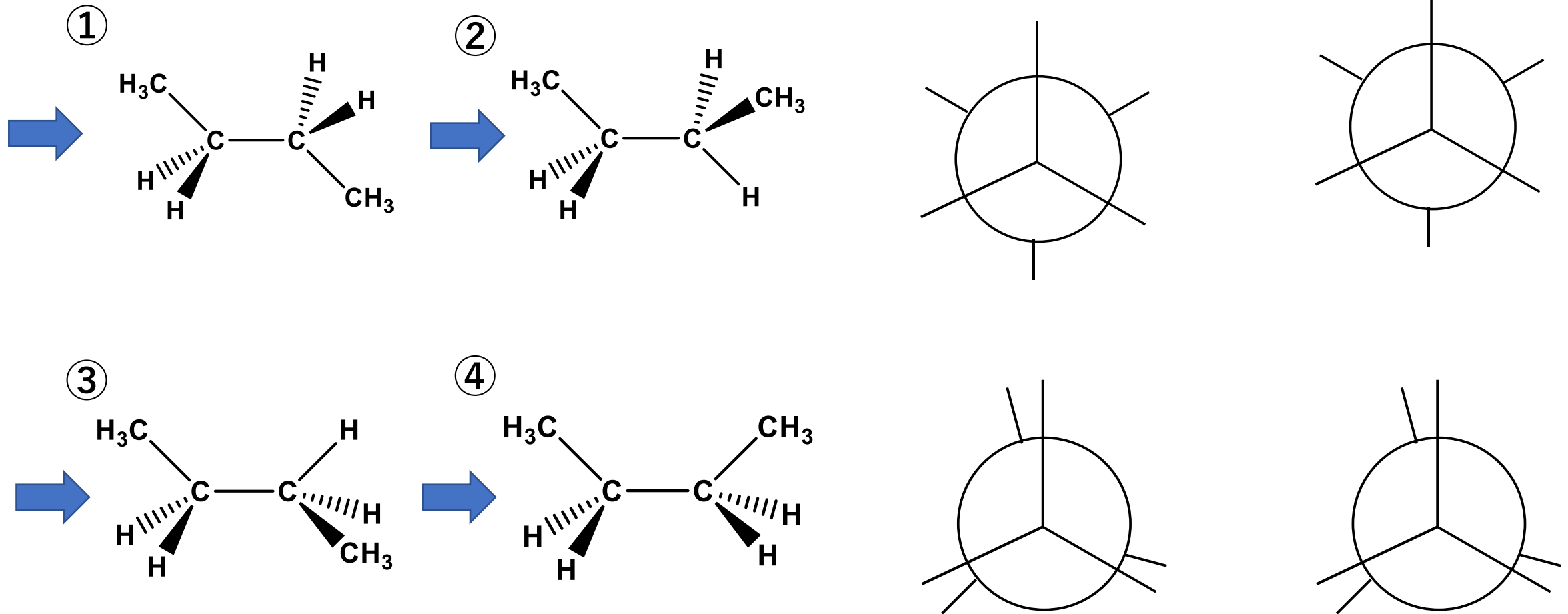
図 6-4 ニューマン投影図

Newman投影図を描くと…

どのような立体配座が安定か分かる！

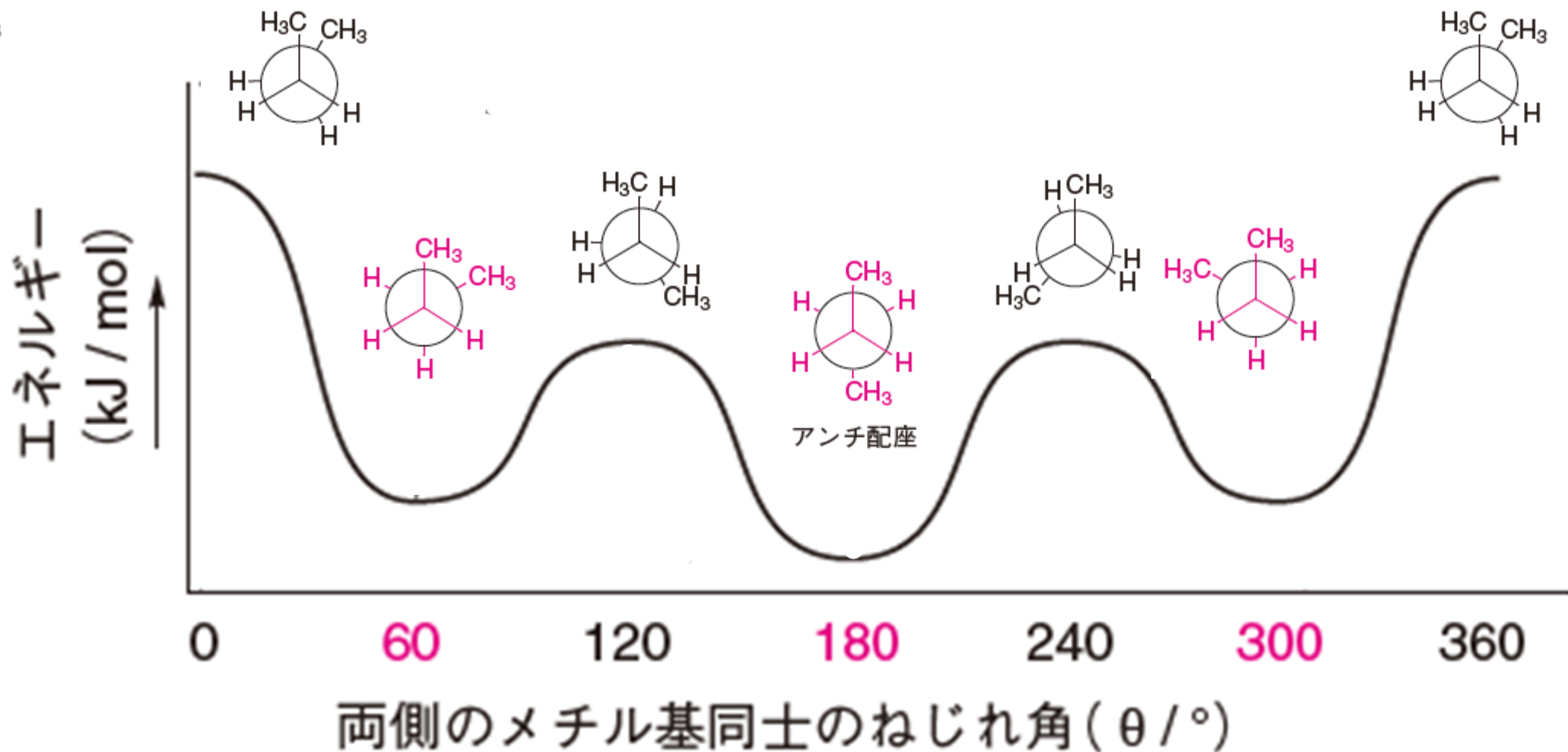
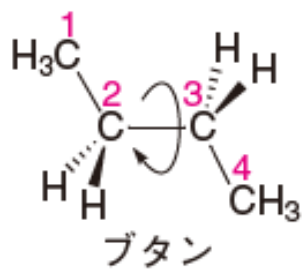


Newman投影図を書いてみよう



何番のボタンが一番安定だろうか？

Newman投影図でブタンの立体配座の安定性を考える



本日の内容

①立体配座とは？

- ・ 立体配座と立体配置
- ・ 配座異性体
- ・ Newman投影式と安定性

②環状化合物シクロアルカンの立体と安定性

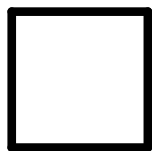
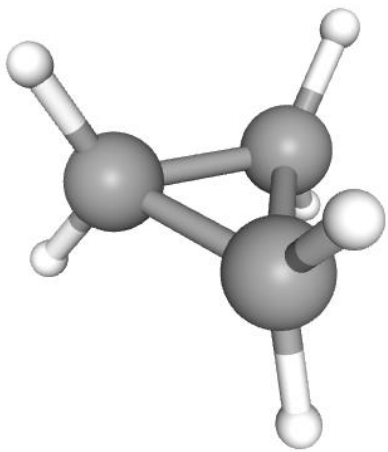
シクロヘキサンはとても安定

axialとequatorial

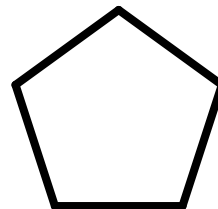
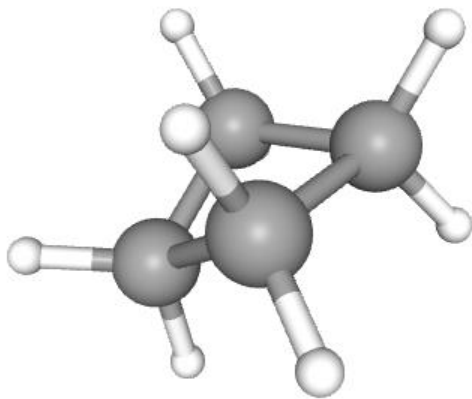
環状構造は平面か？立体的か？



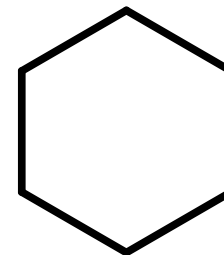
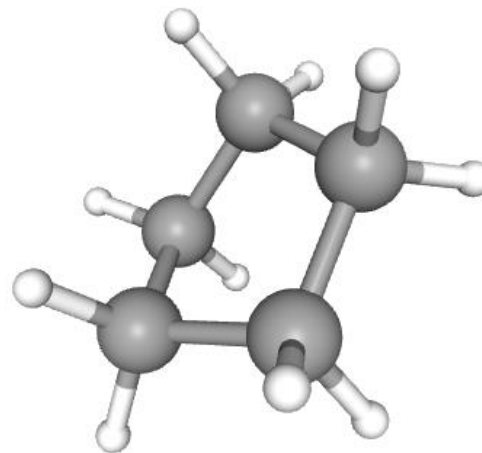
()



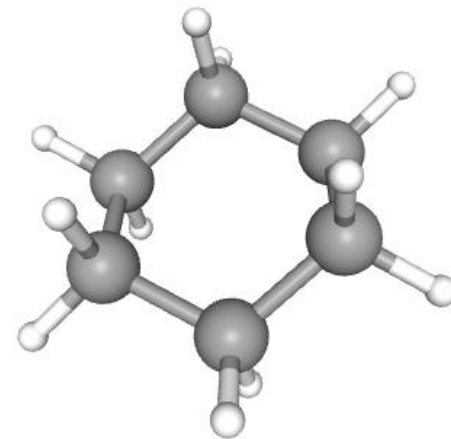
()



()



()

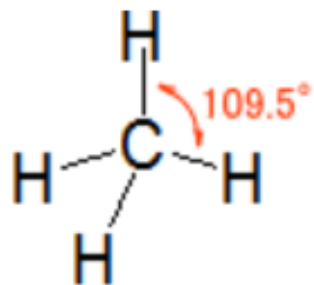


参考：炭素数と命名

炭素数

1	メタン (methane)	CH_4
2	エタン (ethane)	C_2H_6
3	プロパン (propane)	C_3H_8
4	ブタン (butane)	C_4H_{10}
5	ペンタン (pentane)	C_5H_{12}
6	ヘキサン (hexane)	C_6H_{14}
7	ヘプタン (heptane)	C_7H_{16}
8	オクタン (octane)	C_8H_{18}

環構造はなぜ折れ曲がっているのか？



そもそも…
sp³炭素の結合角は
109.5°

シクロアルkanは
折れ曲がることで
ねじれ形の配座を
取れるため**安定**となる

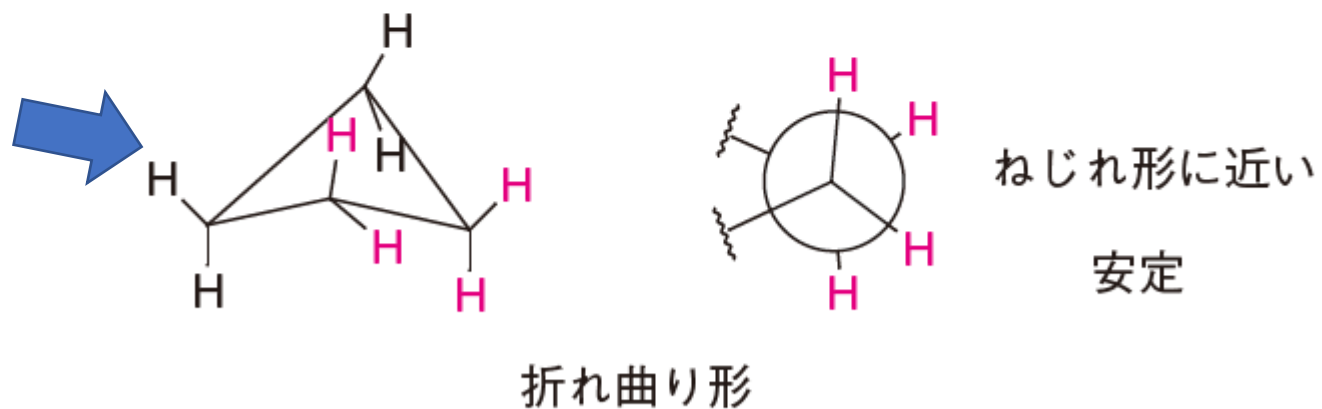
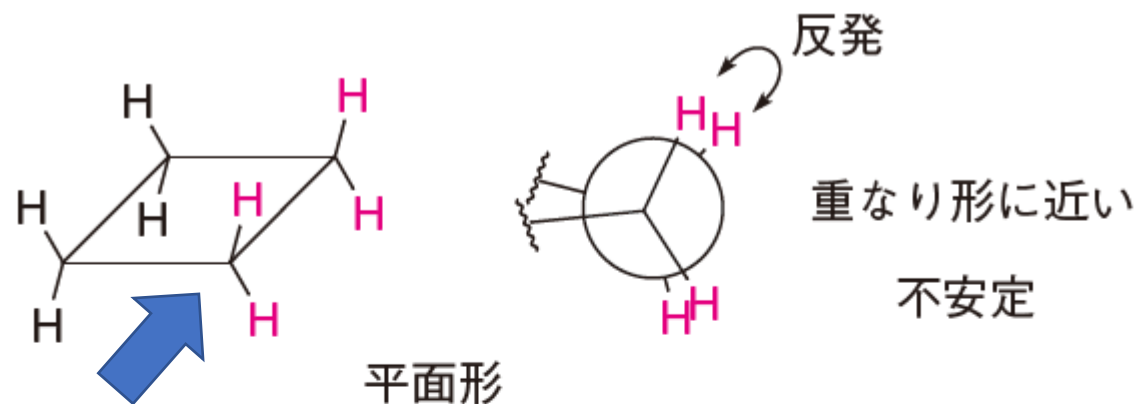
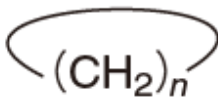




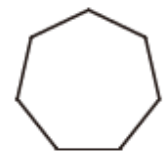
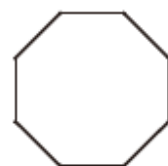


図 6-9 シクロブタンの立体配座

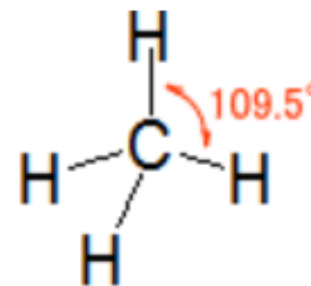
どのシクロアルカンが安定なのか？

	n	内角 ($\theta / ^\circ$)	ひずみ エネルギー (kJ / mol)	
	3	60	118.4	大きい
	4	90	114.6	
	5	108	30.5	
	6	120	5.9	最小
	7	129	32.6	
	8	135	48.1	大きい

※ひずみエネルギー

原子の結合により生じた
ひずみによるエネルギー。
大きいと分子は不安定になる。

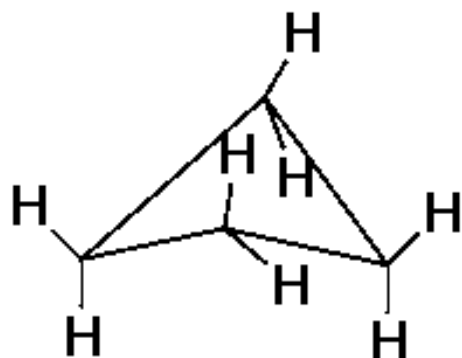
シクロヘキサンは
ひずみエネルギーが小さく
とても安定な化合物である



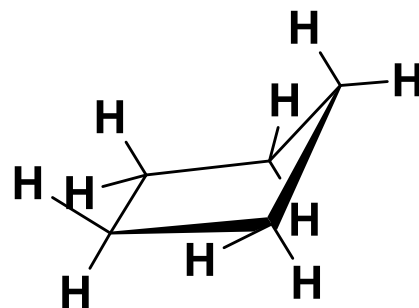
sp³炭素の結合角は109.5°
結合角が109.5°に近いほど
無理なく原子が結合できる

なぜシクロヘキサンはひずみエネルギーが小さいのか？

シクロブタン

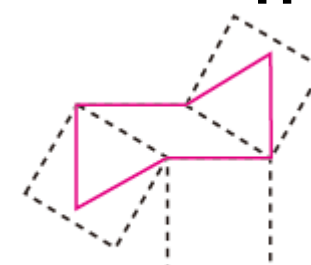
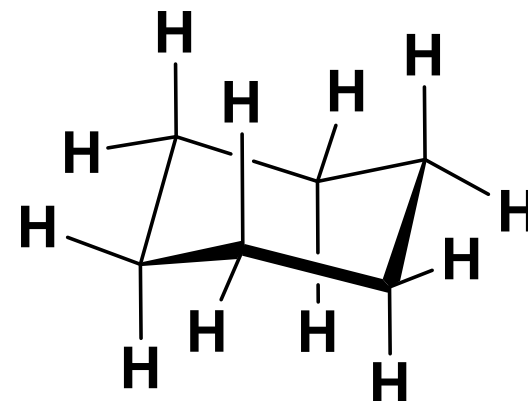


シクロペンタン



角封筒

シクロヘキサン

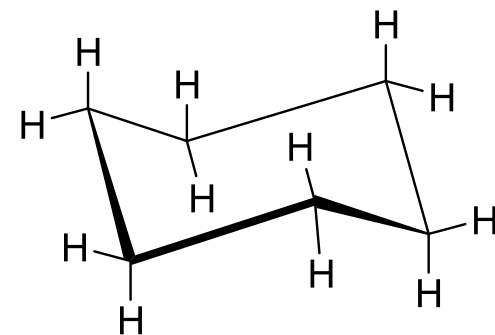
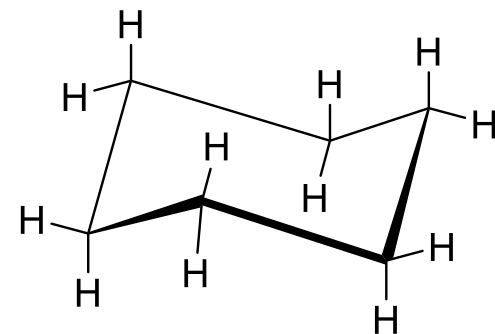


“いす形”配座

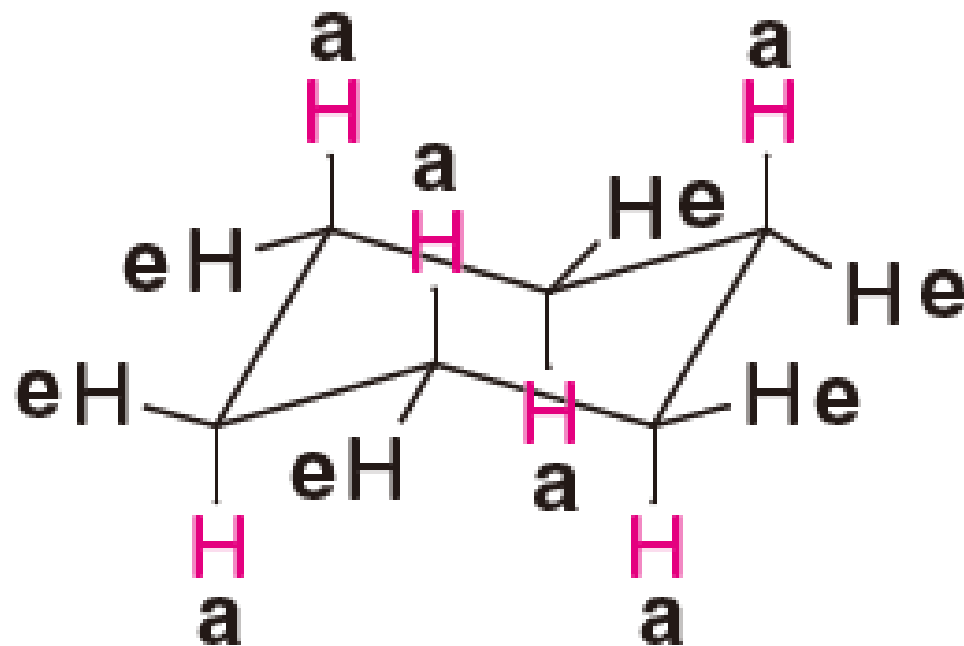
全ての水素がねじれ形配座！

Axial水素とequatorial水素

シクロヘキサンの構造を書いて、Hを構造中に示してみよう



シクロヘキサンを書いてみよう



Ha→axial水素
He→equatorial水素

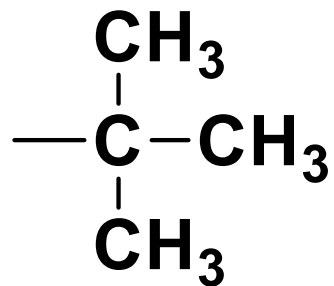
Axial

→垂直方向に伸びた結合

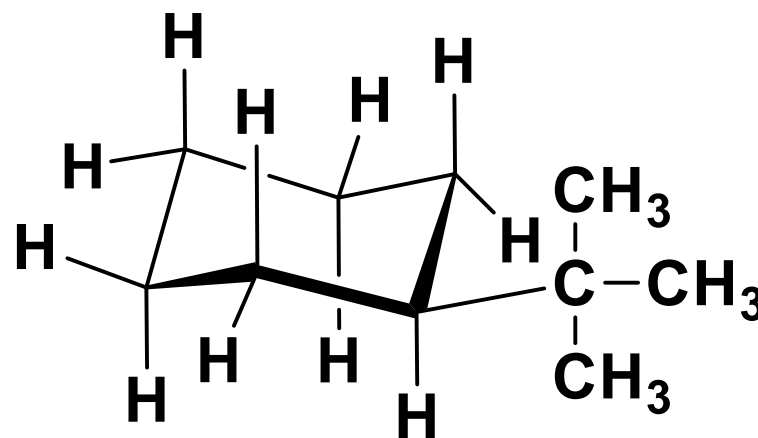
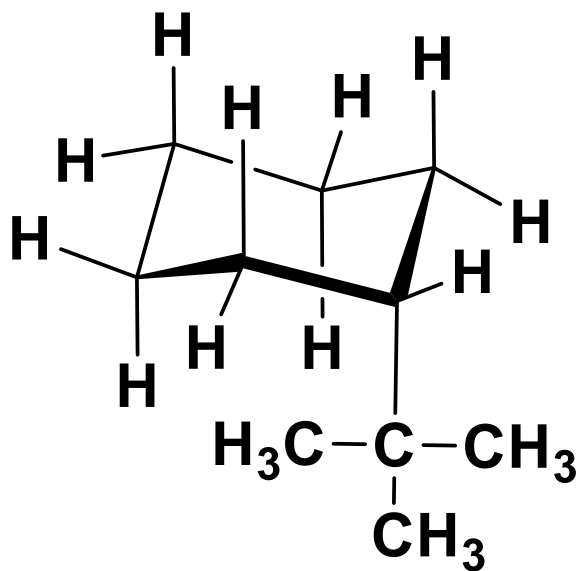
Equatorial

→環と並行方向に伸びた結合

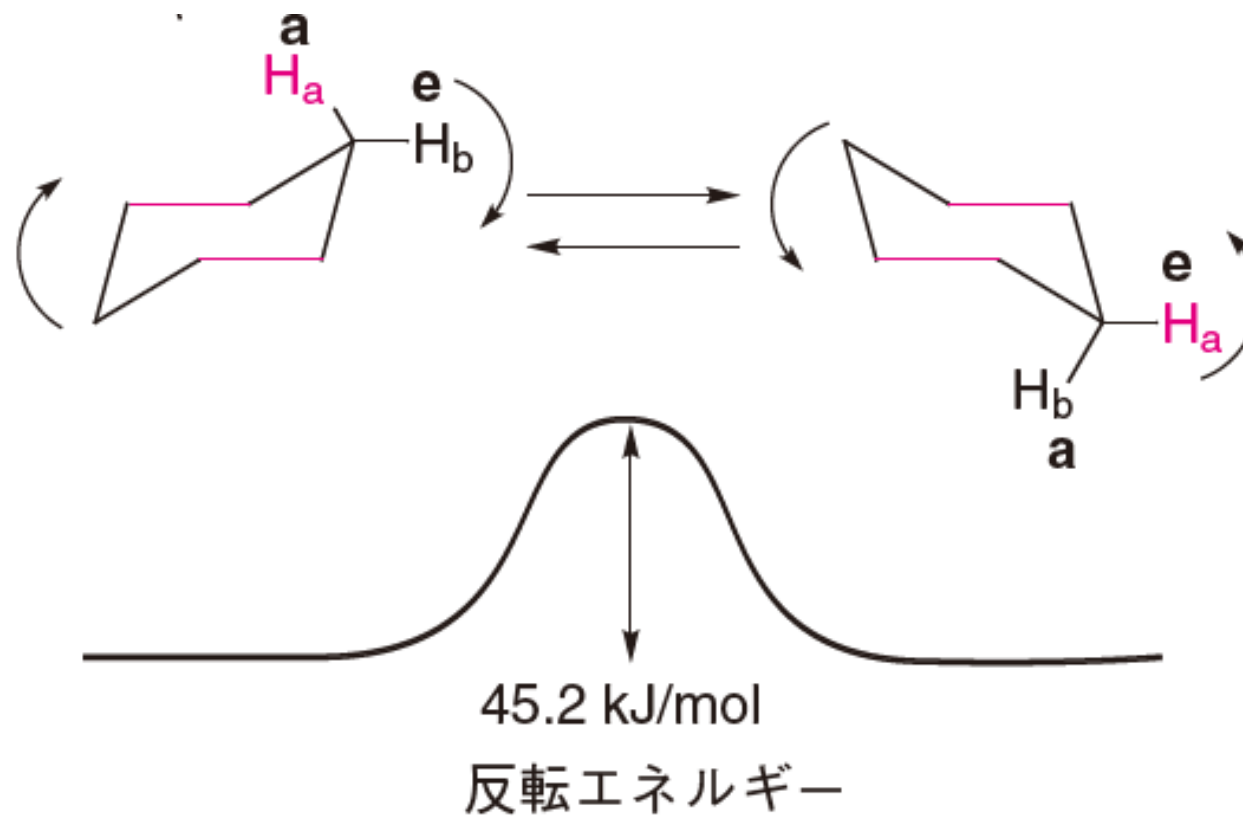
axialとequatorialと安定性



とてもかさ高いtert-ブチル基は、axialとequatorialどちらにあるのが安定だろう？



環の反転と axial/equatorial



シクロヘキサンの環が反転すると、axialとequatorialも反転する

本日のまとめ

- ・ 結合の回転によって変換できるかたちを**配座**という
 - ・ 一度結合を切らないと変換できないかたちを**配置**という
 - ・ 配座を考えると、**Newman投影法**が便利である。
 - ・ Newman投影法では、着目する結合を**手前から奥へ配置**することによって、**置換基同士の角度を考慮**する方法である。
 - ・ Newman投影法では、ねじれ形配座と重なり型配座がある。
 - ・ **ねじれ形配座は安定で、重なり型配座は不安定**である。
-
- ・ シクロアルカンについて、**ひずみエネルギーが小さい**ほどその**分子は安定**である。
 - ・ 最もひずみエネルギーが小さいシクロアルkanは**シクロヘキサン**である。
 - ・ シクロヘキサンには**いす形配座**と**舟形配座**があり、**いす形配座が安定**である。
 - ・ シクロヘキサンのいす形配座において、**垂直方向の結合をaxial, 水平方向の結合をequatorial**という。
 - ・ **equatorial**の方がaxialよりも**安定**である。
 - ・ 環が反転した場合、結合のaxial/equatorialは逆になる。