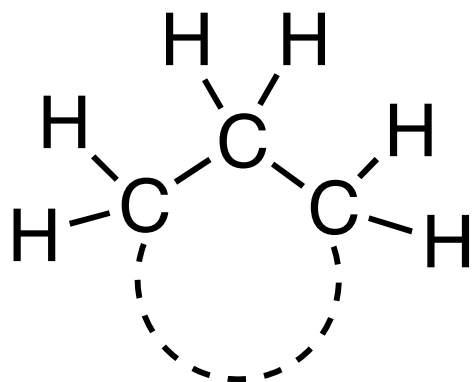


# シクロヘキサンの安定性

# シクロアルカンの生成熱

炭素数  $N$  個のシクロアルカンの生成熱



C-C 結合  $N$  本

C-H 結合  $2N$  本

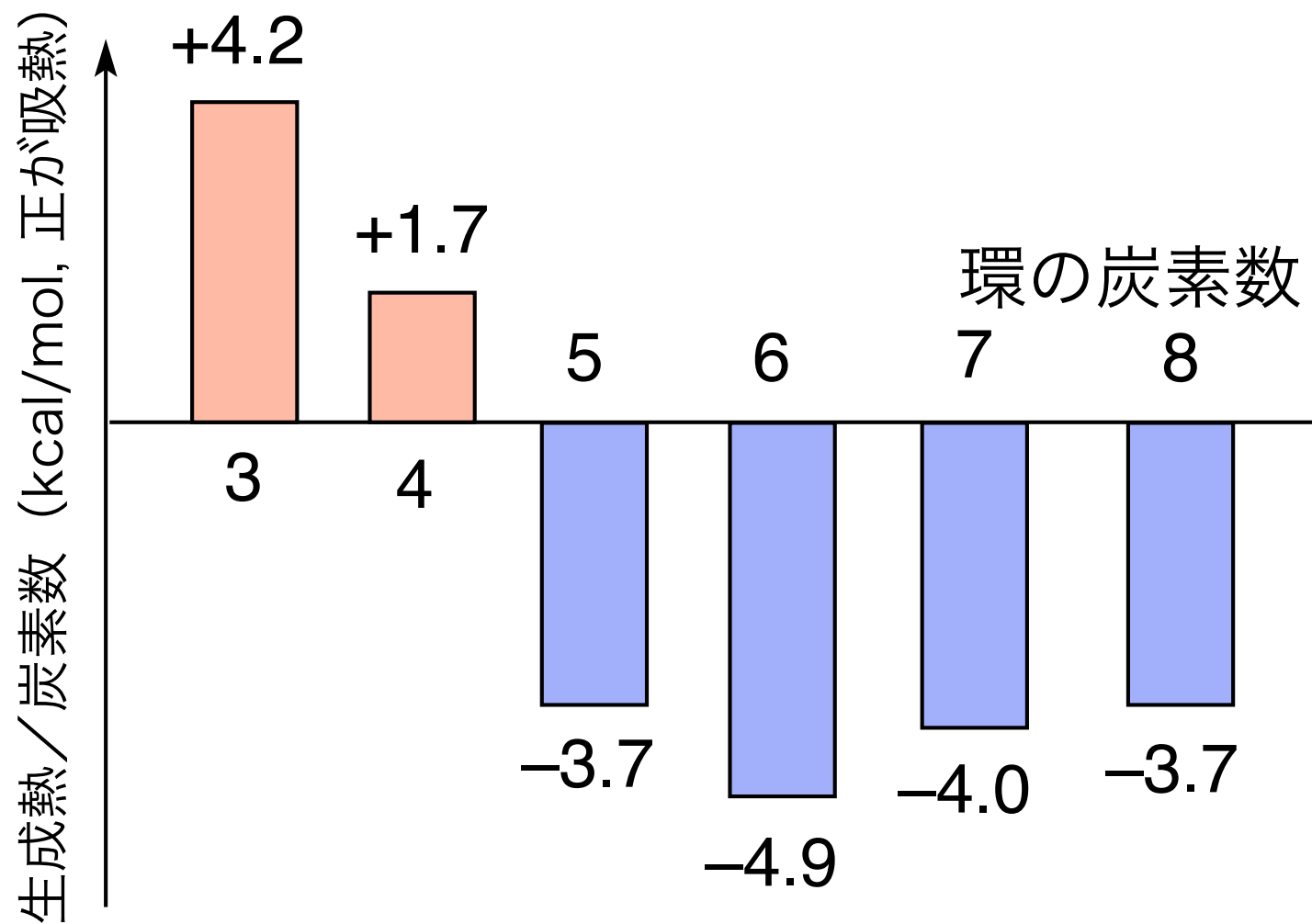
生成熱は  $N$  に比例する？

→ 実験値はそうっていない！

生成熱 = 「結合エネルギー」 + 「ひずみエネルギー」

この部分が環サイズに比例しない

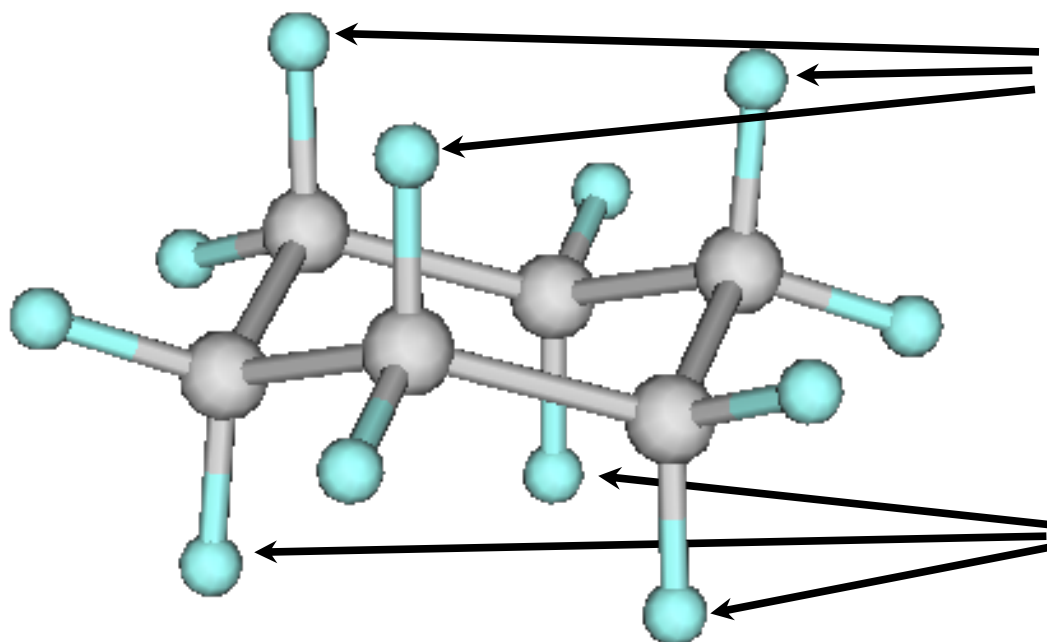
# シクロヘキサンはひずみエネルギーが最も小さい



六員環が最も安定

# シクロヘキサンの立体配座

## 最も安定な配座異性体



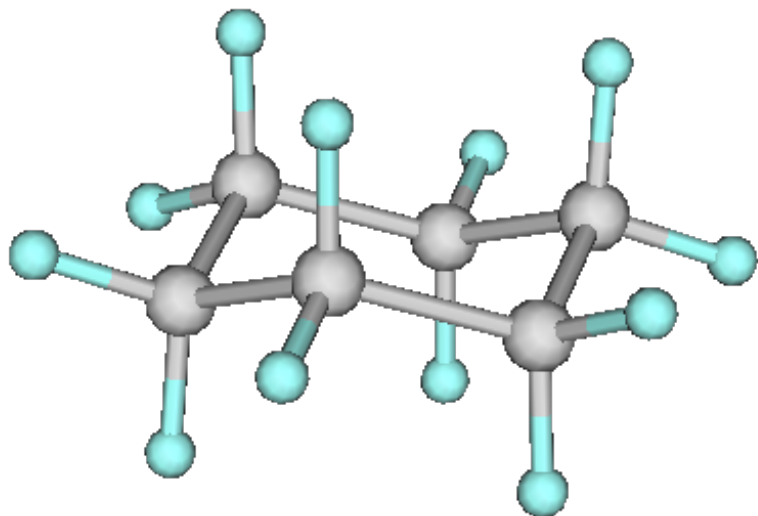
3本の C-H 結合が  
真上に向いている

3本の C-H 結合が  
真下に向いている

いす形配座異性体

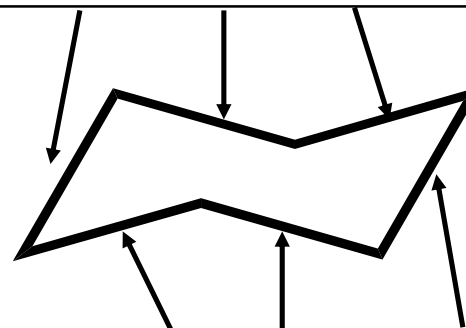
(chair conformation)

# いす形配座異性体の書き方



いす形配座異性体  
chair conformation

この3本の結合は紙面の「向こう側」

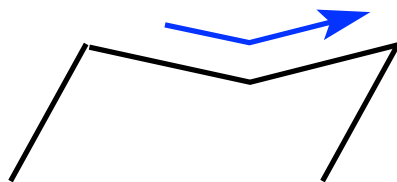


この3本の結合は紙面の「手前側」

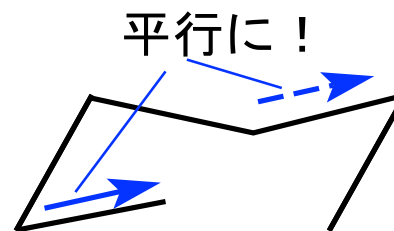
## 骨格構造の書き方



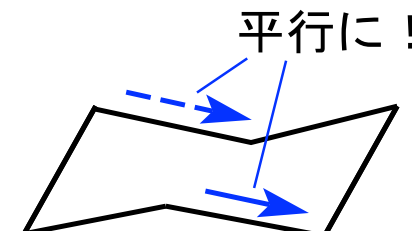
ななめの平行線



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

## 結合角

H-C-H :  $107^\circ$

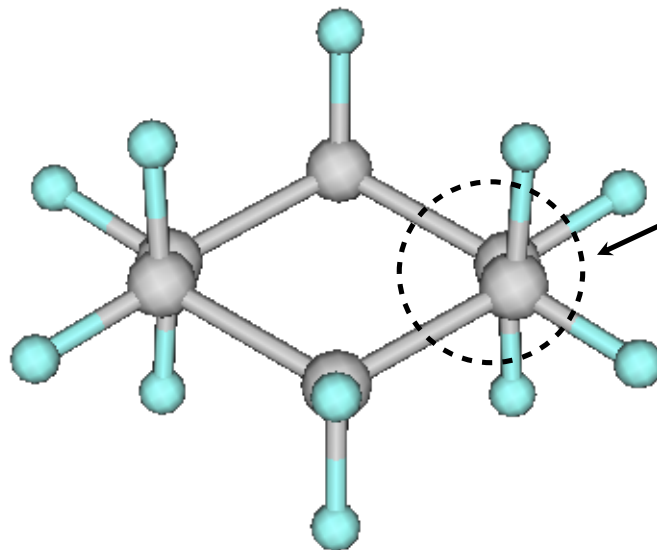
C-C-H :  $109^\circ$

C-C-C :  $111^\circ$

どれも  $109.5^\circ$  に近い

→ 角ひずみが小さい

## 二面角



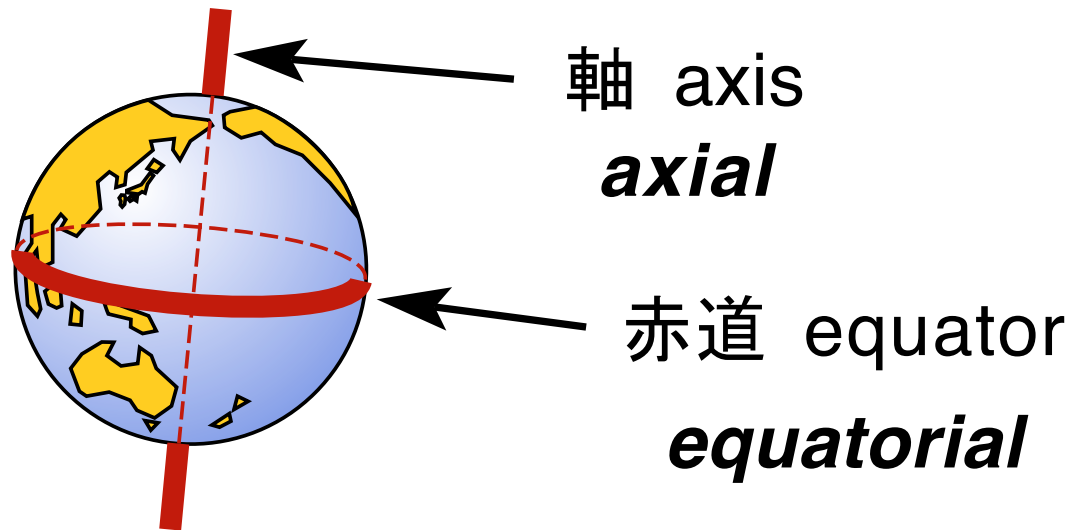
ねじれ形立体配座

すべての C-C 結合が  
ねじれ形立体配座になっている

→ ねじれひずみが小さい

【練習問題】 シクロヘキサンのいす形配座異性体を  
いろいろな向きで書きなさい。

# アキシシャル位とエクアトリアル位



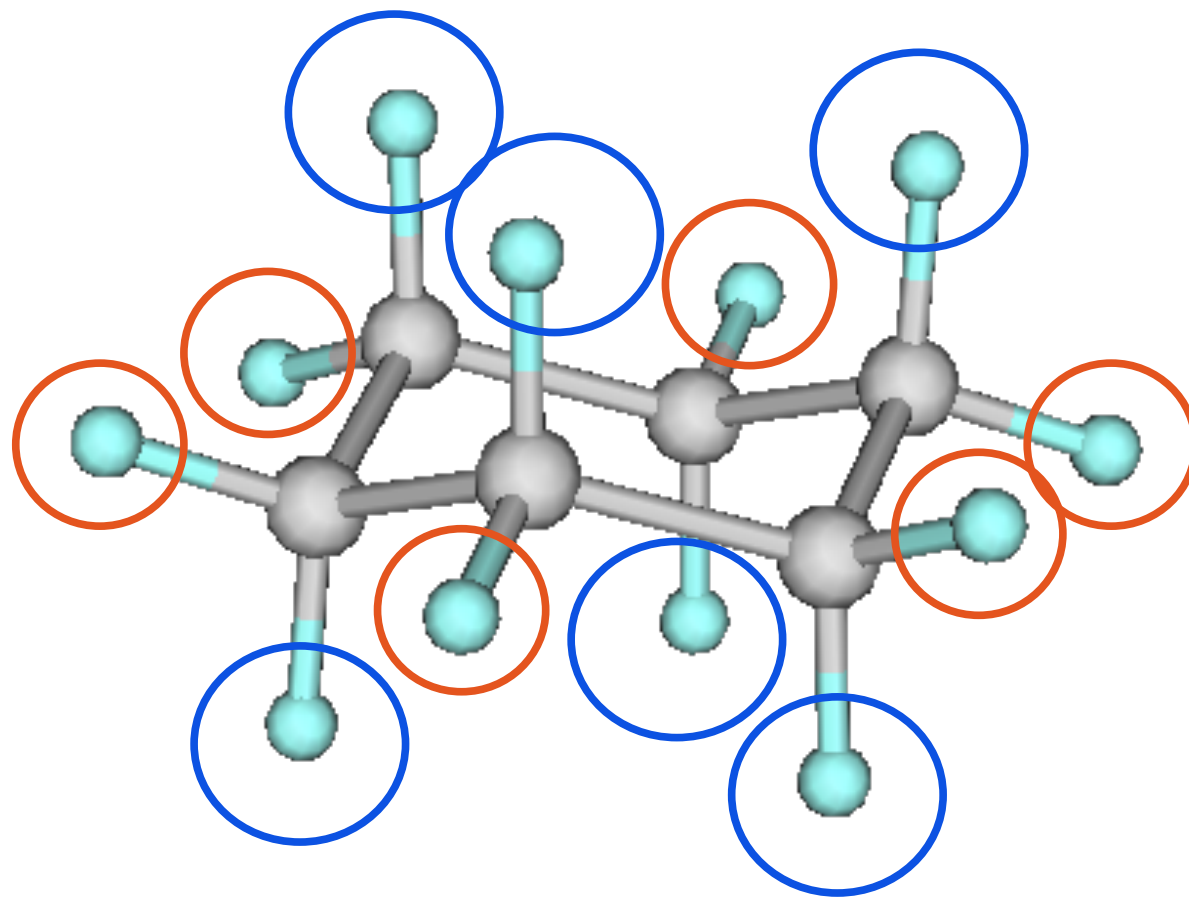


# アキシシャル位とエクアトリアル位

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

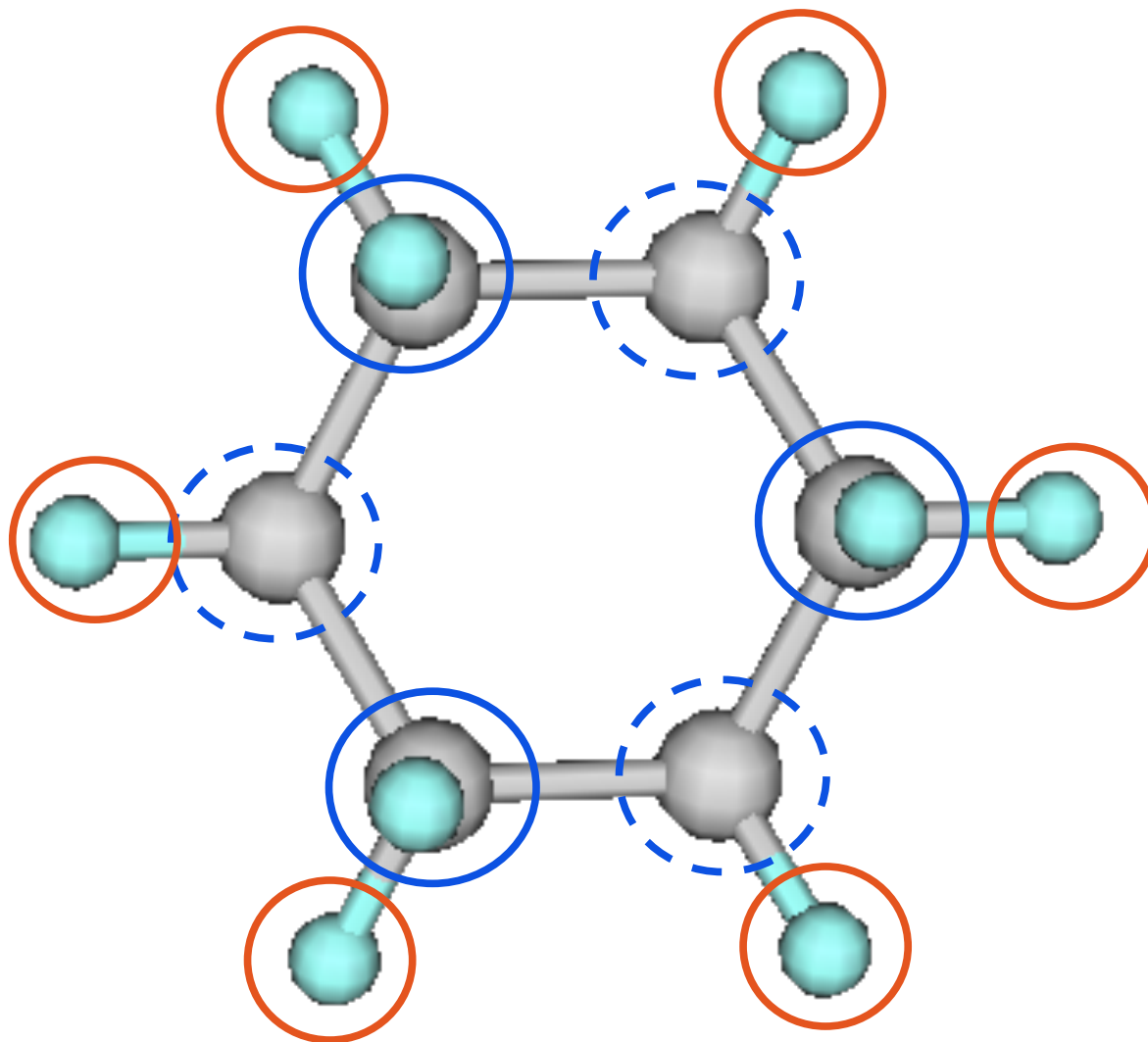


# アキシシャル位とエクアトリアル位

シクロヘキサンの水素原子は二種類ある

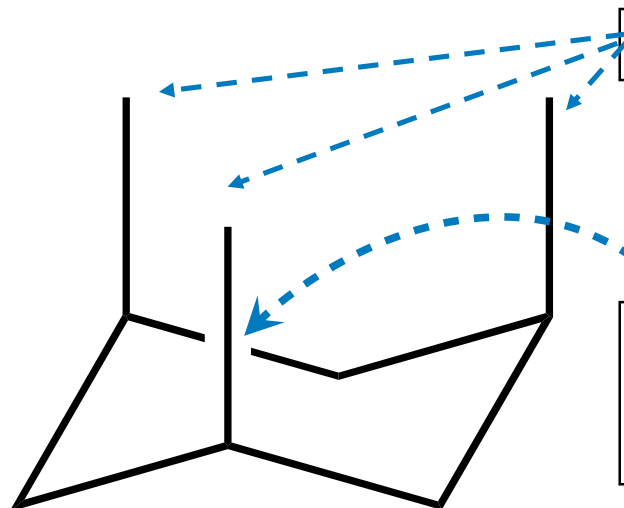
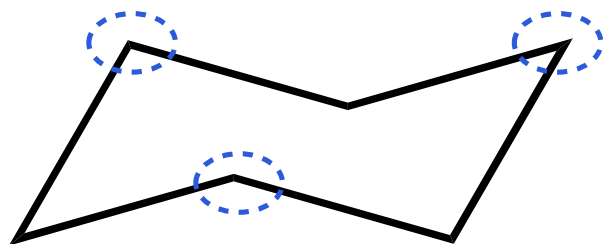
まっすぐ上下に  
向かう位置  
= アキシシャル位

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

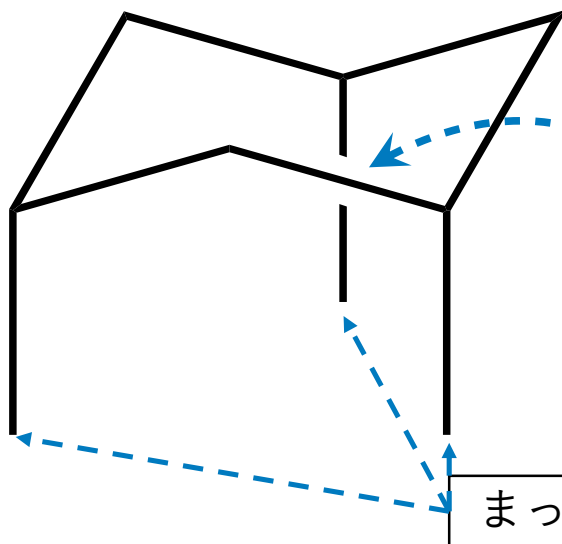
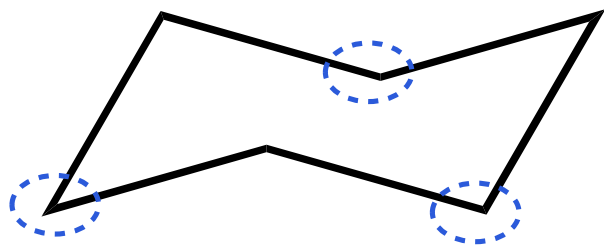
上に向かってとがっている炭素原子：アキシシャル位は上向き



まっすぐ上に向ける

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：アキシシャル位は下向き

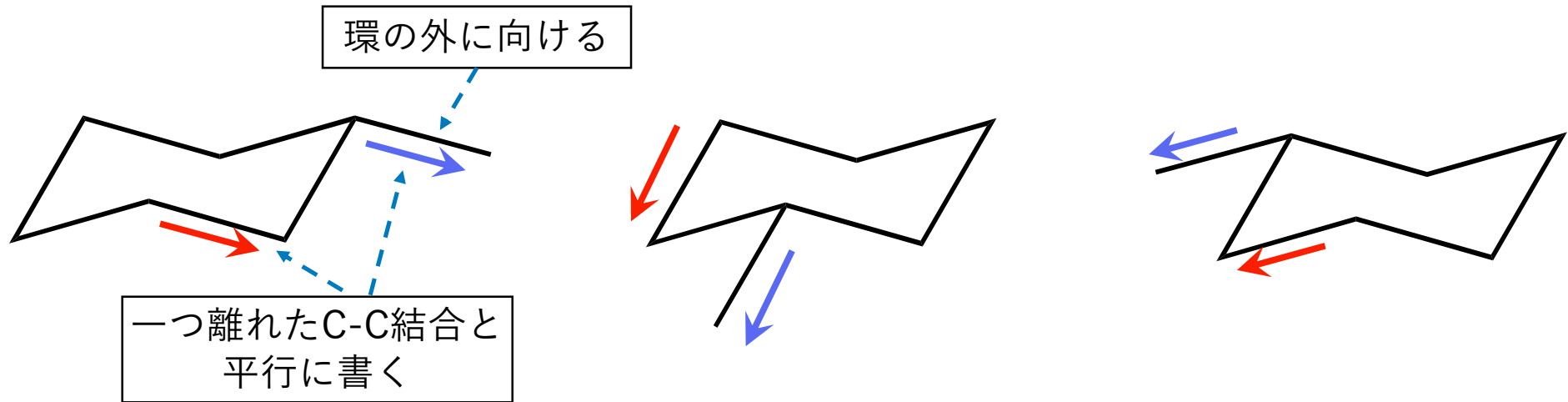


切れ目を入れる

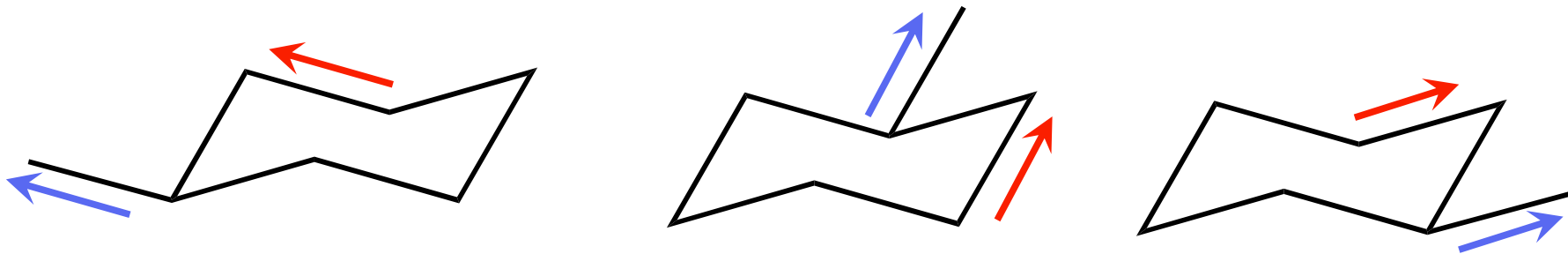
まっすぐ下に向ける

# 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

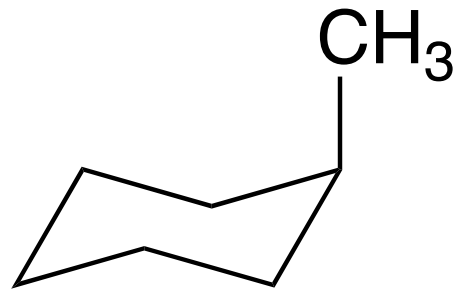


下に向かってとがっている炭素原子：少し上向き

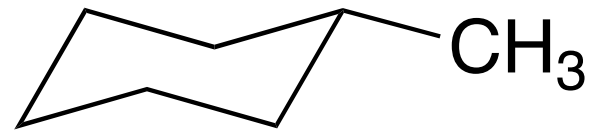


# 一置換シクロヘキサンの配座異性体

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

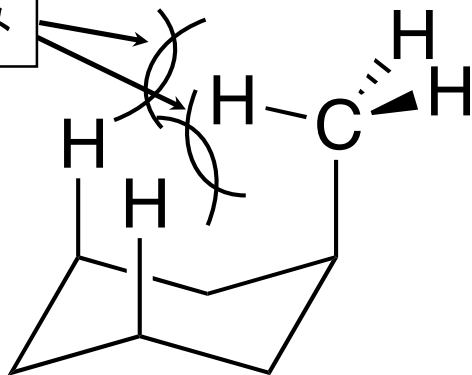
(立体異性体ではなく配座異性体)

どちらが安定？

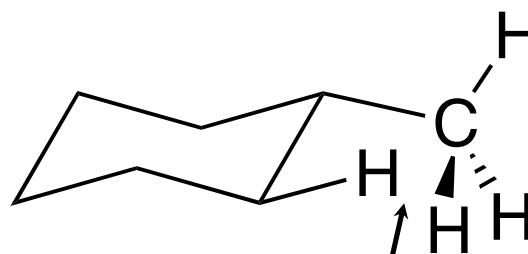
# アキシャル位は立体ひずみが多い

アキシャル位に置換基がある方が不安定

立体ひずみ

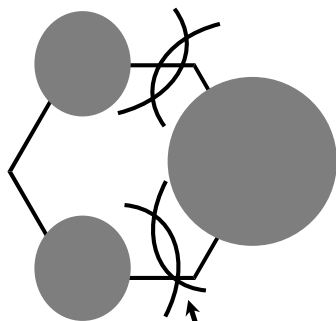


1,3-ジアキシャル相互作用

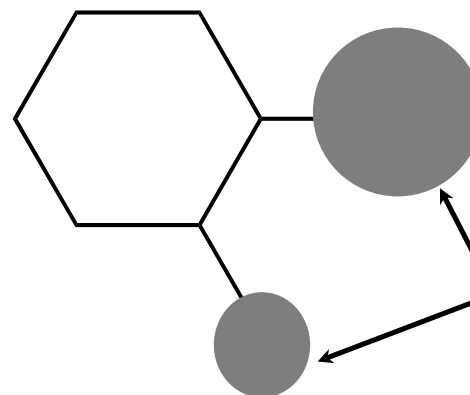


立体ひずみ小さい

真上から見ると：



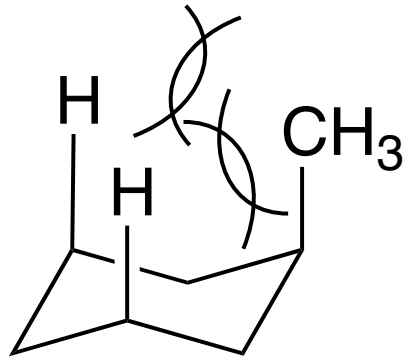
立体ひずみ



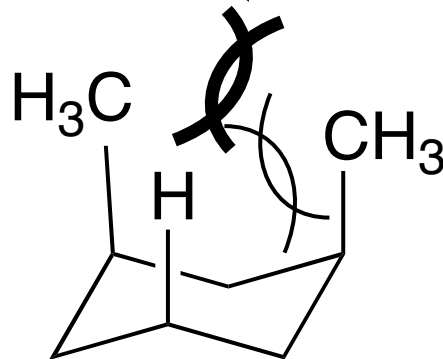
離れている

# 置換基によって立体ひずみの大きさは異なる

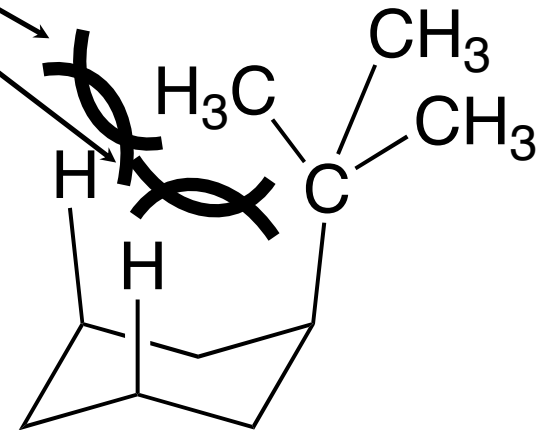
立体ひずみ大きい



(メチル基と水素原子)



(メチル基とメチル基)

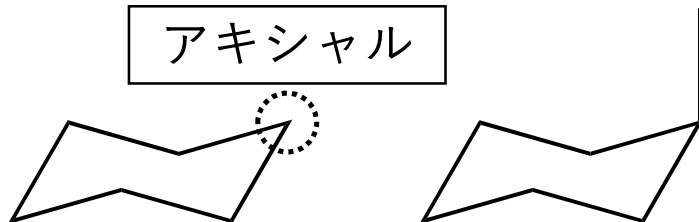


(t-ブチル基と水素原子)

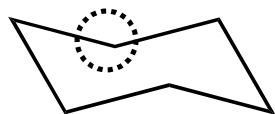
【練習問題】以下のシクロヘキサンの構造式に、指定された位置の置換基を書きなさい。

(例)

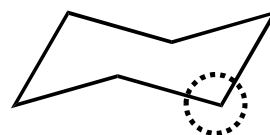
アキシアル



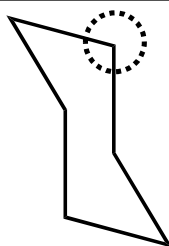
エクアトリアル



エクアトリアル



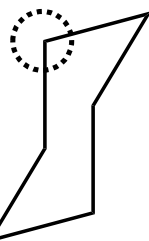
エクアトリアル



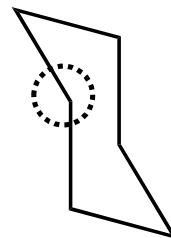
アキシアル



アキシアル



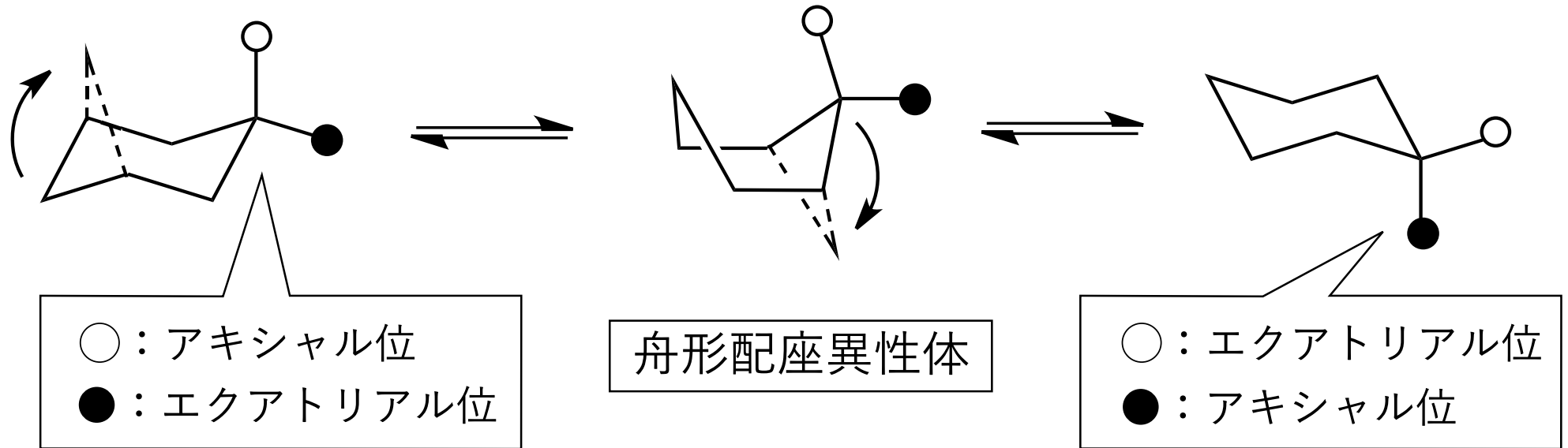
アキシアル





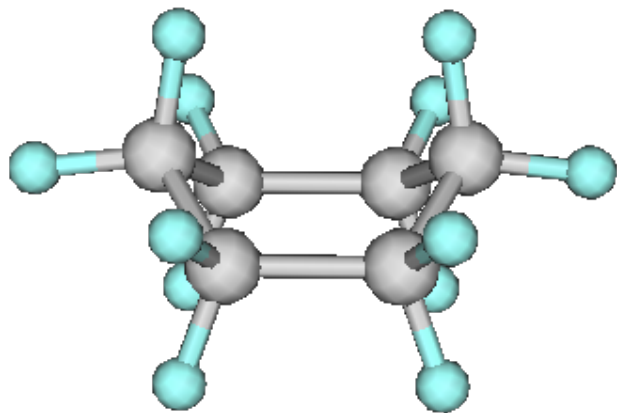
# シクロヘキサンの環反転

# シクロヘキサンの環反転

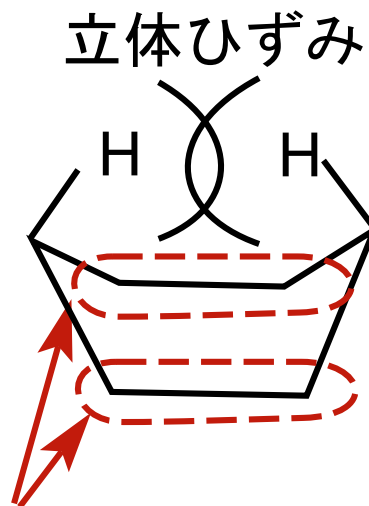


「環反転」でアキシアル位とエクアトリアル位が入れ替わる  
(「いす」の向きも変わる)

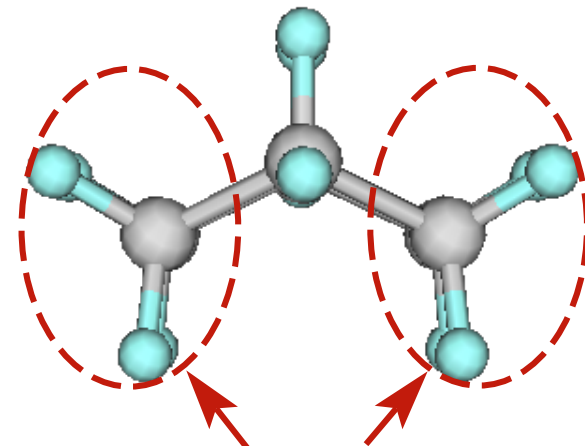
# 舟形配座異性体



舟形配座異性体  
(boat conformer)



重なり形 (ねじれひずみ)

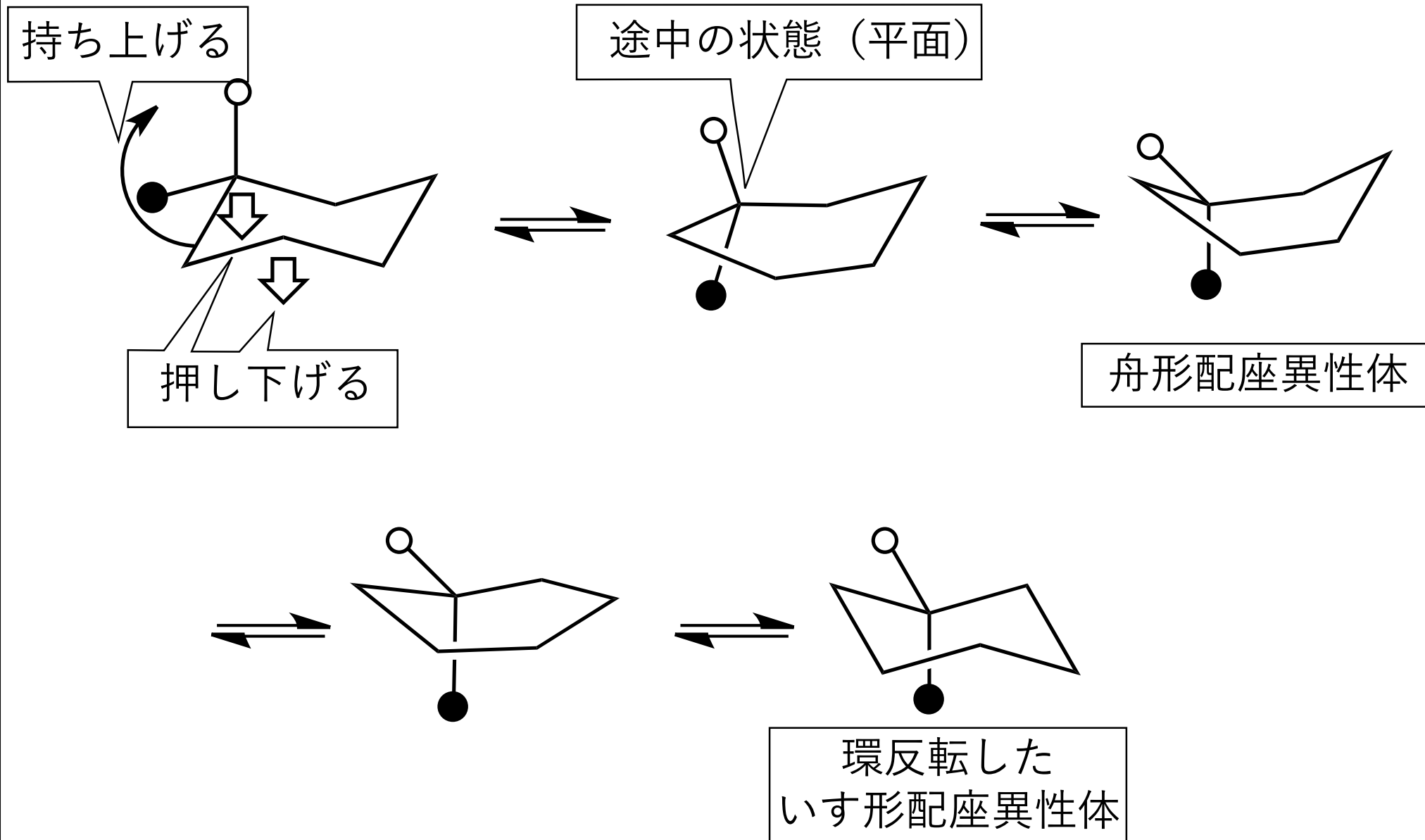


重なり形

立体ひずみ・ねじれひずみのためエネルギーが高い

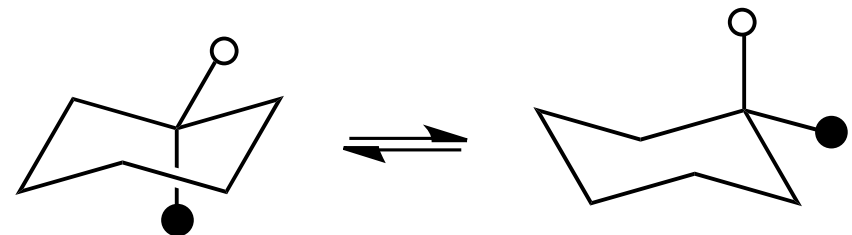
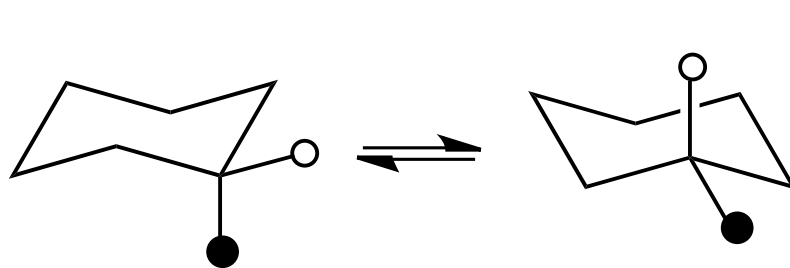
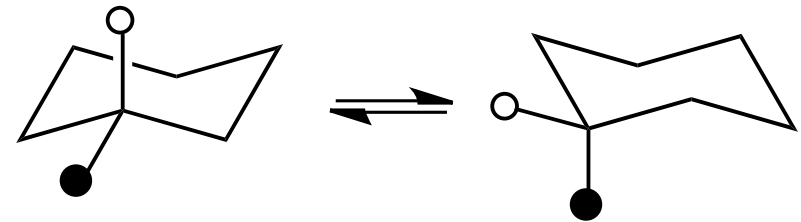
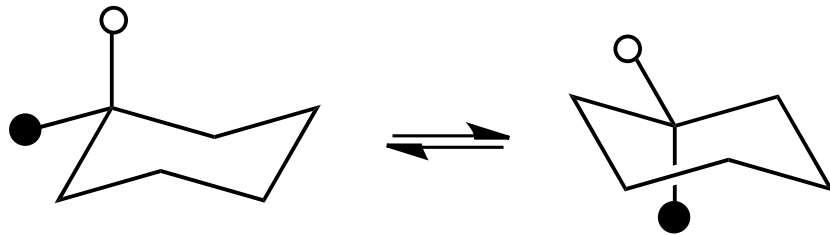
# 環反転：どの置換基がどこに行くか

両端以外の炭素原子上の置換基に注意！

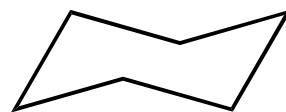
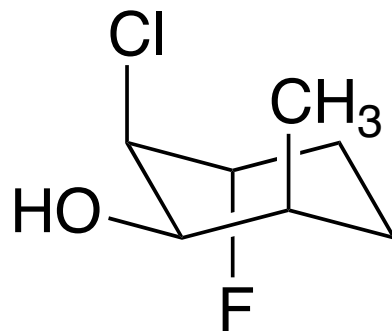
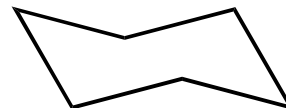
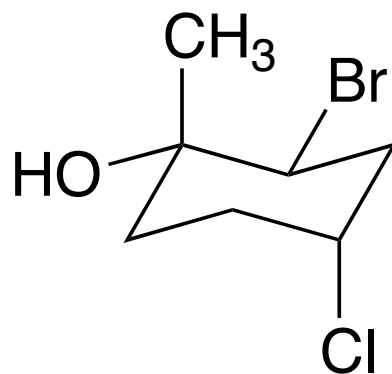
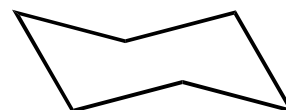
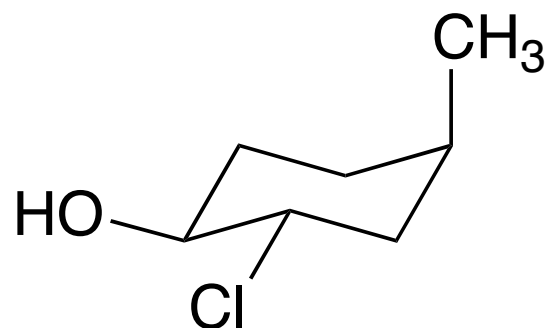


# 環反転：どの置換基がどこに行くか

両端以外の炭素原子上の置換基の動き

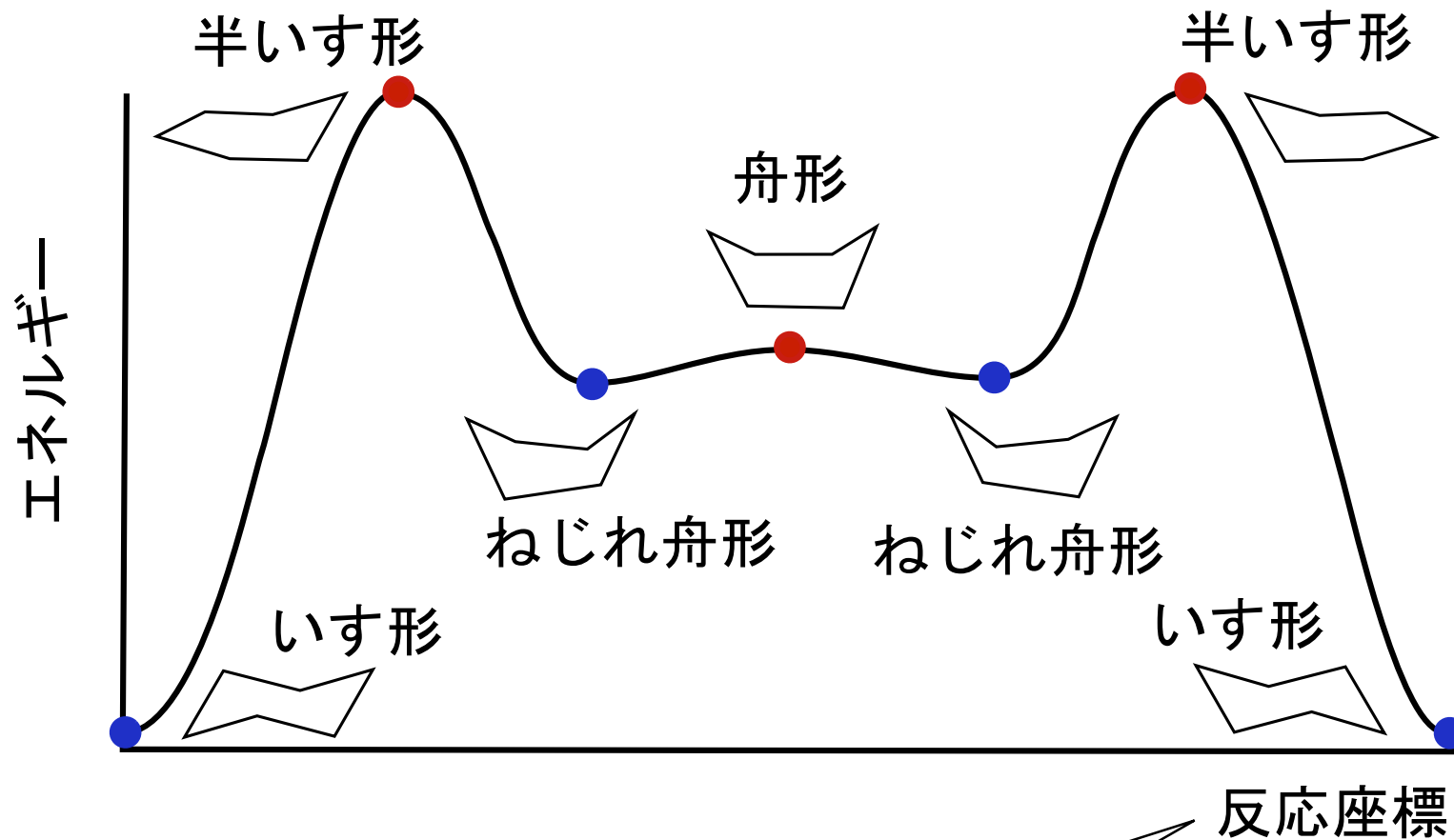


【練習問題】 次の置換シクロヘキサンを環反転させた構造を書きなさい。



# シクロヘキサン環反転のエネルギー図

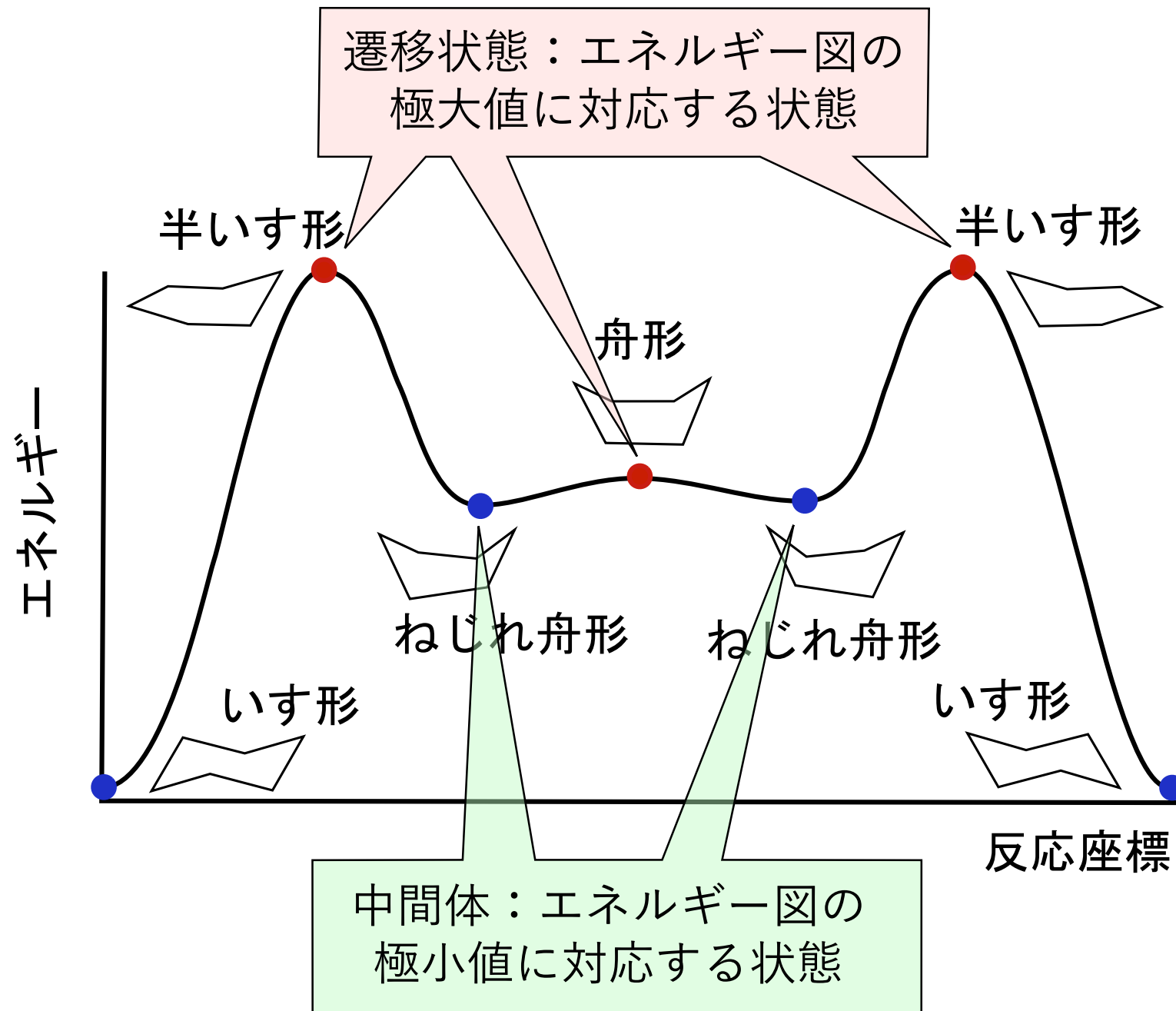
# シクロヘキサン環反転のエネルギー図



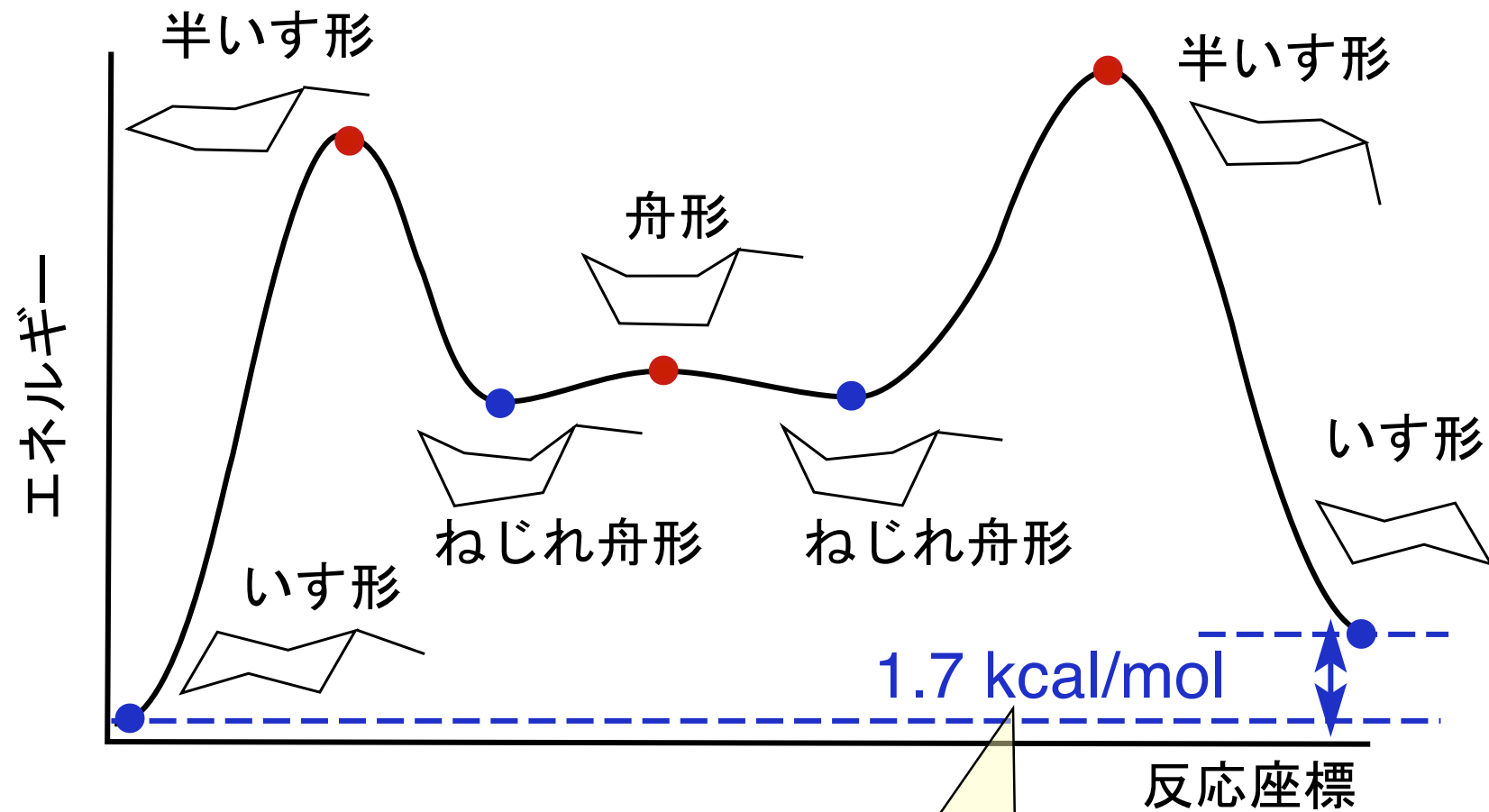
反応座標：反応がどれだけ  
進行したかを表す指標  
(= 反応の進行度)



# 環反転のエネルギー図：遷移状態と中間体

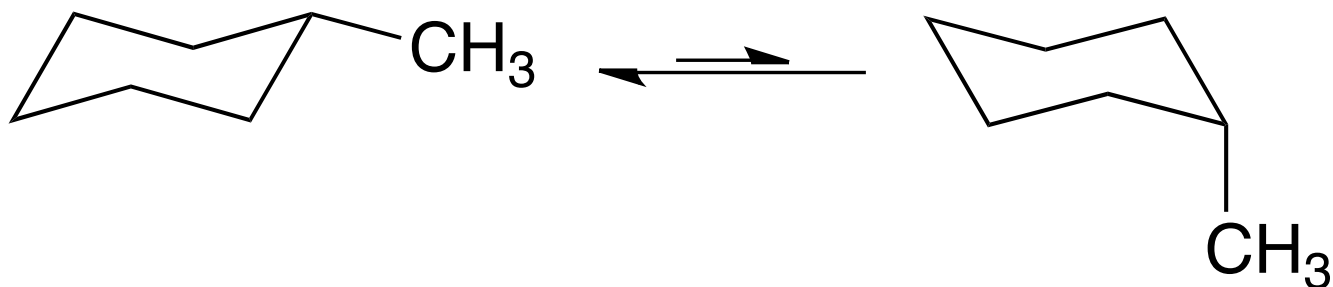


# 一置換シクロヘキサンの環反転



反応前と反応後の  
エネルギー差

# アキシアル・エクアトリアル間の平衡



$$\frac{[\text{アキシアル形}]}{[\text{エクアトリアル形}]} = \text{一定} = K \text{ (平衡定数)}$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

$$\exp(x) = e^x$$

(e = ネイピア数 = 自然対数の底)

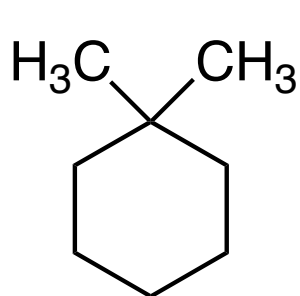
$\Delta G$  は「反応前と反応後のエネルギー差」

R = 気体定数、T = 絶対温度

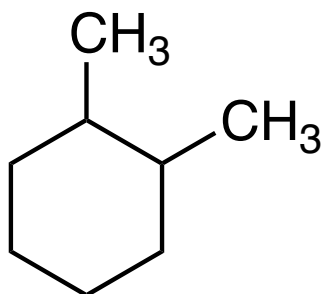
(エネルギーが上がる時： $\Delta G > 0$ , 下がる時： $\Delta G < 0$ )

二置換シクロヘキサン

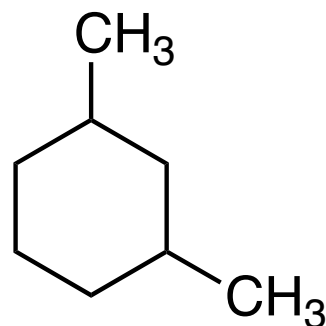
# ジメチルシクロヘキサンの構造異性体



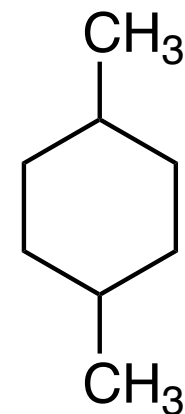
1,1-異性体



1,2-異性体



1,3-異性体

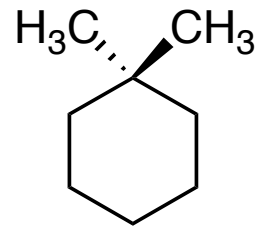


1,4-異性体

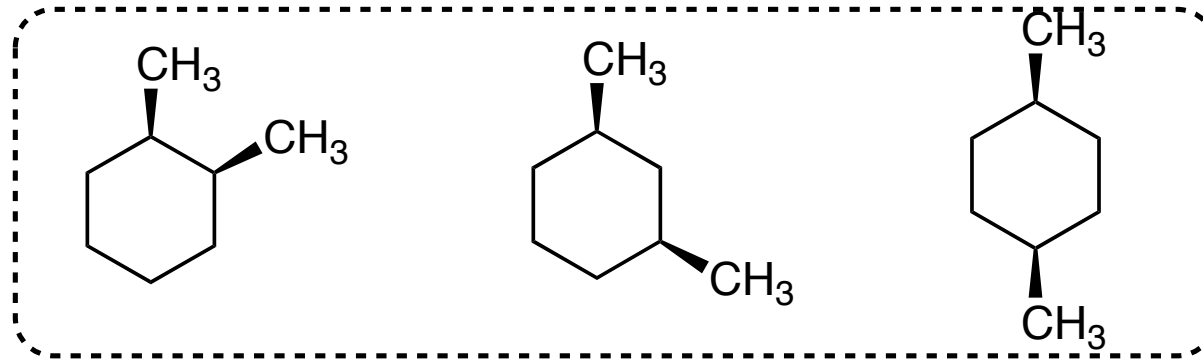
構造異性体

# ジメチルシクロヘキサンの立体異性体

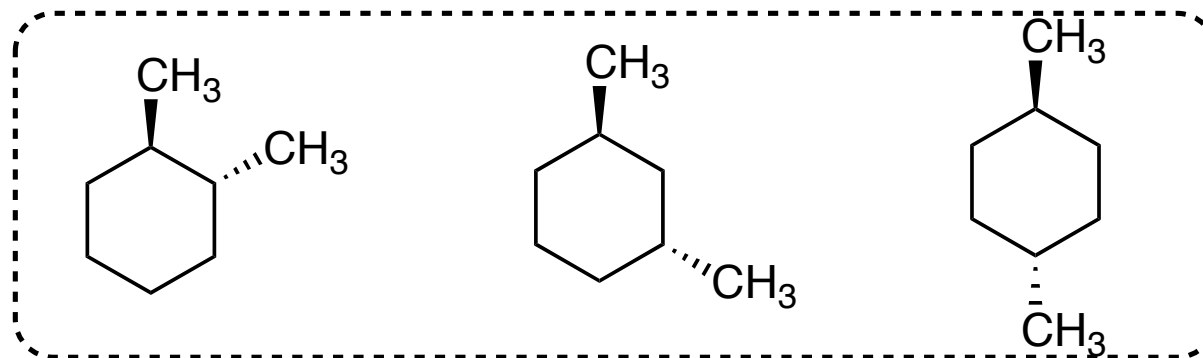
## 立体異性体



1,1-異性体



シス体



トランス体

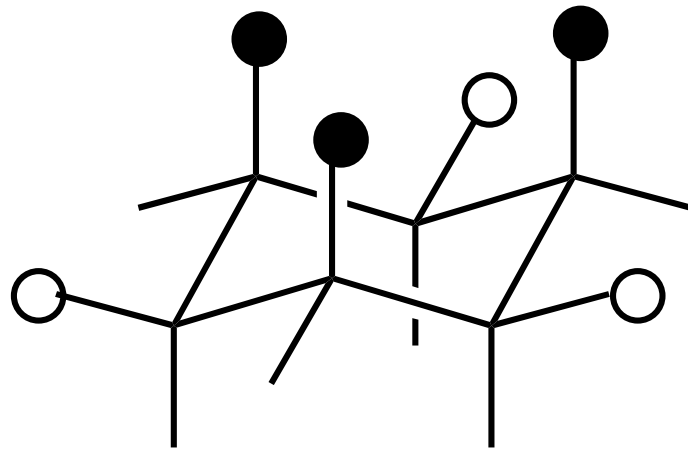
1,2-異性体

1,3-異性体

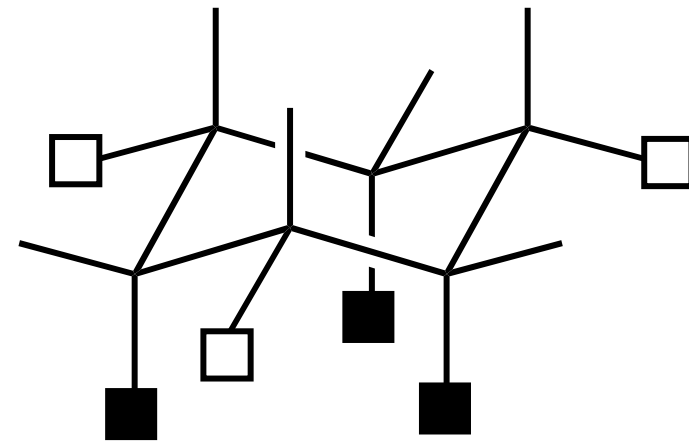
1,4-異性体

# シス体・トランス体をいす形で書く

環平面の「上側」



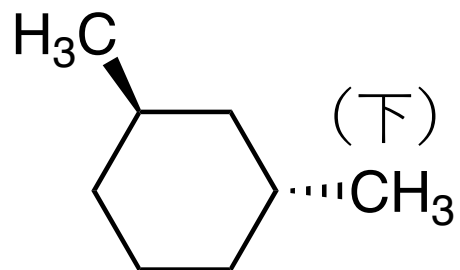
環平面の「下側」



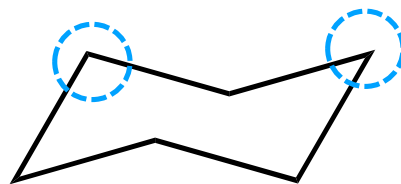
(●■ : アキシタル、○□ : エクアトリアル)

# シス体・トランス体をいす形で書く (例)

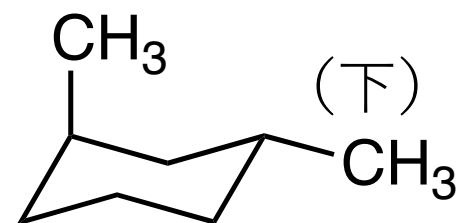
例： (上)



(上) (下)

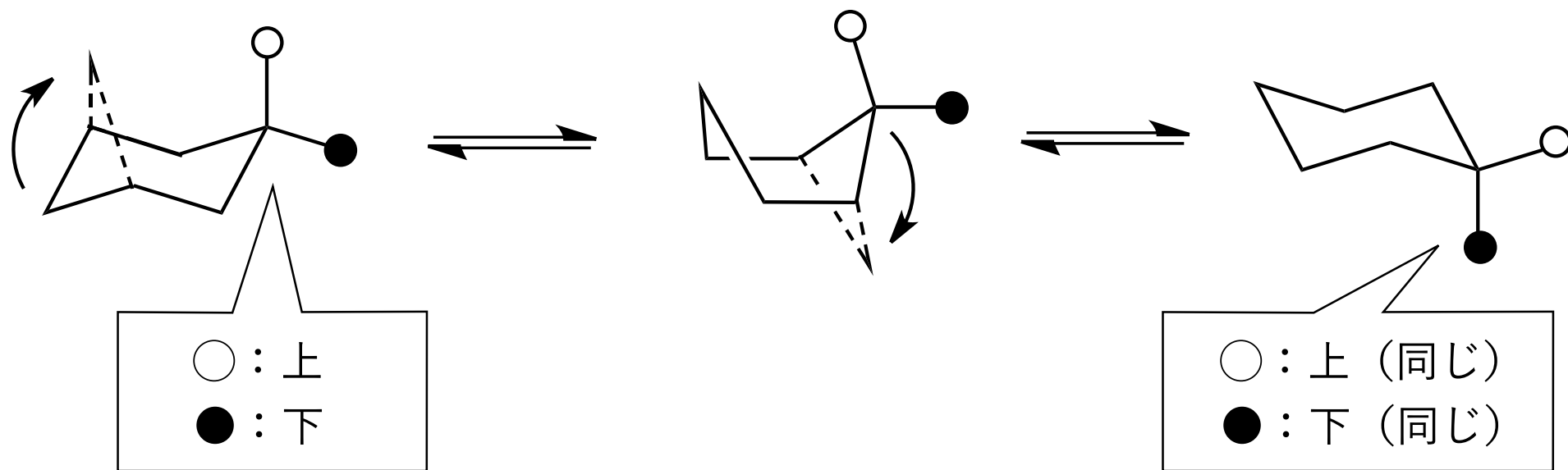


(上)





# 立体異性体と環反転

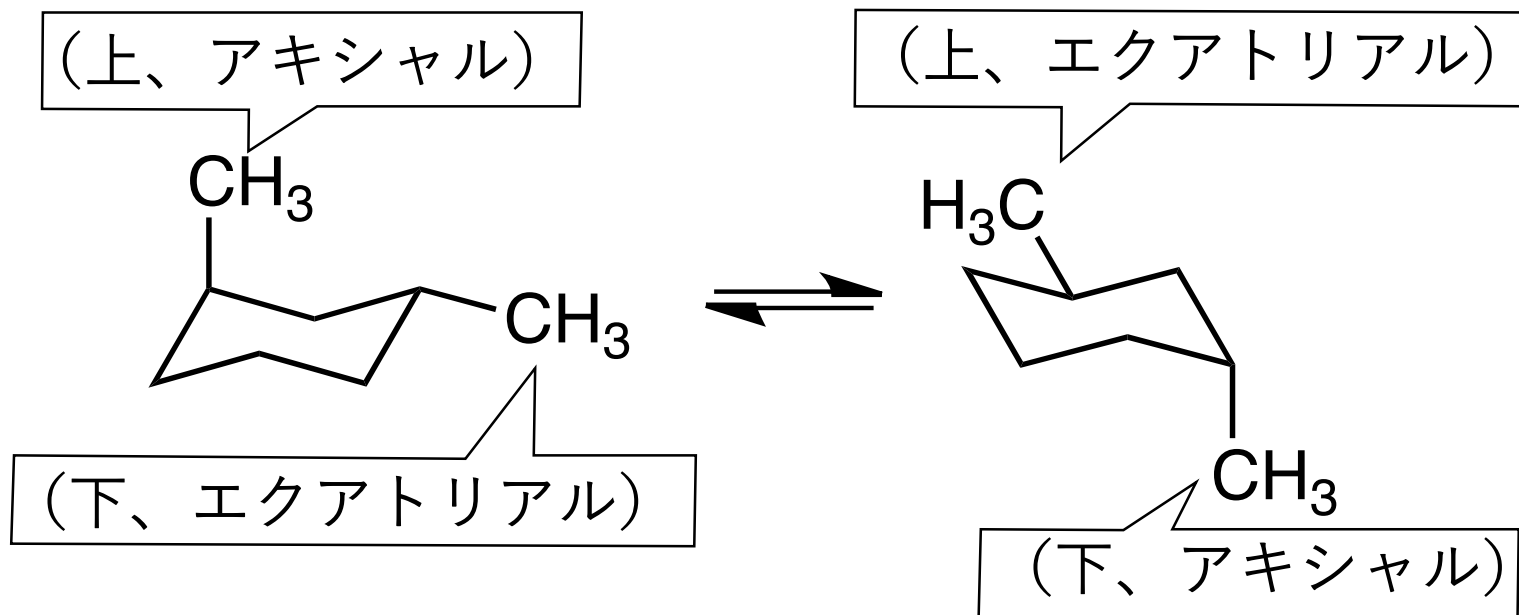


環反転しても、置換基の「上」「下」は変わらない

(つまり、「別の立体異性体」になることはない)

# シス体・トランス体と環反転

例：



【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。