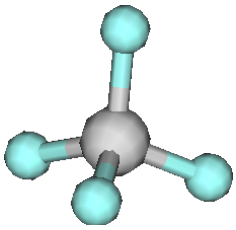
第９章「アルカンとシクロアルカン」

アルカンは分極した結合を持たないため、極性反応を起こさない。しかし、アルカンの構造は多くの有機化合物に共通して存在するため、アルカンの構造から導かれるいくつかの性質は有機化学で広く適用できる。本章では、アルカンとシクロアルカンの構造について議論し、分子構造に起因する「ひずみエネルギー」という概念について学ぶ。

1. メタンの構造

最も単純なアルカンはメタン CH_4 である。第３章で学んだ通り、メタン分子は、正四面体型の構造を持つ。



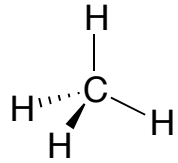
有機化学では、sp^3 炭素の立体構造を図示する必要がしばしば生じる。正四面体型の立体構造を紙の上に図示する時には、次のような約束に従って描く。

(1) ４本の結合のうち２本が紙の面内に入るように分子を置く。

(2) 残りの２本の結合のうち、紙面から手前に向かう結合を、**実線のくさび形結合** solid wedge で示す。 ◣

(3) 紙面から奥側に向かう結合を、**破線のくさび形結合** hatched wedge で示す。⋯⋯

この約束に従って、メタンの正四面体構造を図示すると、次のようになる。４本の結合のうち、普通の直線で書いてある２本は紙面内にあることに注意する。

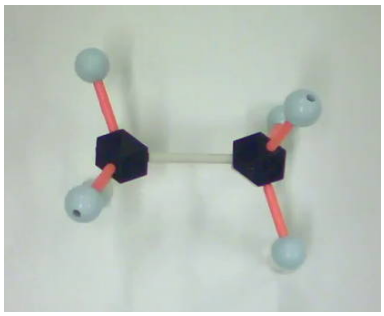


このような化学構造式の書き方を**透視式** perspective formula と呼ぶ。透視式は、分子の立体構造を議論する時にはもちろんのこと、反応機構を議論する際にも重要な表記法である。

2. エタンの立体構造：配座異性体

次に単純なアルカンはエタン CH_3CH_3 である。模型を使ったエタンの分子構造を下に示す。

名城大学理工学部応用化学科



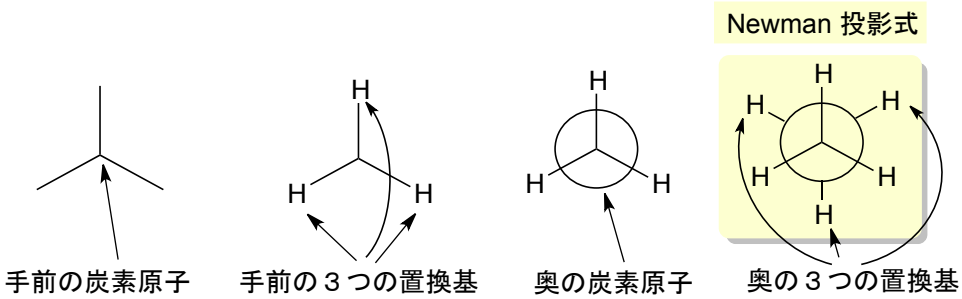
エタンの C–C 結合はσ結合である。σ結合の結合性軌道は軸対称なので、回転させても結合の強さは変わらない。σ結合を回転させることによって現れる分子の異なる立体構造のことを**配座異性体** conformer, conformational isomer または**立体配座** conformation と呼ぶ。

エタンには代表的な２つの配座異性体がある。C–C 結合の方向から見ると、１つの配座異性体では手前の３つの水素原子が奥の３つの水素原子と重なって見え、もう１つの配座異性体では手前の３つの水素原子が奥の３つの水素原子のちょうど真ん中に見える。前者を**重なり形配座異性体** eclipsed conformer、後者を**ねじれ形配座異性体** staggered conformer と呼ぶ。

２つの配座異性体を透視式で描くと、下のようになる。

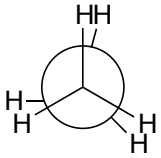
重なり形配座異性体　　**ねじれ形配座異性体**

重なり形・ねじれ形配座異性体の違いを明記するために、次のような表示法がよく使われる。C–C 結合の方向から見て、手前の炭素原子から出る３本の結合を互いに 120° の角度をなす３本の線分で表す。そして、奥の炭素原子を円で表し、奥の炭素原子から出る３本の結合を円周の位置から出る３本の線分で表す。この表示法を **Newman 投影式** Newman projection と呼ぶ。下の図は、エタンのねじれ形配座異性体を Newman 投影式で記述したものである。



エタンの重なり形配座異性体は下のようになる。手前の H と奥の H は、本来は完全

に重なっているのだが、完全に重ねて描くと奥に何があるのかわからなくなってしまう。そこで、重なり形配座異性体の Newman 投影式を書くときには、手前と奥の原子を少しずらして書いて、「完全に重なっているつもりで」見る。

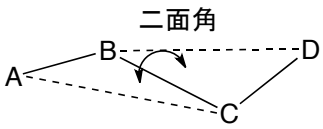


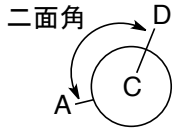
重なり形配座異性体

3. 配座異性体のエネルギー

エタンの配座異性体は重なり形・ねじれ形の２種類だけではなく、その間の状態をとることもできる。本節では、C–C 結合軸の回転角を変化させたときに、分子のエネルギーがどのように変化するかを議論する。

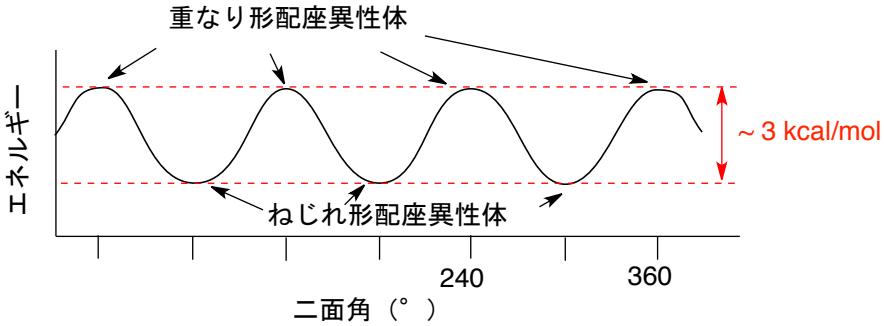
結合軸まわりの回転を表すため、**二面角** dihedral angle という値を使う。A, B, C, D という４つの原子がこの順に結合している時、ABC が作る平面と BCD が作る平面のなす角度を二面角と呼ぶ。Newman 投影式では、手前の結合と奥の結合の角度がちょうど二面角と等しくなる。





（ＢはＣの奥）

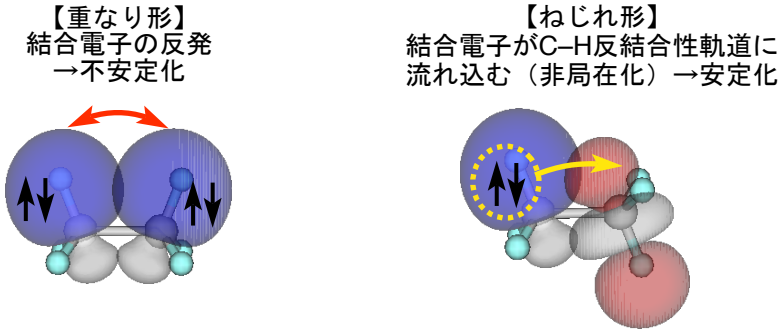
エタンのねじれ形配座異性体では、H–C–C–H の二面角は 60°, 180°, 300°のいずれかになる。また、重なり形配座異性体では、0°, 120°, 240°のいずれかになる。横軸に二面角の値をとり、縦軸にエネルギーをとると、エタンの立体配座エネルギーは次のグラフのようになる。このような図を**エネルギー図** energy diagram という（注１）。



注１：化学では、縦軸にエネルギーをとって描いた図なら何でも「エネルギー図」と呼んでしまう習慣があるので、「エネルギー図を書きなさい」と言われたら「何を書けばよいか」を文脈から判断していただきたい。この場合だと、たとえば「エタンの立体配座のエネルギー図を二面角の関数として書きなさい」というような感じになるだろう。

名城大学理工学部応用化学科

ねじれ形の方が重なり形よりも安定である理由は二つある。一つめは、左下の図に示す通り、重なり形配座異性体では同一平面内の C–H 結合（左上・右上向きの C–H 結合）の結合電子が互いに反発するためである。もう一つは、右下の図に示す通り、ねじれ形配座異性体では C–H 結合性軌道（左上向き）が反対側の C–H 反結合性軌道（右下向き）と重なって、電子がより広い範囲に存在できるようになり安定化するためである。



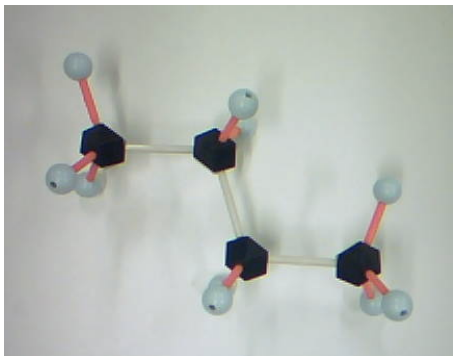
右図のように、σ結合の結合性軌道や反結合性軌道が他の軌道と重なって、電子が広がって安定化することを**超共役** hyperconjugation と呼ぶ（注２）。超共役はアルキル基の置換基効果を論じる際にしばしば登場する重要な概念である。この講義でも今後何度も出てくる。

注２：下線を引いた「σ結合の」という注意書きは実は重要である。「π結合の」軌道が他の軌道と重なって電子が広がる場合は「超共役」ではなく、「π共役」または単に「共役」と呼ぶ。歴史的に見れば、π共役の考え方の方が早く確立され、そのあとで「σ結合でも電子の広がりが起きる」ことが認知されて「超共役」という概念ができた。

分子が重なり形立体配座をとることで発生するエネルギーの上昇を**ねじれひずみ** torsional strain と呼ぶ。もう少し正確に言うと、ねじれひずみとは「４つの原子 (1-4) が順に結合している時、1-2 と 3-4 の結合電子の反発による不安定化」のことである。「ひずみ」とは、分子が最も安定な構造から変形することによってエネルギーが上昇すること、またはその上昇量を指す。本章では、ねじれひずみに加えて、あと二種類のひずみエネルギーが登場するので、整理して理解すること。

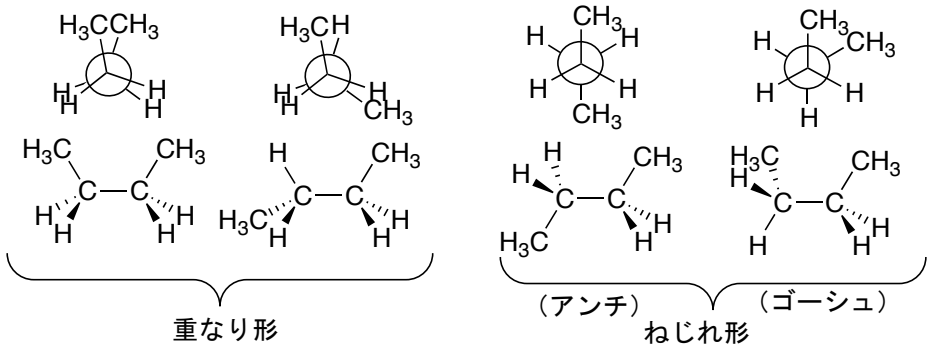
4. ブタンの配座異性体：アンチ形とゴーシュ形

次に、ブタンの配座異性体について考えてみる。模型を使ったブタンの分子構造を下に示す。



ブタンの場合、回転できる結合は３本ある。炭素原子を端から順に C1, C2, C3, C4 とすると、C1–C2, C2–C3, C3–C4 結合がそれぞれ回転できる。C1–C2、C3–C4 結合の回転については、本質的にエタンの場合と同じであることがわかる。つまり、重なり形とねじれ形があって、60°回転させるごとに交互に移り変わる。

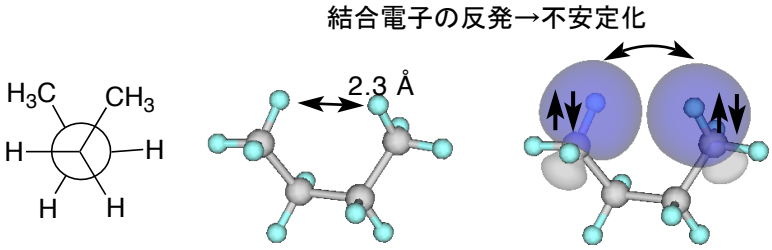
一方、C2–C3 結合の回転については、少し事情が異なる。重なり形、ねじれ形がそれぞれ二種類あることがわかる。透視式・Newman 投影式で描くと、次のようになる。



二種類の重なり形配座異性体とは、C–C–C–C の二面角が 0°のものと 120°または 240°のものである。また、二種類のねじれ形配座異性体とは、C–C–C–C の二面角が 180°のものと 60°または 300°のものである。二種類のねじれ形配座異性体には名前がついていて、C–C–C–C の二面角が 180°のものを**アンチ (anti) 形配座異性体**、60°または 300°のものを**ゴーシュ (gauche)形配座異性体**と呼ぶ（注３）。

注３：「ゴーシュ」はフランス語で、「左」が元々の意味だが、「不器用な」「ゆがんだ」「ねじれた」という意味も持つ。1940 年頃に東大の分光学者水島三一郎らによって命名された（*J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 826）。宮澤賢治の童話「セロ弾きのゴーシュ」の主人公名も同じ語に由来する。

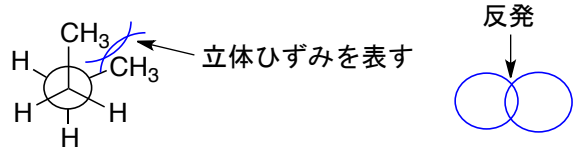
アンチ形とゴーシュ形では、アンチ形の方が安定である。ゴーシュ形では、下の図に示すように、２つのメチル基の水素で互いに近い距離にあるものが存在する（メチル基の水素原子が見やすいように、２つのメチル基を「１１時・１時」の方向に書いている）。これらの水素原子の周囲にある電子（つまり C–H 結合の電子）が互いに反発するため、不安定化してエネルギーが上昇する。アンチ形ではこのようなことは起きないため、２つの配座異性体の間にエネルギー差が発生する。



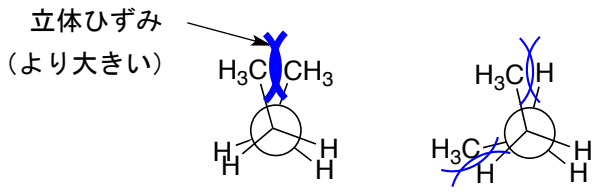
このように、結合していない２つの原子が近づいて互いに反発することで発生する不安定化のことを**立体ひずみ** steric strain という（注４）。また、立体ひずみが原因となってある変化（構造変化や化学反応）が妨げられることを**立体障害** steric hindrance と呼ぶ。

注４：「ねじれひずみと立体ひずみはどう違うのか？」と混乱するかも知れない。「ねじれひずみ」は、隣り合った炭素原子から出ている２本の結合が反発する場合のひずみで、「立体ひずみ」はそれ以上離れた結合や原子同士がたまたま近づいて反発する場合のひずみである。ゴーシュ形ブタンの場合、二面角が０に近い結合はないのでねじれひずみは存在しないが、２つのメチル基の間の立体ひずみは存在する。重なり形ブタンの場合は、ねじれひずみも立体ひずみも存在する。

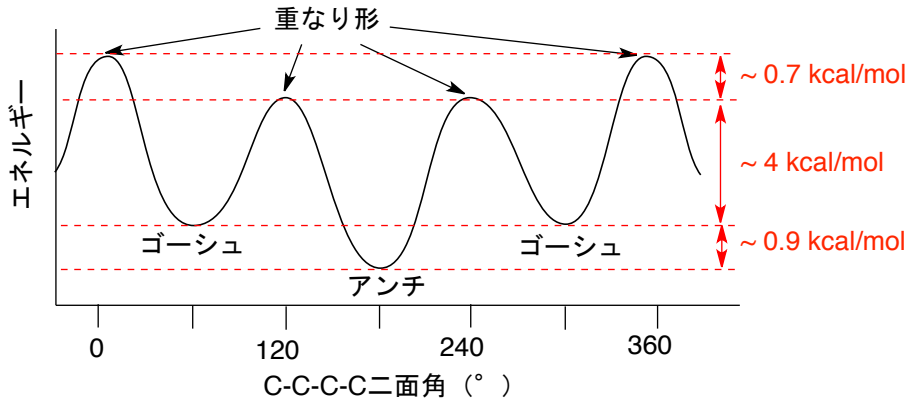
２つの置換基が立体ひずみを引き起こすことを図示したい時は、２つの円弧が交わった図形を置換基の間に描く。ゴーシュ形ブタンの場合、Newman 投影式で下の左図のように図示する。この２つの円弧は、「メチル基の周りにある電子同士がぶつかっている」イメージを表している（下の右図）。



ブタンの２つの重なり形配座異性体についてはどうだろうか。Newman 投影式を見ればすぐにわかるように、一方は２つのメチル基の間の立体ひずみを持ち、もう一方はメチル基と水素原子の間の立体ひずみを２箇所に持つ。この場合、メチル基同士の立体ひずみの方が大きく、それを持つ立体配座（下の左図）の方が不安定である。



以上をまとめると、ブタンの配座異性体のエネルギー図は次のようになる。横軸は C–C–C–C の二面角である。

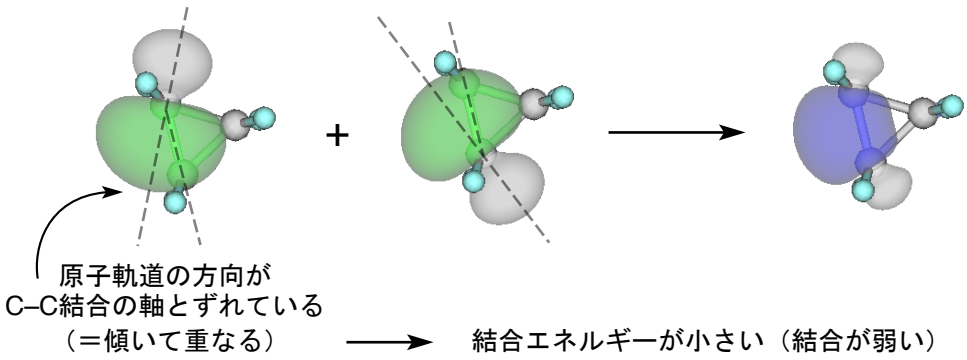


5. シクロアルカンの構造

シクロアルカンは、炭素原子が環状につながっているために、結合間の角度に制約がある。このため、特に炭素数３～６のシクロアルカンはそれぞれ特徴のある構造を持っている。ここでは、炭素数３～５のものについて、簡単に紹介する。

5-1. シクロプロパンの構造

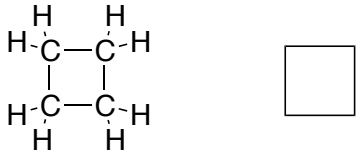
シクロプロパンの３つの炭素原子は正三角形の形に並んでいる。つまり、C–C–C の角度は 60°である。これは通常の sp^3 炭素の結合角 109.5°と比べると極端に小さい。このため、C–C 結合を作る炭素の原子軌道は少し傾いて重なり合うことになる。通常の C–C σ結合と比べると原子軌道の重なりが小さくなるため、シクロプロパンの C–C 結合は通常の C–C σ結合よりも弱い。



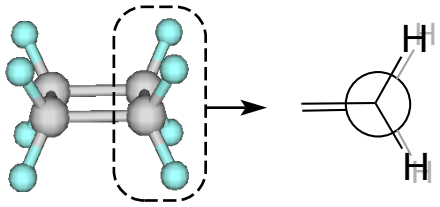
このように、通常よりも小さな（または大きな）結合角を強制されることによって結合が弱くなり、分子が不安定化することを**角ひずみ** angle strain と呼ぶ。角ひずみは、特に三員環・四員環化合物で顕著に見られる。

5-2. シクロブタンの構造

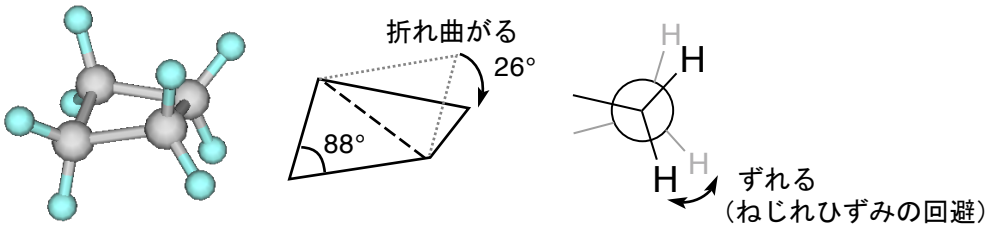
シクロブタンの構造式を下のように描くと、平面正方形であるかのように見える。



しかし、シクロブタンの炭素原子がすべて同一平面上にあるとすると、すべての水素原子は重なり形の立体配座になってしまう。



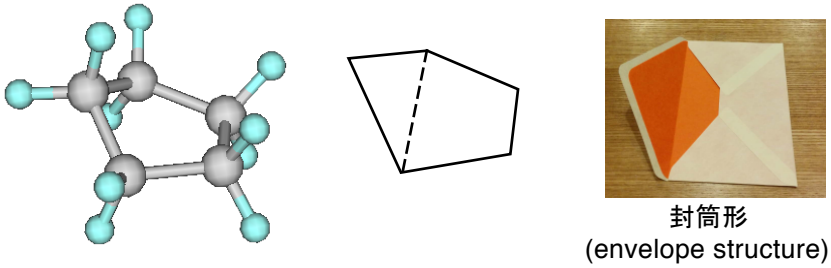
この「ねじれひずみ」を避けるため、シクロブタンは少し折れ曲がった構造をとる。



C–C–C の結合角は 88°である。これは平面正方形の場合 (90°) よりも小さな角度なので、角ひずみはかえって大きくなってしまう。しかし、ねじれひずみの減少が角ひずみの増大を上回るため、全体としては折れ曲がった構造の方が安定となる。

5-3. シクロペンタンの構造

シクロペンタンも、平面正五角形構造だとねじれひずみが発生してしまうため、少し折れ曲がることでねじれひずみを解消している。五角形の 1 つの頂点が持ち上がったような形になっているので、「封筒形」envelope structure とも言われる。



封筒形シクロペンタンの C–C–C 結合角は、正五角形の内角（108°）よりも少し小さく、103〜107°となっている。これらの角度は、sp^3 炭素の理想的な結合角 109.5°よりもわずかに小さいため、ほんの少し角ひずみが発生する。シクロブタンの場合と同様に、ねじれひずみの解消によるエネルギーの低下によって、角ひずみによるエネルギーの（わずかな）上昇が埋め合わされている。

6. 今回のキーワード

・ 透視式、くさび形結合
・ 立体配座（配座異性体）
・ 重なり形 (eclipsed)、ねじれ形 (staggered)
・ Newman 投影式
・ 二面角
・ ねじれひずみ
・ 超共役
・ アンチ形 (anti)、ゴーシュ形 (gauche)
・ 立体ひずみ
・ 角ひずみ
・ シクロブタン、シクロペンタンの折れ曲がり構造

【教科書の問題（第 3 章)】
39, 57, 68, 73