

シクロヘキサンの立体配座

シクロヘキサンの安定性

シクロヘキサンのいす形配座異性体

アキシアル位とエクアトリアル位

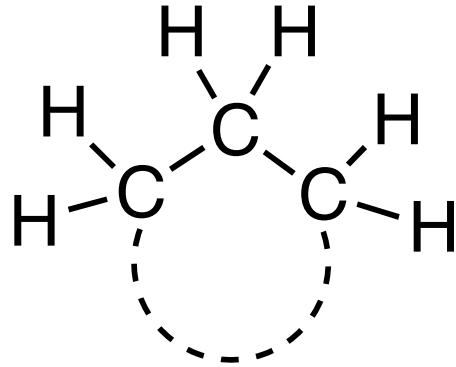
一置換シクロヘキサン

シクロヘキサンの環反転

二置換シクロヘキサン

シクロアルカンのひずみエネルギー

シクロアルカン (n 員環) の生成熱



- C-H の結合エネルギー (2n 本)
- C-C の結合エネルギー (n 本)
- 各種ひずみエネルギー

実際の生成熱を n で割る

→ 「C-H, C-Cの結合エネルギー」の部分は一定

→ ひずみエネルギーの大きさが比較できる

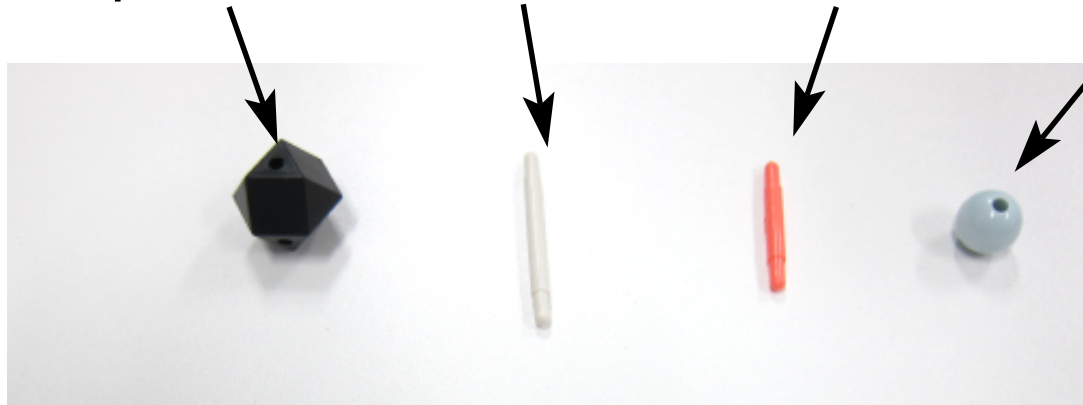
シクロアルカンのひずみエネルギー

	生成熱 (kcal/mol)	生成熱/N (kcal/mol)	ひずみエネルギー (kcal/mol)	
			CH ₂ 基 1 個 あたり	分子全体
シクロプロパン	+12.7	+4.2	+9.1	+27.5
シクロブタン	+6.8	+1.7	+6.6	+26.5
シクロペンタン	-18.4	-3.7	+1.2	+6.2
シクロヘキサン	-29.5	-4.9	0	0
シクロヘプタン	-28.2	-4.0	+0.9	+6.2
シクロオクタン	-29.7	-3.7	+1.2	+9.6

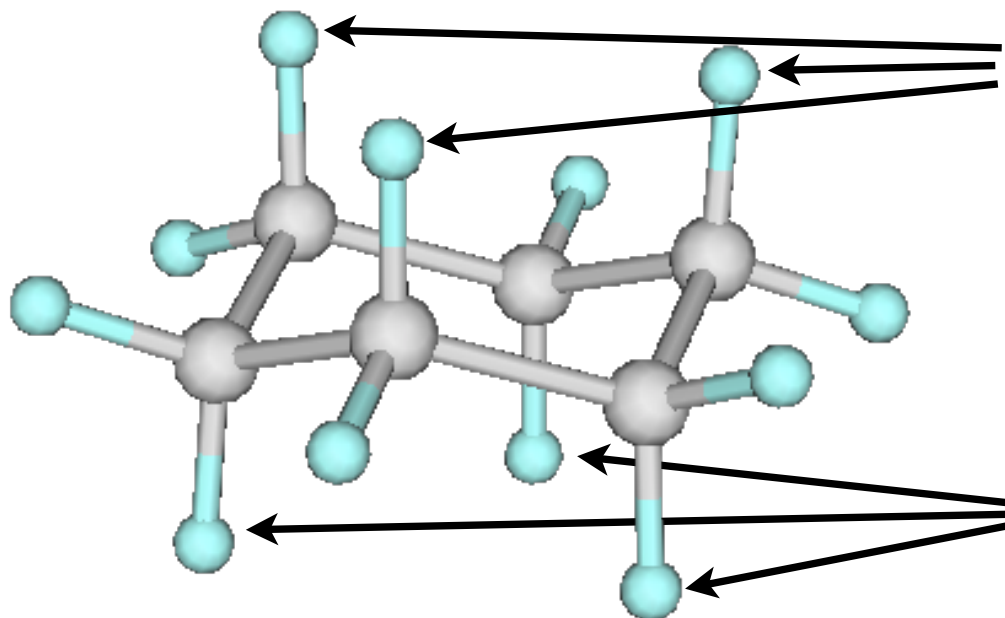
シクロヘキサンが
最小

シクロヘキサンの立体配座

sp^3 炭素 C-C結合 C-H結合 水素



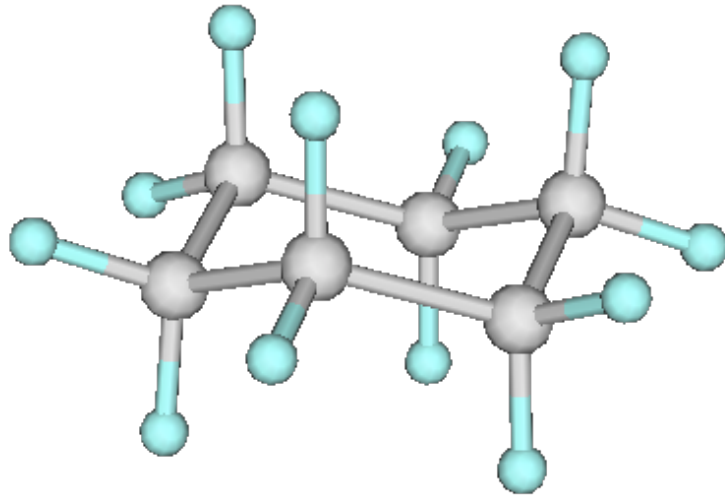
最も安定な配座異性体



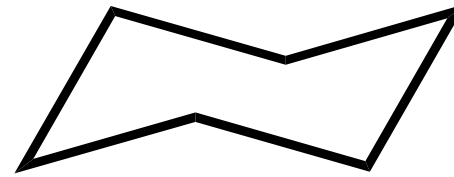
3本の C-H 結合が
真上に向いている

3本の C-H 結合が
真下に向いている

いす形配座異性体



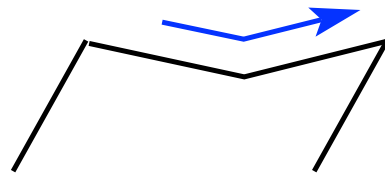
いす形配座異性体
chair conformation



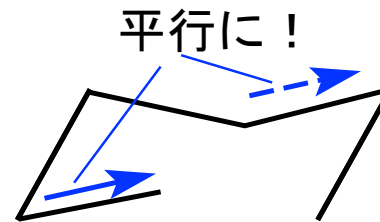
骨格構造での書き方



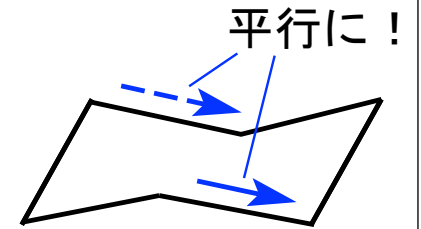
ななめの平行線



上側を浅いV字で
つなぐ



上の辺と平行にな
るように、下側を
逆V字でつなぐ



環を閉じる

いす形配座異性体の特徴

角ひずみが小さい

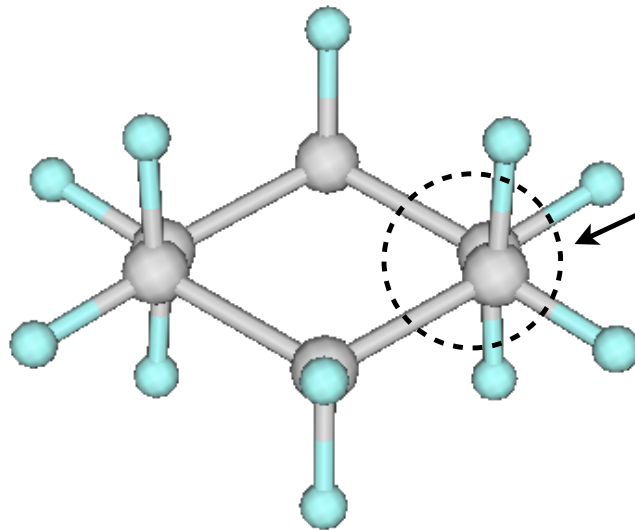
H-C-H : 107°

C-C-H : 109°

C-C-C : 111°

どれも 109.5° に近い

ねじれひずみが小さい



ねじれ形立体配座

すべての C-C 結合が
ねじれ形立体配座になっている

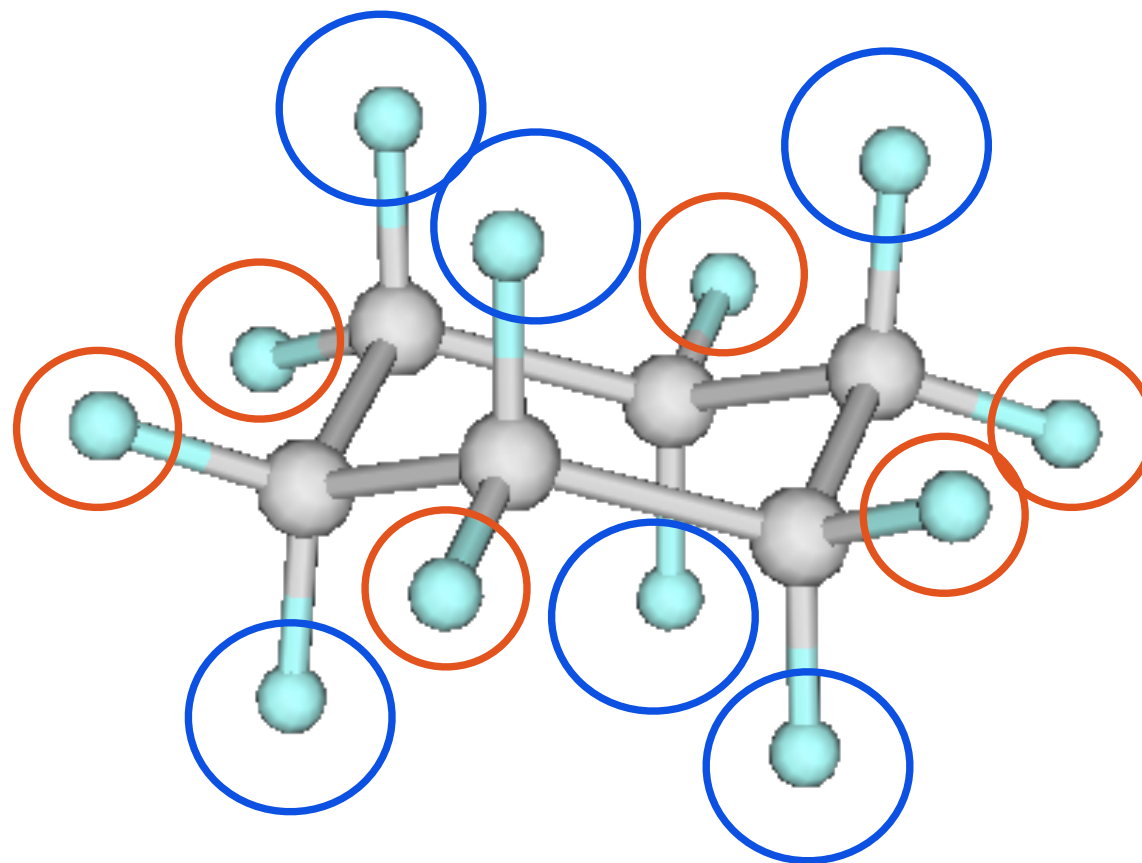
アキシシャル位とエクアトリアル位

アキシシャル位とエクアトリアル位

シクロヘキサンの水素原子は二種類ある

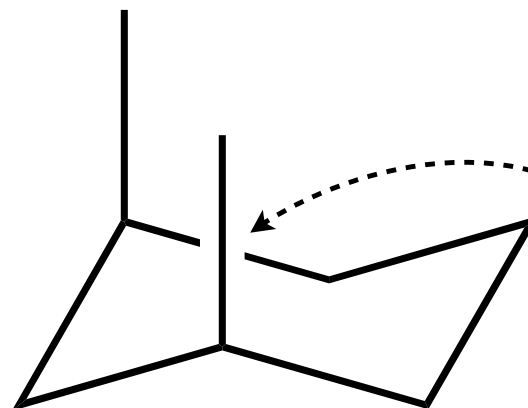
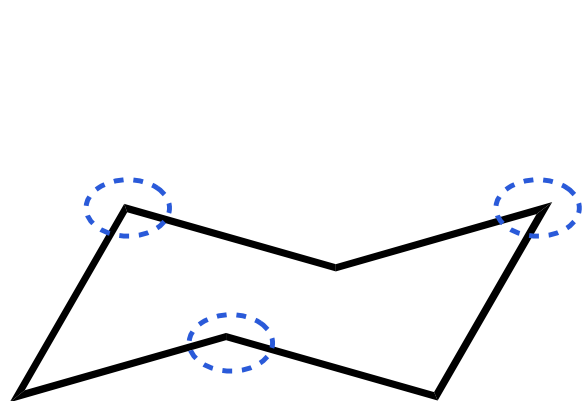
まっすぐ上下に
向かう位置
=アキシシャル位

環から横向きに
伸びる位置
=エクアトリアル位



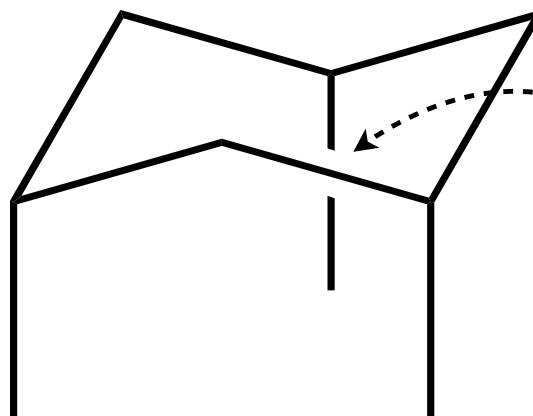
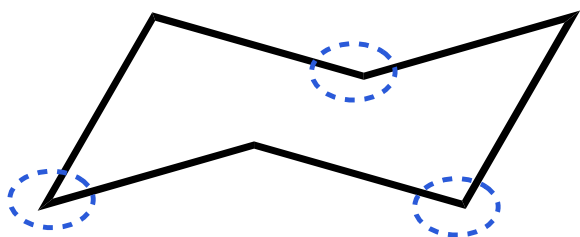
骨格構造でのアキシャル位の書き方

上に向かってとがっている炭素原子：アキシャル位は上向き



交わっているところは
どちらが手前かわかるように
切れ目を入れる

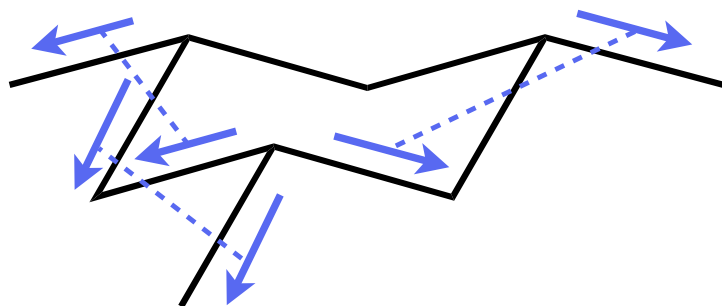
下に向かってとがっている炭素原子：アキシャル位は下向き



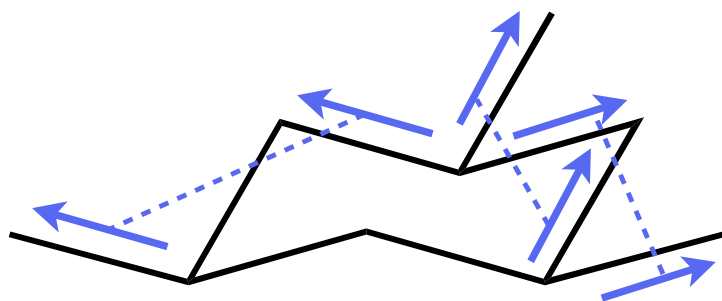
切れ目を入れる

骨格構造でのエクアトリアル位の書き方

上に向かってとがっている炭素原子：少し下向き



下に向かってとがっている炭素原子：少し上向き



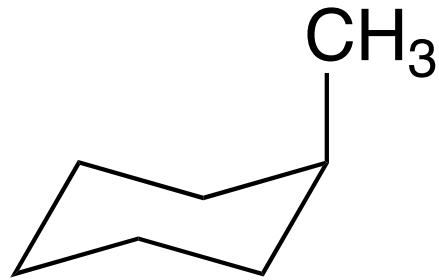
必ず環の外に向ける

一つ離れた C-C 結合と平行に書く (点線で示した結合同士)

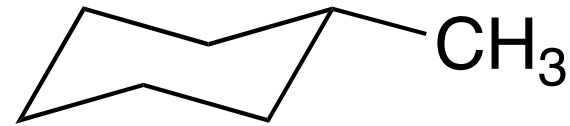
一置換シクロヘキサンの配座異性体

一置換シクロヘキサンの配座異性体

一置換シクロヘキサンには二つの配座異性体がある



アキシャル位

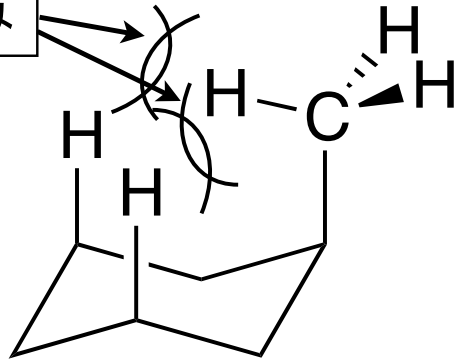


エクアトリアル位

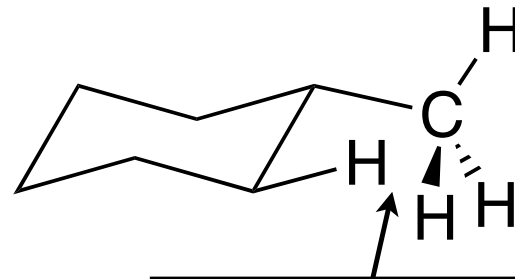
アキシャル位は立体ひずみが多い

アキシャル位に置換基がある方が不安定

立体ひずみ

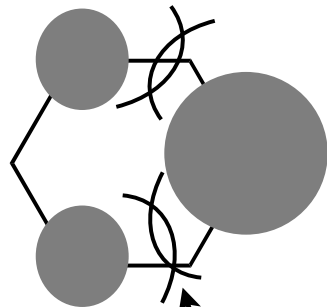


1,3-ジアキシャル相互作用

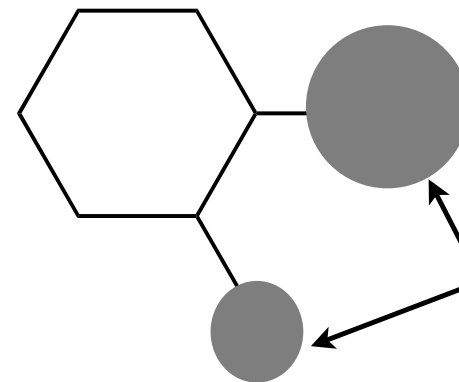


立体ひずみ小さい

真上から見ると：



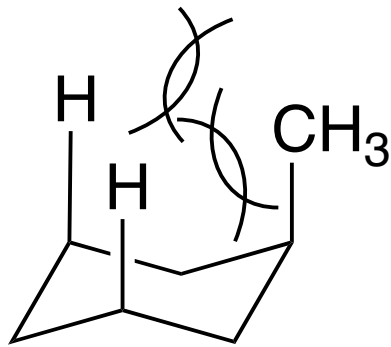
立体ひずみ



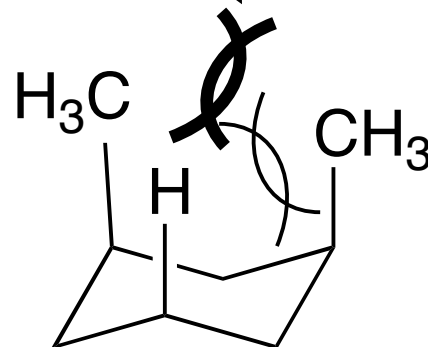
離れている

置換基によって立体ひずみの大きさは異なる

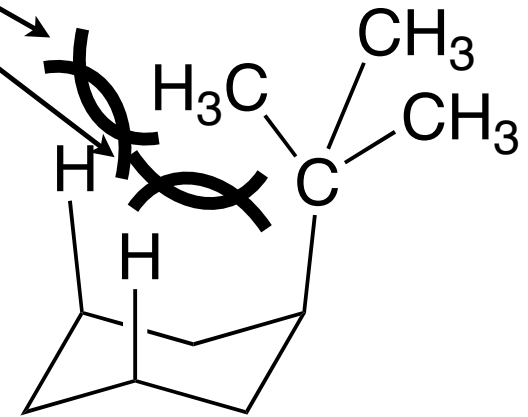
立体ひずみ大きい



(メチル基と水素原子)



(メチル基とメチル基)

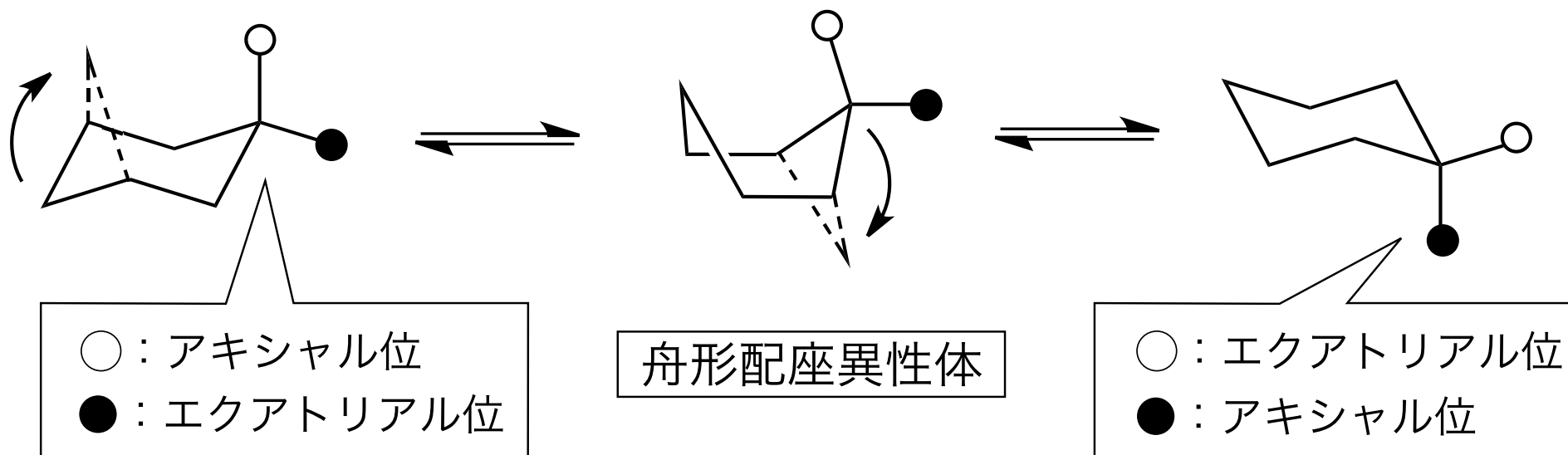


(t-ブチル基と水素原子)

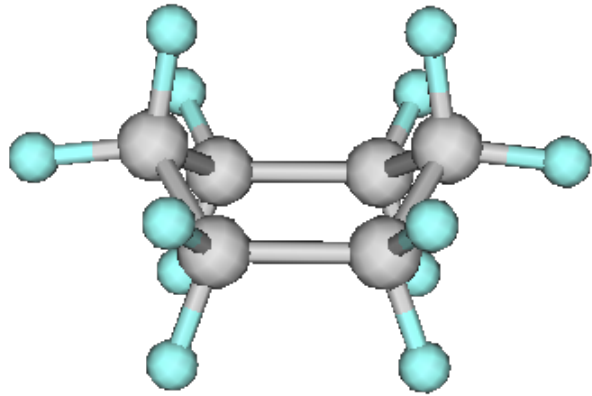
シクロヘキサンの環反転

シクロヘキサンの環反転

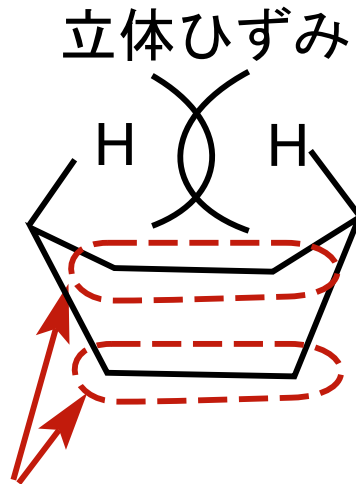
「環反転」でアキシャル位とエクアトリアル位が入れ替わる
(「いす」の向きも変わる)



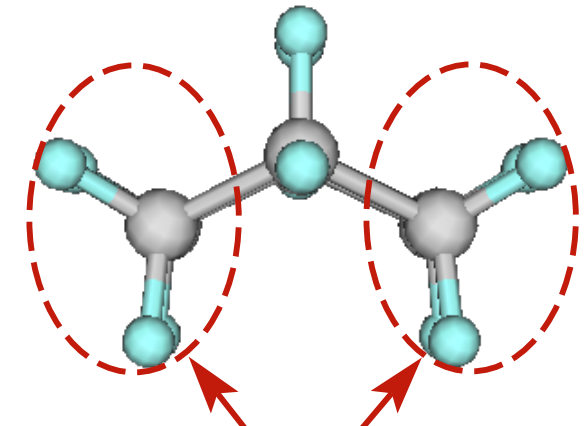
舟形配座異性体



舟形配座異性体
(boat conformer)



重なり形 (ねじれひずみ)

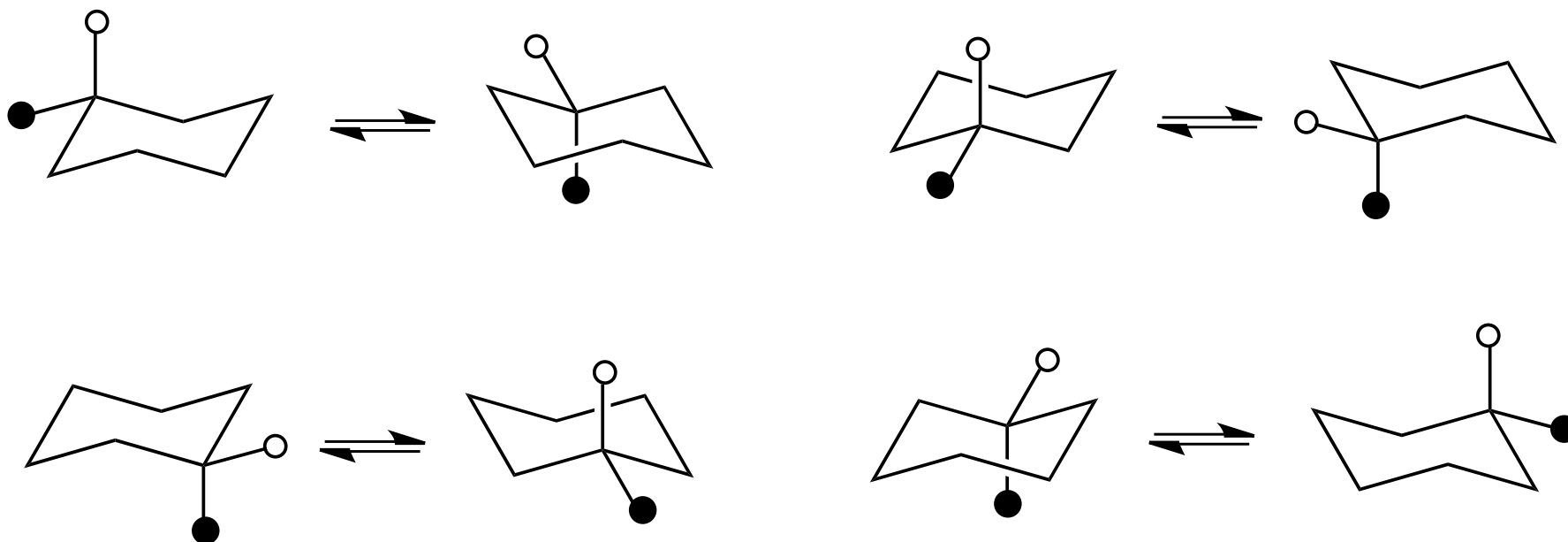


重なり形

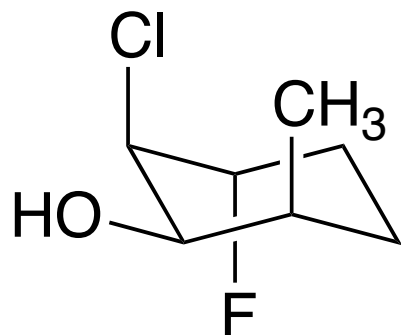
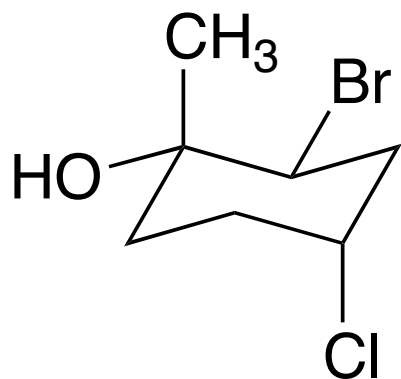
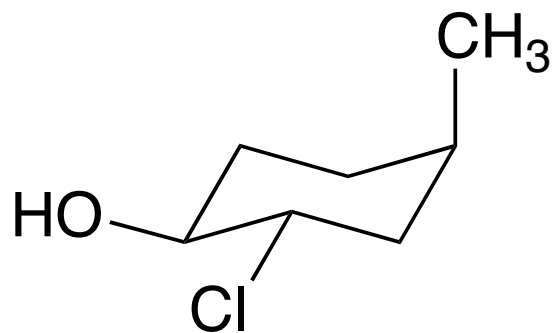
立体ひずみ・ねじれひずみのためエネルギーが高い

環反転：どの置換基がどこに行くか

両端以外の四つの炭素原子上の置換基に注意！

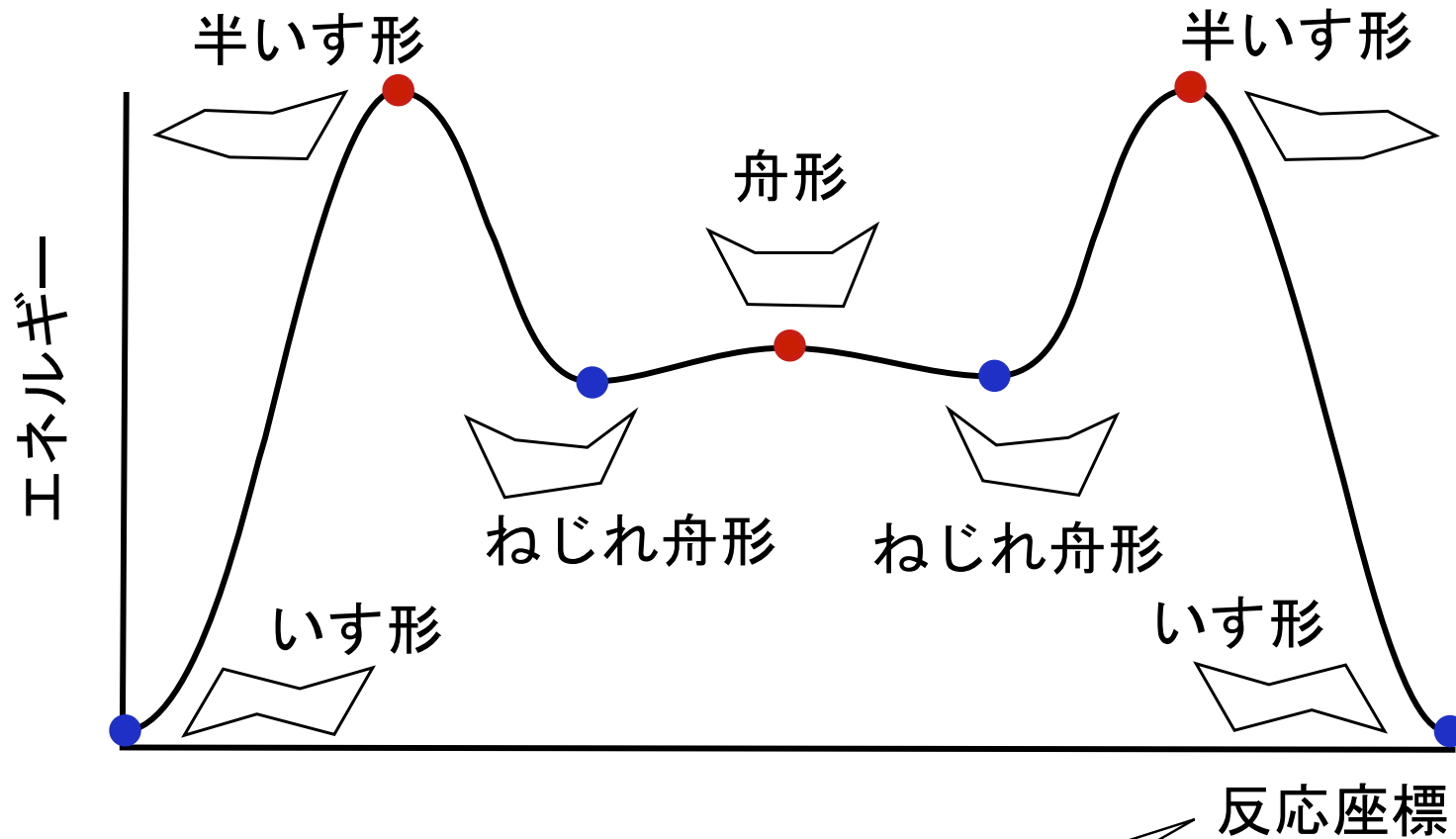


【練習問題】 下のシクロヘキサンを環反転させた構造を書きなさい。



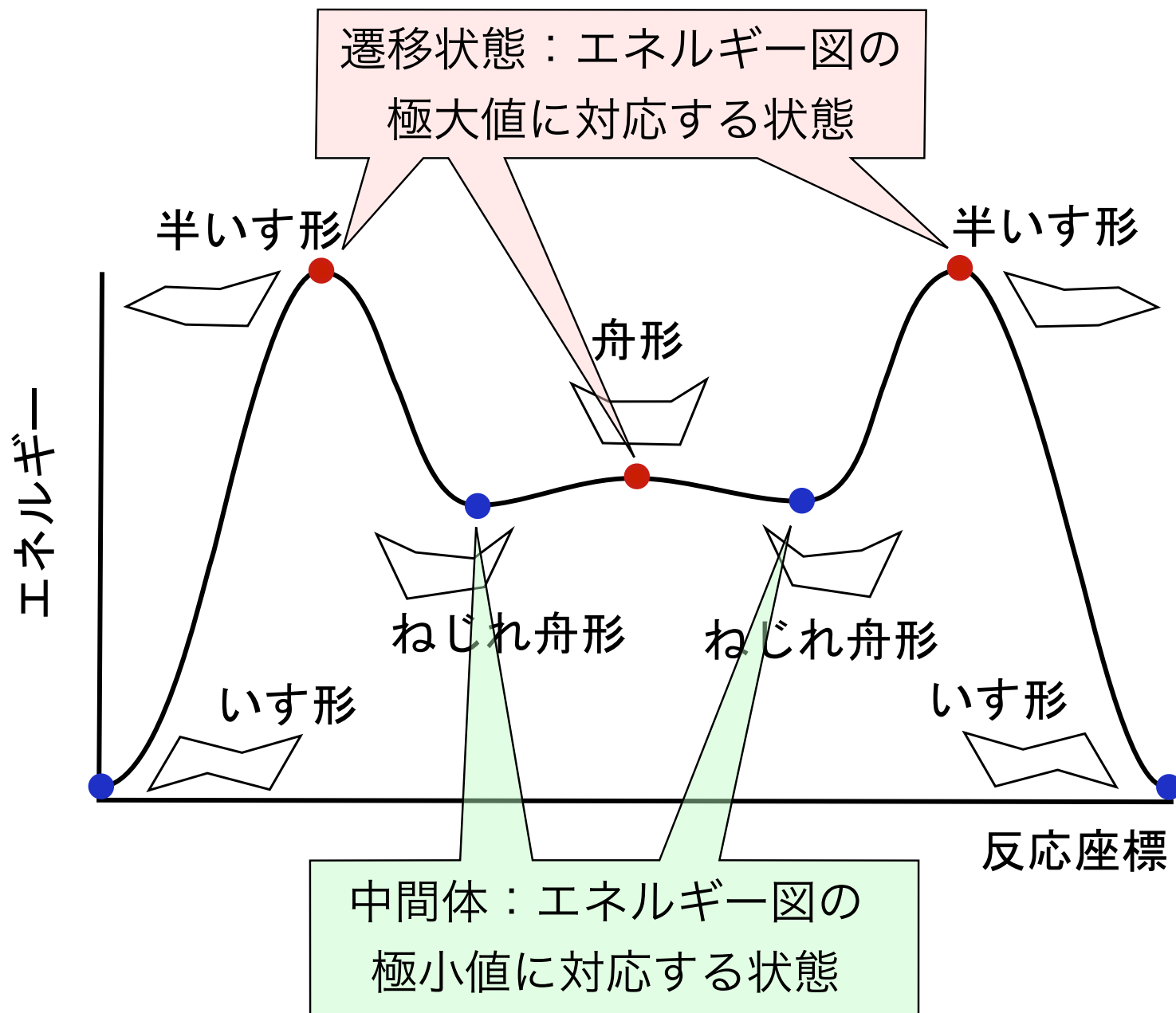
シクロヘキサン環反転のエネルギー図

シクロヘキサン環反転のエネルギー図

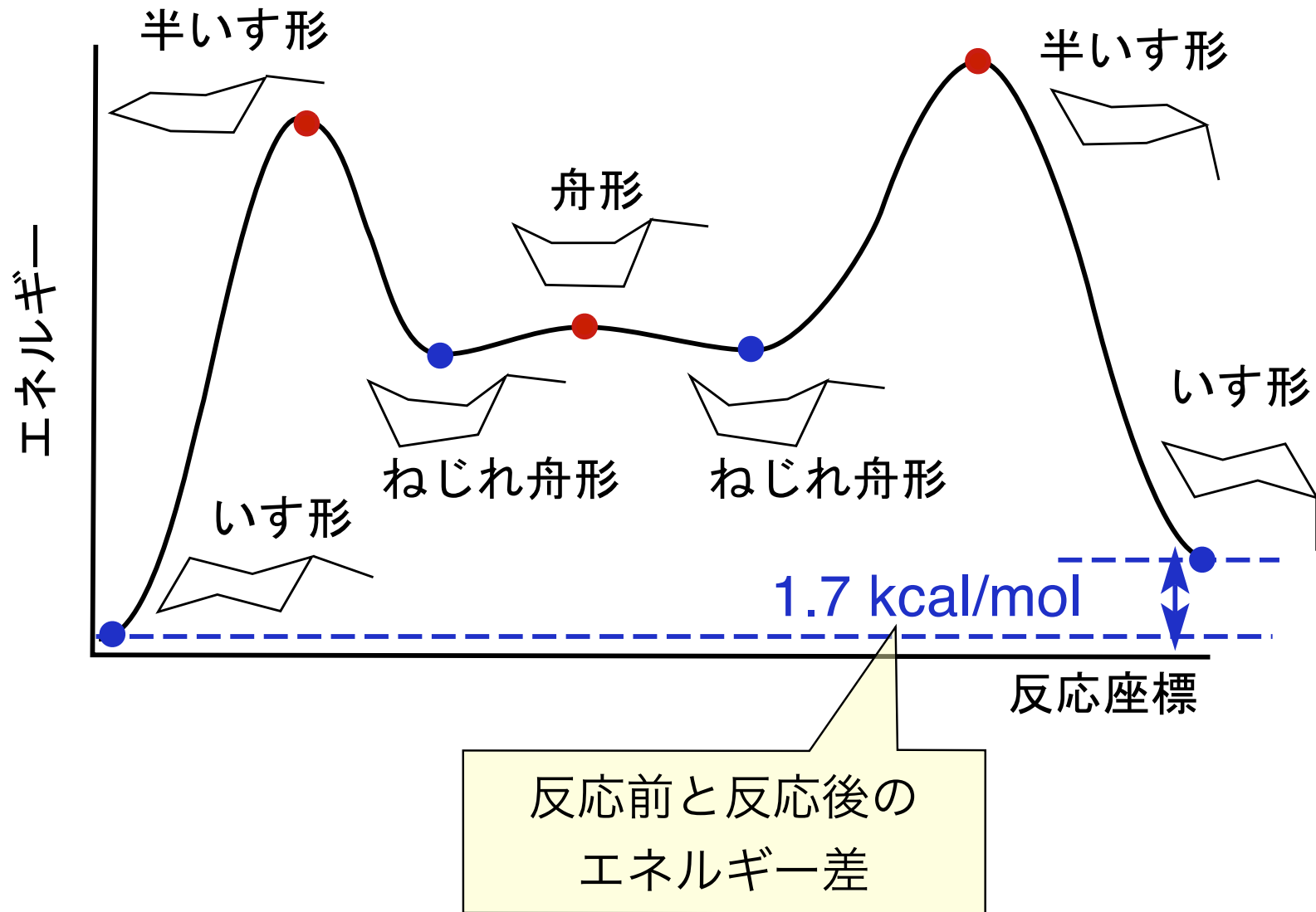


反応座標：反応がどれだけ
進行したかを表す指標
(=反応の進行度)

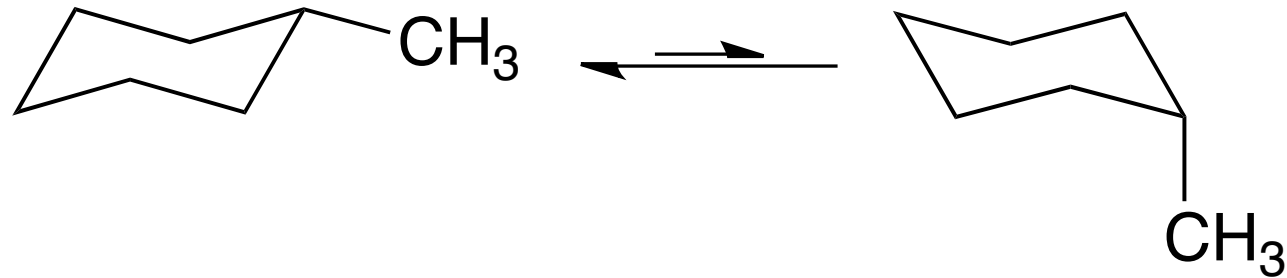
環反転のエネルギー図：遷移状態と中間体



一置換シクロヘキサンの環反転



アキシアル・エクアトリアルとの間の平衡



$$K = \frac{[\text{アキシアル形}]}{[\text{エクアトリアル形}]} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

ΔG は「反応前と反応後のエネルギー差」

R = 気体定数、 T = 絶対温度

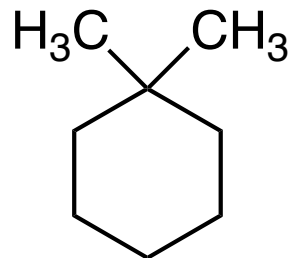
(エネルギーが上がる時： $\Delta G > 0$, 下がる時： $\Delta G < 0$)

$\exp(x) = e^x$ (e = ネイピア数 = 自然対数の底)

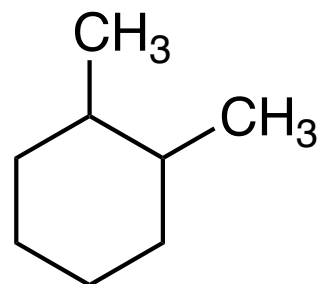
二置換シクロヘキサン

ジメチルシクロヘキサンの異性体

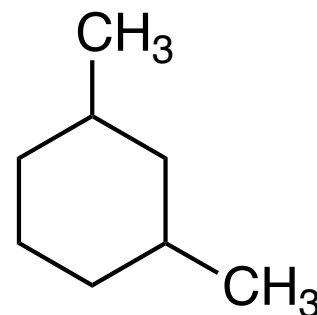
構造異性体



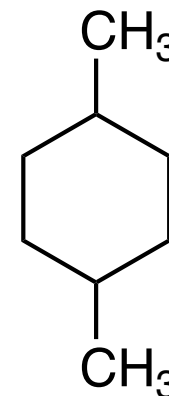
1,1-異性体



1,2-異性体

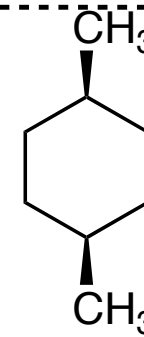
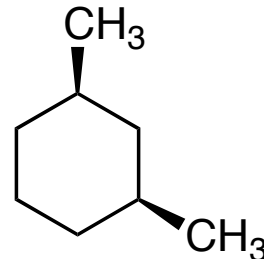
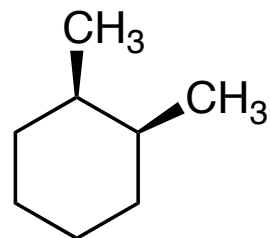
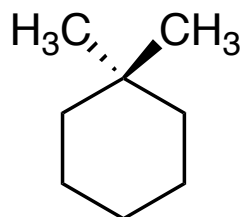


1,3-異性体

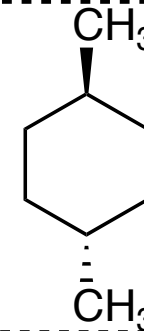
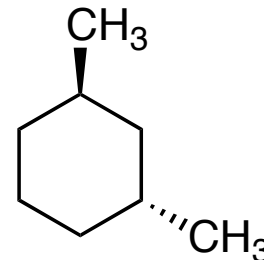
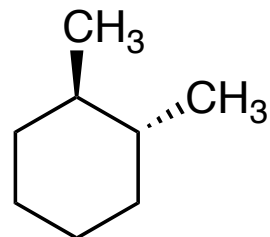


1,4-異性体

立体異性体



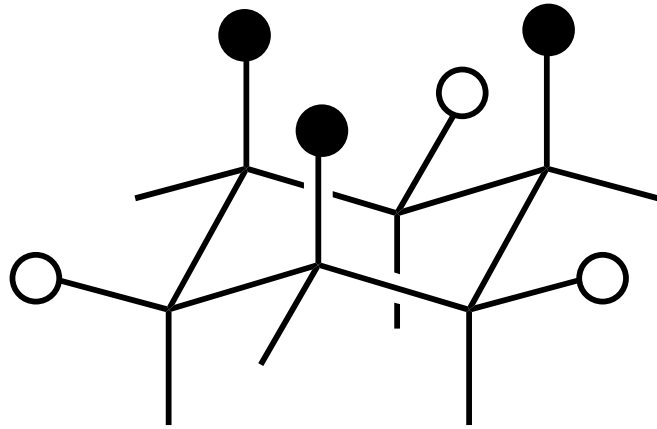
シス体



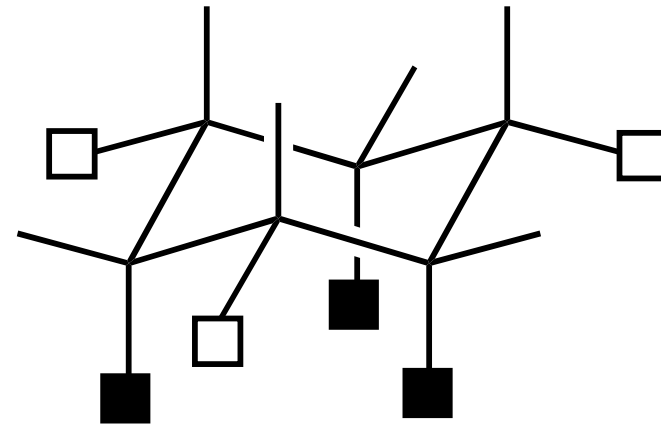
トランス体

シス体・トランス体をいす形で書く

環平面の「上」

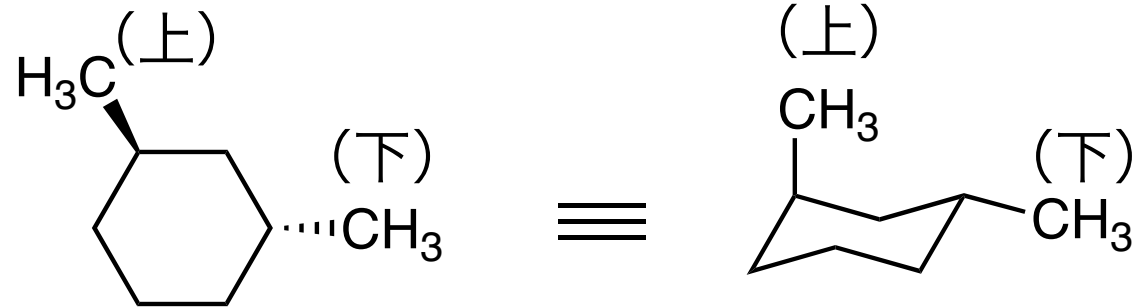


環平面の「下」



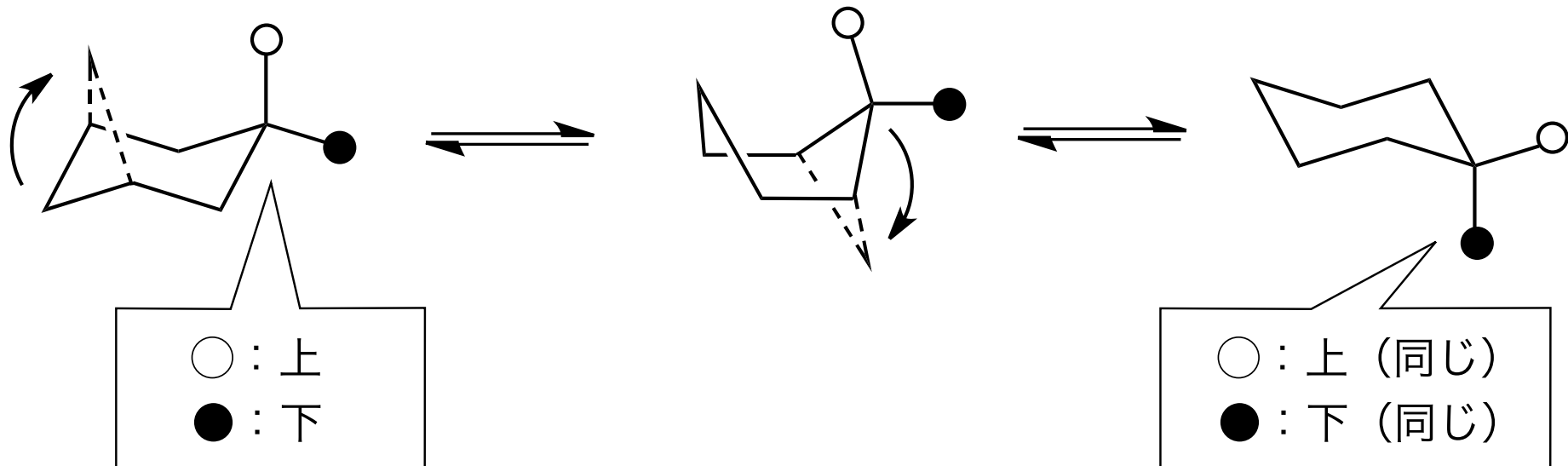
(●■ : アキシナル、○□ : エクアトリアル)

例 :



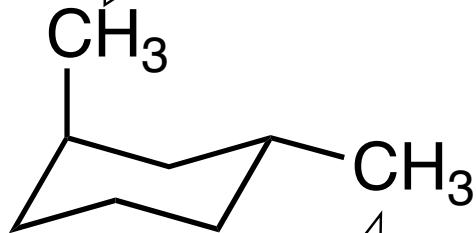
シス体・トランス体と環反転

環反転しても、置換基の「上」「下」は変わらない



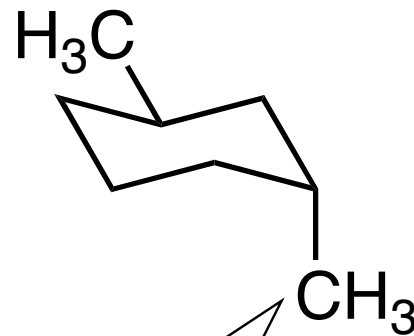
例 :

(上、アキシヤル)



(下、エクアトリアル)

(上、エクアトリアル)



(下、アキシヤル)

【練習問題】 1,2-ジメチルシクロヘキサンのシス体とトランス体で、環反転するとエネルギーが変化するのはどちらか。