

有機反応化学

第3回

2019年5月10日

アルケン・アルキンの続き
立体化学と環状化合物

大学院理学系研究科化学専攻

後藤 佑樹

質問/コメント集 ～混成軌道～

- ・丁寧な説明で分かり易かったです。

2重・3重結合について、 σ 結合は陽子－電子－陽子の並びで互いに引き合っているから結合が生まれると認識していたのですが、 π 結合は電子－電子でどうして結合が生まれるのですか？

その認識よりも、

「結合性の分子軌道に電子が入る」ことが結合が生まれるという認識の方が良い。

あと、 π 結合も陽子－電子－陽子の並びでは？

- ・メタンの結合は「等価なC-H結合2つと別の等価な2つのC-H結合ができる」という考え方は間違っているということで合っていますか？

はい。このくだりは、メタンの炭素がもし sp^3 混成していないと...という仮定のハナシです

- ・ π 結合はp軌道同士とありましたが（P.47）、pz同士は σ 結合だと思います

いえ、 π 結合です。

- ・エネルギー的に、 $1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d$ なのに、なぜ2sの方が2pより優先的に入るのですか？

いえ、 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d$ です。

構造化学の復習しましょう。また、1回目の配布スライドP.35にも一応記載。

質問/コメント集 ～混成軌道～

- ・ Lewis構造について、 XeF_4 や I_3^- など、オクテット則を満たさない原子を含むものは、どの様にLewis構造を書けば良いのか分かりません。

こういった化合物については、Lewis構造についても混成についても、色々と例外です。

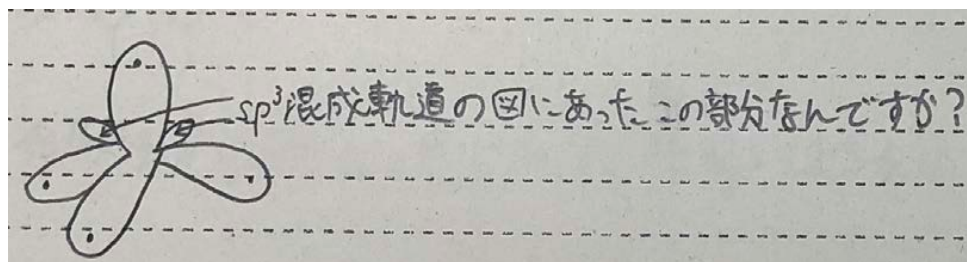
詳しくは「キーワード：超原子価」で自習してみてください。

- ・ 方向の数で混成軌道について完全に決定して良いのでしょうか？

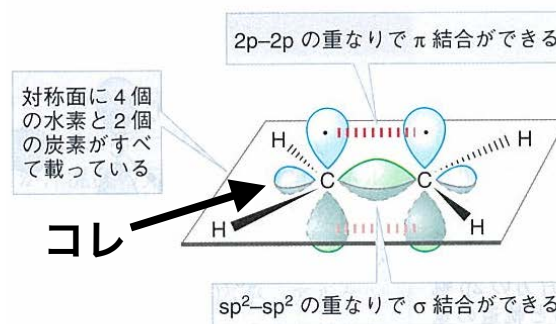
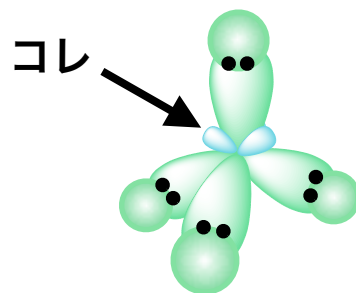
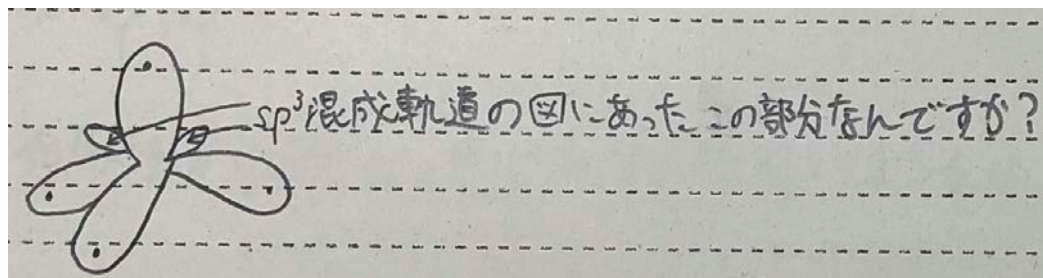
例えば、 $\text{:N}\equiv\text{N:}$ など、sp混成を作っても作らなくてもうまく形が作られると思うのですが。

一部に例外があることもあるかもしれませんが、教養の範囲では方向の数で混成状態を判断してOKです。

なお、「うまく形を作るために、混成状態を決める」のではなく、「混成状態によって形が決まる」が正しい。



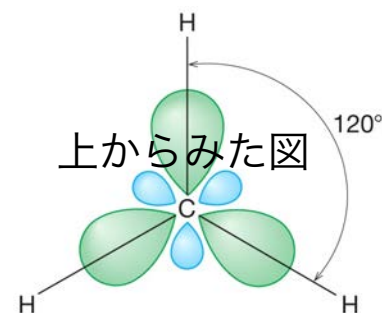
質問/コメント集 ～混成軌道～



1s軌道ではないよ。

混成軌道の一部。
混成軌道の形は対照ではなく、
結合に使われる電子雲と反対側にも多少存在してる。
右の図で再確認して。

sp²混成軌道の形

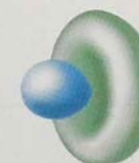


sp混成軌道の形

1つのsp軌道を模式的に描くと.....



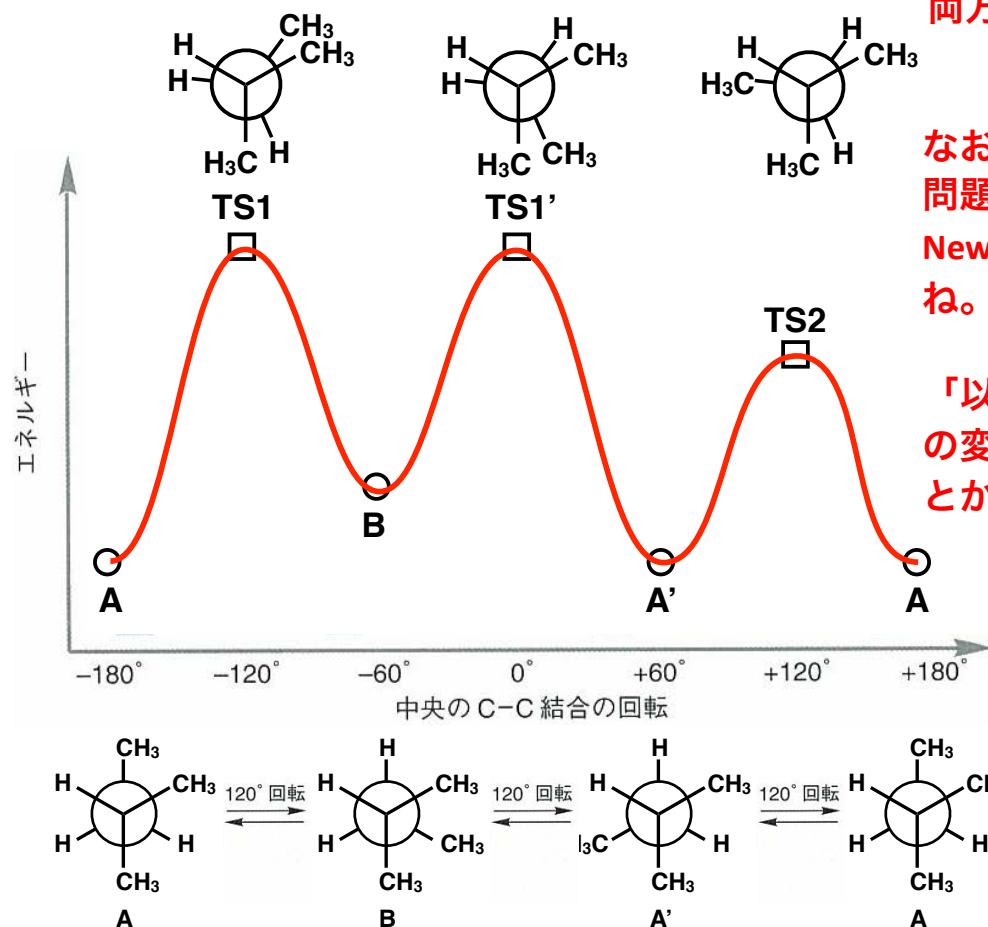
もっと正確に描くと.....



質問/コメント集 ～Newman投影式～

- Newman投影式を描けと言われたとき、ねじれ型のみでいいのですか？
それとも重なり型も描くのですか？
- Newman投影式は最も安定な形のみで無く、60°ごとに全て書くという理解で良いですか？

実用上の有機化学の現場の話は別として、
講義に関する演習/問題としては、ねじれ型/重なり型の
両方を描く、というつもりでいて下さい。



なお、
問題で使った「以下の分子について、矢印の方向から見た
Newman投影式を書け。」という表現は良くなかったですね。

「以下の分子中の矢印で示した結合の回転に伴う立体配座
の変化を、複数のNewman投影式描いて説明せよ。」
とかが正しい表記かな。

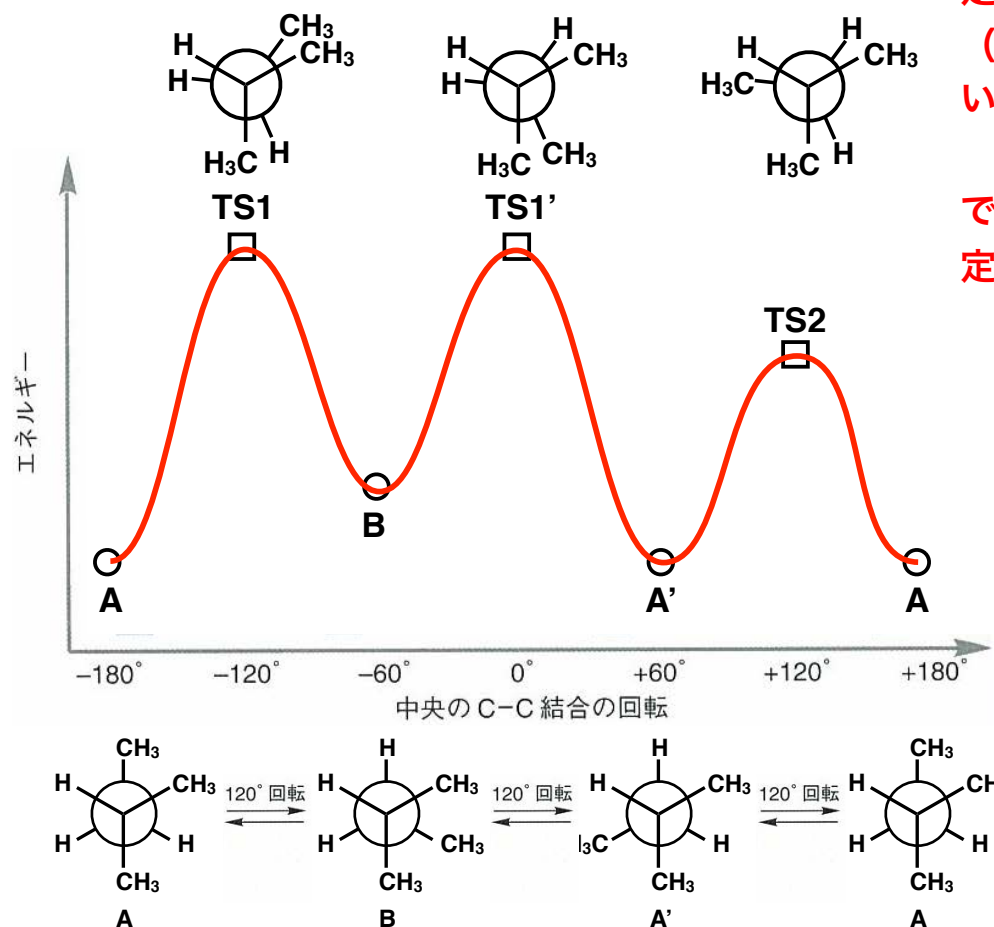
質問/コメント集 ～Newman投影式～

- ・二面角 $\theta = 0^\circ$ となる基準は自分の好きなようにとって良いのでしょうか？
- ・ニューマン投影式の二面角のはじまりの位置に決まりはありますか？
- ・二面角はどちらの向き（時計回り反時計回り）にはかるなどの定義はありますか？

アルカンの場合は好きな位置、好きな向きで二面角を定義して良いです。

（アミド結合など、特定の結合では慣例的に決まっていることもあります）

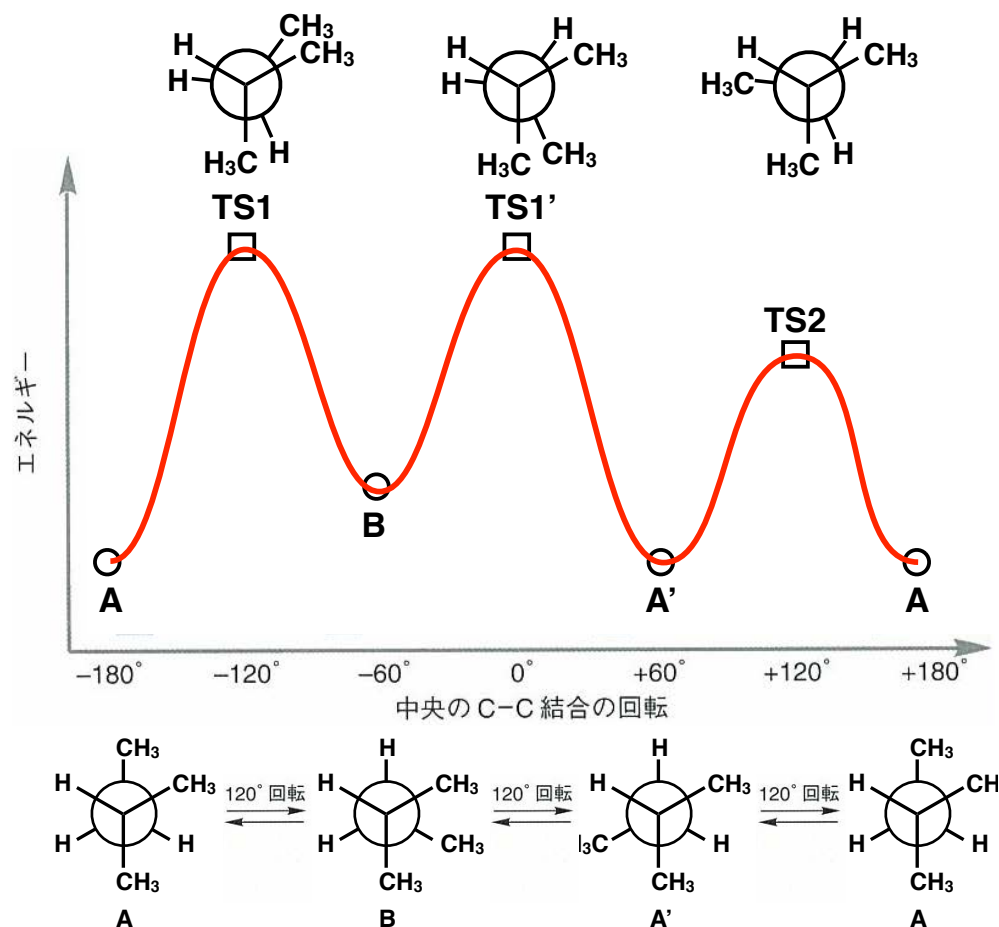
でも、 $\theta = 0^\circ$ と 60° は一緒にしちゃダメよ。 0° として定義できるのは、下の図の 120° か -120° の状態だけ。



質問/コメント集 ～Newman投影式～

- また、演習問題で、-CH₃が前後重なっている状況と、2つの-CH₃に1つの-CH₃が挟まれている状況ならどちらが安定なのか分かりません。 **TS2** **B**

一般的な（教養の講義で扱う）分子の場合、
（比較的不安定なねじれ型よりも）重なり型が圧倒的に不安定です。



質問/コメント集

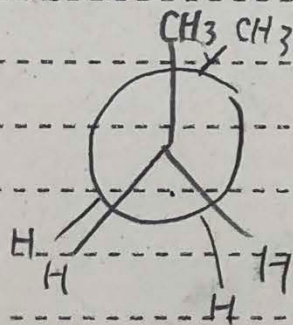
～Newman投影式～

Newman 投影式で前後が重なっている時 H/H  H/CH_3 のようにスラッシュで区切って判断するのを見たことがあつたのですが、そのような表記は一般的ですか

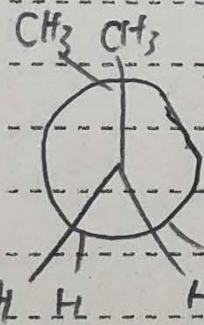
コレ↑は東大の過去問で使った表記ですね。分ければどちらでもOK。

質問

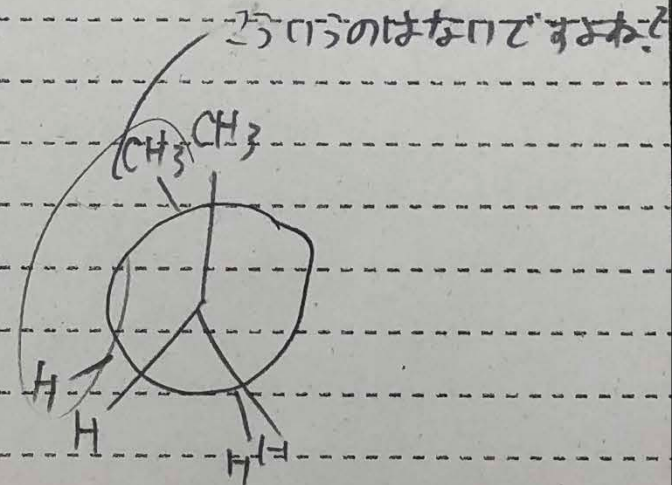
Newman 投影式で重なっているのを書くとき



か



どちらが普通ですか？



左二つはどちらでもOK。

一番右はさすがにちょっと変ですね。

質問/コメント集 ～命名～

- ・命名したりそこから構造を決めるのはパズルみたいで面白いです。
- ・命名法が複雑だと感じた。よく復習しておきたい。
- ・命名法難しそう... **がんばって。**

- ・化合物の名前は英語で書く必要がありますか？ **今回の講義では、どちらでもOKとします。**

- ・自分たちは最後の「ヘキサゴン」世代な感じがします。

質問/コメント集 ～その他～

- ・ 高校化学では覚えるだけだった反応が電子の移動やエネルギーの概念での説明が有機化学ではされるので、理解が深まります。
- ・ 薬学部の授業に、前期教養での有機反応化学の履修を前提とするというものがありました...
- ・ コメント集の時間が少し長すぎかな、と個人的には感じました。
- ・ 初回授業は出れませんでした、はじめに前回授業の復習・質問タイムがあったので、わかりやすかったです。

うまいこと時間は調整していきます。

- ・ 初回の授業、他の講義見にいったのででていませんでした。

WEBに毎回の講義資料などをあげています。
場所は友達に聞くか、「後藤佑樹」で検索。

質問/コメント集 ～その他～

- ・ 休講連絡等はUTAS上に反映して下さいとありがたいのでお願いします。

登録していますよー

- ・ 6/7 1限の補講のコピー（？）に参加希望です！
- ・ 5/31の件ですが、6/7の1限にやってくれた方が嬉しいです。
- ・ 6/6の1限に補講して頂けたら、そっちに行きたいです...
- ・ 6/6？7？の1限でお願いします！

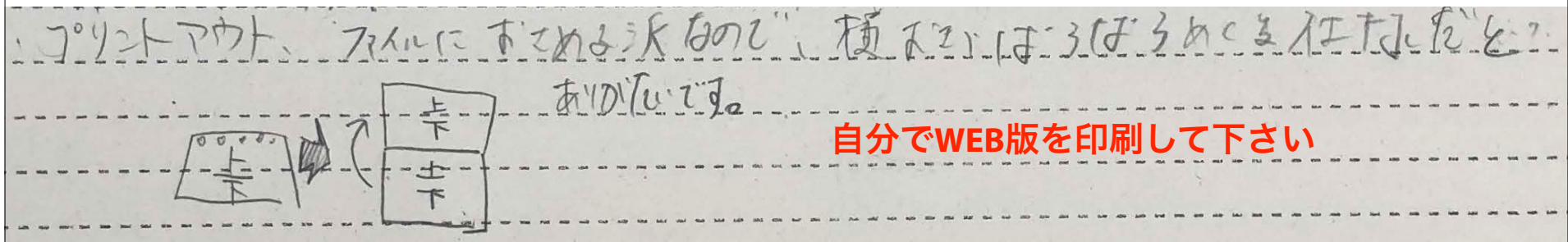
...他、複数の人から6/7の1限の補講希望あり。

6/7の1限にやりましょう。

6/6ではないよ。

むしろ、5/31はやる？？？

- ・ 1限に授業を入れられても起きれません。



質問/コメント集 ～その他～

- ・とてもわかりやすかったです。
有機化学好きになりそうです。

ありがとうございます。
そんなアナタに、コチラをおすすめ↓

理学部化学科 ガイダンス

サイエンスの核をなす化学
～基礎からイノベーションまで～

化学科ってどんなトコ？
どんなことを学べるの？
どんな研究ができるの？
教員や先輩から直接聞いてみよう！

日時 5月16日 木 18:45～ 教養学部1号館113教室
場所 5月23日 木 18:45～ 教養学部1号館113教室

 山内学科長
 合田教授
物理化学系
 小澤教授
無機分析化学系
 菅教授
有機化学系
(代理：後藤准教授)

お問い合わせ 東京大学理学部 化学科事務室
TEL: 03-5841-4321 E-mail: kagaku@chem.s.u-tokyo.ac.jp

東大理学部化学科 検索

アルケン・アルキン

(命名法)

つづき

体系的な命名法

国際純正・応用化学連合（IUPAC）が定めた命名法：IUPAC名

○ 語幹が炭素数を表す

1: meth-

5: pent-

9: non-

2: eth-

6: hex-

10: deca-

3: prop-

7: hept-

4: but-

8: oct-

○ 接尾語がどんな官能基を持つかを表す

-ane = アルカン

-anol = アルコール

-ene = アルケン

-anal = アルデヒド ★★★

-yne = アルキン

-anoic acid = カルボン酸 ★★★

-yl = アルキル基

-enyl = アルケニル基 ★★★

-ynyl = アルキニル基 ★★★

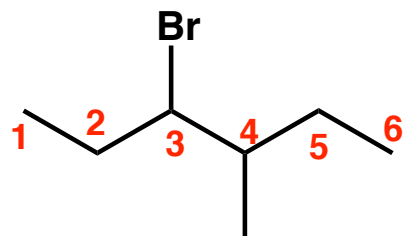
など

分岐アルカンのIUPAC命名法

1. 最も長い炭素の直鎖（主鎖）を探す。
2. 位置番号を振る。置換基の位置番号ができるだけ小さくなるように。
3. 複数の置換基がある場合：a) 同じ置換基がある場合にはその数を示すdi, tri, tetraなどの接頭語を用いる。b) 置換基が同じでない場合にはアルファベット順に並べる。その順序を決める際にはs-やt-などの接頭語は無視する。
4. それでも決まらない場合には小さな数字で始まる名前を選ぶ。

★ 超ざっと復習

分岐アルカンのIUPAC命名法

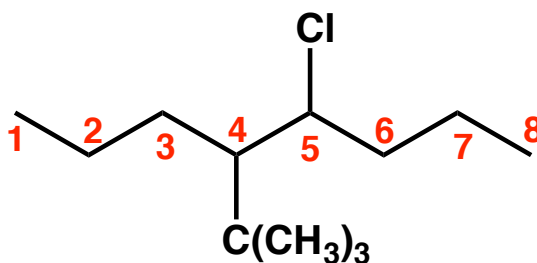


3-ブロモ-4-メチルヘキサン

3-bromo-4-methylhexane

4-ブロモ-3-メチルヘキサンでも

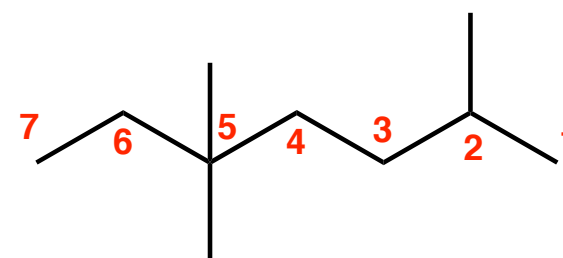
3-メチル-4-ブロモヘキサンでもない



4-*t*-ブチル-5-クロロオクタン

4-*t*-butyl-5-chlorooctane

4-クロロ-5-*t*-ブチルオクタンではない



2, 5, 5-トリメチルヘプタン

2, 5, 5-trimethylheptane

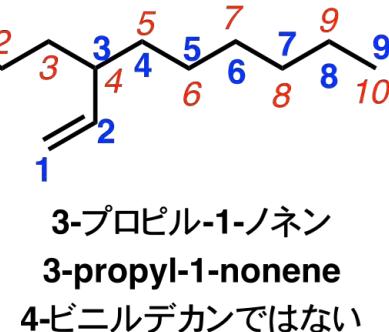
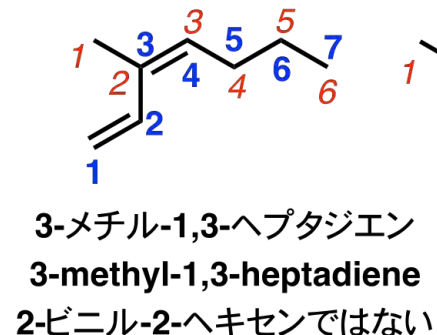
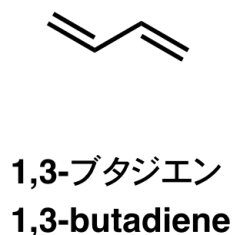
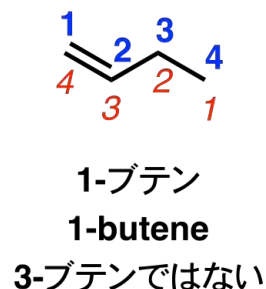
3, 3, 6-トリメチルヘプタンではない



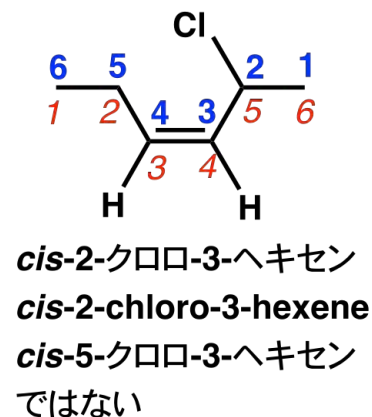
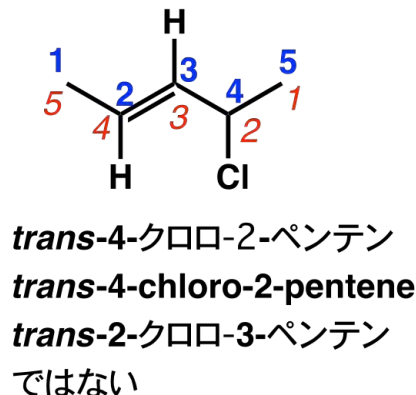
アルケンの命名法

とにかく二重結合に若い番号を！

- 二重結合を含む最も長い鎖を基礎（主鎖）にする。常に最長の炭素鎖が主鎖になるとは限らない。（赤字イタリックの番号付けは誤りの例）



- 二重結合になるべく小さい番号が付くように炭素鎖に番号付けをする。アルカンの時の置換基の位置による番号付けよりも優先する。





体系的な命名法

国際純正・応用化学連合（IUPAC）が定めた命名法：IUPAC名

○ 語幹が炭素数を表す

1: meth-

5: pent-

9: non-

2: eth-

6: hex-

10: deca-

3: prop-

7: hept-

4: but-

8: oct-

○ 接尾語がどんな官能基を持つかを表す

-ane = アルカン

-anol = アルコール

-ene = アルケン

-anal = アルデヒド ★★★★★

-yne = アルキン

-anoic acid = カルボン酸 ★★★★★

-yl = アルキル基

-enyl = アルケニル基 ★★★★★

-ynyl = アルキニル基 ★★★★★

など

★★置換アルケンの命名：E/Z異性体



どっちがCisでどっちがTrans??

この場合、*cis/trans*命名法は無力... *E/Z*命名法を使う

1. 置換基にランキングをつける。

- ・ 原子番号の大きな原子は順位が高い。
- ・ 同じ原子の場合、その原子に結合している基を比較する。
- ・ 二重結合や三重結合は、単結合が2本あるいは3本あるとして扱う。

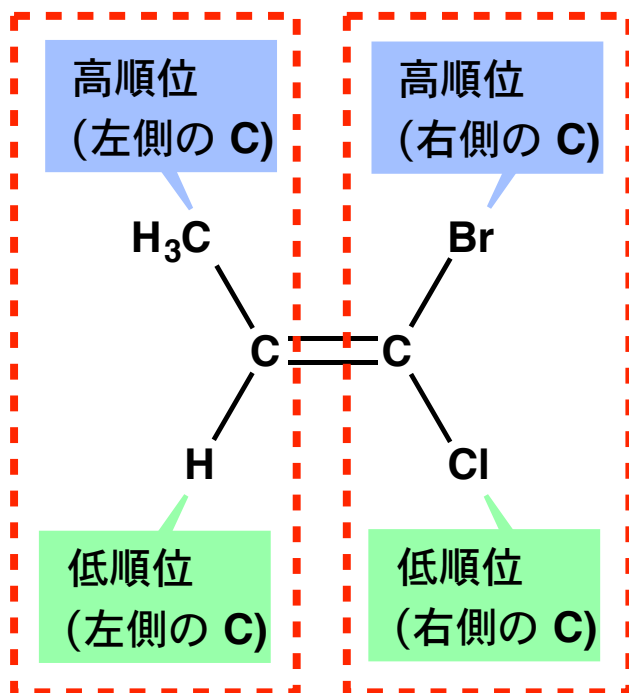
2. 高順位の基が同じ側にあると、*Z*異性体 (*cis*的)

高順位の基が反対側にあると、*E*異性体 (*trans*的)

★★置換アルケンの命名：E/Z異性体

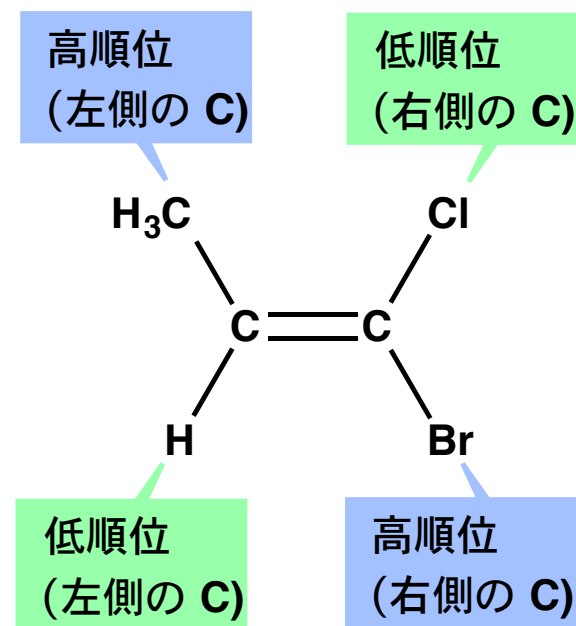
例 1. 置換基にランキングをつける。

- 原子番号の大きな原子は順位が高い。



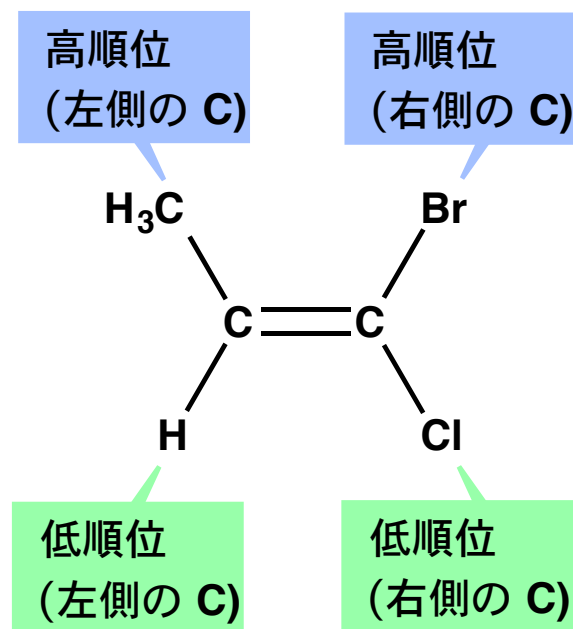
CとHでは、Cが高順位

BrとClでは、Brが高順位

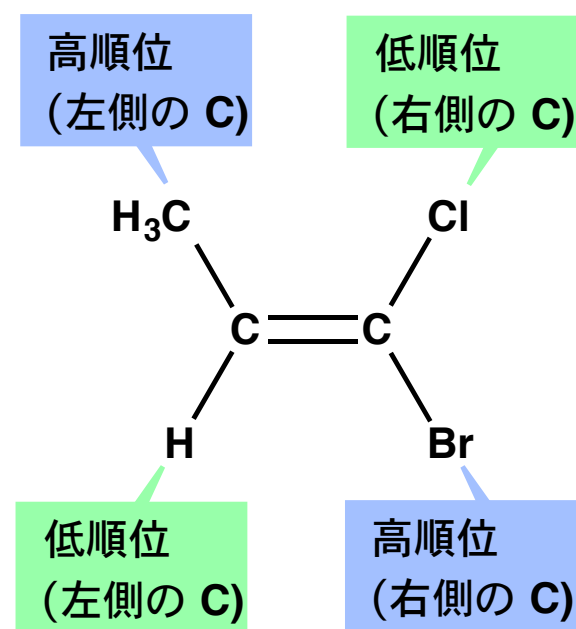


★★置換アルケンの命名：E/Z異性体

例 2. 高順位の基が同じ側にあると、Z異性体 (*cis*的)
高順位の基が反対側にあると、E異性体 (*trans*的)



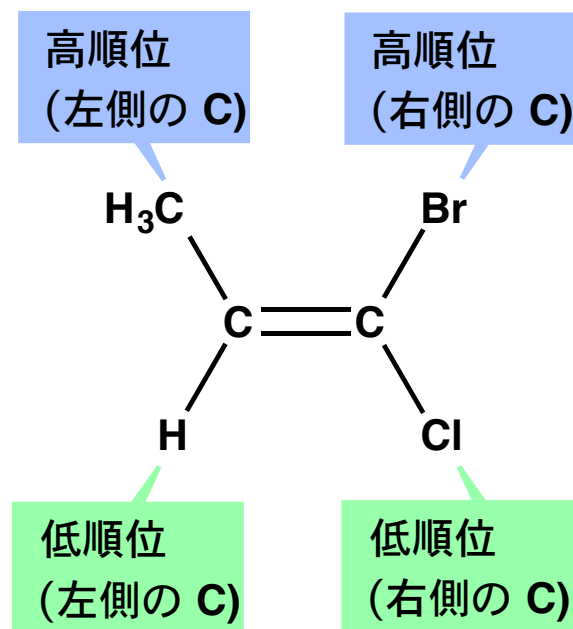
Z異性体: 高順位の
基が同じ側にある



E異性体: 高順位の
基が反対側にある

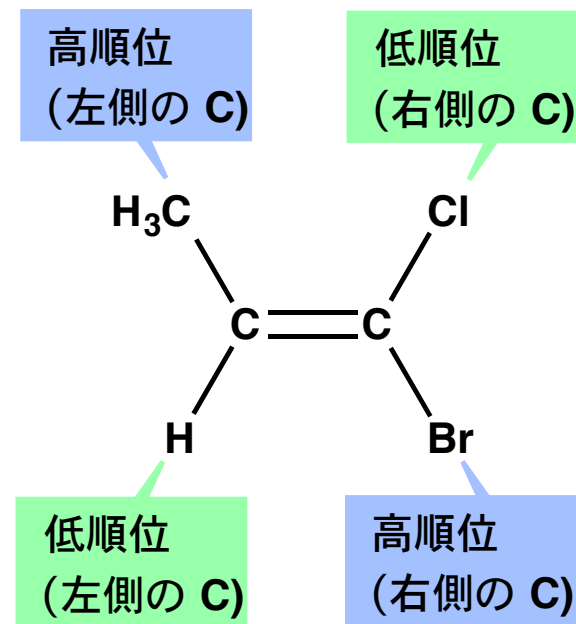
★★置換アルケンの命名：E/Z異性体

例 3. EとZは () にいれてイタリックで。最初に置いてハイフン。



Z異性体: 高順位の
基が同じ側にある

(Z)-1-bromo-1-chloro-1-propene



E異性体: 高順位の
基が反対側にある

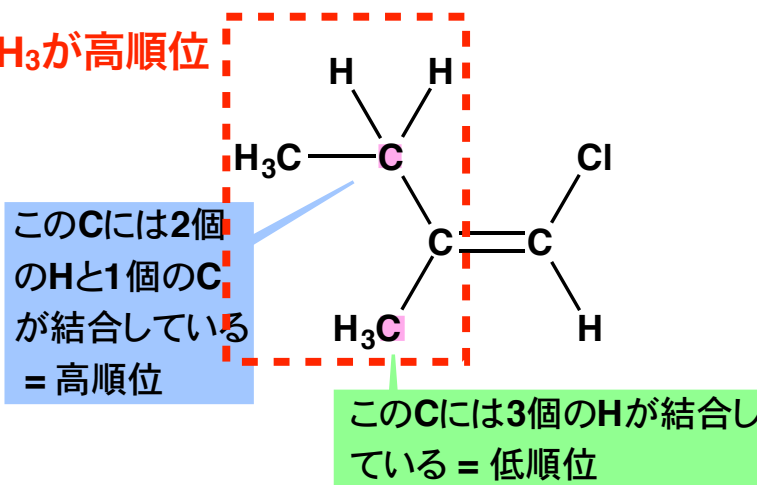
(E)-1-bromo-1-chloro-1-propene



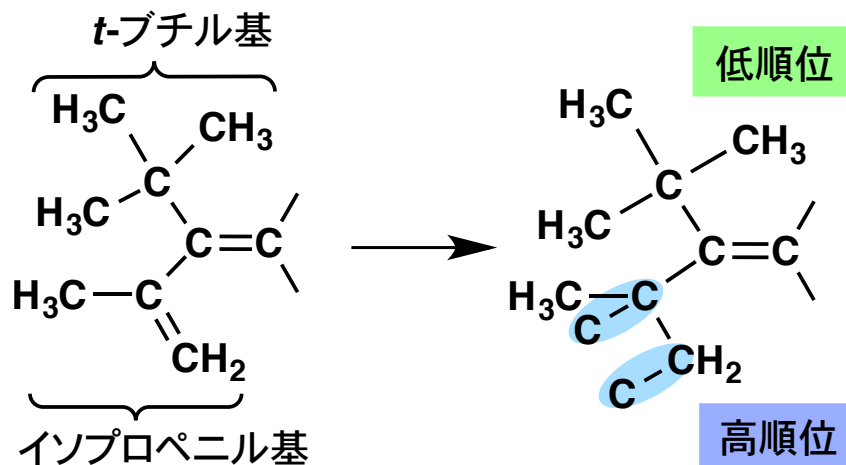
順位付けの追加補足

例 ・ 同じ原子の場合、その原子に結合している基を比較する。

-CH₃と-CH₂CH₃とでは、-CH₂CH₃が高順位



★★★★★ ・ 二重結合や三重結合は、単結合が2本あるいは3本あるとして扱う。



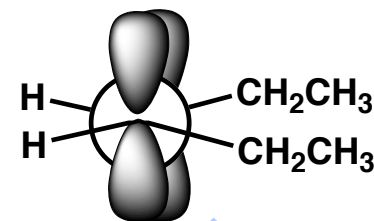


アルケンの相対的安定性 (ヘキセン類の生成熱)

ヘキセン類の生成熱 ΔH_f° (単位kJ/mol, 括弧内は kcal/mol)

異性体	ΔH_f°	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-41.8 (-10.0)	最も不安定
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (シス体)	-46.9 (-11.2)	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (トランス体)	-50.6 (-12.1)	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-66.9 (-16.0)	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-69.5 (-16.6)	最も安定

- 生成熱：標準状態にある構成元素が反応して、その化合物が生成する際のエンタルピー変化量
- Cis体よりtrans体の方が安定（置換基同士の反発が少ない）。
- 二重結合の置換基の数が多い異性体の方が安定。

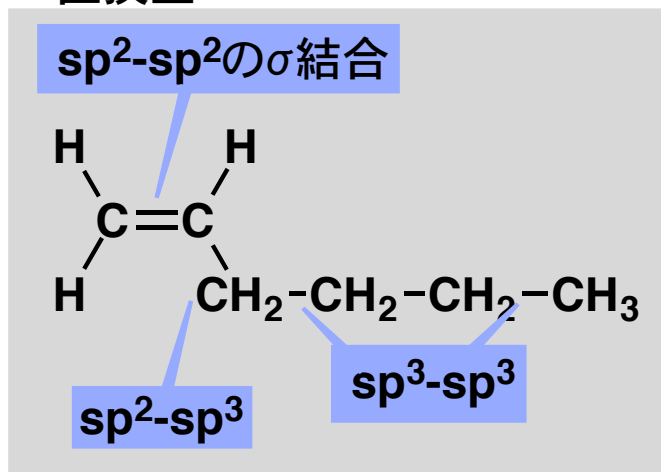


シス体には重なり形になったエチル基同士がぶつかり合うエネルギーの大きな不安定化相互作用がある

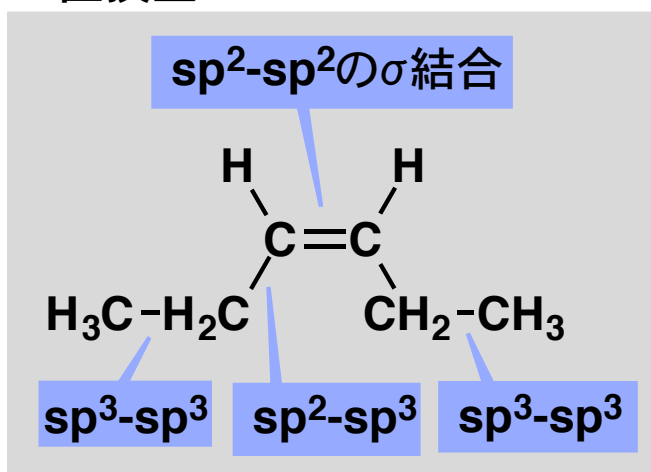


ヘキセンの異性体

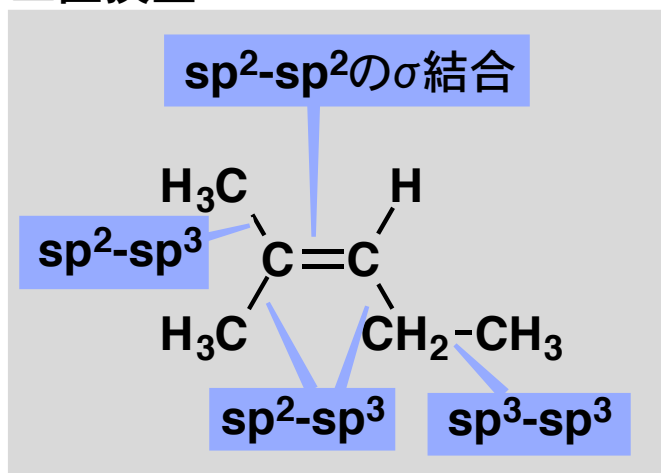
一置換型



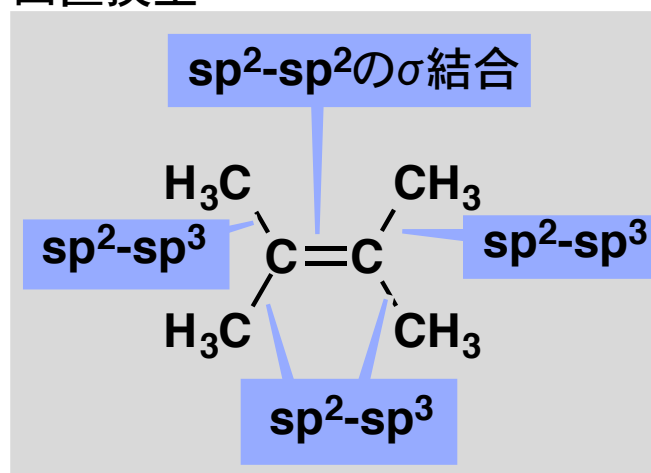
二置換型



三置換型



四置換型

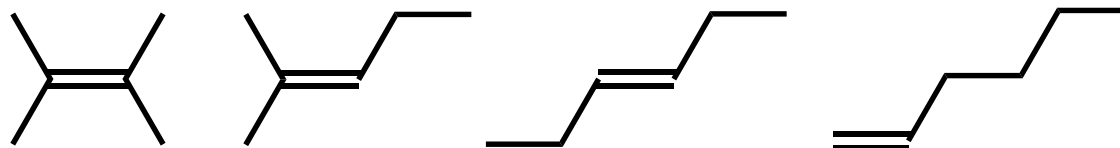


- 置換基の多い二重結合を有するアルケンがより安定・・・炭素-炭素結合での sp^2 混成軌道を有する結合の数による。
→混成軌道のs性が高い方が軌道のエネルギーが低いことに由来。



ヘキセンの異性体

C-C
 σ 結合



sp^2-sp^2

1

1

1

1

sp^2-sp^3

4

3

2

1

sp^3-sp^3

0

1

2

3

最も安定

最も不安定

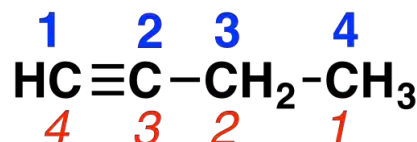
エネルギー



アルキン類の命名

とにかく三重結合に若い番号を！

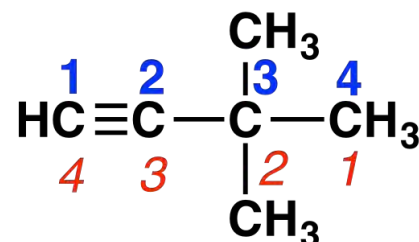
アルケンの命名に類似。赤字イタリックの番号付けは誤りの例。



1-ブチン

1-butyne

3-ブチンではない



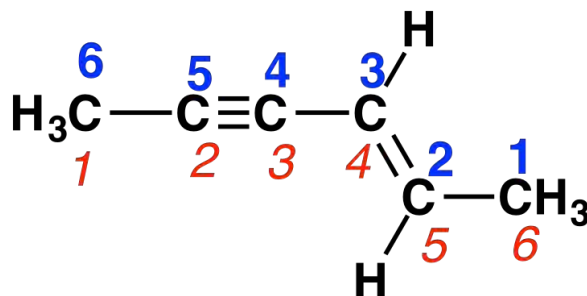
3,3-ジメチル-1-ブチン

3,3-dimethyl-1-butyne

2,2-ジメチル-3-ブチンではない



二重結合と三重結合が共存する場合、まず多重結合に小さい番号が付くようにし、両端から同じ位置にある時は二重結合に小さい番号を付ける。



trans-2-ヘキセン-4-イン

trans-2-hexen-4-yne

trans-4-ヘキセン-2-インではない

本日（前回）のまとめ

- ・ 軌道の混成の概念
- ・ アルカンの構造と命名法
- ・ アルケンの構造と命名法および異性体
- ・ アルキンの構造と命名法

第3回

立体化学・環状化合物

今回の講義で学んで欲しいことまとめ

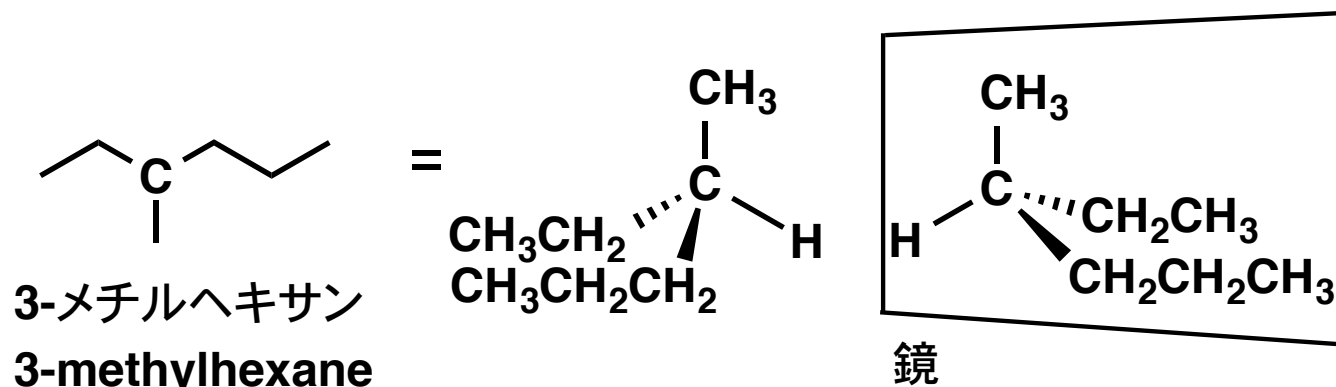
- ・✿ エナンチオマーの概念を、復習/理解する
- ・✿ R/S表記を理解する
- ・✿ ジアステレオマーやメソ体を理解する
- ・✿ 環状構造のひずみを理解する
- ・✿ シクロヘキサン環の立体配座を理解する
- ・✿ 環状化合物の立体化学を考えて、立体化学をマスターする

立体化学



キラリティー(Chirality)

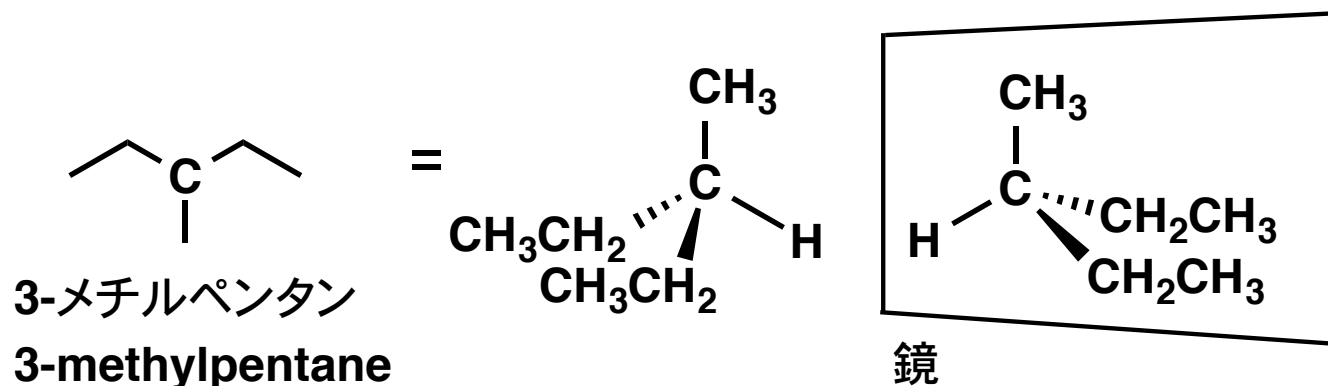
- ・ キラル(Chiral)な化合物・・・鏡像と実像が重なり合わない化合物。
- ・ 重なるもの→アキラル(Achiral)



3-メチルヘキサンとその鏡像

：キラル

この両者の関係：
鏡像異性体
エナンチオマー
(enantiomer)

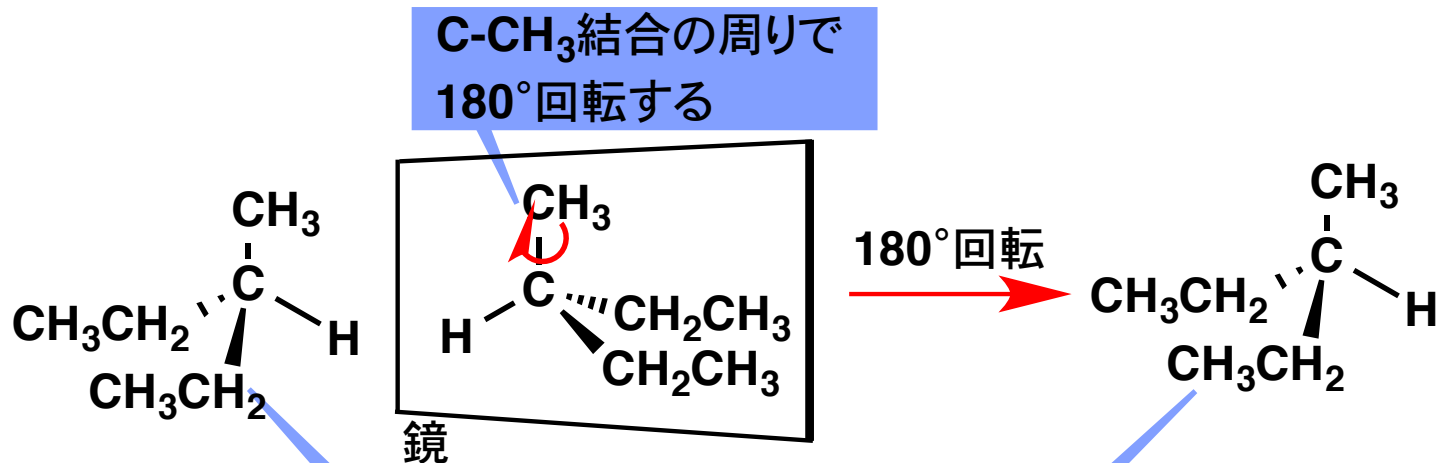


3-メチルペンタンとその鏡像

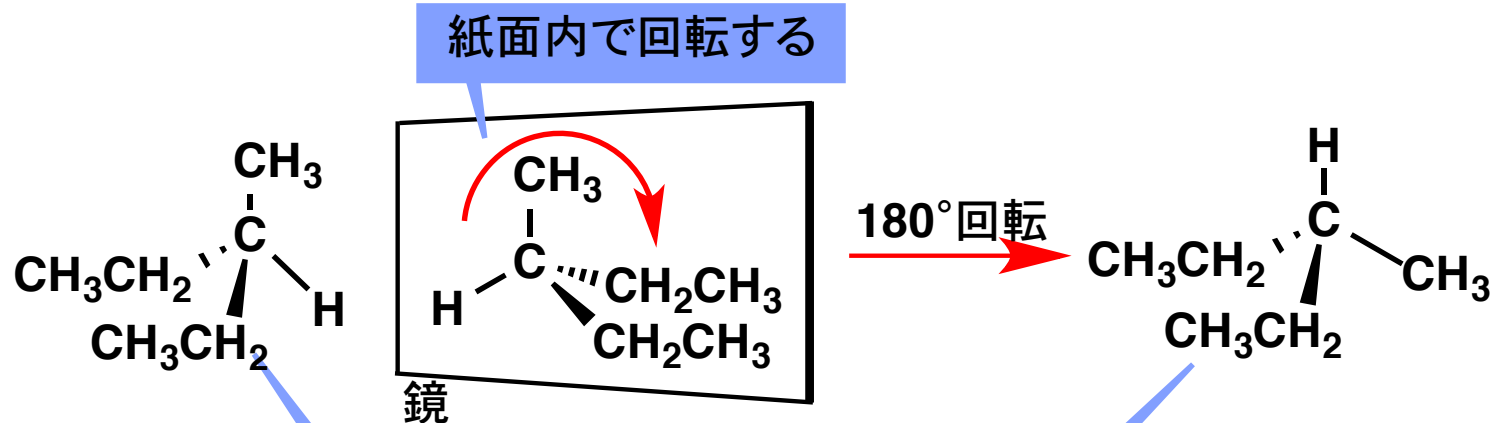
：アキラル

★ とばす (高校の復習)

3-メチルペンタン (アキラル)



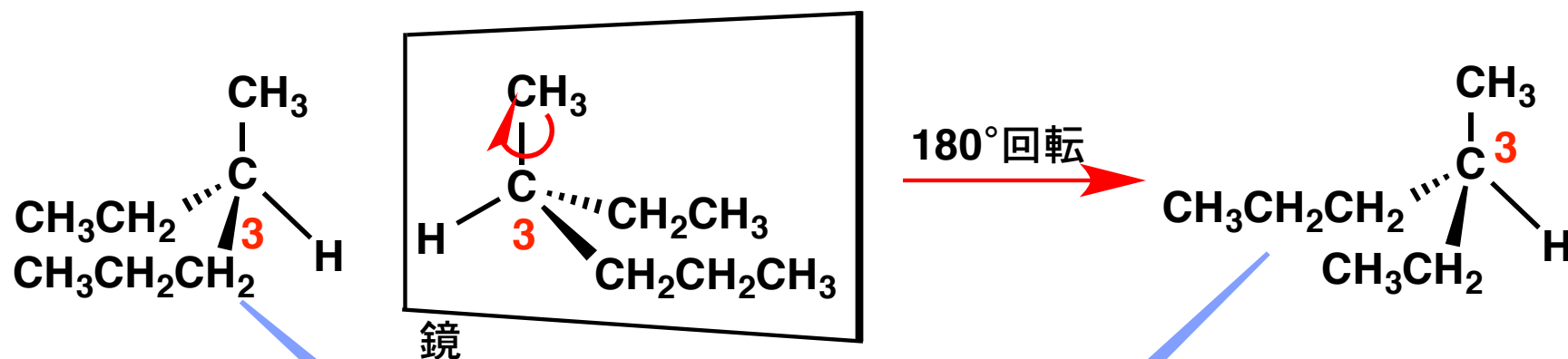
これらの構造は同じである; 3-メチルペンタンは1種類しかない



これらの構造はさらに回転しない限り重なり合わないが、それでも同じものであり、さらに回転すれば重ね合わせることができる

★ とばす (高校の復習)

3-メチルヘキサン (キラル)

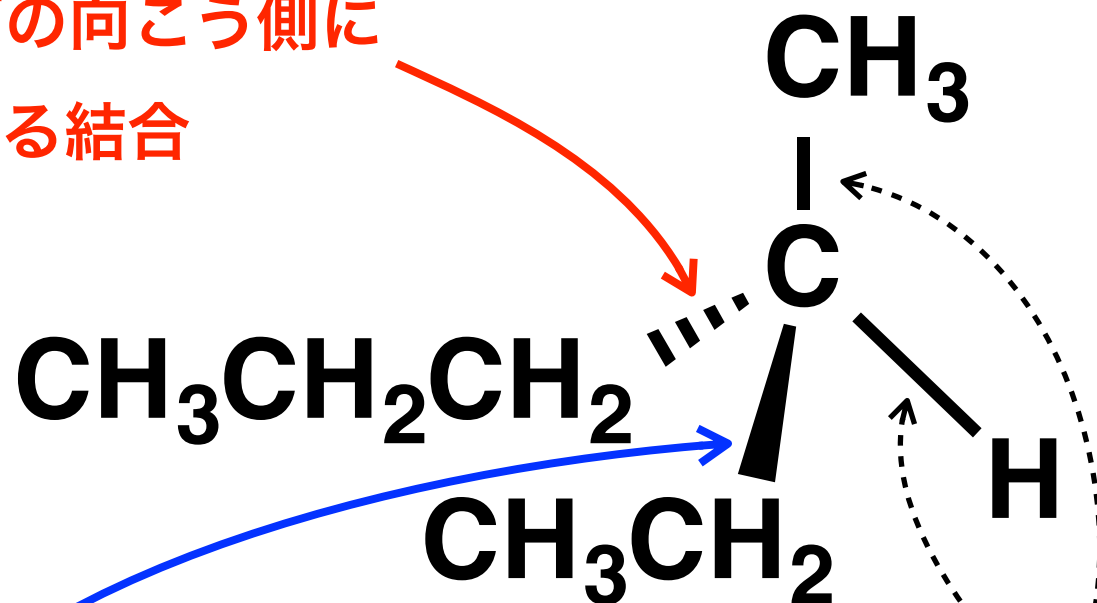


これらは回転した後でも同じものではない. 異なる2種類の3-メチルヘキサンが存在する



ところで、くさび結合について

これは紙面の向こう側に
向かっている結合



これは紙面上の結合

これは紙面のこちら側に
突き出ている結合

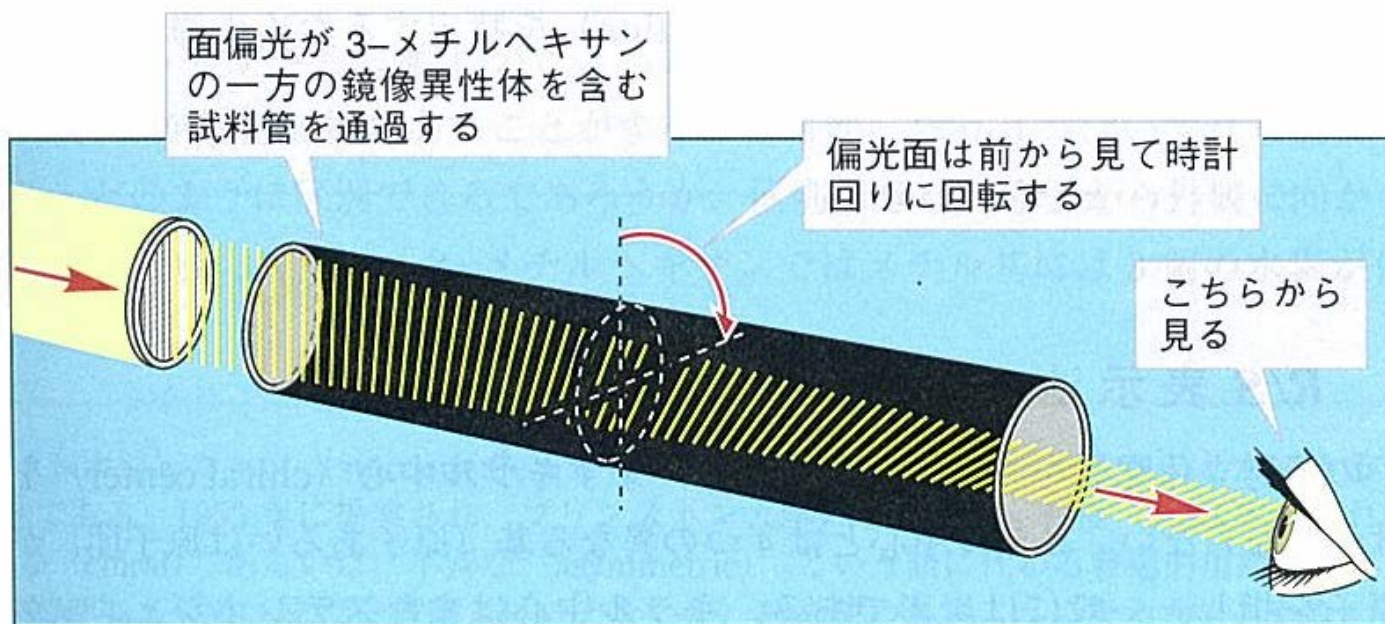


エナンチオマー (enantiomer) の性質 (鏡像異性体とも呼ぶ)

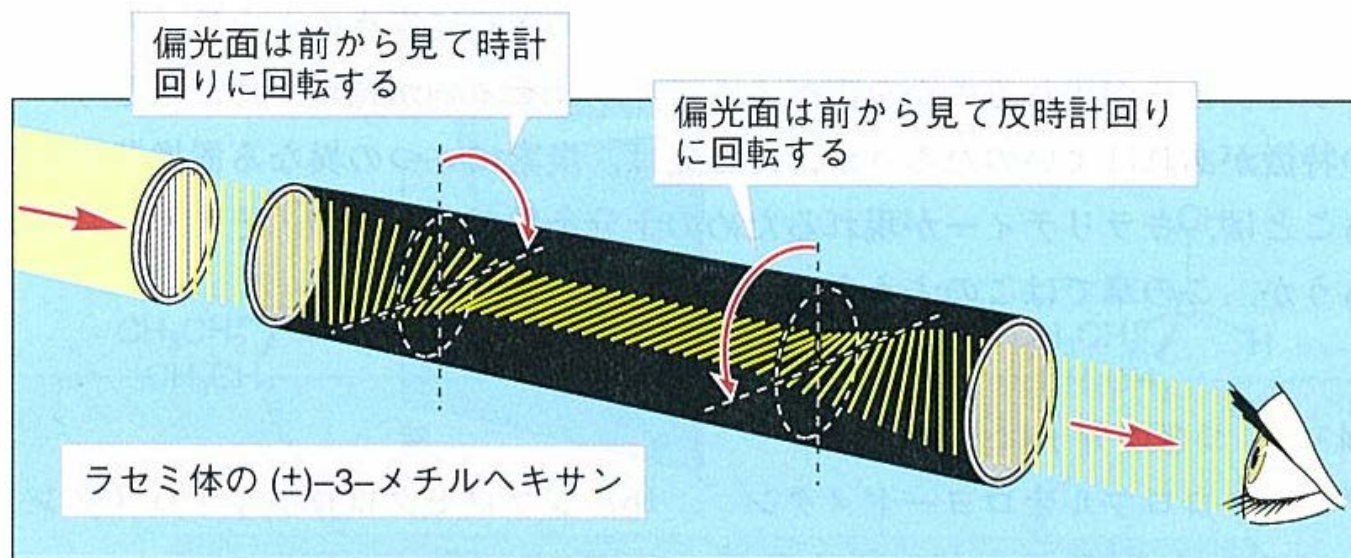
- ・ 2つのエナンチオマーのほぼすべての物理的性質 (融点、沸点、密度etc.)は同じ。
- ・ 異なる点・・・偏光面を回転させる方向が異なる。
この現象を旋光性と呼び、その様な性質をもつことを
光学活性(Optically active)であると言う。
- ・ 2つの鏡像異性体の完全な 1 : 1 の混合物・・・ラセミ体 (racemate)
- ・ sp^3 原子周りのエナンチオマーの場合、中心原子をキラル中心と呼び、
＊を付けて示す場合がある。 (炭素の場合、不斉炭素とも呼ぶ)



参考：面偏光・旋光性の基本



(+)鏡像異性体は面偏光の面を時計回りに回転させる。(−)鏡像異性体は、ここには示していないが、偏光面を同じ角度だけ反時計回りに回転させる。



鏡像異性体の等量混合物では正味の旋光度は見られない。一方の鏡像異性体は面偏光の面を右に回転させ、もう一方の異性体は同じ角度だけ左に回転させる。

ラセミ体の場合化合物名の前に(±)をつける(こともある)。



キラル中心周りの立体の表記法

高校では、D体・L体というのを聞いたことがあったと思うけど…

これは、相対立体配置で立体を規定

有機化学でより一般的なのは、

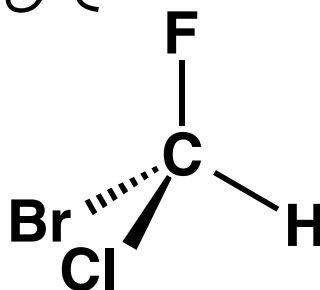
絶対立体配置 (absolute configuration)

R/S 表記



絶対立体配置 (R/S表記) の仕方

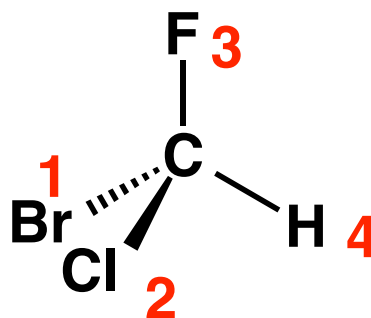
まずは、練習として



の立体を絶対立体配置で表記しよう

(1) 置換基にランキングをつける。

(a) 原子番号の大きな原子が順位が高い。ここでは1が高くて4が低いとする。

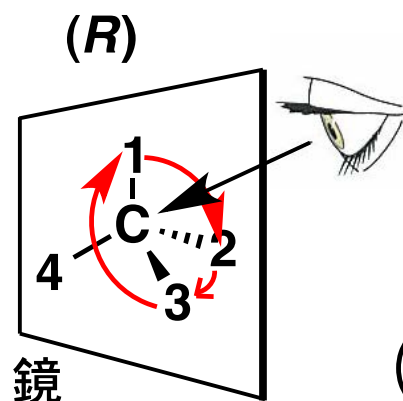
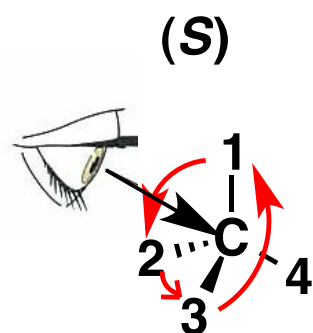




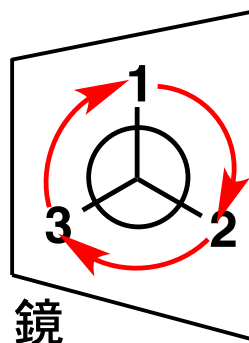
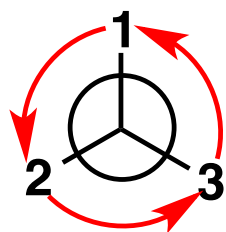
絶対立体配置 (R/S表記) の仕方

(2) 順位が一番低い (4番) 置換基を遠くにもっていく。

(3) 手前側の三つの官能基の順位が右回りなら *R* 体
左回りなら *S* 体



(4)
RとSは () にいれてイタリックで。



S鏡像異性体

1→2→3 は反時計回り

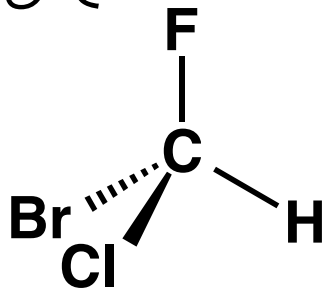
R鏡像異性体

1→2→3 は時計回り



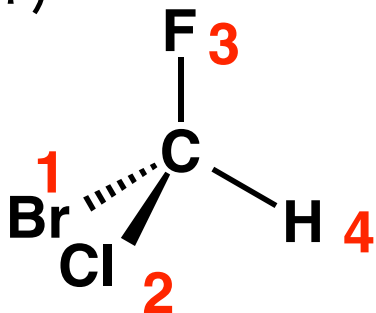
絶対立体配置 (R/S表記) の仕方

まずは、練習として

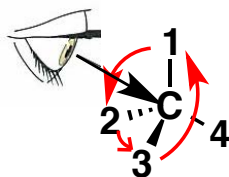


の立体を絶対立体配置で表記しよう

(1)

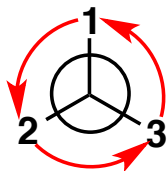


(2) (3) (s)



(4)

RとSは () にいれてイタリックで。



(S)-bromochlorofluoromethane

S鏡像異性体

1→2→3は反時計回り



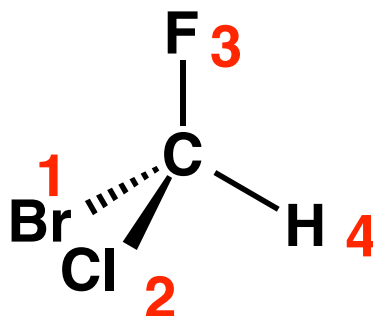
置換基ランキングの付け方 詳細

(Cahn-Ingold-Perlog則と呼ぶらしい)

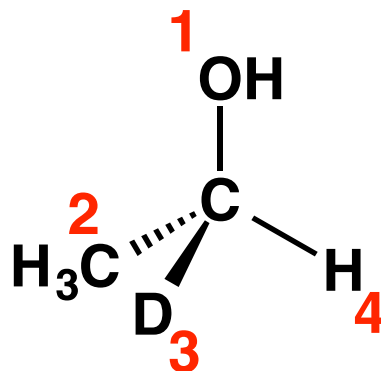
補足：*E*体/*Z*体の時も

このランキングの付け方でOK

(a) 原子番号の大きな原子が順位が高い。



(b) 原子番号が同じならば質量数を比べる。



例えば、HとDはDが順位高い



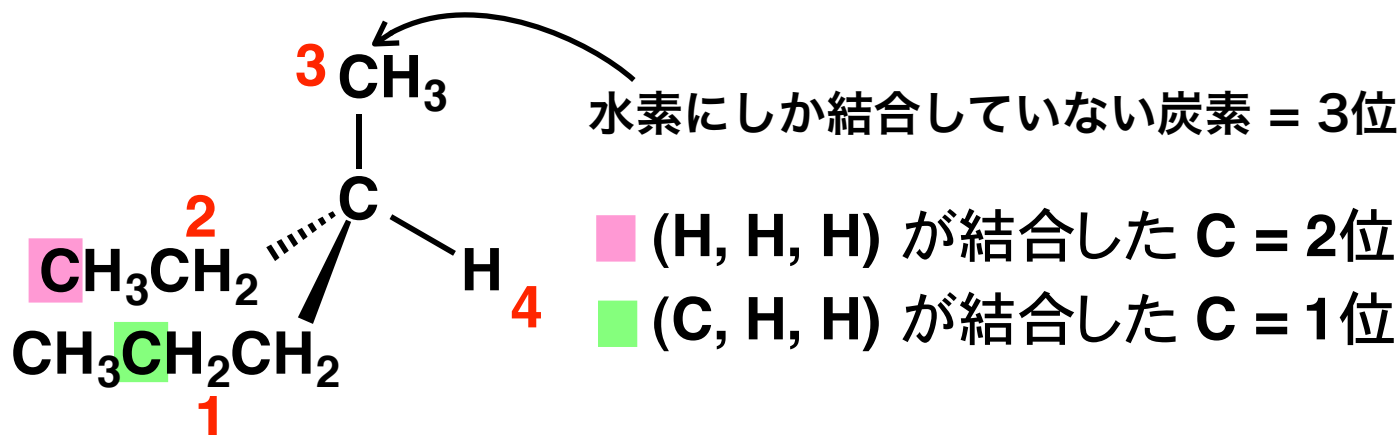
置換基ランキングの付け方 詳細

(Cahn-Ingold-Perlog則と呼ぶらしい)

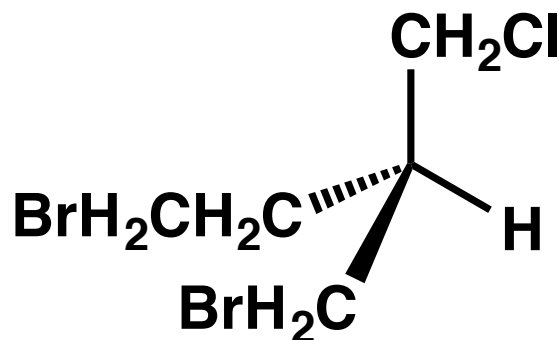
補足：*E*体/*Z*体の時も

このランキングの付け方でOK

- (c) 原子番号も質量数も同じなら、
その原子に結合したさらに先の原子で比較していく。



これで練習を





置換基ランキングの付け方 詳細

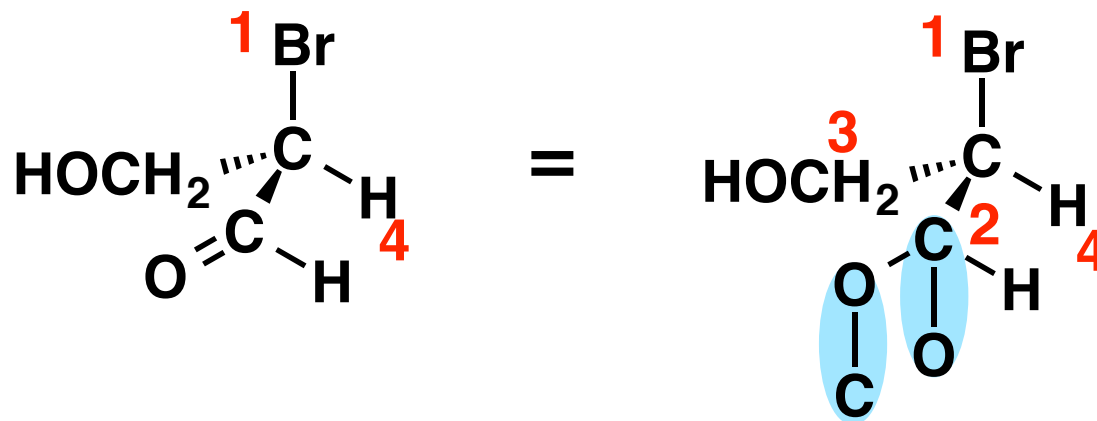
(Cahn-Ingold-Perlog則と呼ぶらしい)

補足：*E*体/*Z*体の時も

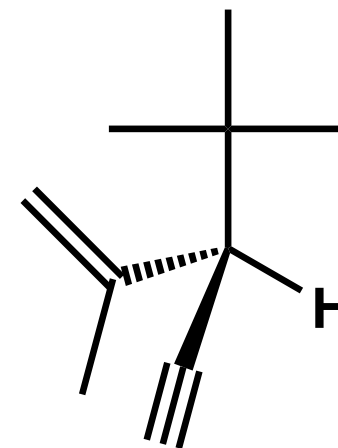
このランキングの付け方でOK



- (d) 二重結合を持つ官能基の場合、
該当の原子二つと単結合している見なしてランキング付けする。
(三重結合も同様、三つと単結合している見なす)



これで練習を



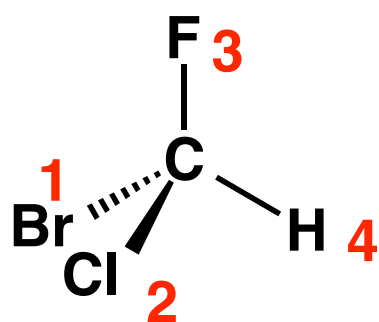


絶対立体配置 (R/S表記) の仕方

(再確認)

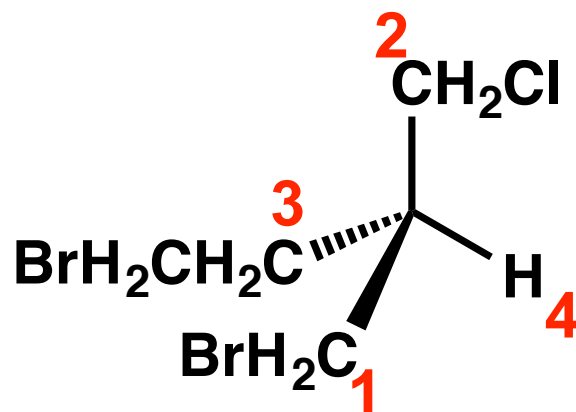
- (2) 順位が一番低い (4番) 置換基を遠くにもっていく。
- (3) 手前側の三つの官能基の順位が右回りなら *R* 体 左回りなら *S* 体
- (4) *R* と *S* は () にいれてイタリックで。

以下にいくつか例を



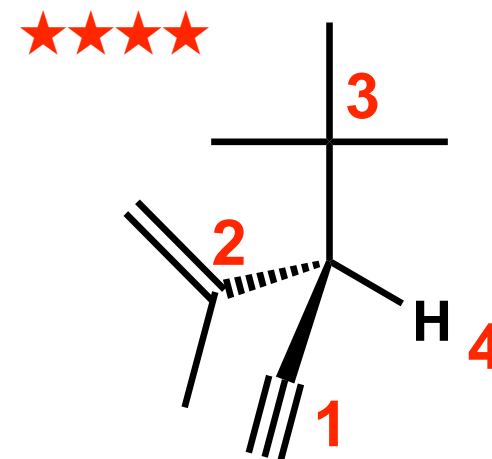
(*S*)-○○○

(*S*)-bromochlorofluoromethane



(*S*)-○○○

(*S*)-1,4-dibromo-2-(chloromethyl)butane



(*R*)-○○○

(*R*)-3-(*tert*-butyl)-2-methyl-1-penten-4-yne

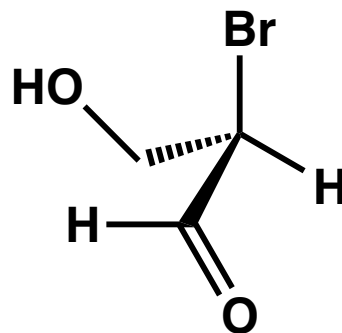
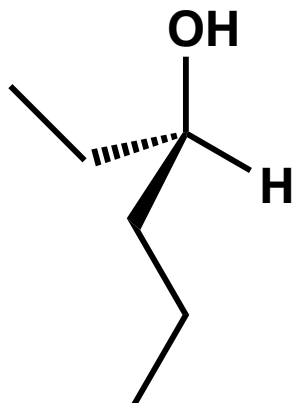
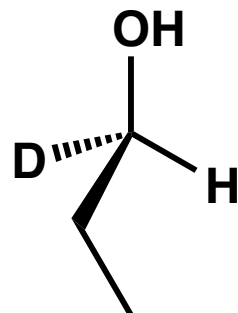
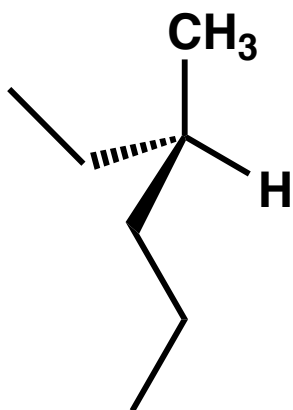


R/S表示の適用例

(復習/確認用に)

自習問題1で復習/確認するのがオススメ

★★ 1. 次の化合物のキラル中心の絶対配置をR/S表示を用いて示せ。



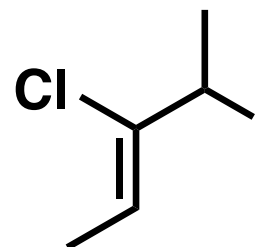
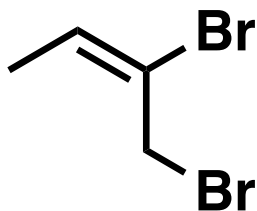
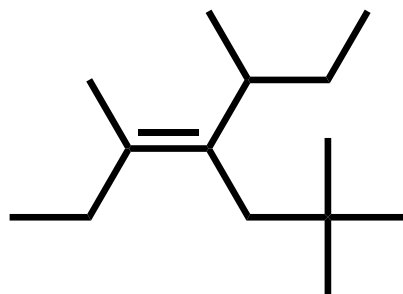


E/Z表示の適用例

(復習用に)

自習問題2で復習するのがオススメ

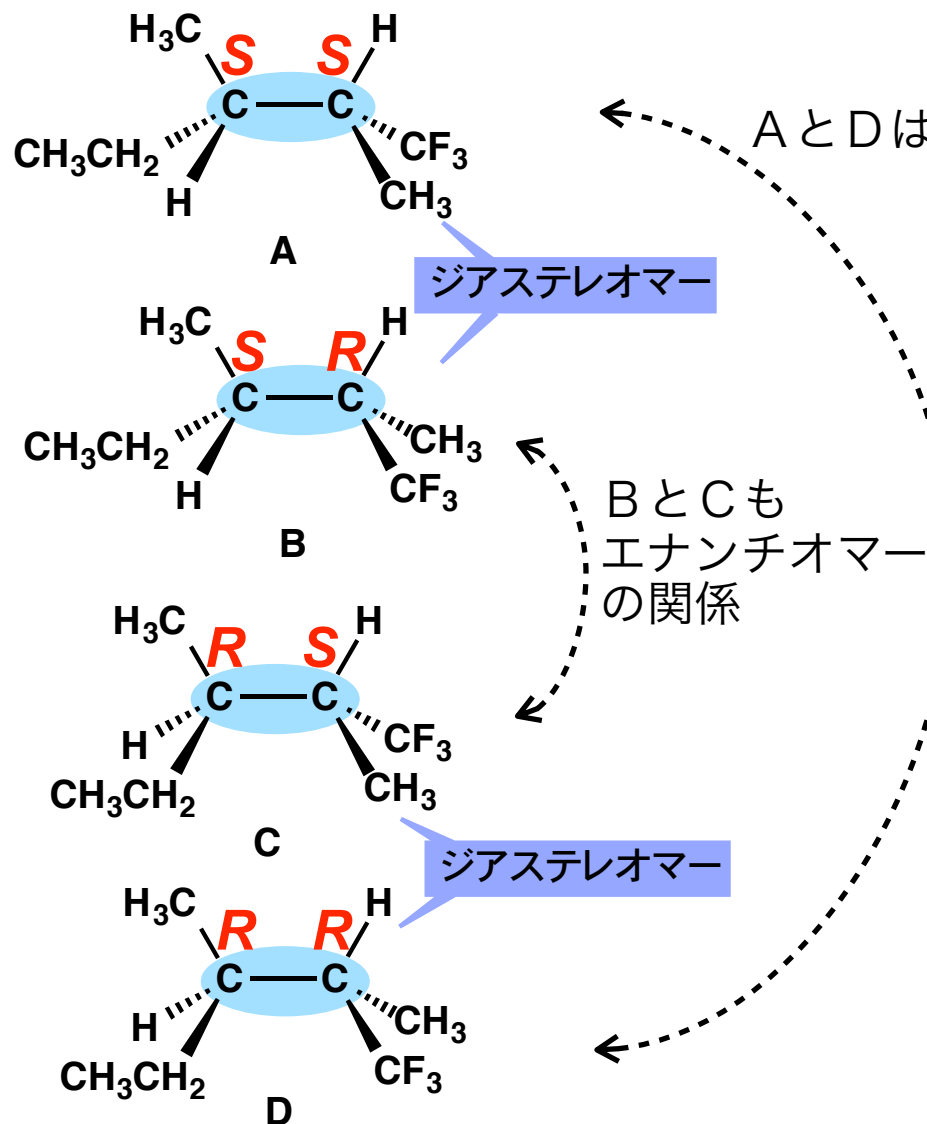
2. 次の化合物の二重結合の配置をE/Z表示を用いて示せ。





二つ以上のキラル中心をもつ分子

はちょっとややこしいことが...



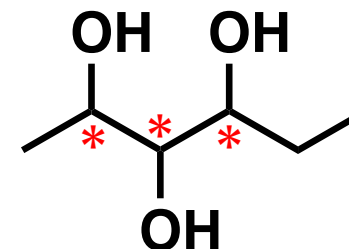
**AとB、CとD、AとC、BとDは
それぞれ、ジアステレオマーの関係**

**ジアステレオマー：
立体異性体だが、
エナンチオマー（鏡像異性体）
ではないもの**



発展：三つのキラル中心をもつ分子

三つのキラル中心を持つ化合物には
何種類の立体異性体が存在するか？



すべて R 配置

R R R

二つが R 配置

R R S

R S R

S R R

二つが S 配置

S S R

S R S

R S S

すべて S 配置

S S S

これらについて、ジアステレオマー・エナンチオマーの関係にあるものはどれどれか？



発展：三つのキラル中心をもつ分子

三つのキラル中心を持つ化合物には
何種類の立体異性体が存在するか？

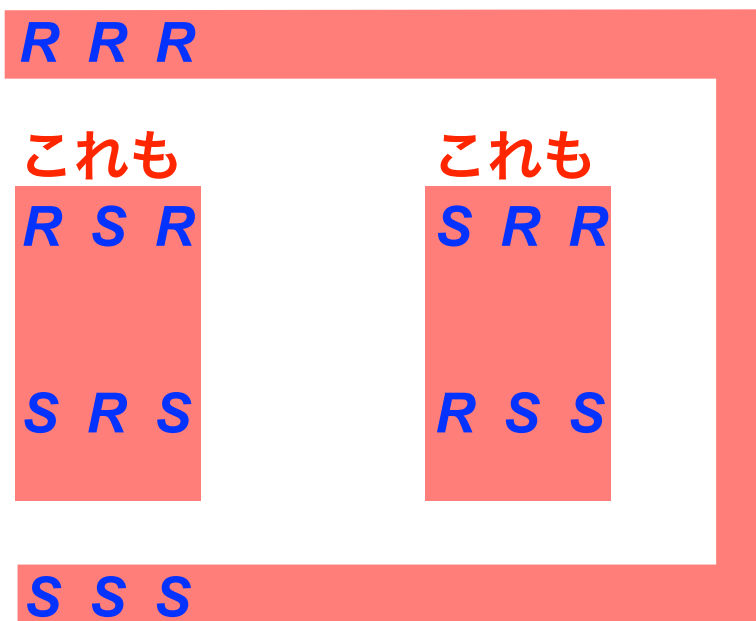
すべて R 配置

二つが R 配置

二つが S 配置

すべて S 配置

これらはエナンチオマーの関係



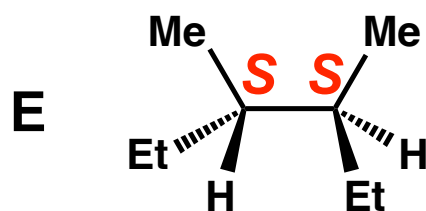
これら以外の組み合わせは全てジアステレオマーの関係

これらについて、ジアステレオマー・エナンチオマーの関係にあるものはどれどれか？

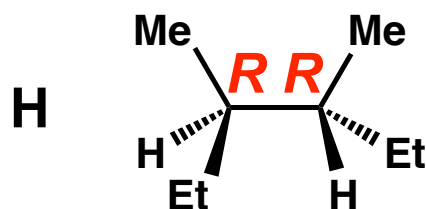
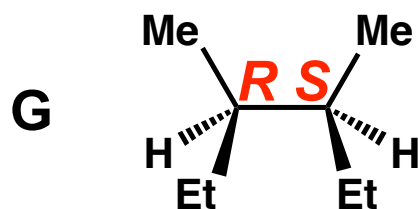
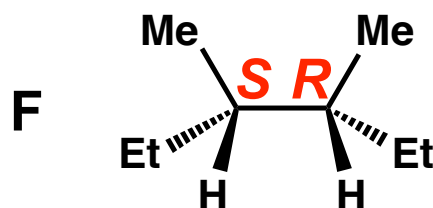


二つ以上のキラル中心をもち、 対称性を持つ分子

はさらにややこしいことが...



EとHはエナンチオマーの関係



実は同一化合物

このような化合物をメソ化合物と呼ぶ

(3*S*, 4*R*)-3,4-dimethylhexane
(3*R*, 4*S*)-3,4-dimethylhexane は同じ！



エナンチオマー (enantiomer) の性質

さっき少し触れた通り…

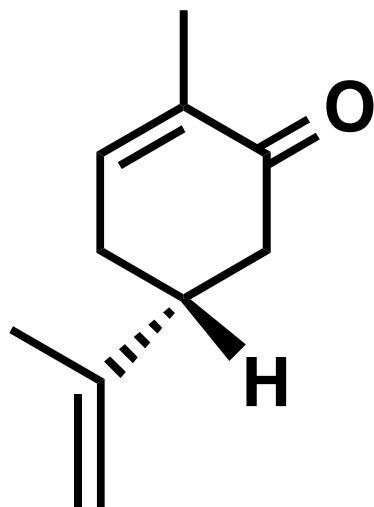
- ・ 2つのエナンチオマーのほぼすべての物理的性質（融点、沸点、密度etc.）は同じ。
- ・ 異なる点・・・偏光面を回転させる方向が異なる。
この現象を旋光性と呼び、その様な性質をもつことを光学活性(Optically active)であると言う。

重要な違いがさらにある

別のキラル化合物との相互作用能が異なる



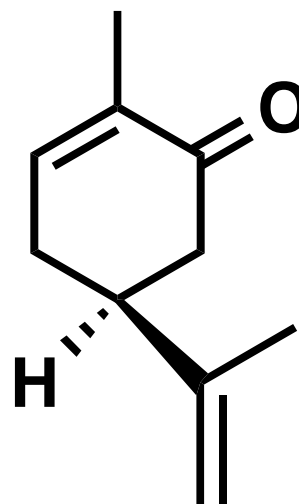
カルボン (香料)



(R)-(-)-カルボン

(R)-(-)-carvone

(スペアミントのにおい)



(S)-(+)-カルボン

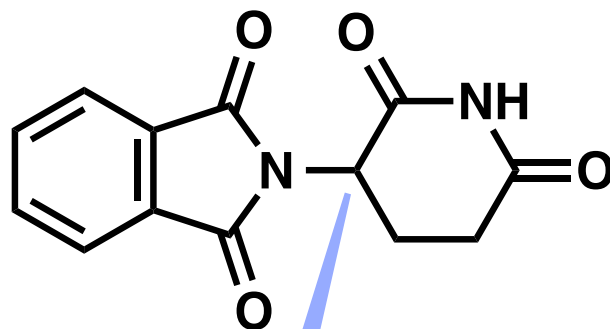
(S)-(+)-carvone

(キャラウェイのにおい)

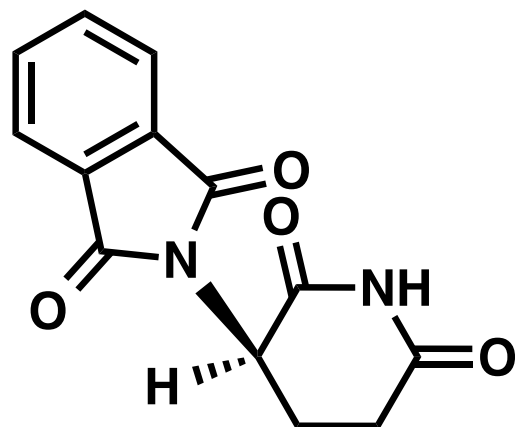
鼻の匂い受容体はキラルな分子であることを留意



サリドマイド

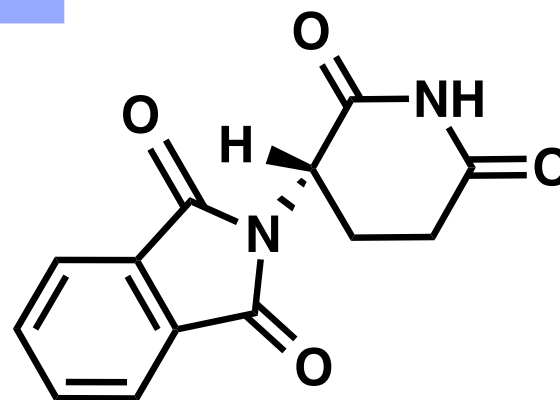


キラル炭素



(*R*)-サリドマイド
(*R*)-thalidomide

鎮静・催眠作用

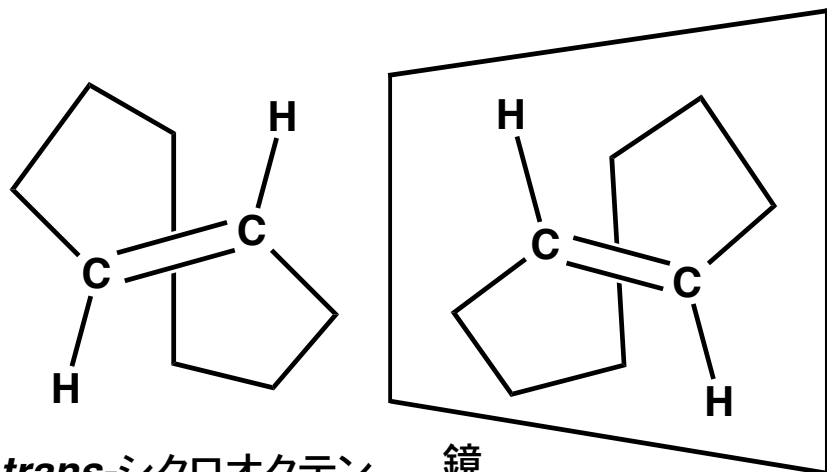


(*S*)-サリドマイド
(*S*)-thalidomide

催奇形性

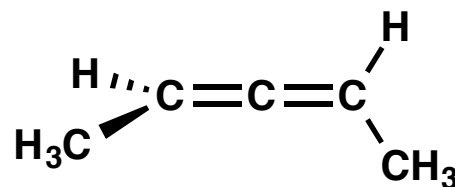


参考：キラル中心を持たないキラル化合物

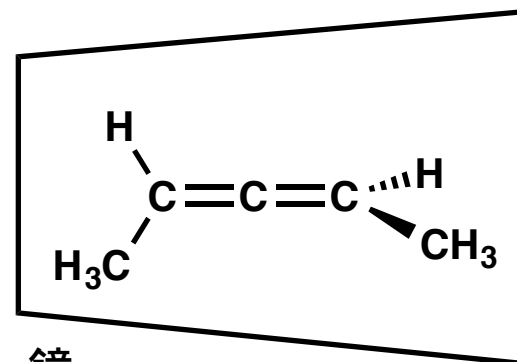


trans-シクロオクテン
trans-cyclooctene

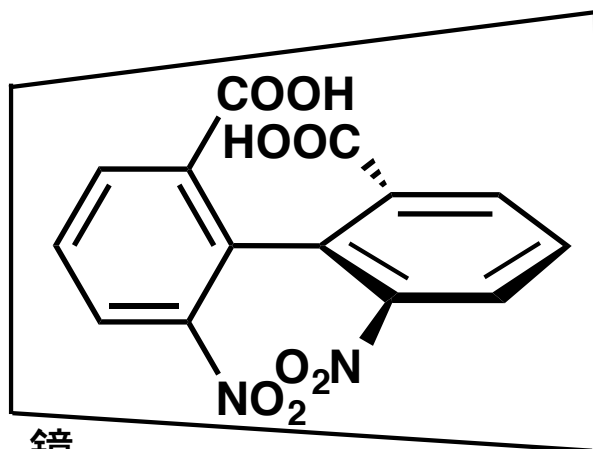
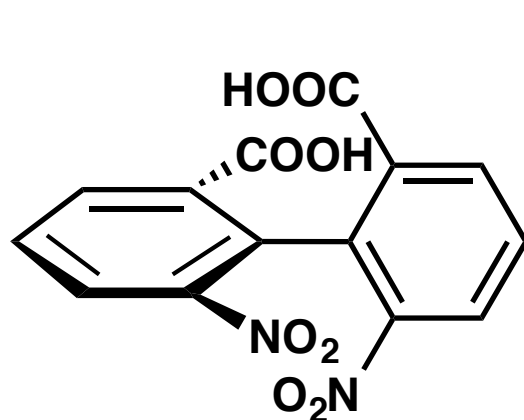
鏡



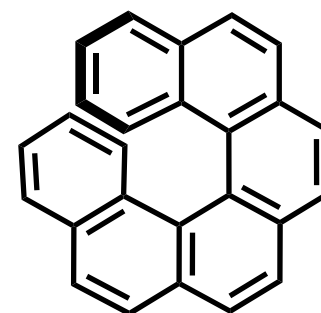
1,3-ジメチルアレン



鏡



鏡



ヘキサヘリセン

hexahelicene

フェナントロ [3,4-*c*]-

フェナントレン

phenanthro[3,4-*c*]-phenanthrene

立体化学関係で理解すべき キーワードまとめ

キラル

アキラル

エナンチオマー

ラセミ体

絶対立体配置 (R/S表記)

ジアステレオマー

メソ化合物

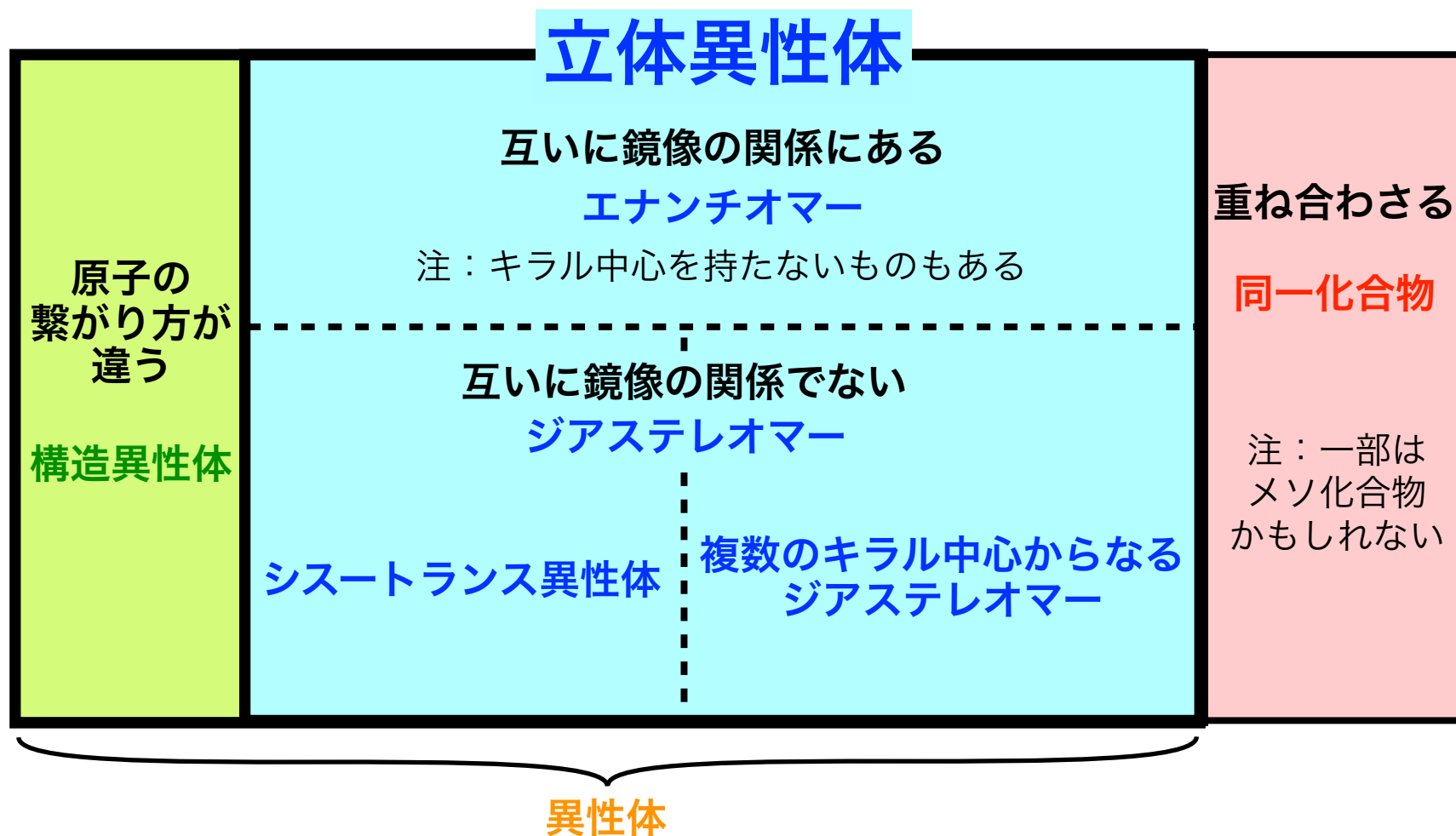


ここで… 異性体のまとめ

化合物AとBがあるとして、両者が…

分子式が異なる → 異性体ではない別化合物

分子式が同じ → 異性体かも

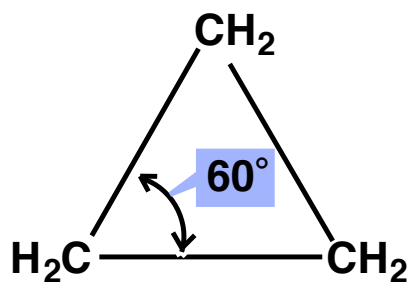


環状化合物

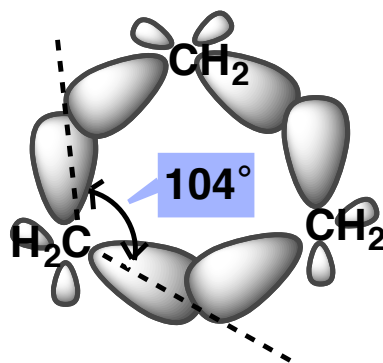


シクロプロパン

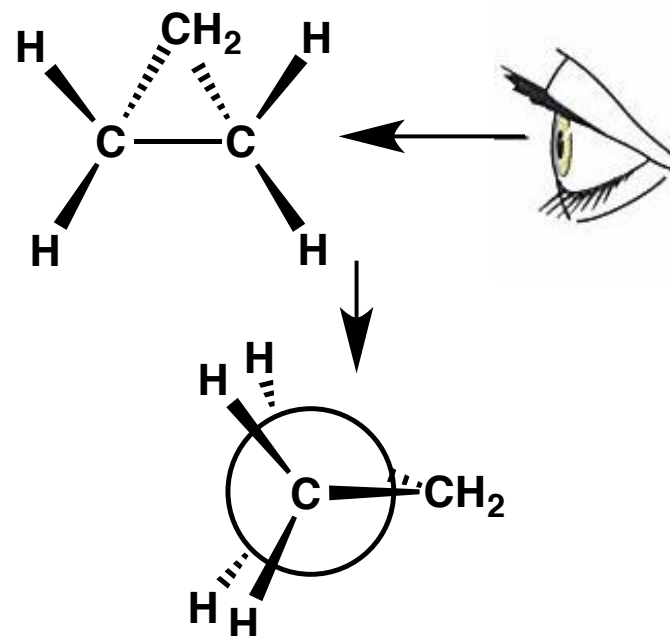
- 最も小さな炭素環構造・・・大きなひずみを持つ（核間角度 60° ）。結合角が正四面体角である 109.5° からずれていることが不安定化の要因。
- 結合角ひずみ (angle strain) と ねじれひずみ (torsional strain, or 重なりひずみ, eclipsing strain)。一箇所のねじれひずみは 4 kJ/mol と推定（計 24 kJ/mol ）。環が歪めないのでひずみを避けられない。結合角ひずみは全体で 110 kJ/mol と推定。



シクロプロパン
cyclopropane
(核間の角度は 60°)



シクロプロパンの結合軌道
(軌道間の角度は 104°)



このNewman投影式はC-H結合が重なり形であることを示している。シクロプロパンではすべてのC-H結合が重なり形になっている(6箇所重なり)。

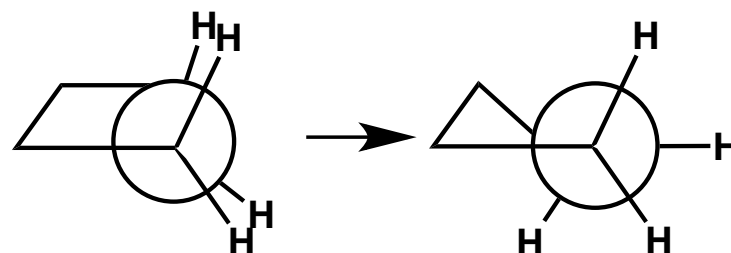
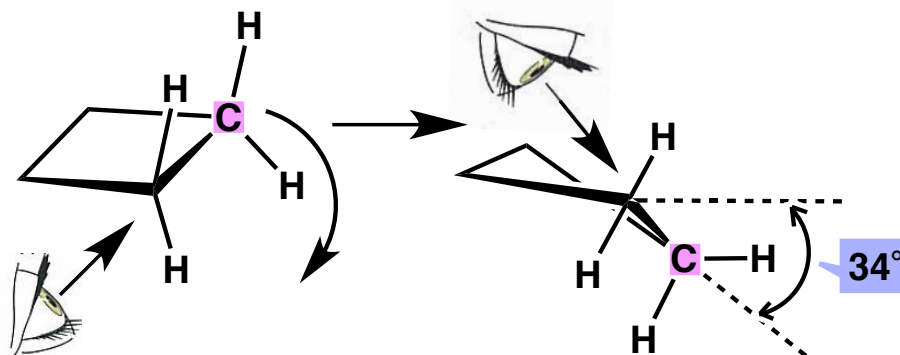
炭素は同一平面にある



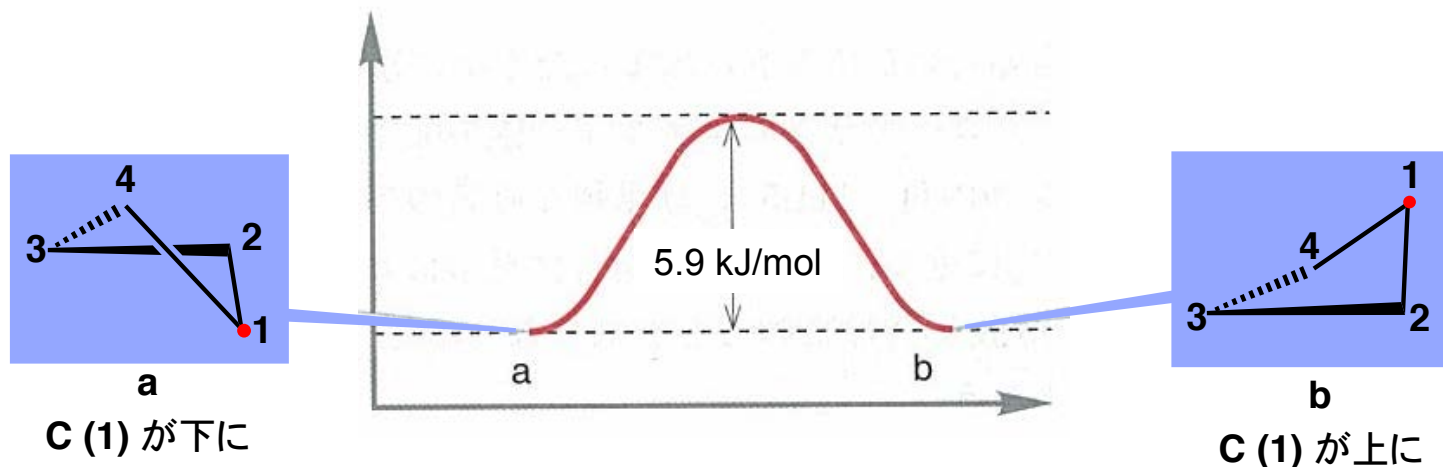
参考：シクロブタン

- 結合角ひずみは多少軽減（核間角度 90° ）。ひずまない場合、シクロブタンには8対の重なり形炭素-水素結合があり、したがってほぼ**32 kJ/mol**のねじれひずみがあるが、環が折れ曲がることによってねじれひずみが軽減される。

3個の炭素を平面にしておき、赤の炭素を下に動かすと、環が折れ曲がる。



これらのNewman投影式ではピンクの炭素は見えない。

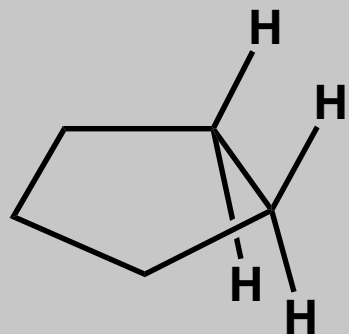


相互変換のエネルギー障壁は小さく動きやすい(5.9 kJ/mol)。

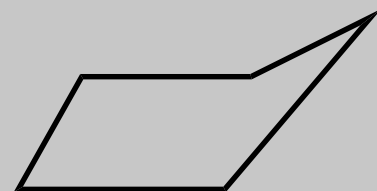


参考：シクロペンタン

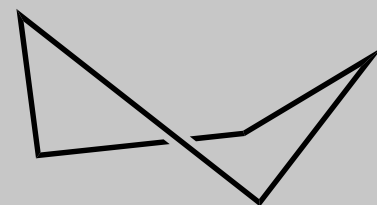
- 平面構造の場合、結合間ひずみは非常に小さい（核間角度 108° ）。ねじれひずみは10対計 40kJ/mol であるが、平面構造から変形することによって、ねじれひずみが軽減される。



平面形シクロペンタン;2対の重なり形水素が示してある



封筒形(Envelope)



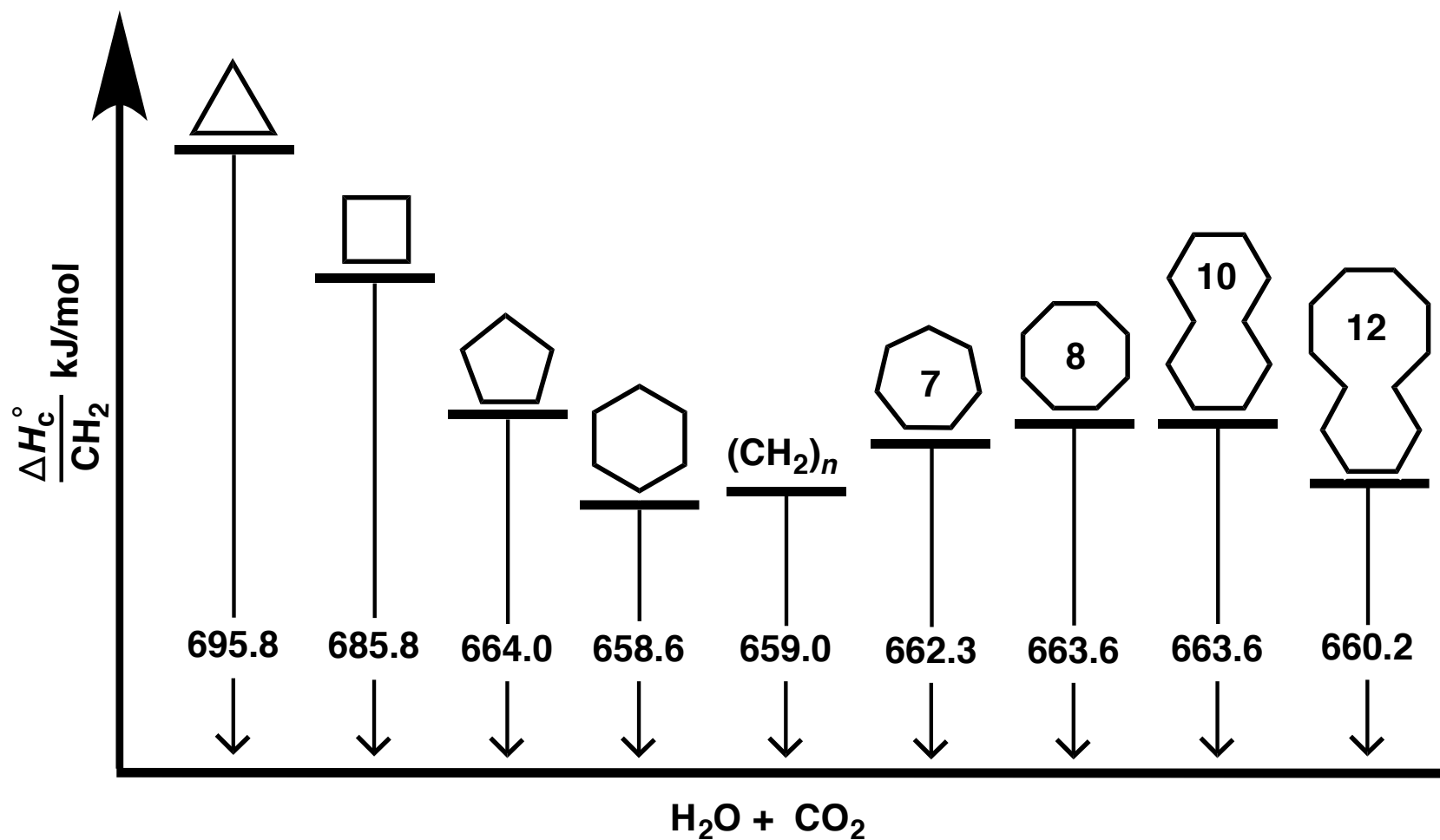
ねじれ形(Twist)

非平面形シクロペンタンの2つの形

ほぼ等しいエネルギー



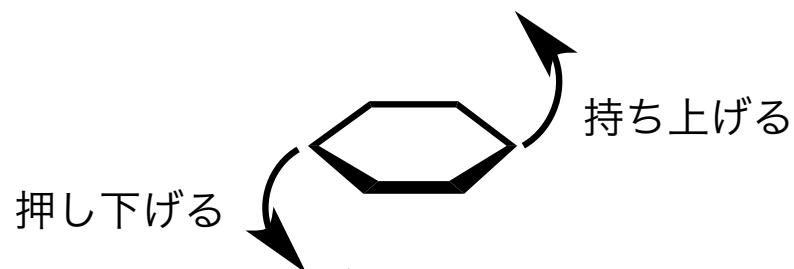
シクロアルカンの燃焼熱



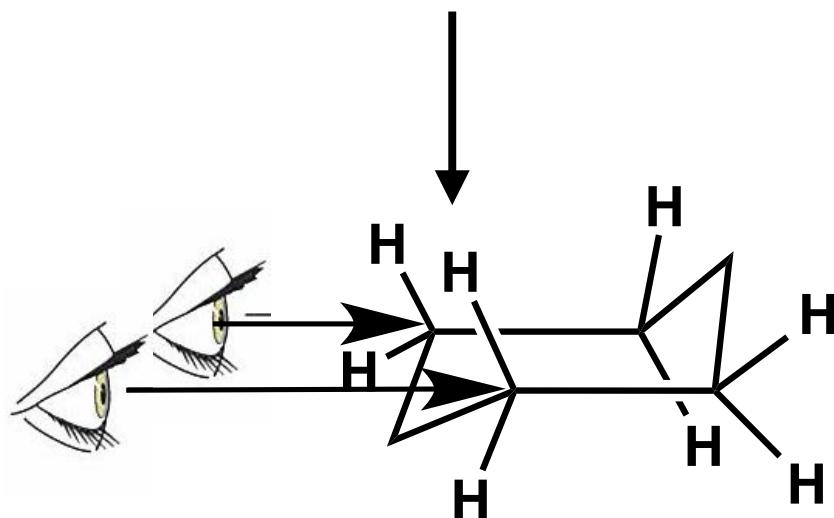
一連のシクロアルカンおよびひずみのないメチレン鎖 $(\text{CH}_2)_n$ の CH_2 当たりの燃焼熱。燃焼熱が大きいほど、その化合物は不安定である。



シクロヘキサンの立体配座

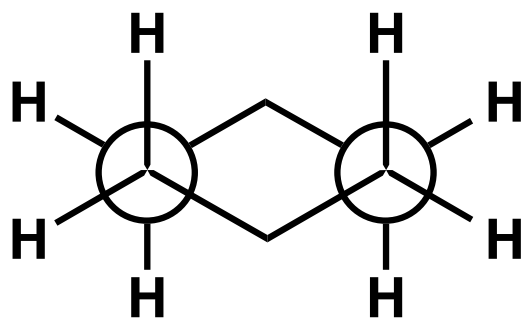


平面構造をとる仮想シクロヘキサン



イス形と呼ばれる立体配座

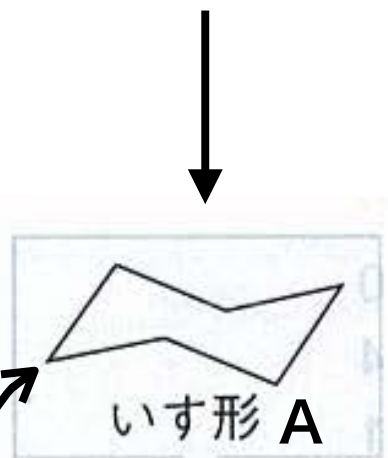
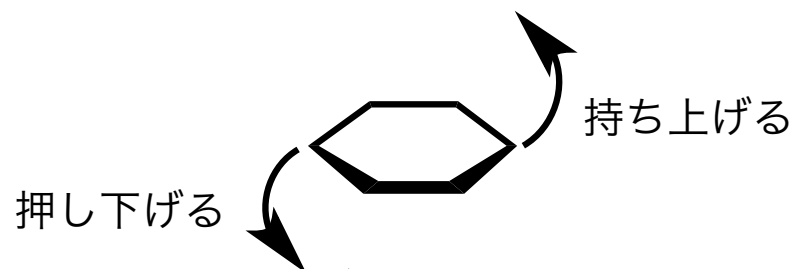
結合角ひずみもねじれひずみ
も両方とも解消される。



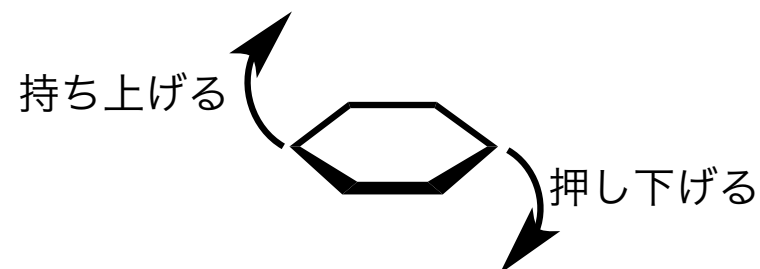
シクロヘキサンのイス形配座の**Newman**投影式：
C-H結合が完全にねじれ形になっていることに注目

自習：このNewman投影式、自分で描いてみよう

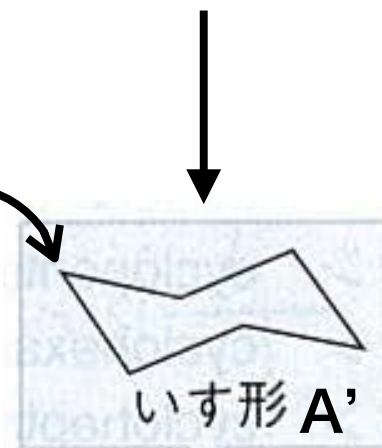
★★ シクロヘキサンのイス形は二種類の配座



この炭素が
下向き

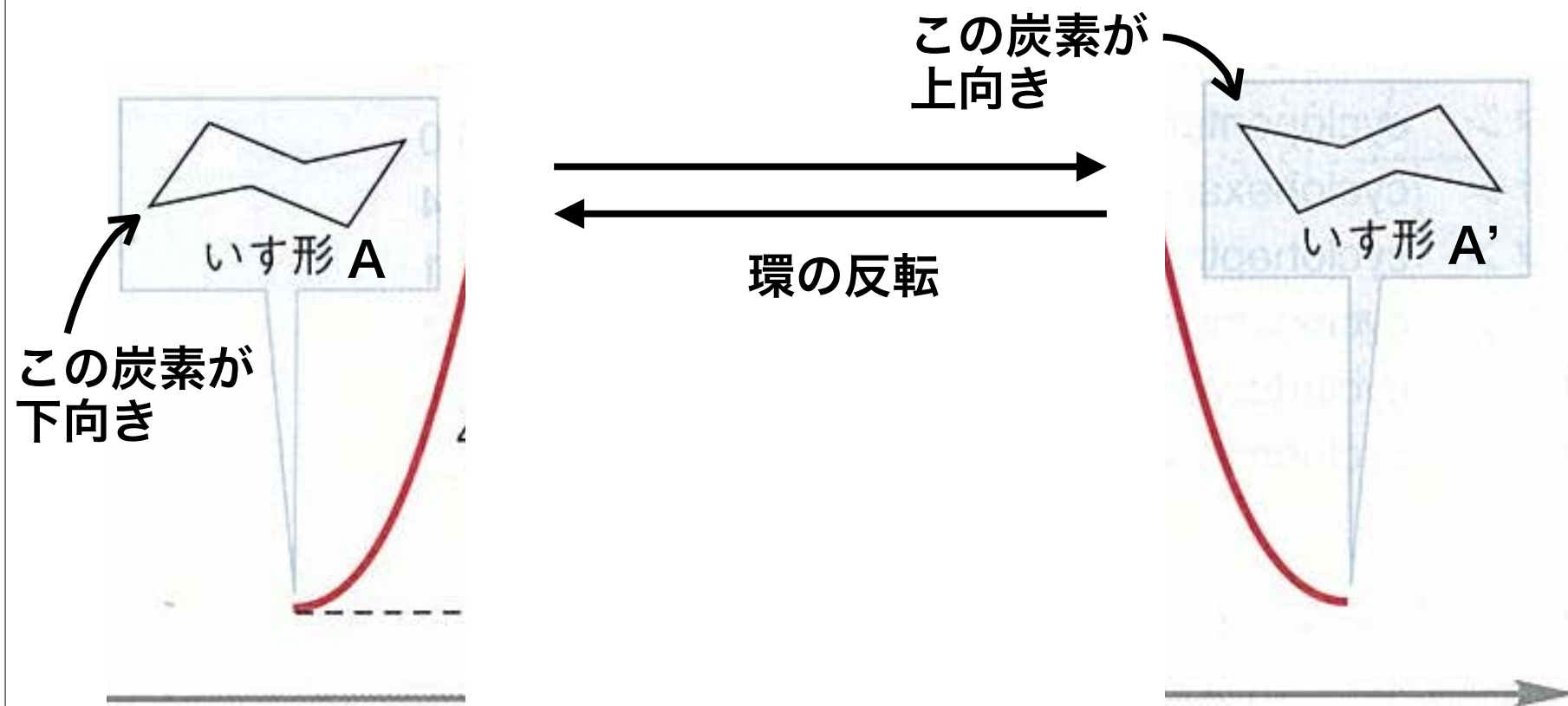


この炭素が
上向き

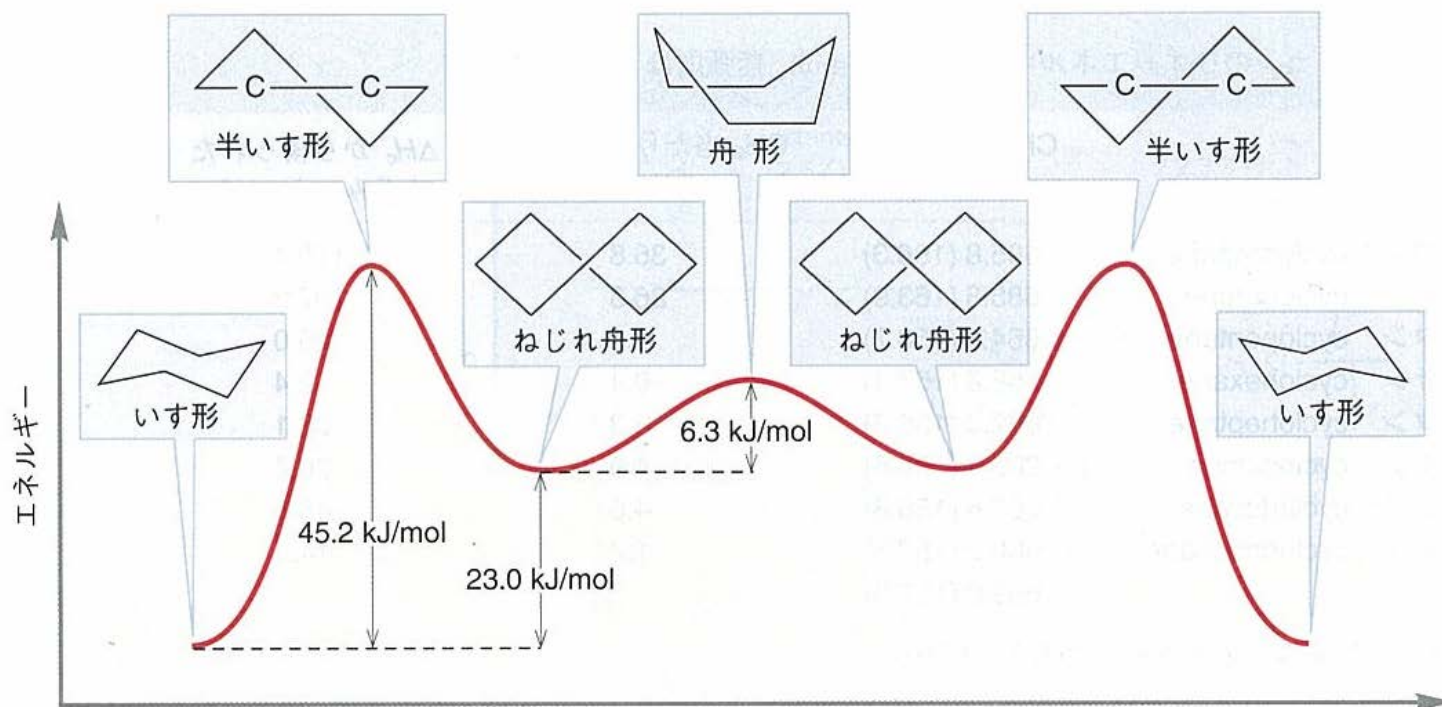


(いす形Aといす形Bは鏡像の関係とも言える)

★★ シクロヘキサンのイス形は二種類の配座
それらは互いにいったりきたりする

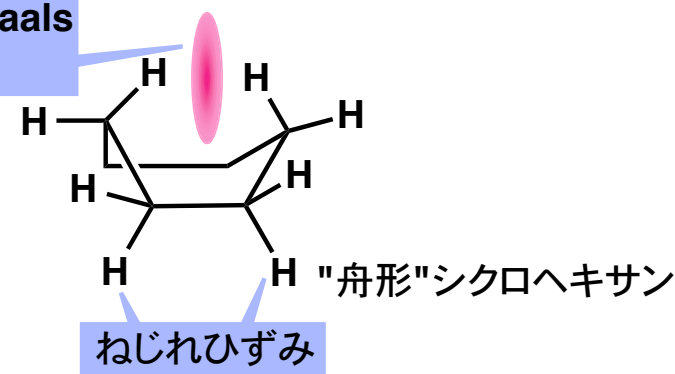


★★★★二種類のイス形は、他のいくつかの より不安定な立体配座を経て変換する



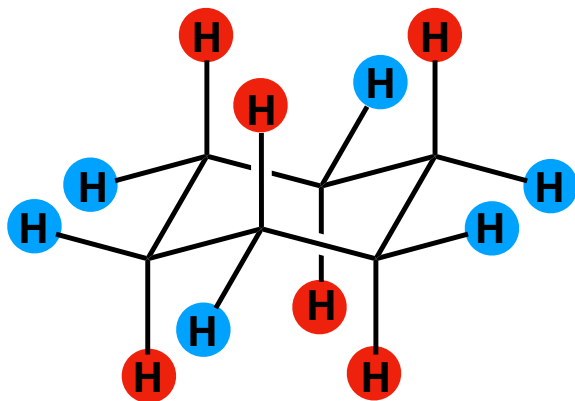
2つのイス形シクロヘキサンの相互変換。イス形とねじれ舟形はエネルギー極小（中間体）であり、半イス形と舟形はエネルギー極大（遷移状態）である。

van der Waals
ひずみ

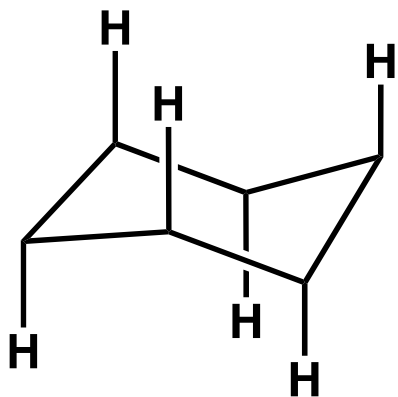




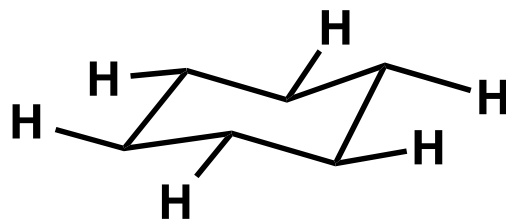
シクロヘキサンの水素置換基



いす形シクロヘキサンの全部で12本のC-H結合：
アキシアル(axial)水素は赤で、エクアトリアル
(equatorial)水素は青で示してある。



いす形シクロヘキサンの
6個のアキシアル水素



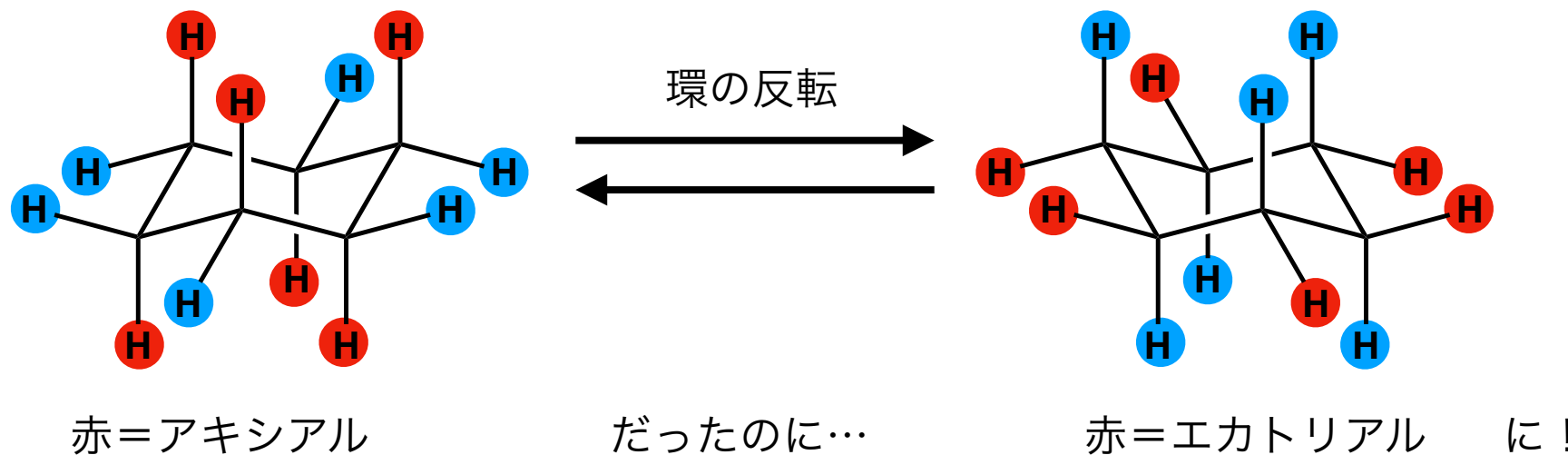
いす形シクロヘキサンの6
個のエクアトリアル水素

環上に2種類の異なる水素が
存在する。

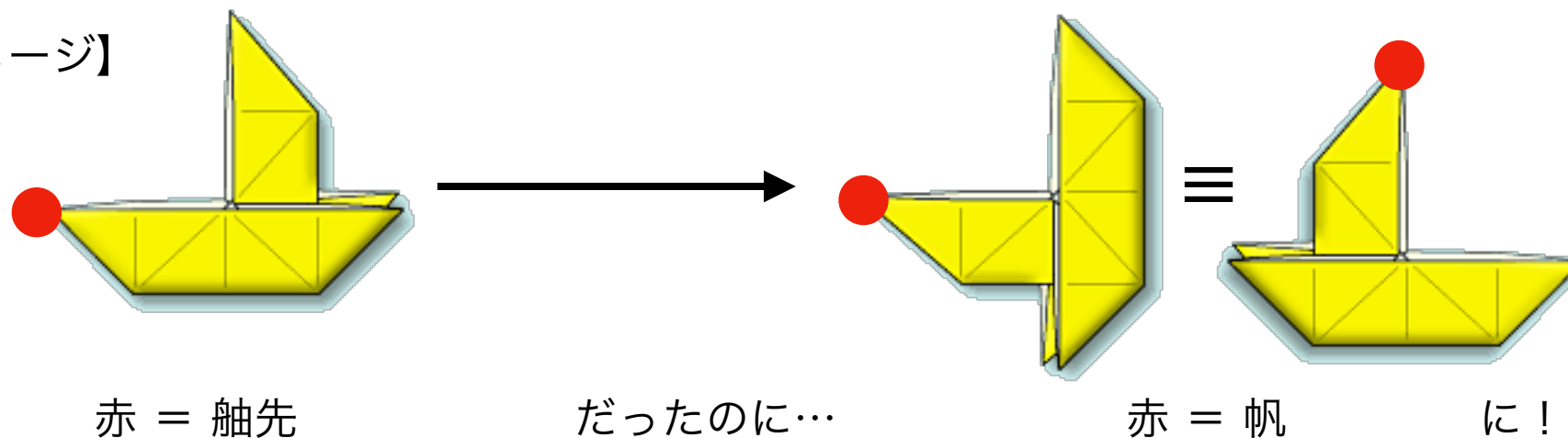


シクロヘキサンの水素置換基

アキシアルとエカトリアルの位置関係は環が反転すると変わる



【イメージ】

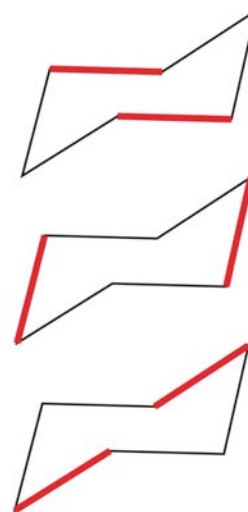




ところで：シクロヘキサンを上手に書くコツ

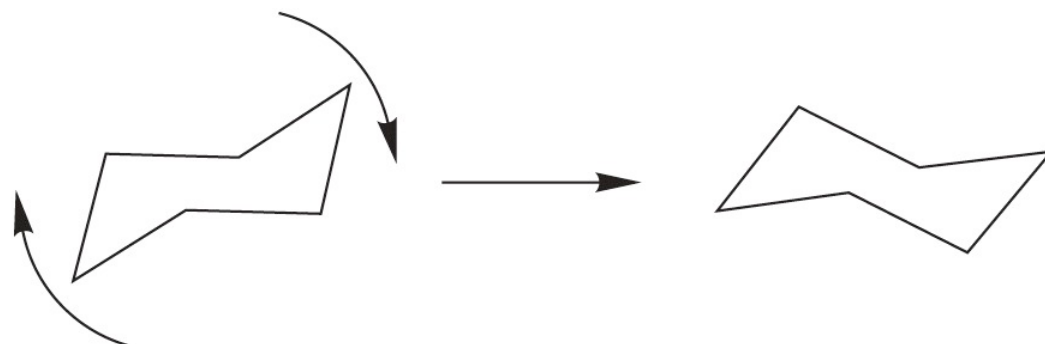
ポイント 1

お互いに並行な炭素-炭素結合が3対



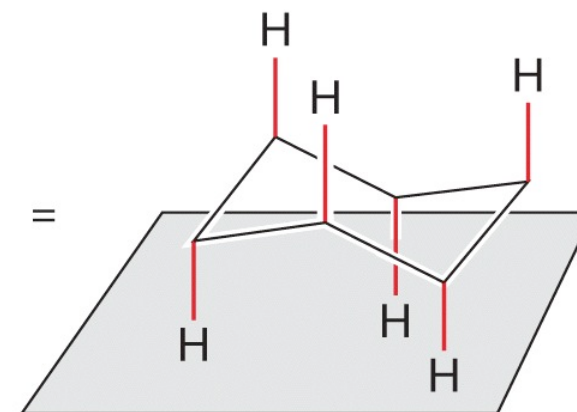
ポイント 2

ちょっと傾けて書く



ポイント 3

アキシアルの結合は全て並行

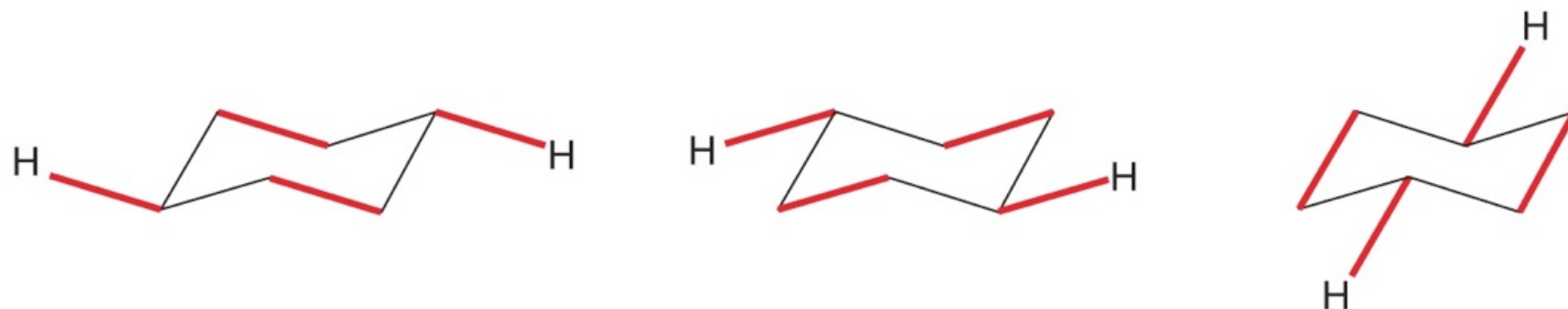




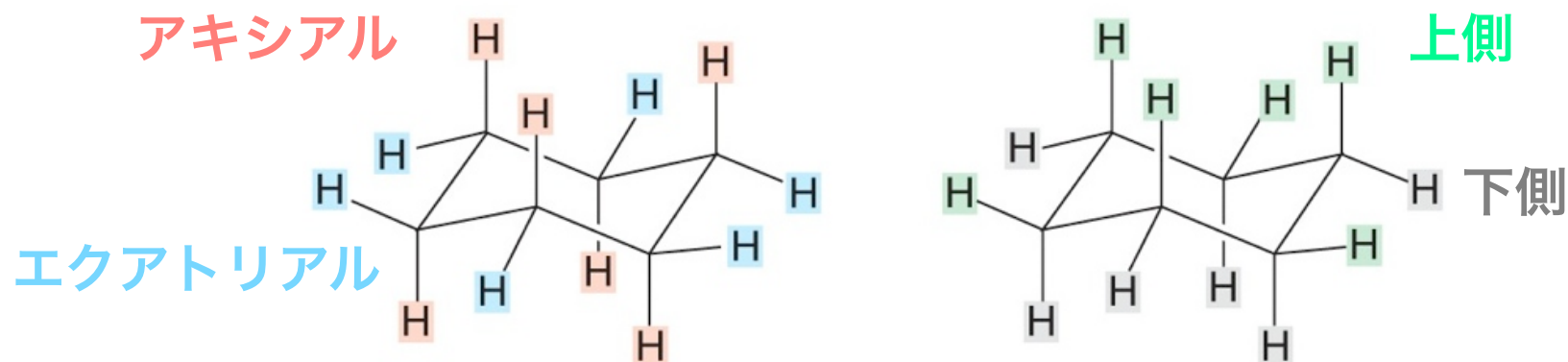
ところで：シクロヘキサンを上手に書くコツ

ポイント 4

エクアトリアル結合を書く場合、一つ隣のC-C結合と並行に



ついでに、シクロヘキサンの立体構造をあらためて確認しておこう



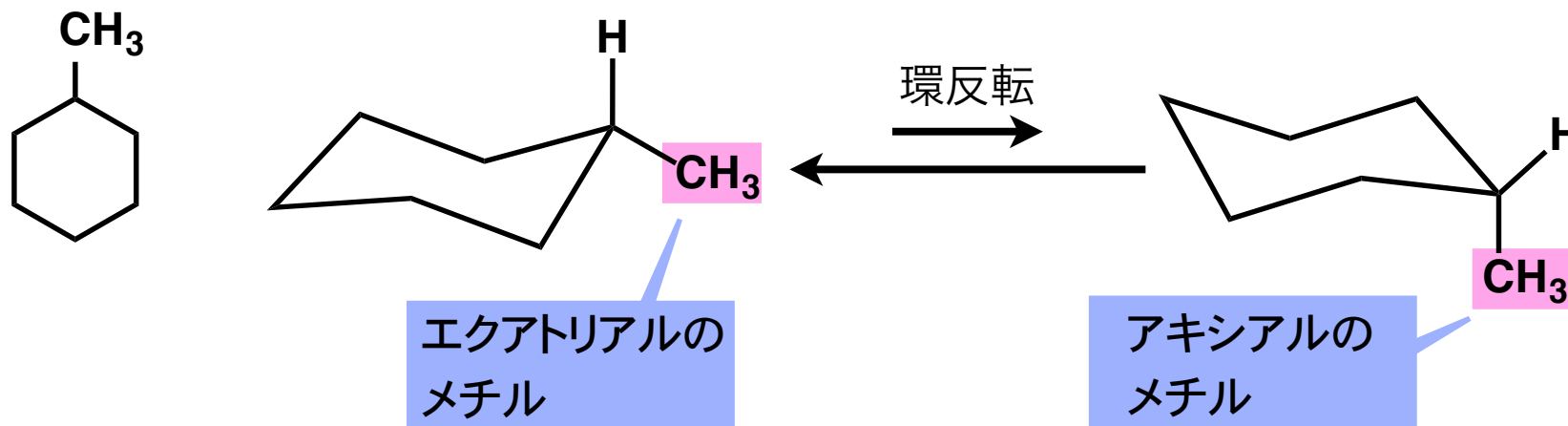
アキシアル/エクアトリアルと上側/下側は独立していることに注意

★★

一置換シクロヘキサン

メチルシクロヘキサンを例に

二つの立体配座が存在



置換基がエクアトリアルにくる方が安定

★★★★ なぜ？ 練習クイズとして考えてみよう

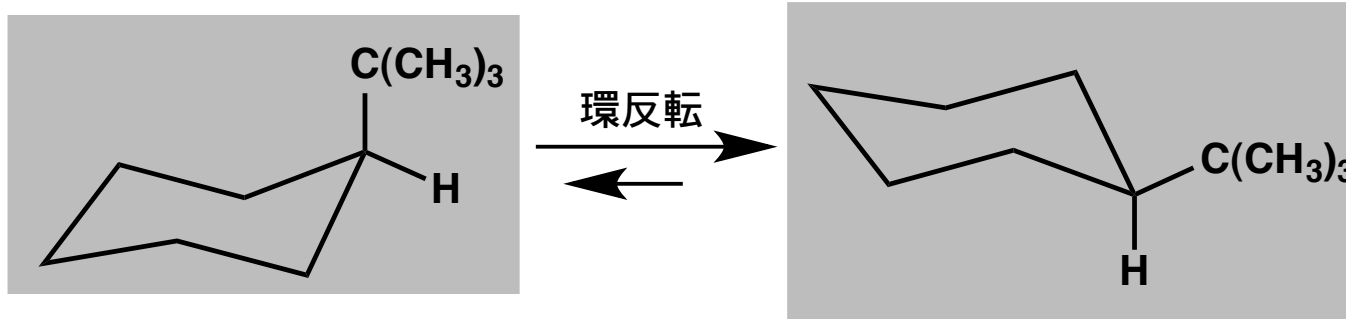
ヒント：置換基を持つ炭素と、環上で隣に位置する炭素との間の結合周りのNewman投影図を書いてみよう

答えはWebで



一置換シクロヘキサン

- 置換基が大きければ大きいほど配座異性体間でエクアトリアル配座が有利になる。大きな *t*-ブチル基があると平衡ははるかに安定なエクアトリアル形に偏る。分子内の幾何学的関係が正確に予測できる。



大きな *t*-ブチル基があると、平衡ははるかに安定なエクアトリアル形に偏る。

表 5・3 25℃ におけるアルキルシクロヘキサンのアキシアル-エクアトリアルのエネ ルギー差 ΔG (単位 kJ/mol. 括弧内は kcal/mol) と平衡定数 K

化 合 物		$-\Delta G$	K
メチルシクロヘキサン	methylcyclohexane	7.28 (1.74)	19.5
エチルシクロヘキサン	ethylcyclohexane	7.49 (1.79)	21.2
プロピルシクロヘキサン	propylcyclohexane	9.25 (2.21)	43.4
イソプロピルシクロヘキサン	isopropylcyclohexane	10.92 (2.61)	86.0
<i>t</i> -ブチルシクロヘキサン	<i>t</i> -butylcyclohexane	23.01 (5.5)	11,916

環状化合物の立体化学



環状化合物の立体化学

クイズ：dichlorocyclopropaneにはいくつの異性体が存在するか？

構造異性体

立体異性体

練習問題：これらの中に、ジアステレオマーやエナンチオマーの関係の分子はどれか？メソ化合物は存在するか？
答えはWebで

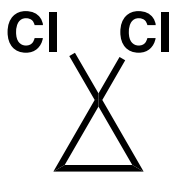


環状化合物の立体化学

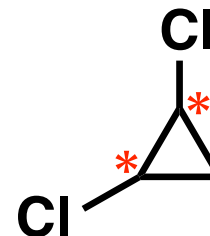
クイズ：dichlorocyclopropaneにはいくつの異性体が存在するか？

答え：4つ

構造異性体

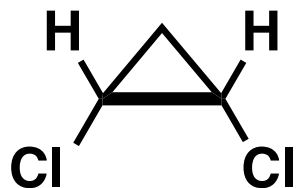


1,1-dichlorocyclopropane

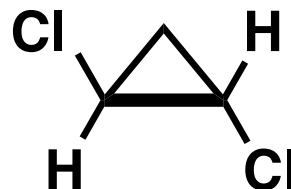


1,2-dichlorocyclopropane

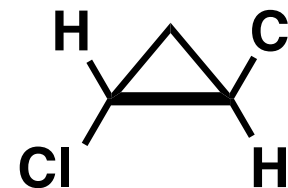
立体異性体



cis-1,2-dichlorocyclopropane
(メソ体)



trans-(1*S*,2*S*)-1,2-dichlorocyclopropane



trans-(1*R*,2*R*)-1,2-dichlorocyclopropane

練習問題：これらの中に、ジアステレオマーやエナンチオマーの関係の分子はどれか？メソ化合物は存在するか？

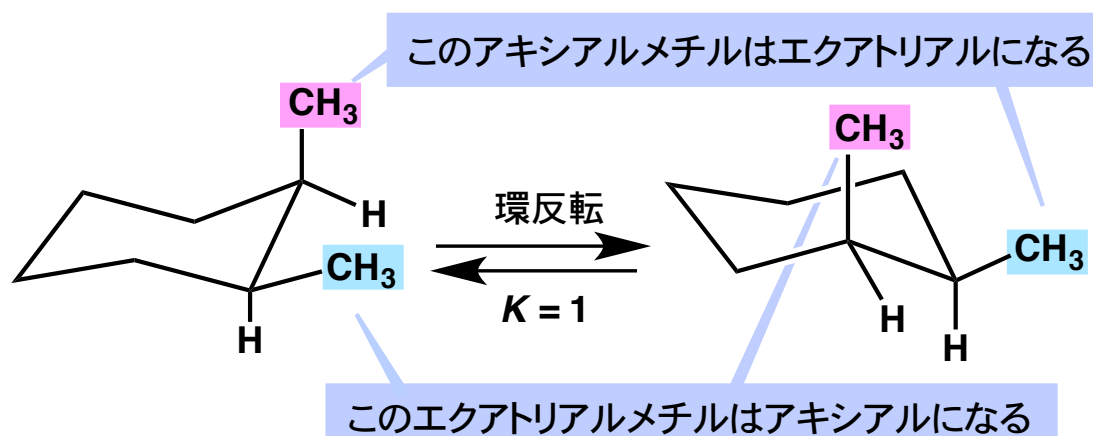
答えはWebで



二置換シクロヘキサン

1,2-ジメチルシクロヘキサンを例に

まずは**cis**体を考えてみる



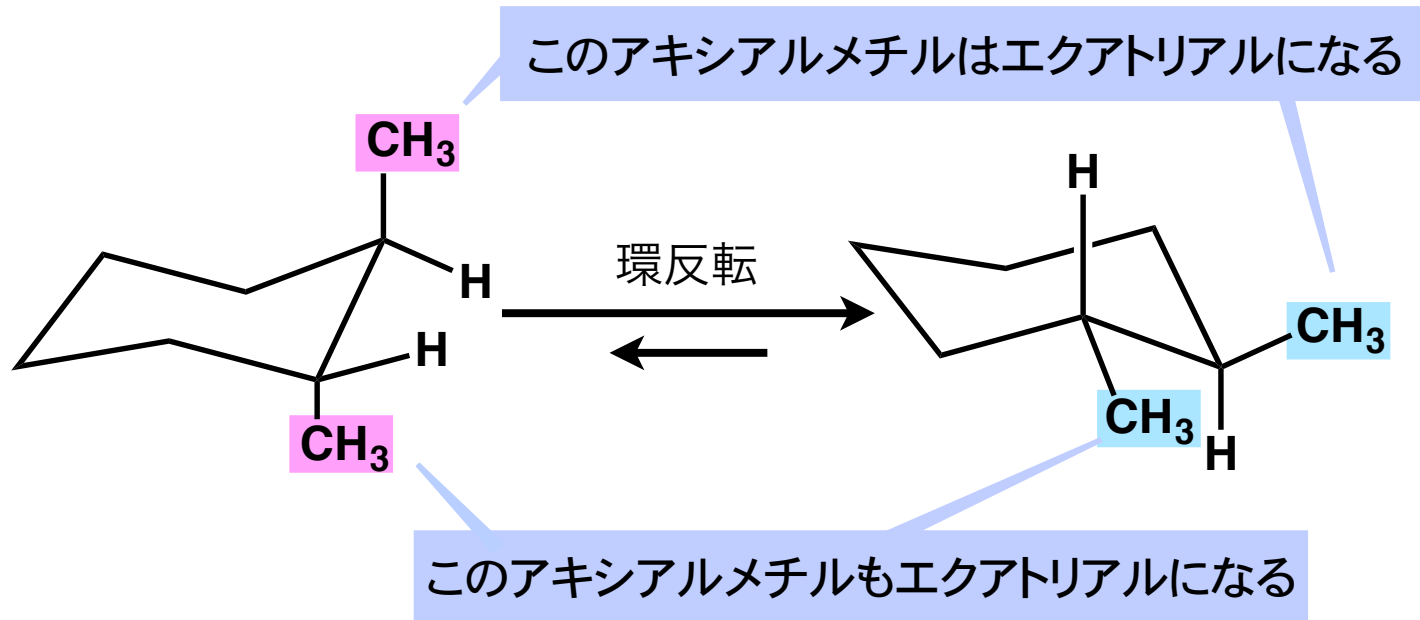
どっちの配座も同じ安定性



二置換シクロヘキサン

1,2-ジメチルシクロヘキサンを例に

次に**trans**体を考えてみる



置換基がエクアトリアルにくる方が安定

ジアキシャル体はジエクアトリアル体よりも12.1 kJ/molだけ不安定。

今回の講義で学んで欲しいことまとめ

- ・✿ エナンチオマーの概念を、復習/理解する
- ・✿ R/S表記を理解する
- ・✿ ジアステレオマーやメソ体を理解する
- ・✿ 環状構造のひずみを理解する
- ・✿ シクロヘキサン環の立体配座を理解する
- ・✿ 環状化合物の立体化学を考えて、立体化学をマスターする