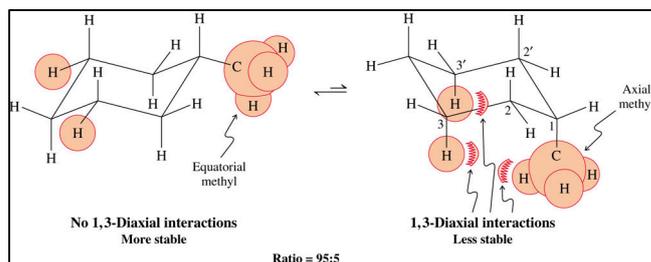


4-4. 置換シクロヘキサン

メチルシクロヘキサンのメチル基は
 エクアトリアル位またはアキシアル位に存在
 →これらの配座異性体はエネルギーが異なる
 =平衡が偏って存在している($1.7 \text{ kcal mol}^{-1} = 95:5$)
 →メチル基から見て 3 位の位置にある水素との
 立体反発
 →置換シクロヘキサンは



置換基の種類による安定性の差の違い

単純アルキル基の場合はアルキル基が
 大きいほどエネルギー差も大きい
 (*tert*-Bu 基では $5 \text{ kcal mol}^{-1} = 10^5:1$)

- ・ハロゲンは Br から I になると
 エネルギー差が減少

Substituent	ΔG° [kcal mol ⁻¹ (kJ mol ⁻¹)]	Substituent	ΔG° [kcal mol ⁻¹ (kJ mol ⁻¹)]
H	0 (0)	F 小	0.25 (1.05)
CH ₃	1.70 (7.11)	Cl	0.52 (2.18)
CH ₂ CH ₃	1.75 (7.32)	Br	0.55 (2.30)
(CH ₃) ₂ CH	2.20 (9.20)	I 大	0.46 (1.92)
(CH ₃) ₃ C	~ 5 (21)		
HO-C(=O)-	1.41 (5.90)	HO	0.94 (3.93)
CH ₃ O-C(=O)-	1.29 (5.40)	CH ₃ O	0.75 (3.14)
		H ₂ N	1.4 (5.9)

Note: In all examples, the more stable conformer is the one in which the substituent is equatorial.

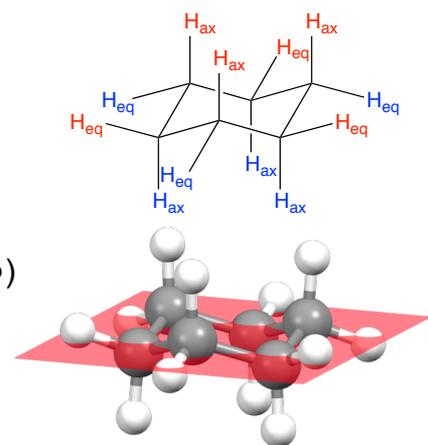
-
- ・アルキル基に比べると他の置換基は 1,3-ジアキシアル相互作用が小さい
 →シクロヘキサンに直結した原子の周りが空いているから

二置換シクロヘキサンの相対的な安定性

※二置換シクロヘキサンには *cis*, *trans* 異性体が存在する
 右図ではアキシアル水素(H_{ax})とエクアトリアル水素(H_{eq})のうち
 シクロヘキサン環の水素は、

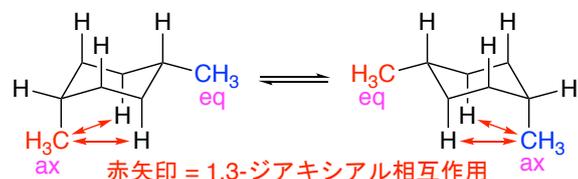
(平均平面については右図の赤い面で示してあるのでイメージを掴め)

- ・ 2 つの置換基が同じグループに属する場合は
 異なるグループに属する場合は



cis-1,4-dimethylcyclohexane では

片方のメチル基がアキシアル位、
 もう片方のメチル基がエクアトリアル位にある
 =どちらの配座異性体も CH₃ と H の間の
 1,3-ジアキシアル相互作用を 2 つ持つ



→

trans-1,4-dimethylcyclohexane では両方のメチル基が

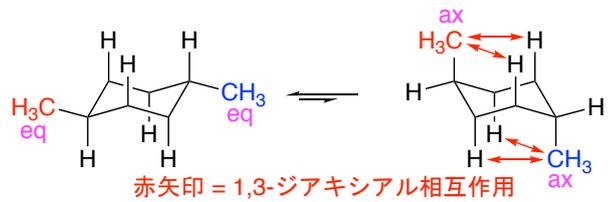
アキシアル位かエクアトリアル位に同時に存在

=左辺は 1,3-ジアキシアル相互作用を全く持たない

&

→左辺が $3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ だけ安定→平衡は左に偏る

(この数字は表 4-3 のメチルシクロヘキサンの配座異性体間のエネルギー差の 2 倍である)



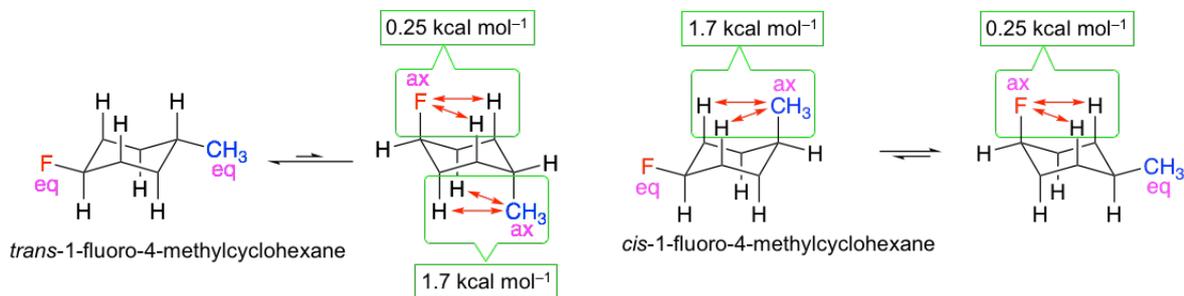
異なる置換基を持つ二置換シクロヘキサン

trans-1-fluoro-4-methylcyclohexane では F と CH₃ が両方 ax に来たら両方が立体反発を持つ

→不安定化の和がエネルギー差になる→

cis-1-fluoro-4-methylcyclohexane では F が ax に来るより CH₃ が ax に来る方が不安定化が大きい

→不安定化の差がエネルギー差になる→



4-5. より大きな環のシクロアルカン

省略・読めばわかります

4-6. 多環アルカン

多環アルカン=

多環アルカンは二種類に分類可能

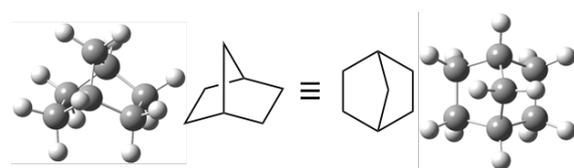
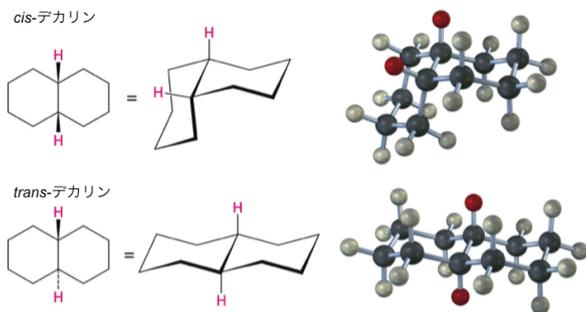
縮合二環系：隣り合った 2 原子を共有した多環アルカン

架橋二環系：離れた 2 原子を共有した多環アルカン

※架橋二環系では

縮合二環系の例：デカリン(異性体が存在)

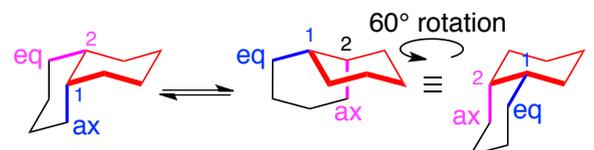
架橋二環系の例：ノルボルナン



デカリンはその平面構造の水素の向きで異性体を区別できる(p48：破線・実線くさび形表記)

cis-デカリンは

trans-デカリンは



第5章 立体異性体

5-0. 異性体の分類

異性体：分子式が同じで構造が異なる化合物

構造異性体：原子が結合する順が異なる異性体

立体異性体：原子が結合する順は同じだが空間的な配置が異なる異性体

例：*cis,trans* 異性体・配座異性体

鏡像立体異性体：そのままでは重ね合わせられないが、鏡に映すと重ね合わせられる異性体

対掌性＝そのままでは重ね合わせられないが、鏡に映すと重ね合わせられるものどうしの関係 (掌は「てのひら」という漢字)

5-1. キラルな分子

自身の鏡像と重ならない分子はキラル(chiral)であると呼ばれる(=対掌性を持つ)

※

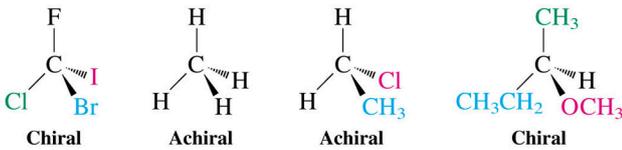
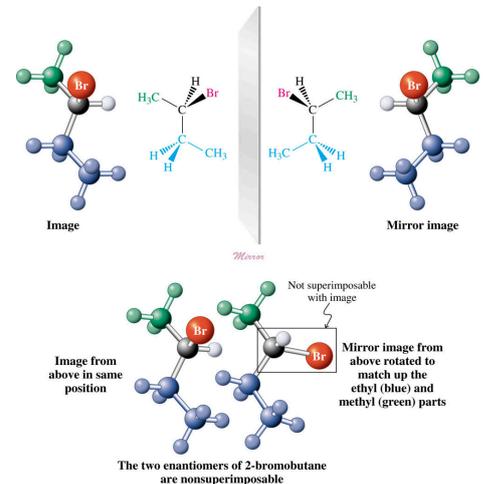
→比旋光度(後述)以外の物理的・化学的な性質が全く同じ

右図の 2-bromobutane にはエナンチオマーの関係にある

2種類の構造がある

⇔その鏡像に重ね合わせることができる化合物は

アキラル(achiral)であると呼ばれる



Not superimposable with mirror image

Superimposable with mirror image

Not superimposable with mirror image

2-bromobutane には4個の置換基が全て異なる原子が含まれる

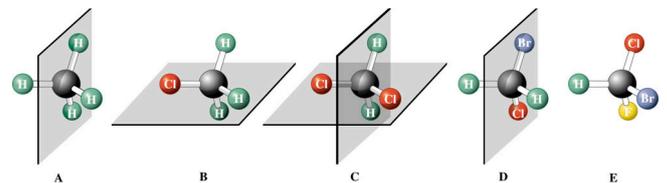
このような原子を不斉原子(asymmetric atom)・立体中心(stereocenter)と呼ぶ

※立体中心を1つだけ持つ分子は必ずキラルである

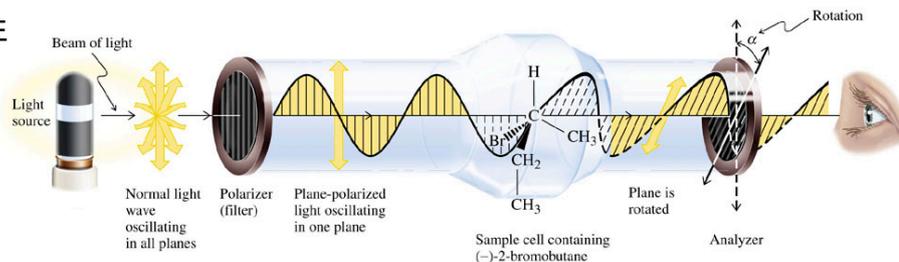
※立体中心を持たなくてもキラルな化合物は存在(例：らせん階段の右巻き・左巻き)

※ある分子がキラルかどうかの判定基準

= ≠不斉原子を有する



5-2. 光学活性



平面偏光がキラル分子の溶液中を通過すると

観測者から見た回転の向きで左旋性(符号-)と右旋性(符号+)が決まる

化合物名の前に回転の向きを示す記号をつける

回転の角度 α は光が通過する際に出会う分子の数に比例→

異なる試料どうしで回転角度を比べるために

$$\text{比旋光度 } [\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \times c}$$

α : 実測の旋光度($^\circ$), t : 測定温度($^\circ\text{C}$), l : 入射光の波長(nm),
 l : 試料セルの長さ(dm = 10 cm, セルの長さが 1 m ならこの値は 10)
 c : 試料濃度(g mL $^{-1}$)

入射光には通常はナトリウムランプが発する黄色の光(D 線)を用いる

記載例 : $[\alpha]_D^{25}$: 25 $^\circ\text{C}$ で測定、入射光にナトリウム D 線を用いた場合

※比旋光度は

※(+)のエナンチオマーと(-)のエナンチオマーはそれぞれ旋光度の符号が逆になる

=これらの 1:1 混合物は旋光性を示さない=光学不活性

※この 1:1 混合物をラセミ体と呼ぶ

片方のエナンチオマーがもう一方のエナンチオマーに異性化しながら 1:1 の平衡混合物になることがある : この過程をラセミ化と呼ぶ

・一方のエナンチオマーがもう一方よりも多く存在する混合物の旋光度は、多い方と少ない方の差によって決まる→エナンチオマー過剰率(ee)と旋光度が比例する

エナンチオマー過剰率(ee)=主エナンチオマーの割合(%)-副エナンチオマーの割合(%)

5-3. 絶対配置 : R,S 順位則

絶対立体配置(absolute configuration) :

絶対立体配置を示すためのルールがあれば、化合物の名前から構造式が書ける

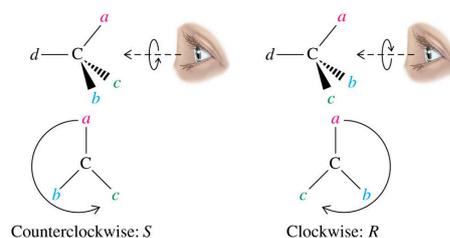
※Cahn-Ingold-Prelog の順位則 :

規則 1 : 不斉炭素に直結した 4 つの原子の中でより原子番号の大きなものがより高順位
(同位体はより重い方が高順位)

規則 2 : 置換基の最初の原子で決まらない場合はキラル中心から 2 番目の原子で比較

規則 3 : 多重結合は同じ数の単結合と等価とする

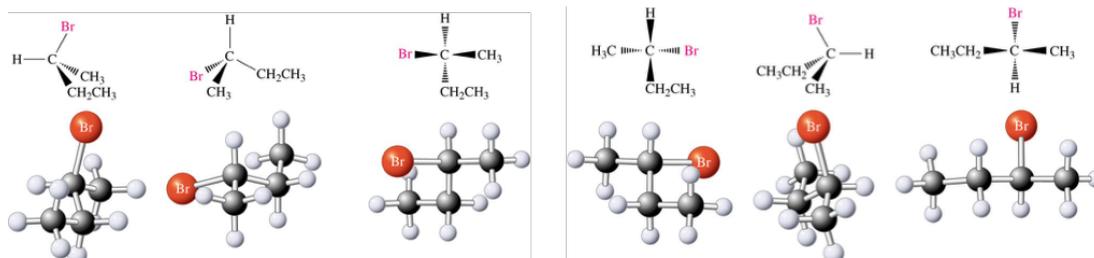
※順位則に従って不斉炭素の 4 つの置換基に順位をつけたら



※構造式だけを見て R,S 配置を決められるようになるまで何度でも練習すること

わからない場合は分子模型を組み立てて分子の立体をイメージせよ

(例 : 以下は教科書に出てくる構造式だが、これを全て S 配置に帰属できれば理解はできている)



※R,S 表示は旋光度の符号とは直接関係が無いことに注意すること