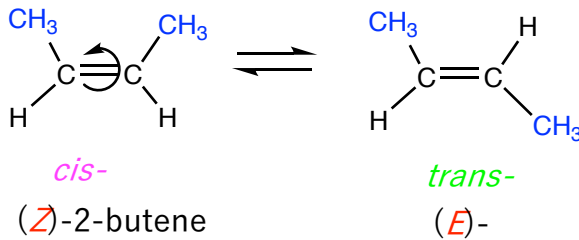


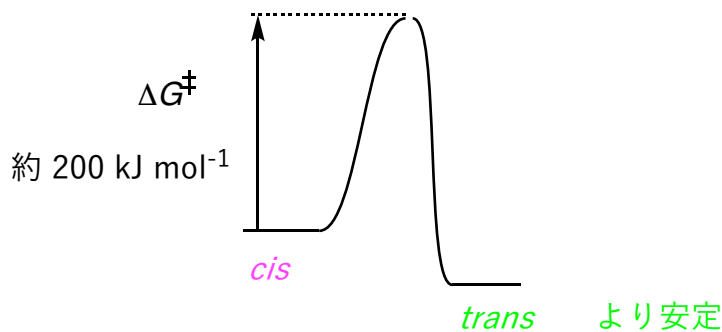
6. 立体化学 Stereochemistry – A. 立体配座 Conformation

6.1. アルケンの配座異性体 Conformers 「幾何異性体 Geometrical Isomer」 ともよぶ

1) 2-butene



二重結合の回りの回転：困難だが不可能ではない



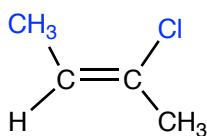
(復習) 二重結合に関する配座異性体のIUPAC命名法

- 1) 各炭素原子に結合した置換基のうち優先順位の高いほうに注目
- 2) 注目した2つの置換基の二重結合に対する位置関係をみる
 - Z : 同じ側 (zusammen)
 - E : 反対側 (entgegen)

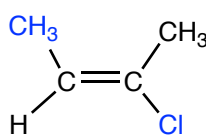
置換基の優先順位 **重要!**

付け根の原子の原子番号が大きい方が優先順位高い

cf.) *cis-trans* 命名法との違い

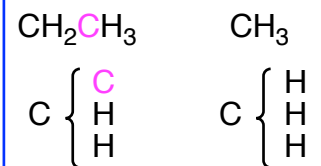


trans-
 (Z) -2-chloro-2-butene



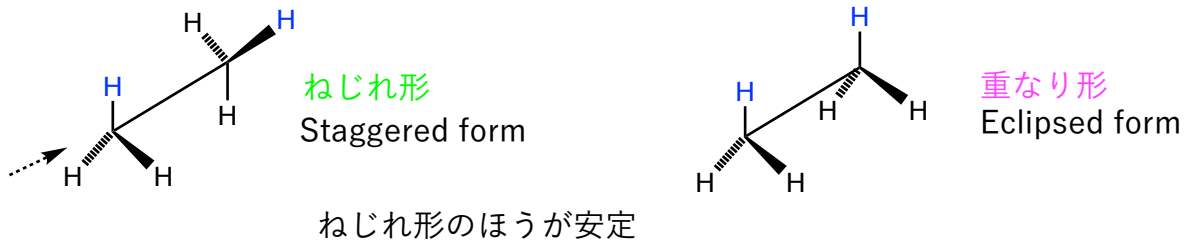
cis-
 (E) -2-chloro-2-butene

付け根の原子が同じ時はその次の原子で比較

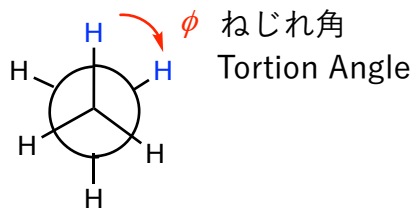
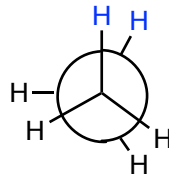


6.2. Ethaneの立体配座

(1) ねじれ形と重なり形



(2) Newman 投影式

重なり形： $\phi = 0$ と見なす

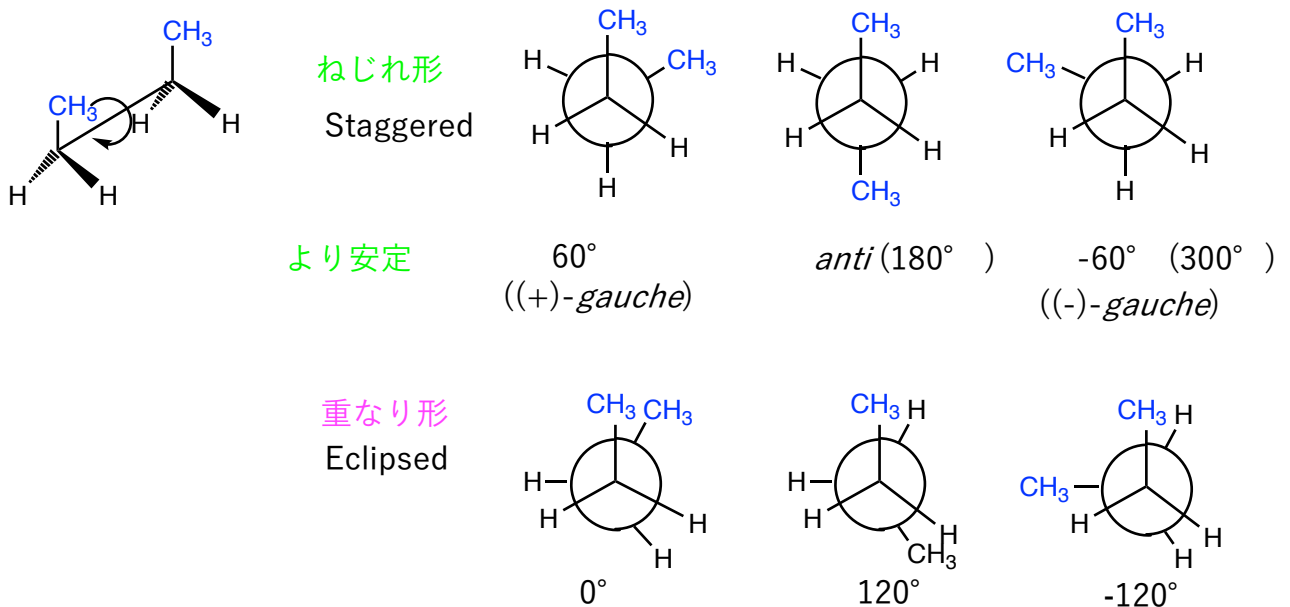
6.3. ねじれ角の求め方

a) どの置換基（原子）に注目するか？（3通り）

- 1) 3つとも同じ置換基の場合：時計回りにみて一番近い置換基
- 2) 2つが同じ置換基の場合：残る1つの置換基
- 3) 3つとも違う置換基の場合：優先順位の高い置換基

b) 手前の炭素原子に結合している置換基から時計回りを正として角度を測る。

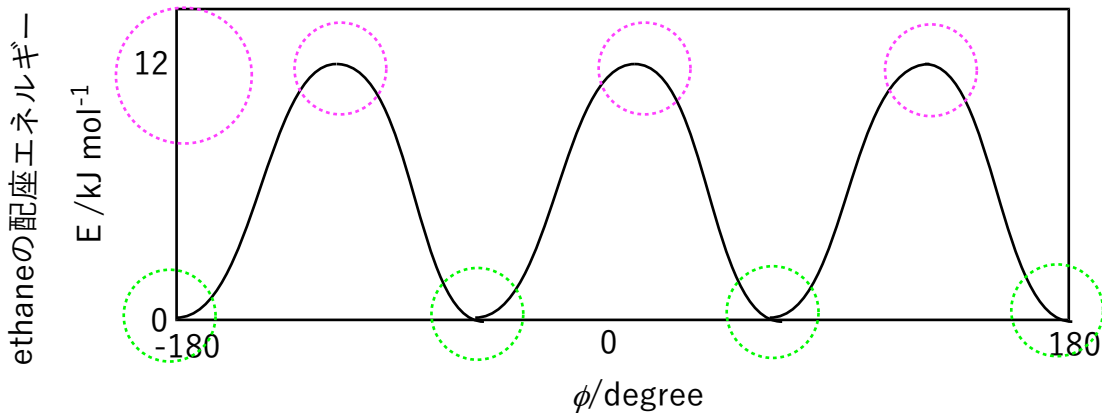
6.4. butaneの配座異性体 Conformers



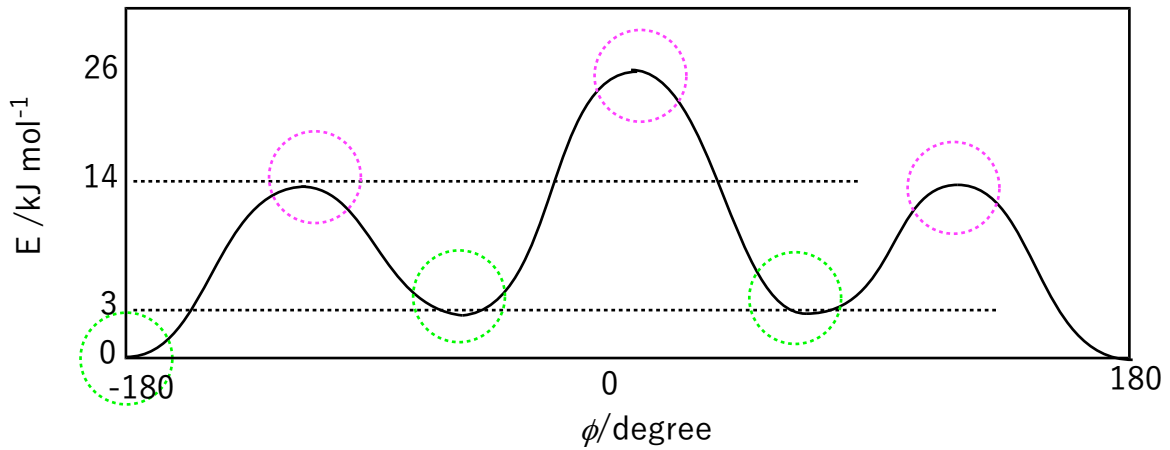
6.5. 配座解析

ねじれ角 ϕ で表される立体配座と、配座エネルギーで表される相対的安定性との関係

(1) ethaneの配座解析



(2) butaneの配座解析



anti (180°) 配座異性体がもっとも安定

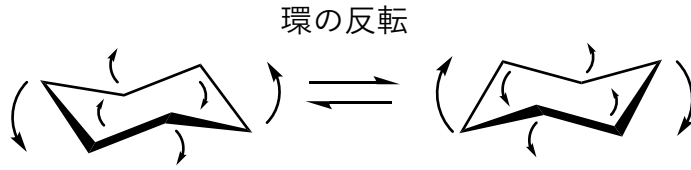
(補足) エネルギー差 (ΔE) と存在比 (298 K) (物理化学) $\Delta E = -RT \ln(x)$

$\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$	1 : x	$\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$	1 : x
10	0.017	-1	1.5
5	0.13	-1.7	2
1	0.67	-5.5	9
0	1	-11.3	99

$$\ln(x) = \log_e x$$

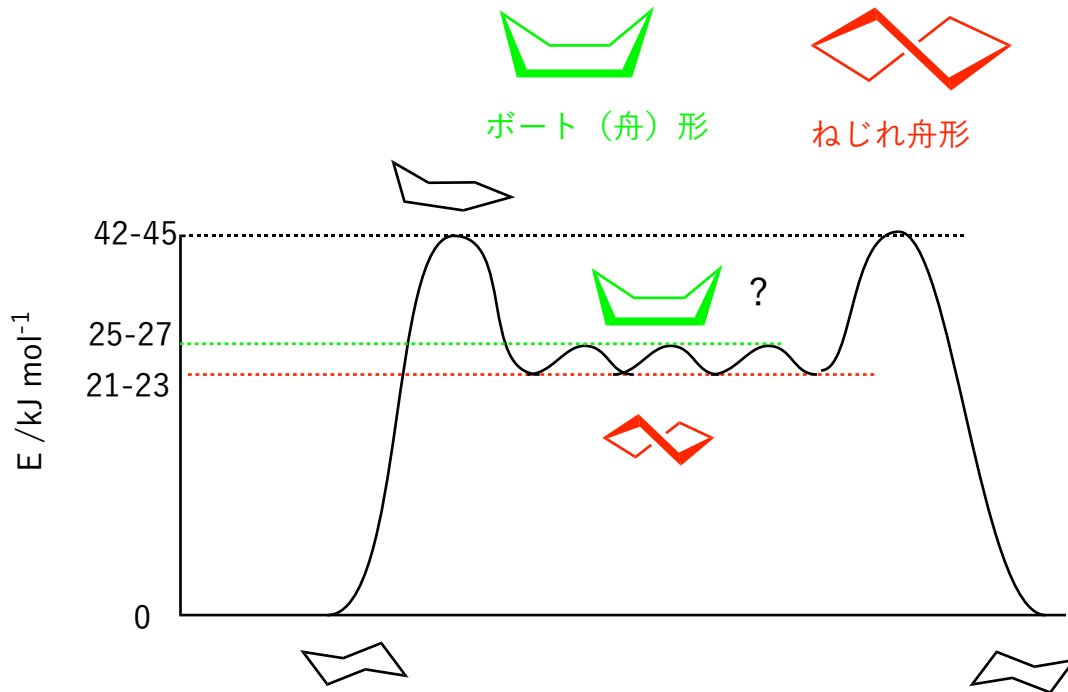
6.6. Cyclohexane

a) イス形

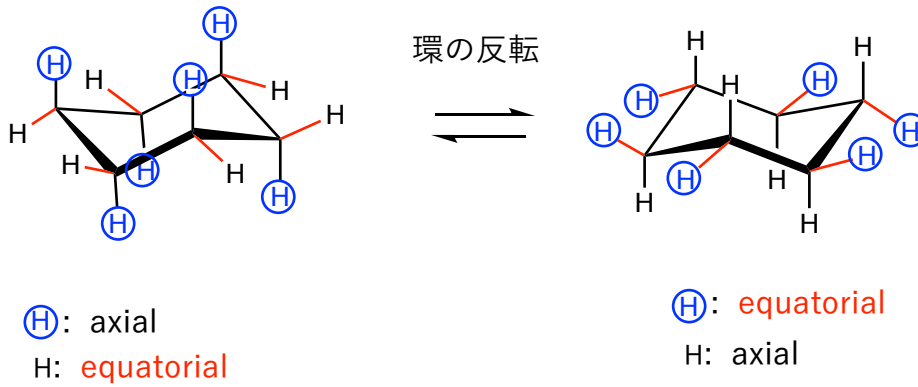


b) 配座解析

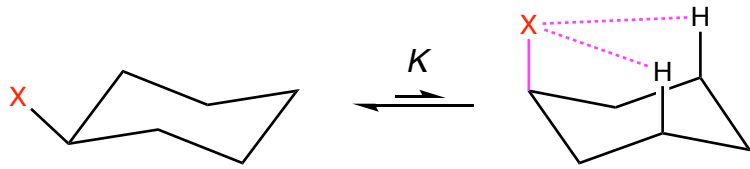
中間体として可能性のある2つの構造



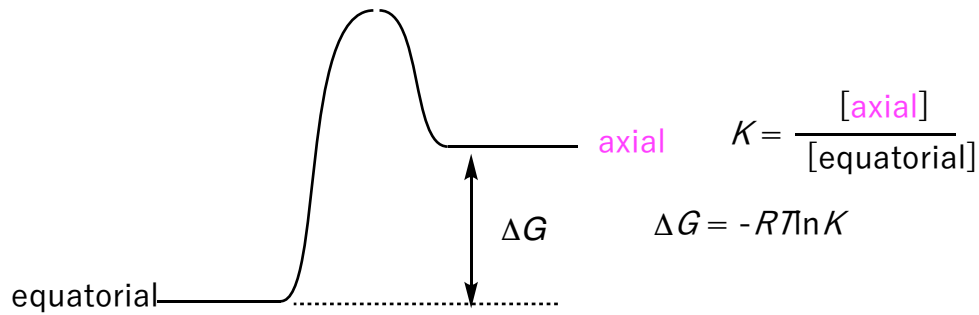
c) 2種類の水素原子



6.7. 置換 Cyclohexanes



反発：1,3-diaxial相互作用



X	$\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$	
F	0.6 - 1	
Cl	2	} 原子半径増加 $\Delta G \uparrow$ 相殺 結合長の増加 $\Delta G \downarrow$
Br	2	
I	2	
CN	0.7 - 0.8	sp 混成：直線状
CH ₃	7	
CH ₂ CH ₃	7.5	
	9	
	>17	axialの配座異性体検出できない
OCH ₃	3	

(補足) Gibbs エネルギー差 (ΔG) と平衡定数 (K) 298 K (物理化学)

$\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$	K	$\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$	K
10	0.017	-1	1.5
5	0.13	-1.7	2
1	0.67	-5.5	9
0	1	-11.3	99