

メタンの構造

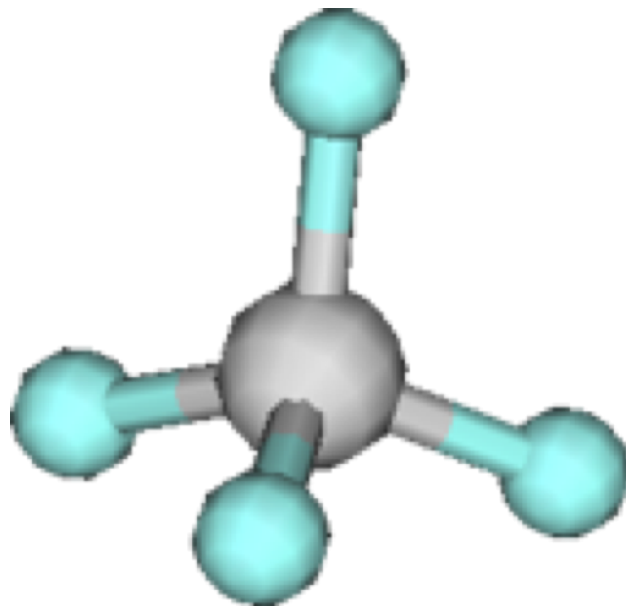
メタンの正四面体構造

透視図

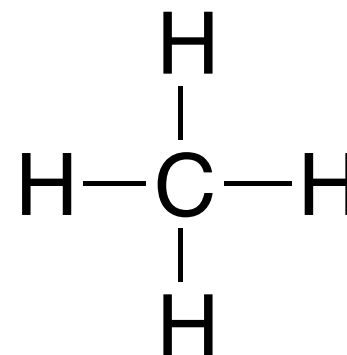


メタンの立体構造

正四面体構造



立体構造を無視？

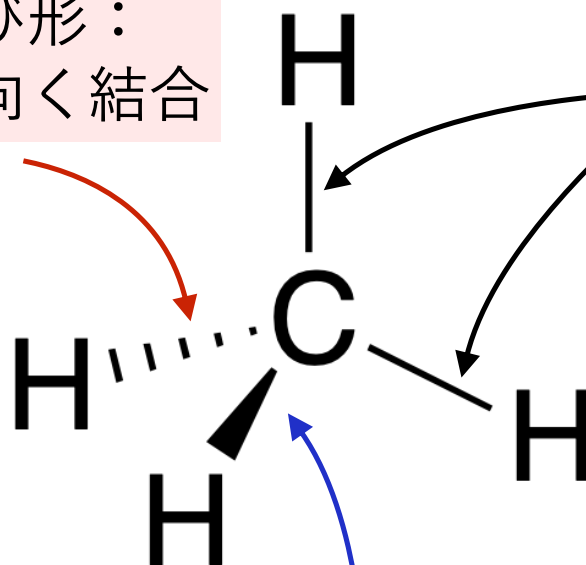


「透視図」によるメタンの書き方

透視図

点線のくさび形：
紙面から奥に向く結合

実線：
紙面上にある結合

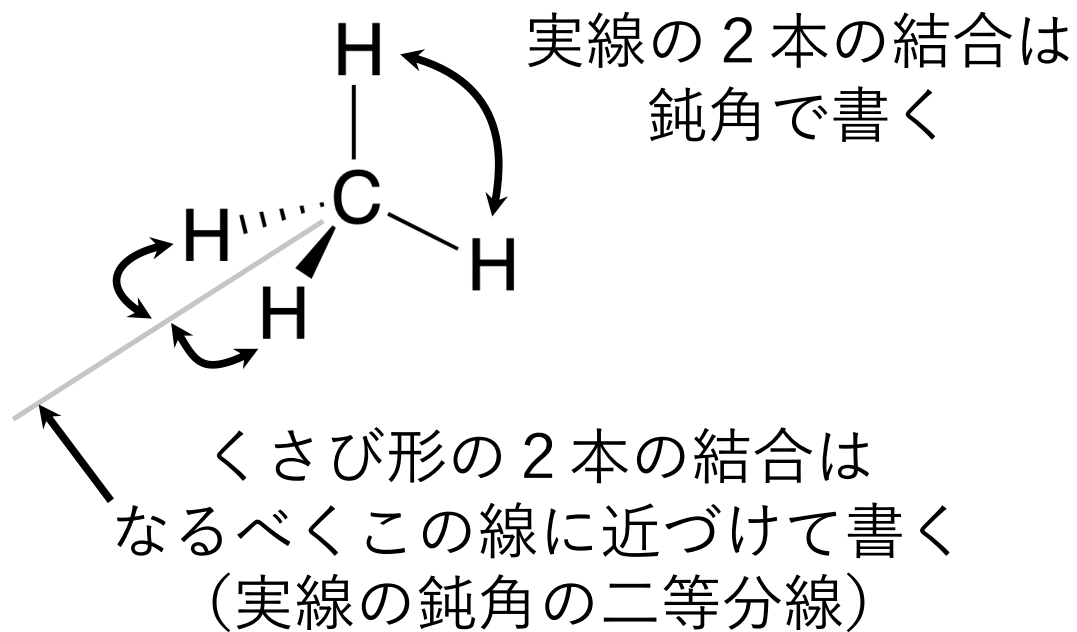


塗りつぶしたくさび形：
紙面から手前に向く結合

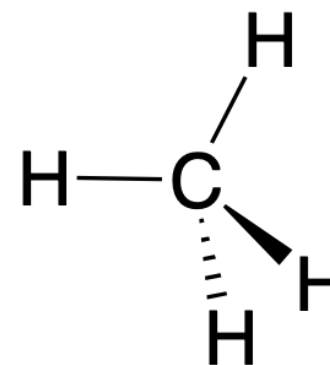
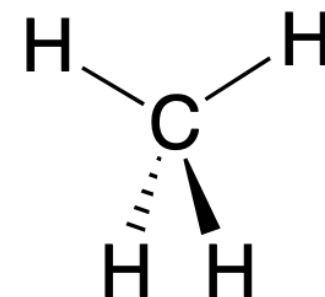


透視図の書き方

※ なるべく「実際の分子の立体構造」に対応するように書く



別角度



エタンの立体構造

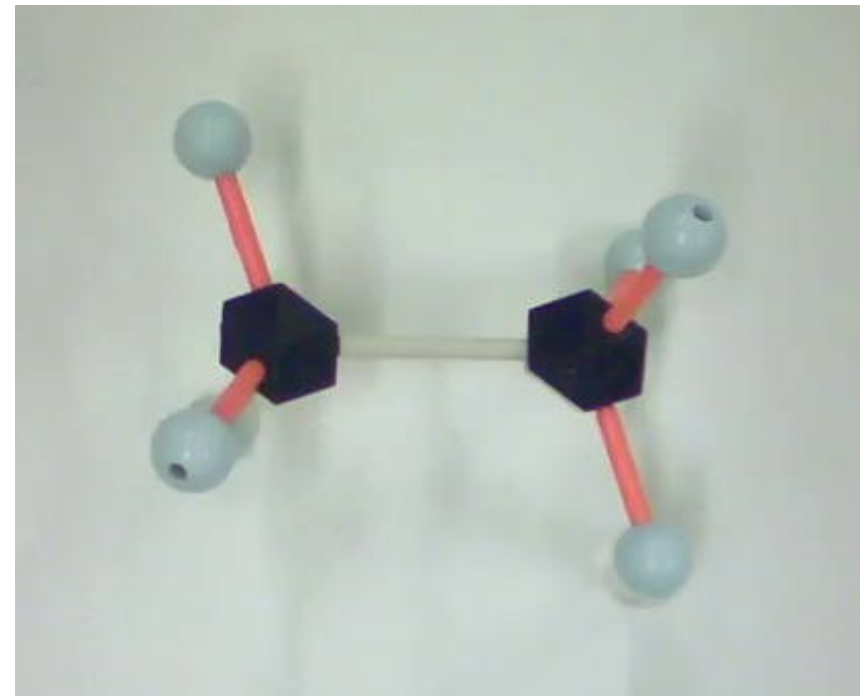
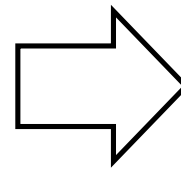
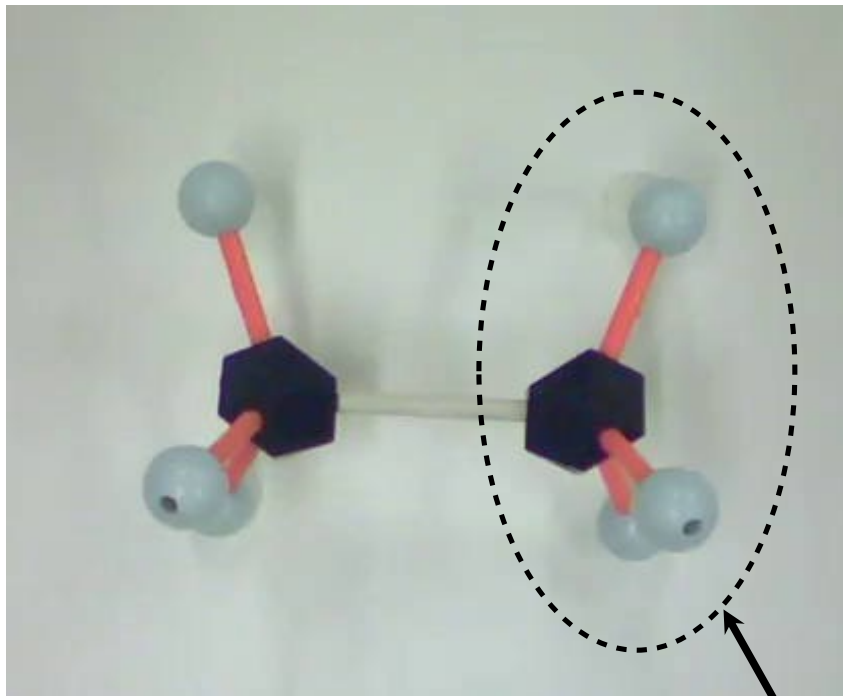
配座異性体（立体配座）

重なり形とねじれ形

Newman 投影図



エタンの配座異性体



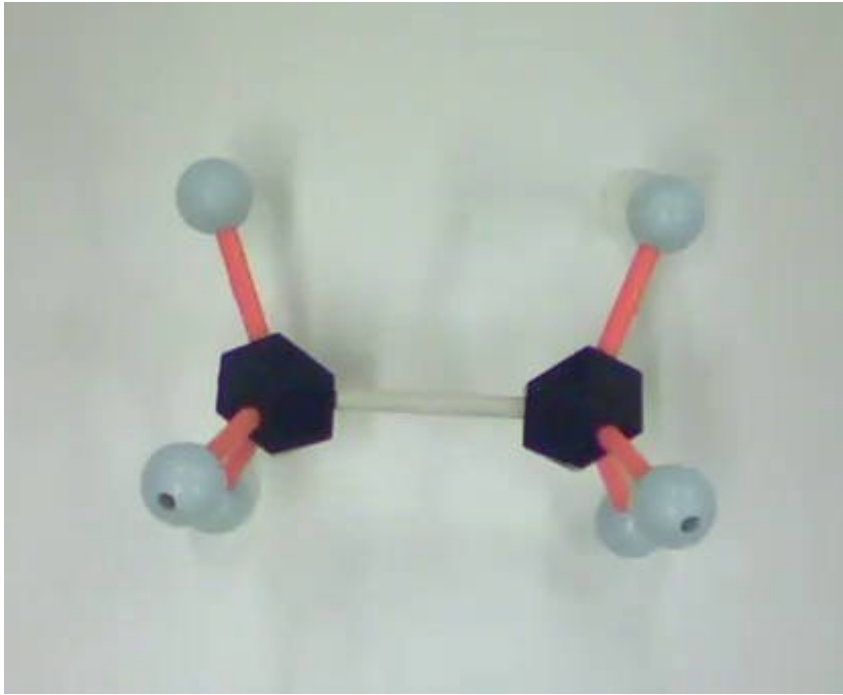
右半分を 180° 回転

結合を切らずに回転やねじれだけで相互変換できる分子の形
= 立体配座 (conformation)

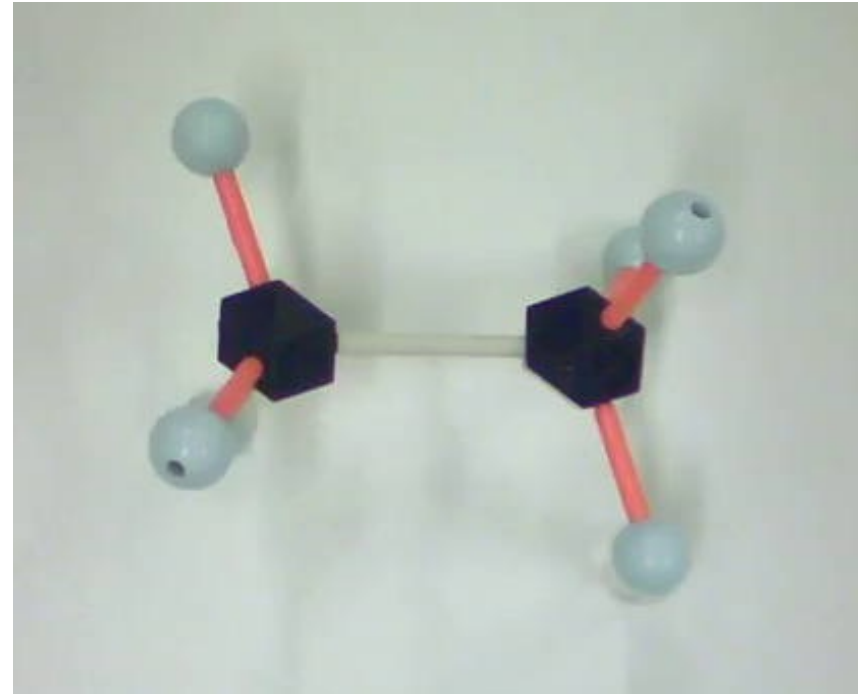
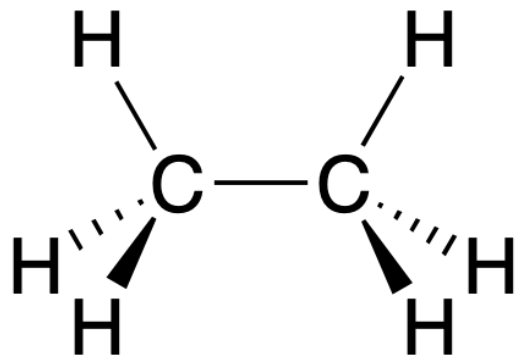
立体配座だけが異なる 2 個の分子 = 配座異性体 (conformer)



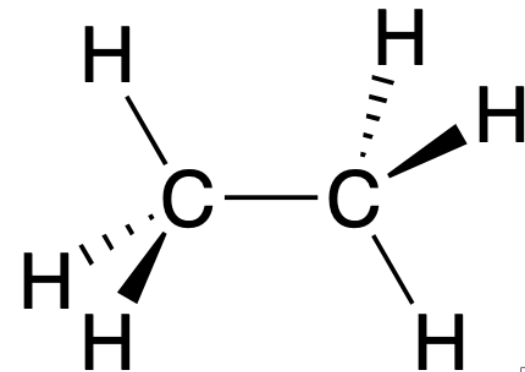
エタンの配座異性体：名称と透視図での表記



重なり形
eclipsed

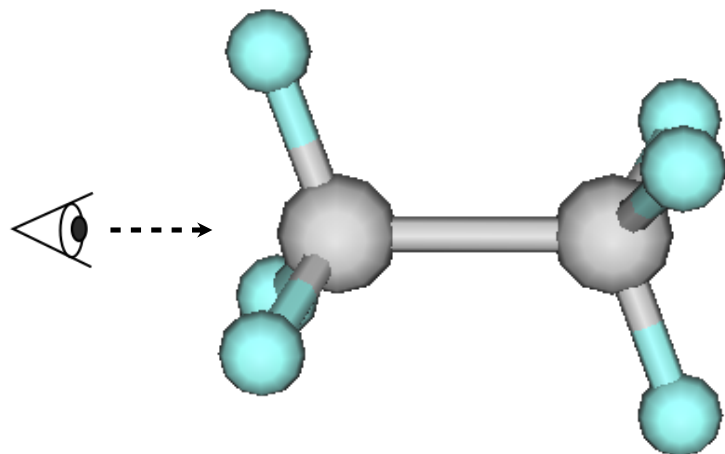


ねじれ形
staggered

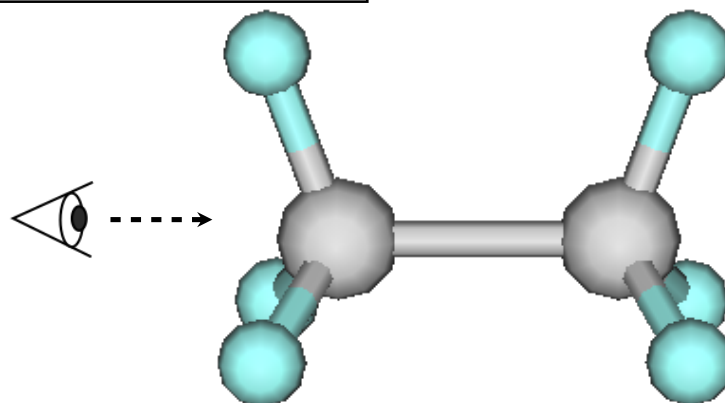


エタンの配座異性体：C-C結合に沿って見る

ねじれ形



重なり形



手前

奥

10時

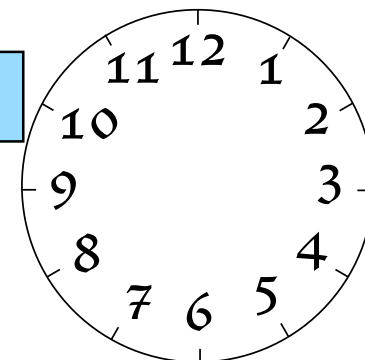
12時

2時

8時

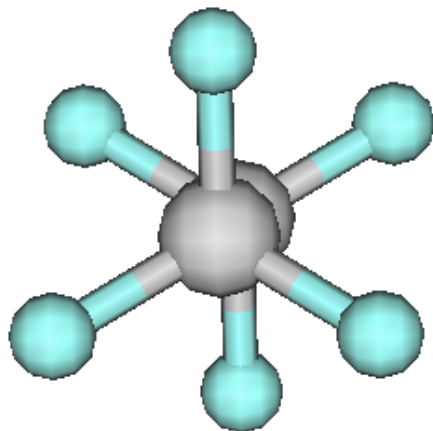
6時

4時

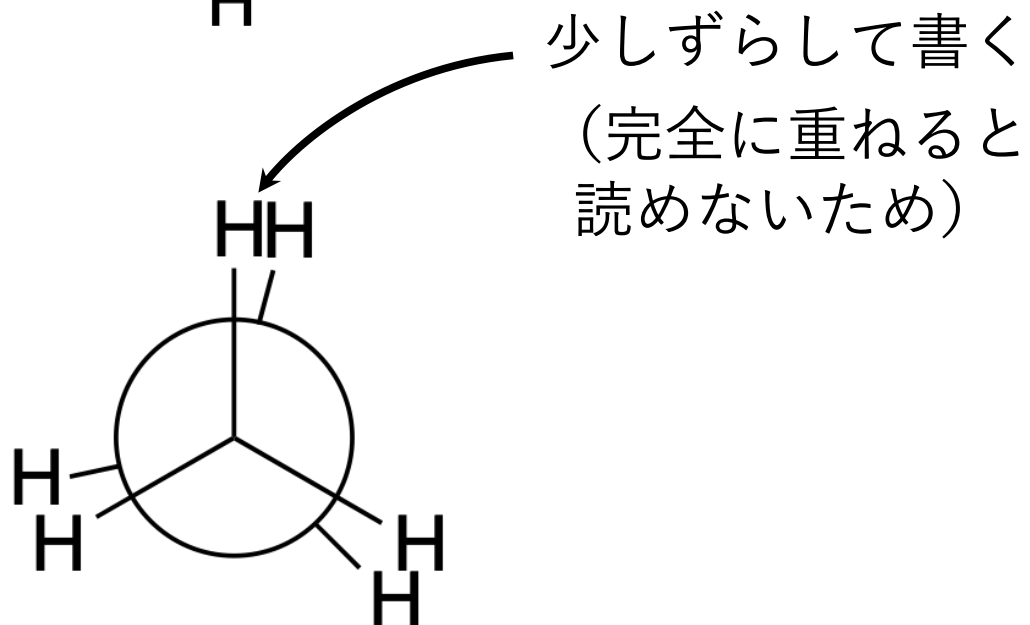
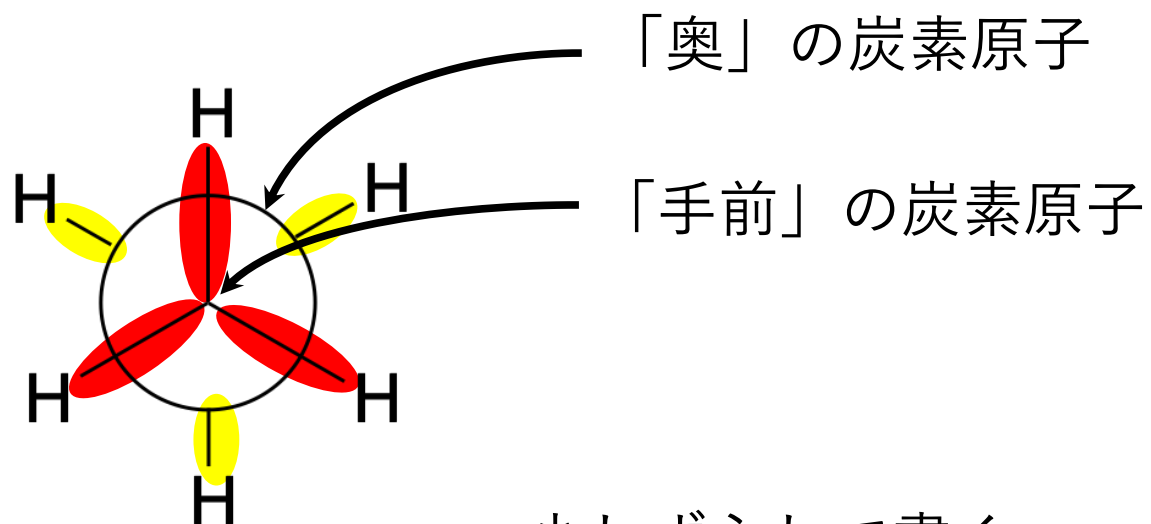
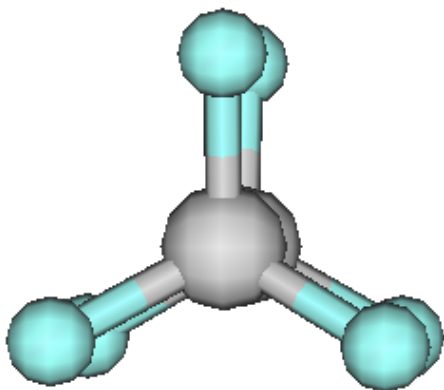


Newman 投影図

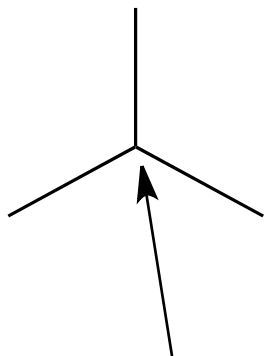
ねじれ形



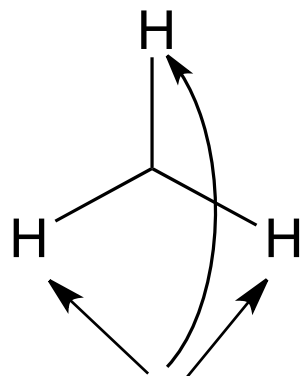
重なり形



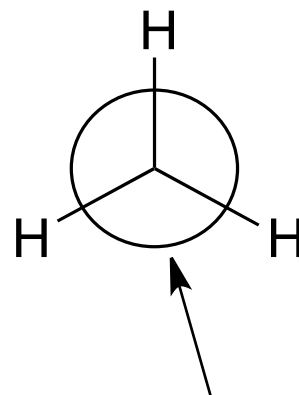
Newman投影図の書き方



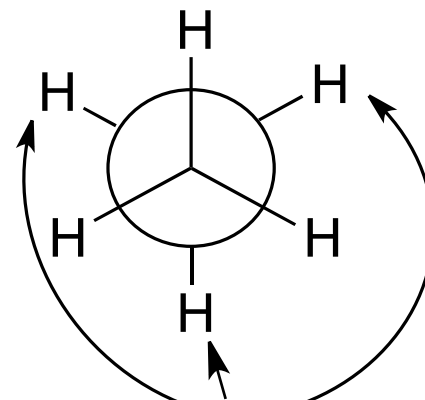
手前の炭素原子



手前の3つの置換基



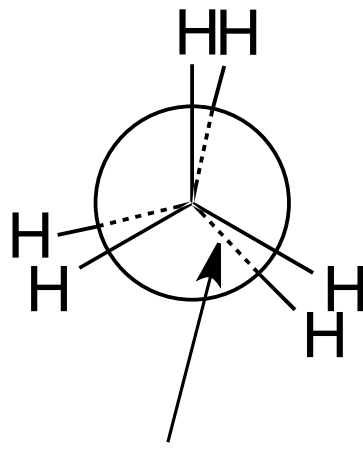
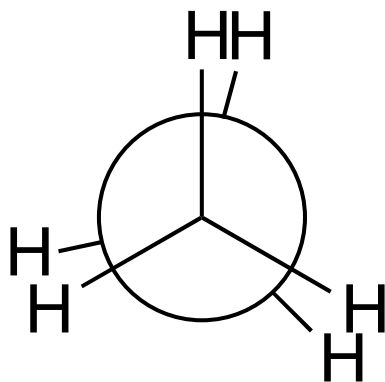
奥の炭素原子



奥の3つの置換基

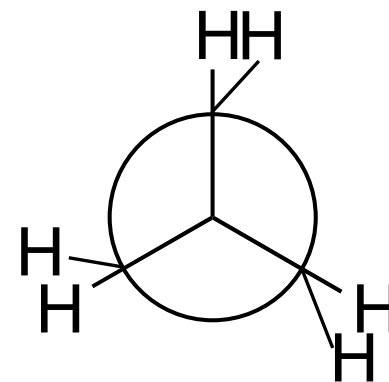
重なり形の書き方

(正)

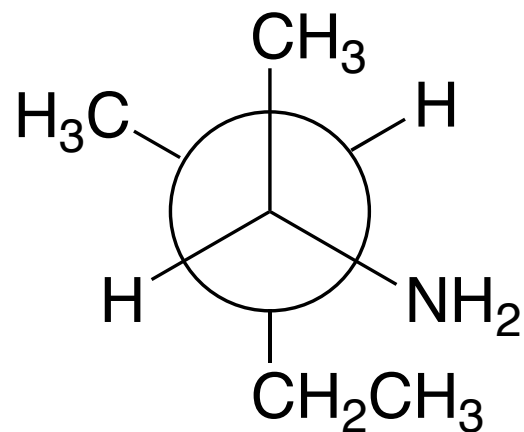
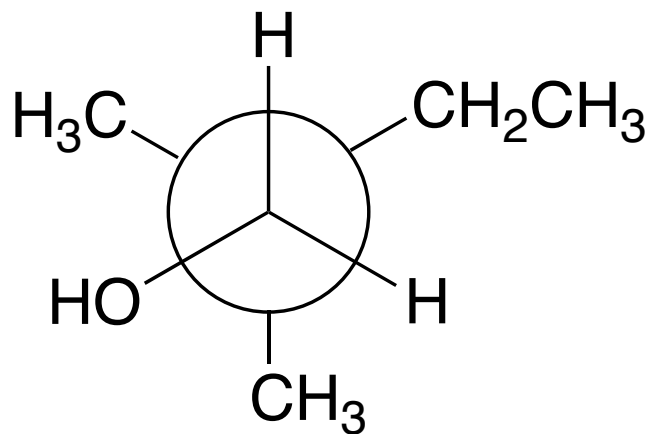


円の中心が
結合の延長線上に来る

(誤)



【練習問題】 次の Newman 投影式で表される分子を骨格構造で書きなさい。



配座異性体のエネルギー

二面角

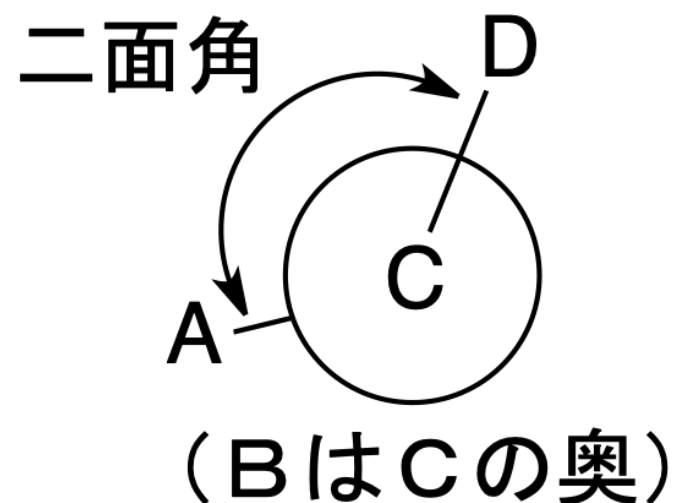
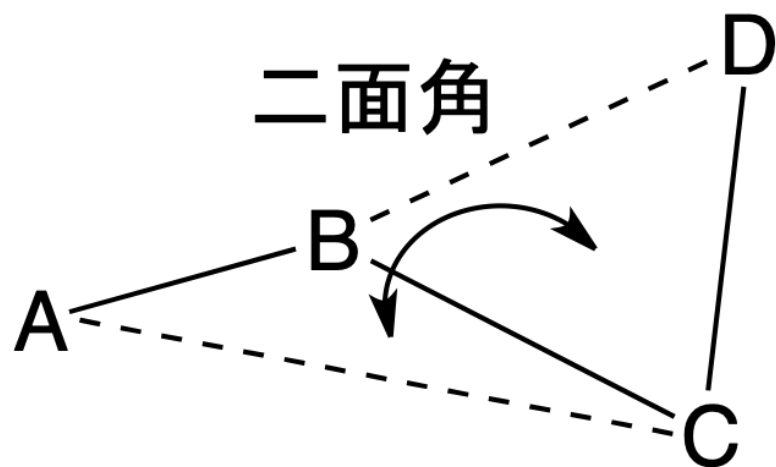
立体配座のエネルギー図



二面角 (dihedral angle)

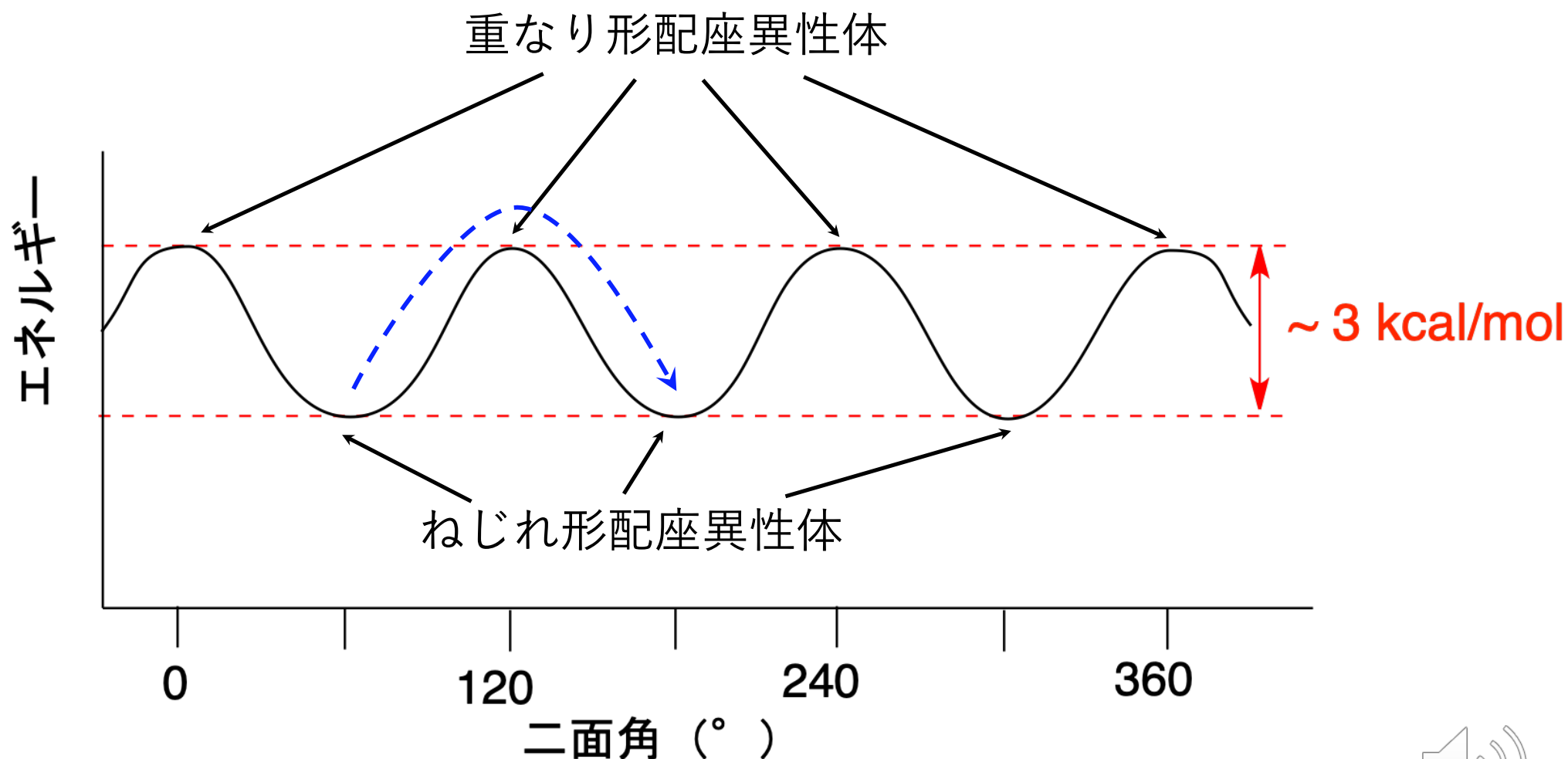
順に結合した4つの原子 A-B-C-D について、
「平面 ABC と平面 BCD のなす角」を二面角 A-B-C-D と呼ぶ

Newman 投影図では



エタンの立体配座のエネルギー図

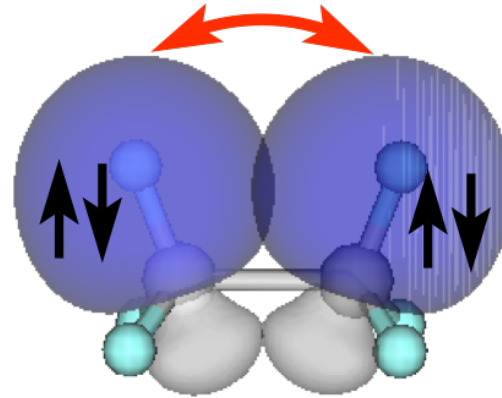
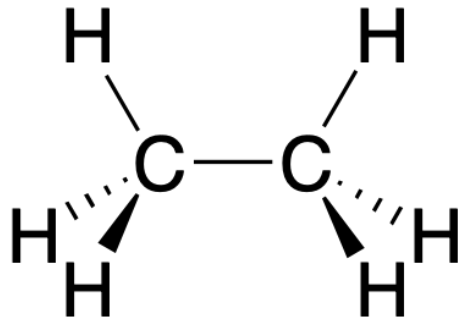
横軸に H-C-C-H の二面角、縦軸にエネルギーをとって
グラフ化する



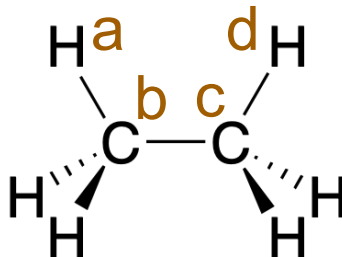
ねじれ形が重なり形より安定な理由 (1)

【重なり形】

結合電子の反発→不安定化



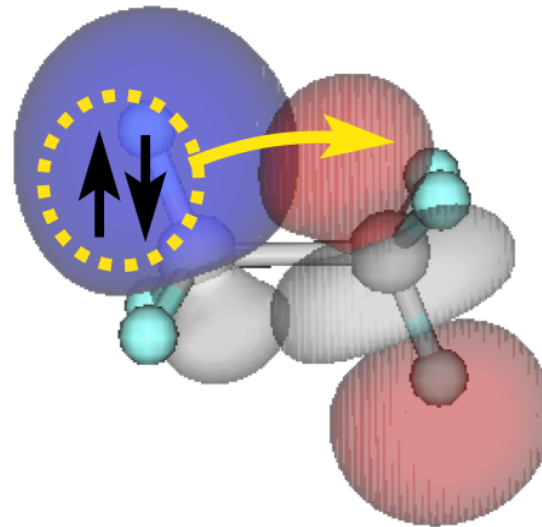
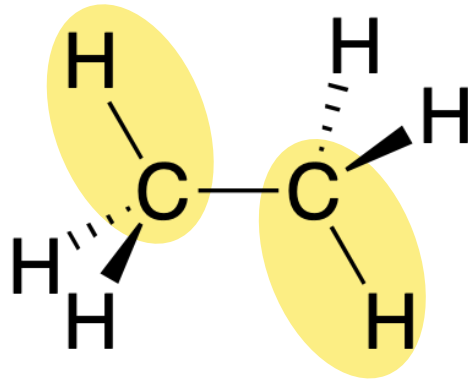
4つの原子 (a-b-c-d) が順に結合している時、a-b, c-d の結合電子の反発による不安定化 = ねじれひずみ



ねじれ形が重なり形より安定な理由 (2)

【ねじれ形】

結合電子が C-H 反結合性軌道に流れ込む（非局在化）→安定化



σ 結合の電子が非局在化することによる安定化 = 超共役



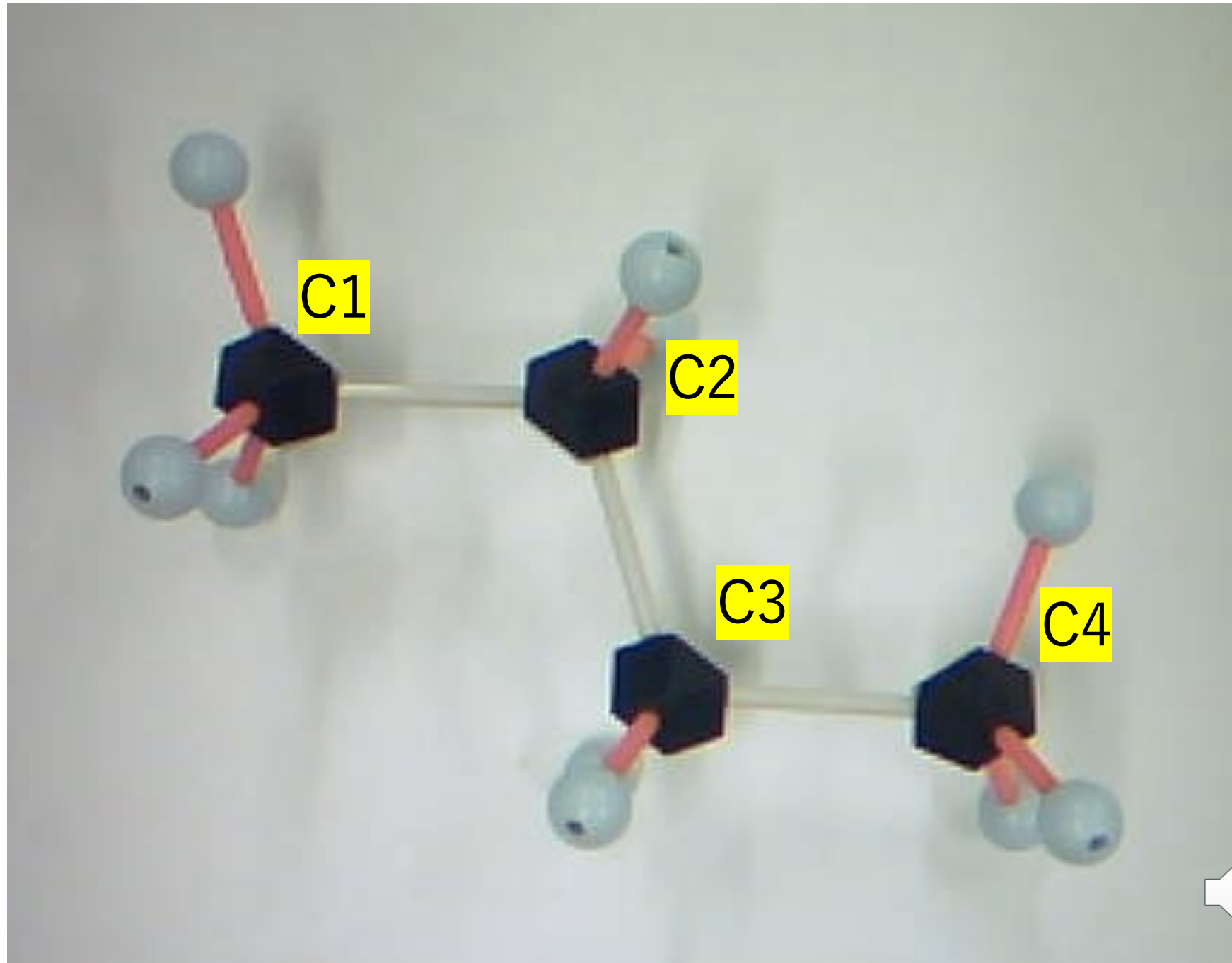
ブタンの配座異性体

アンチ形とゴーシュ形

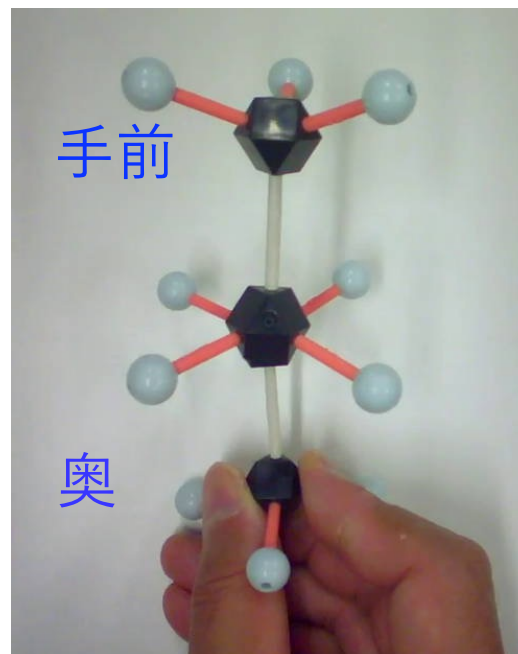
立体ひずみ



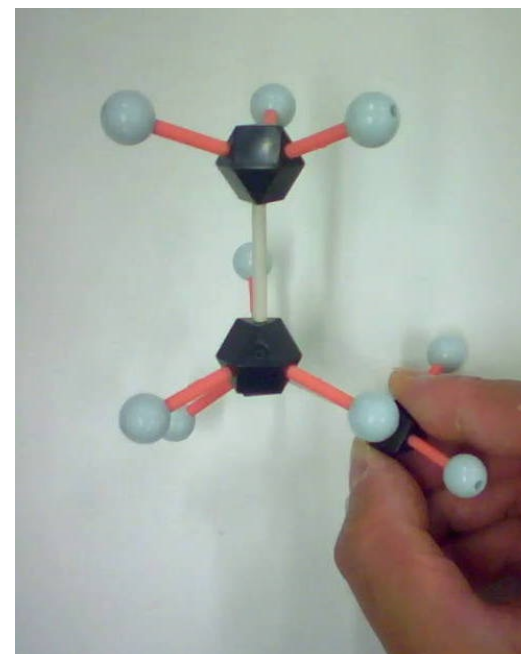
ブタンの分子模型



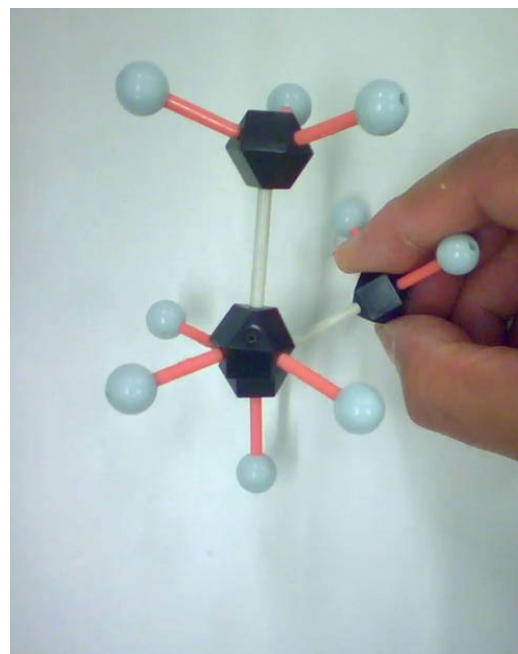
① ねじれ形 (アンチ)



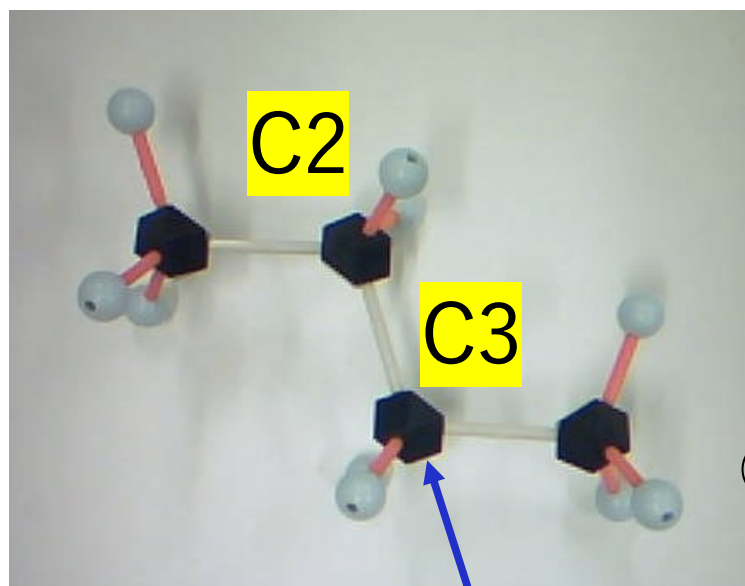
② 重なり形



③ ねじれ形 (ゴーシュ)

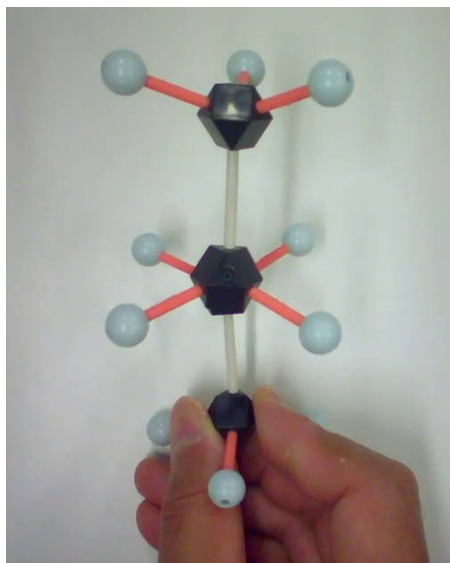


④ 重なり形

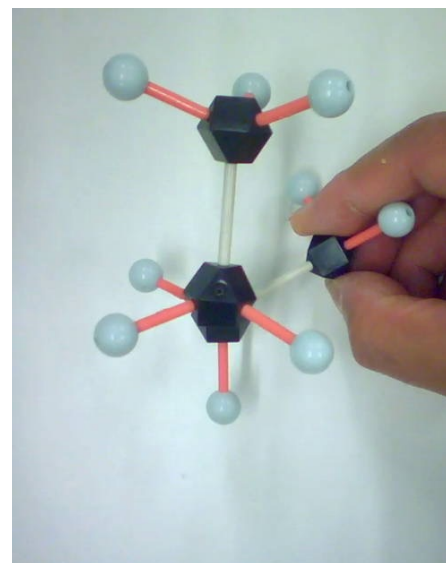


この方向から
見る

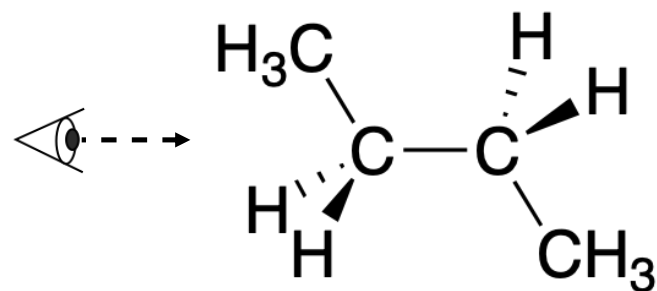
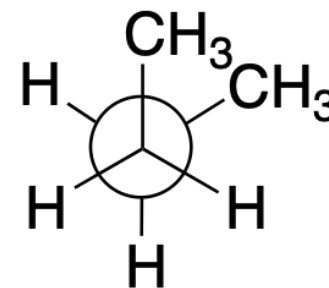
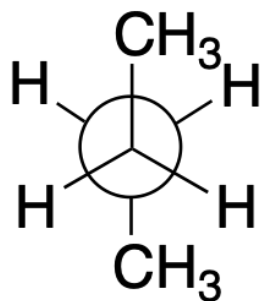
2種類のねじれ形配座異性体



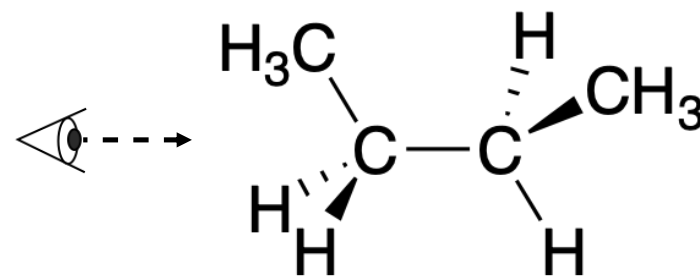
メチル基の方向
手前：12時
奥：6時



メチル基の方向
手前：12時
奥：2時



(アンチ形)

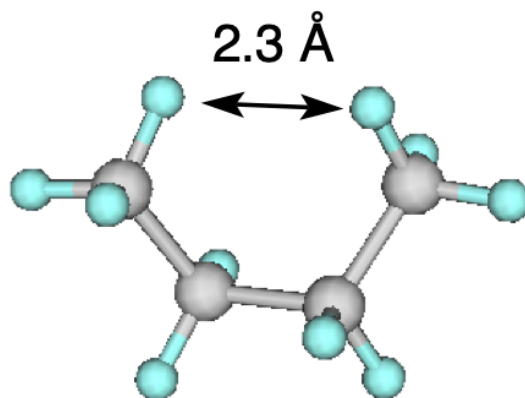
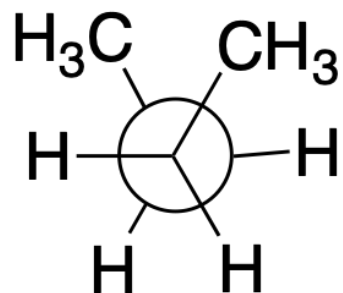


(ゴーシュ形)

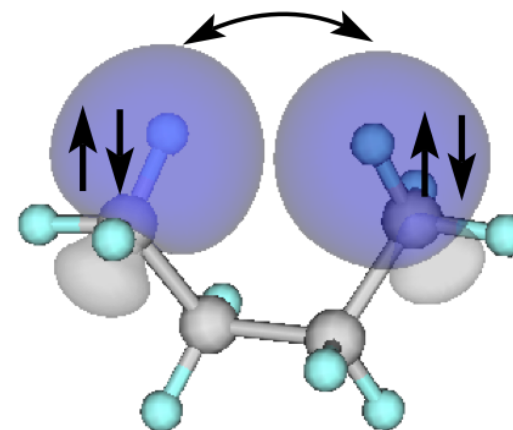


立体ひずみ

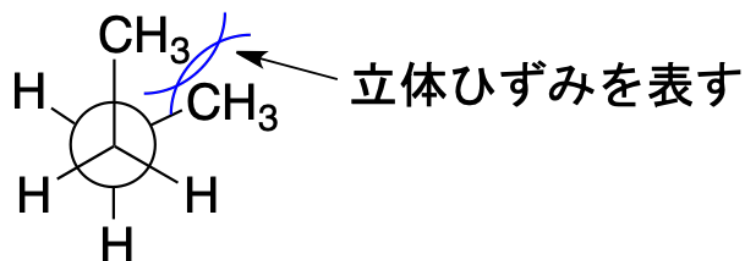
【ゴーシュ形ブタン】



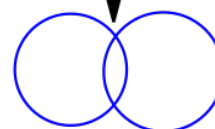
結合電子の反発→不安定化



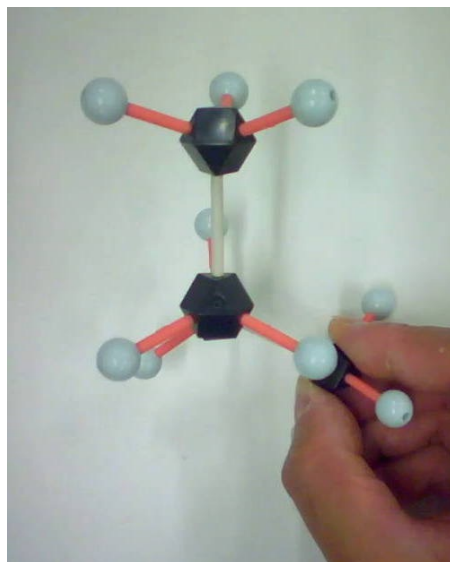
2つ以上の結合を隔てた結合間の反発 = 立体ひずみ



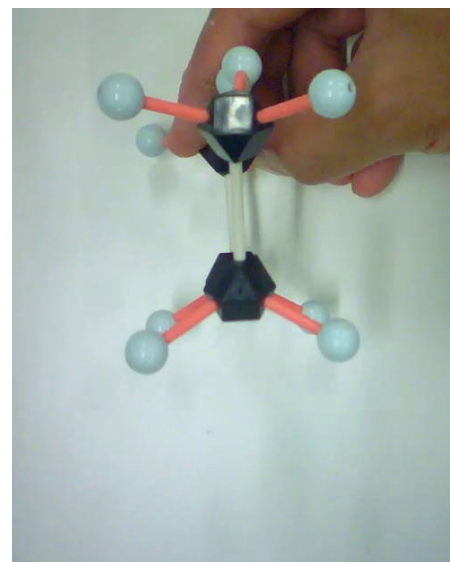
反発



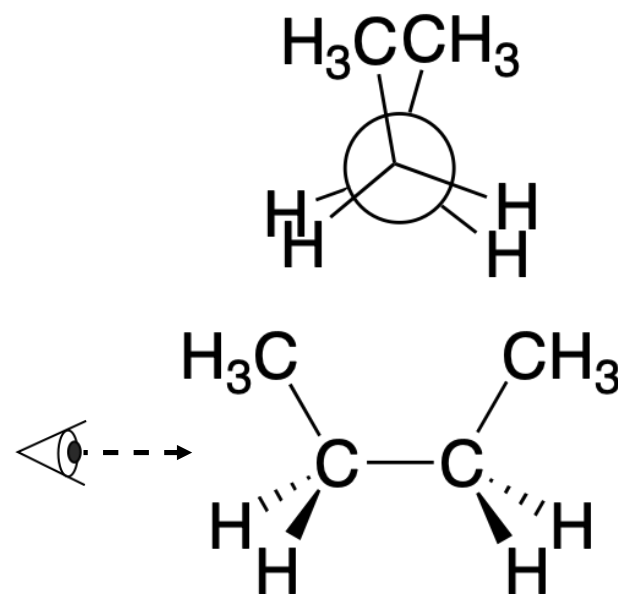
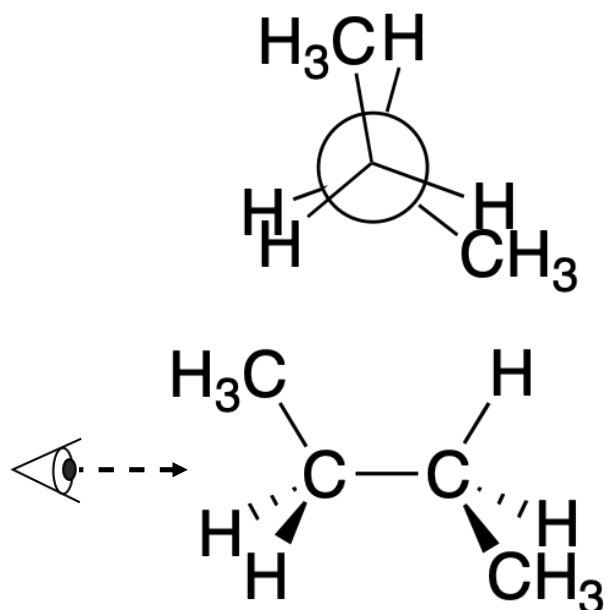
2種類の重なり形配座異性体



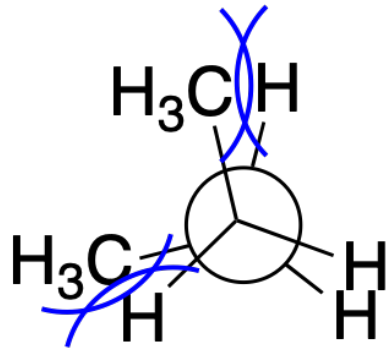
メチル基の方向
手前：12時
奥：4時



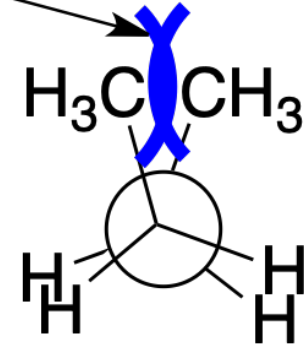
メチル基の方向
手前：12時
奥：12時



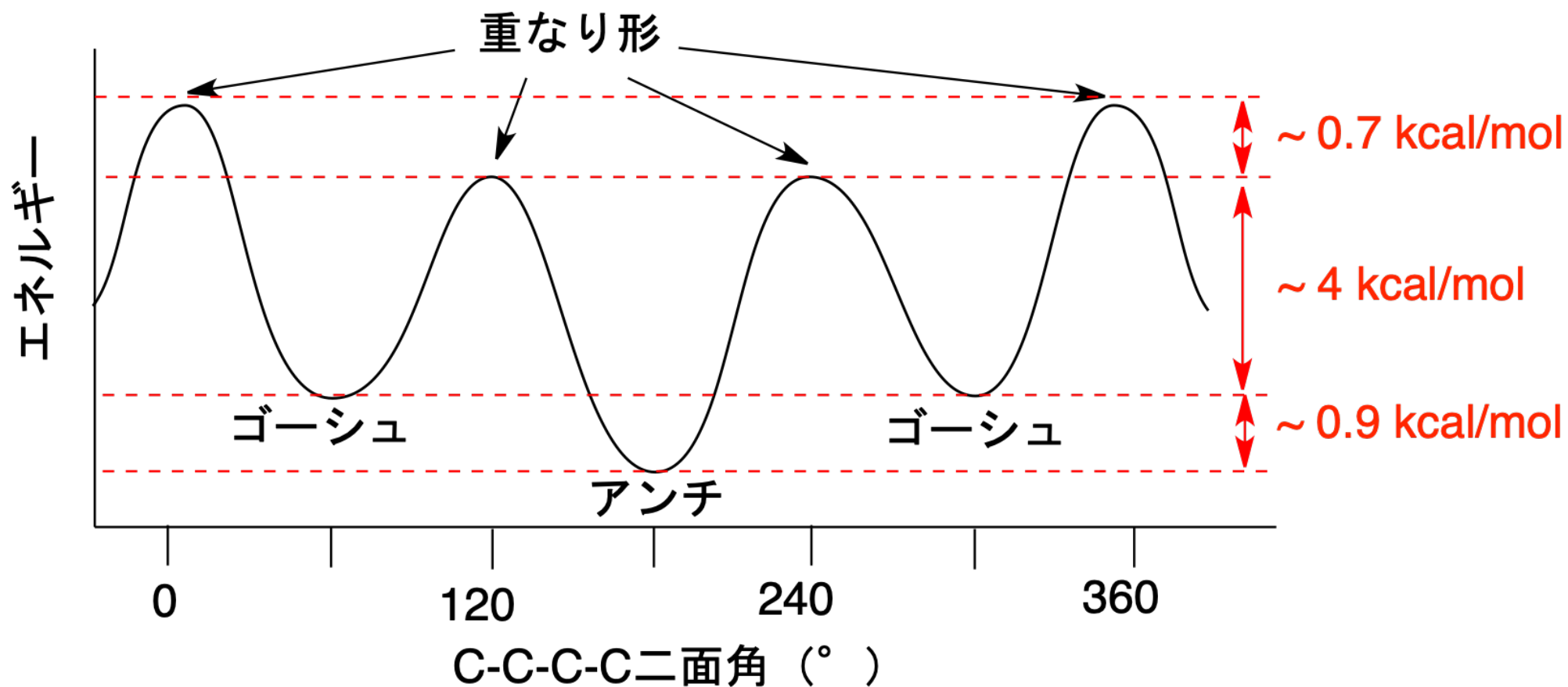
2種類の重なり形ボタンと立体ひずみ



立体ひずみ
(より大きい)



ブタンのエネルギー図



【練習問題】 3-メチルヘキサンの C3-C4結合の回転について、最も安定な配座異性体と最も不安定な配座異性体をそれぞれ Newman投影図と透視図で書きなさい。立体ひずみの大きさはエチル基 > メチル基 > 水素の順と考えてよい。



シクロアルカンの立体構造

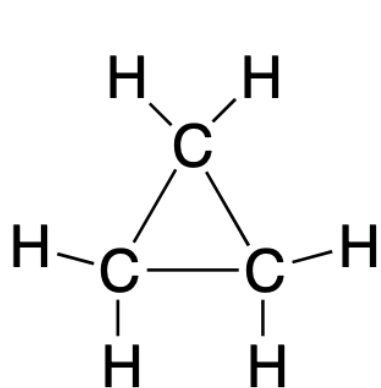
シクロプロパンの立体構造

角ひずみ

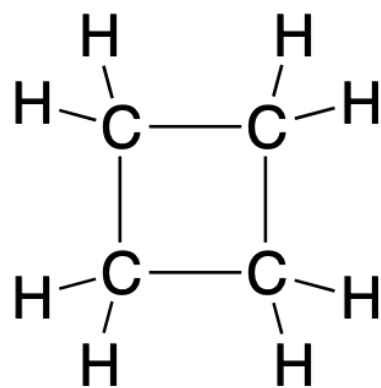
シクロブタン・シクロペンタンの立体構造



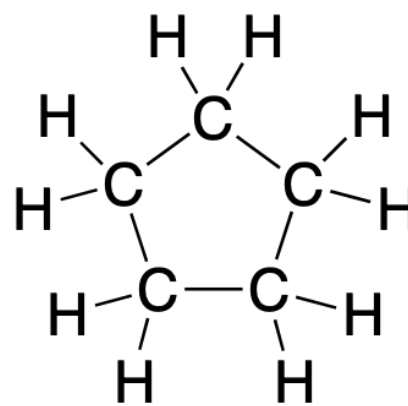
シクロアルカン



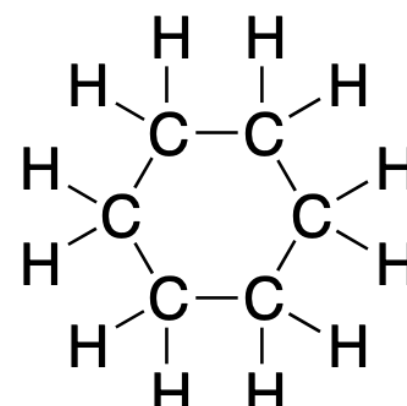
シクロプロパン
cyclopropane



シクロブタン
cyclobutane



シクロペンタン
cyclopentane

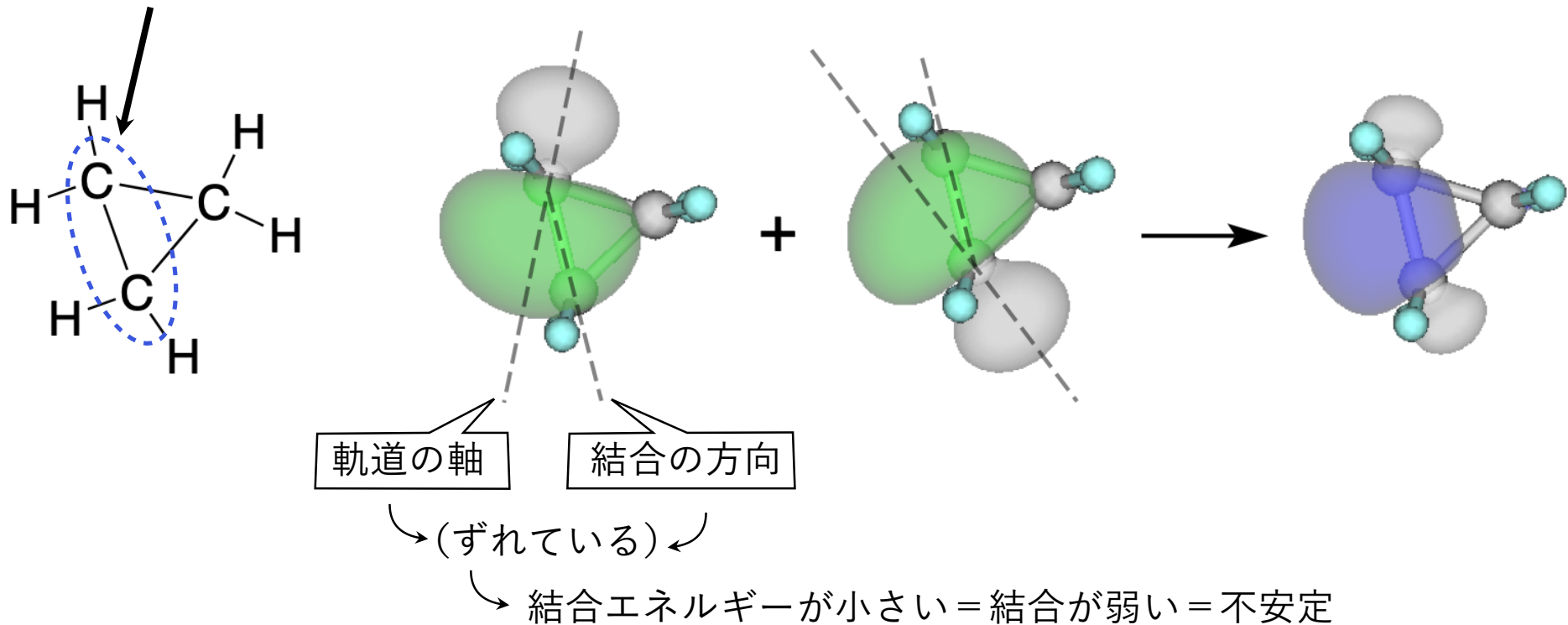


シクロヘキサン
cyclohexane



シクロプロパンの構造

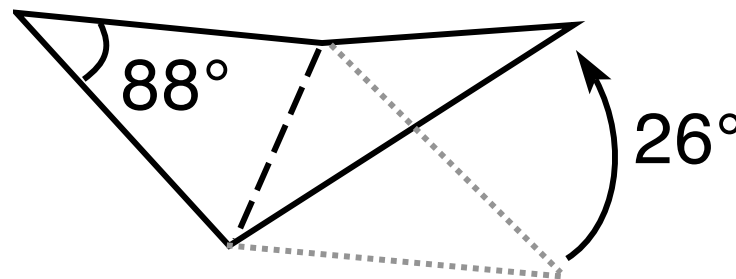
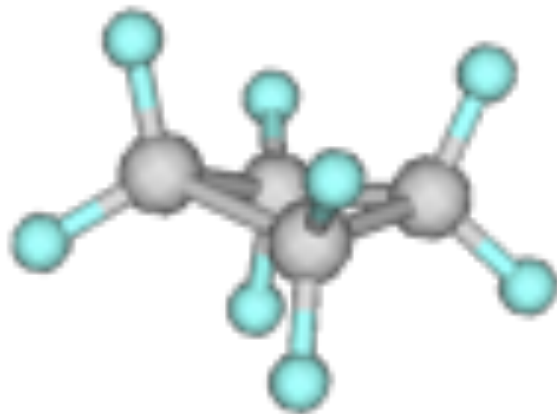
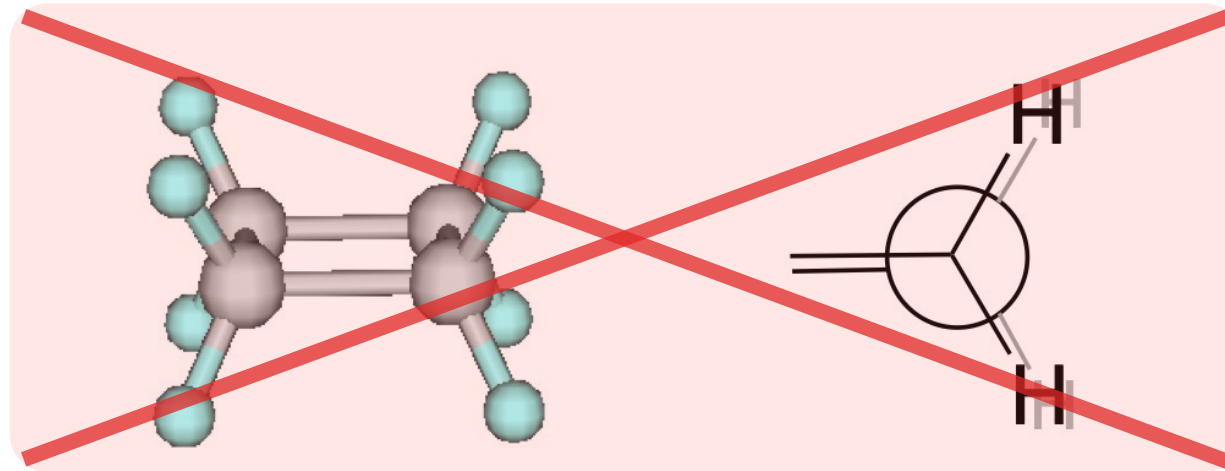
この C-C 結合は
どんな軌道？



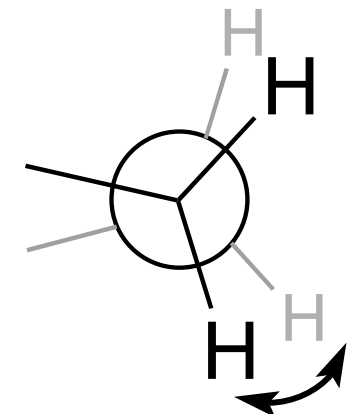
軌道の自然な角度から外れた結合角を強制される
ことによる不安定化 = 角ひずみ



シクロブタンの構造

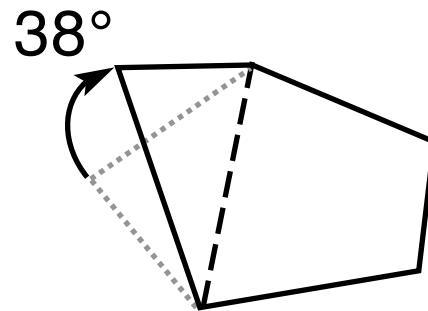
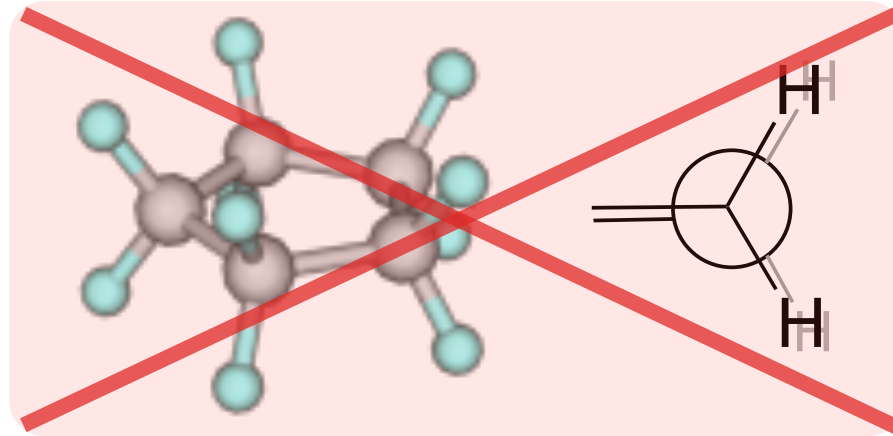


折れ曲がる



ずれる
(ねじれひずみの回避)

シクロペンタンの構造



封筒形
(envelope structure)

