

## テキスト鑑定「シクロヘキサンの立体構造」

シクロヘキサンは、炭素原子 6 個、水素原子 12 個からなる環状の飽和炭化水素（シクロアルカン）であり、その立体構造は、有機化学の重要なテーマとなっている。ところが、テキストの記述に問題がありながら、そのまま教師にすら見過ごされ、学生にも正しい理解がされないままになっていることが多い。

### 1. シクロヘキサンの立体異性体

シクロヘキサンにどのような立体異性体があるかについて、いす形と舟形があると書いてあるテキストが多い。これは正しくない。どちらもシクロヘキサンの立体配座（コンフォメーション）であるが、いす形は平衡構造なので立体異性体の 1 つであるのに対し、舟形は遷移状態であって立体異性体ではない。

#### Check Point 1: 舟形（遷移状態）を立体異性体として扱っていないか？

シクロヘキサンの立体異性体には、いす形のほかに、いす形よりエネルギーが高く不安定なねじれ形がある。舟形は、ねじれ形の立体配座とその対掌体とを間を結ぶ遷移状態である。舟形はねじれ形より約 4 kJ/mol 高い。このエネルギー障壁は、室温の  $RT$  (約 2.4 kJ/mol) より少し大きいだけなので、ねじれ形は舟形の遷移状態を越えて別のねじれ形へと、熱エネルギーで容易に移り変わる。

### 2. シクロヘキサンの立体配座

シクロヘキサンの立体配座には、図 1 に示す 5 種類の形が知られている。このうち、一番安定なものがいす形(chair)である。ねじれ形(skew)は、いす形が反転する途中の中間体であり、そのエネルギーはいす形より約 30 kJ/mol ほど高い。いす形とねじれ形は、いす形より約 50 kJ/mol 高いところにある半いす形(half-chair)の遷移状態を介して結ばれている。

いす形には、炭素原子 1, 3, 5 が上にある形（図 1 左端）と、下にある形（図 1 右端）がある。左端の 3 つのいす形は、見る方向が異なるが、全部同一である。同様に右端の 3 つも同一である。図 1 左端の中段を見ると、4 個の炭素原子 1-3-4-6

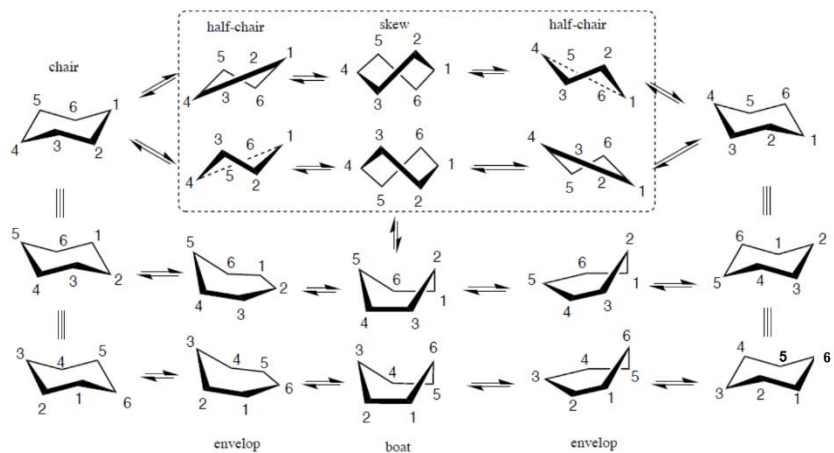


図 1 シクロヘキサンの立体配座

chair : いす形, half-chair : 半いす形, envelope : 封筒形, skew : ねじれ形, boat : 舟形

がつくる平面に対し、炭素原子 2 と 5 が平面の上下に折れ曲がった形になっている。図 1 の右端中段のいす形では、2 と 5 が平面の反対側に折れ曲がっている。これら 2 つのいす形は、いすの上部と下部の位置が反転しており、これはいす形の反転とよばれる。図 1 上段には、ねじれ形を経る反転経路が示されている。ねじれ形と半いす形には対掌体（光学異性体）があるため、図 1 にはたがいに鏡像関係になる反転経路 2 組が示されている（ここでは、対掌体どうしをまとめて 1 種類の立体配座として数えたが、対掌体を別の種類の立体配座として区別すると、シクロヘキサンの立体配座は 7 種類とカウントされる）。

シクロヘキサンの立体配座には舟形(boat)があり、ねじれ形の 2 つの対掌体どうしを結ぶ遷移状態になっている。図 1 の中段を見ると、4 個の炭素原子 1-3-4-6 がつくる平面に対し、舟形では炭素原子 2 と 5 が同じ側に折れ曲がっている。4 個の炭素原子 1-3-4-6 の平面を維持しながら舟形を介していす形が反転する経路として、図 1 の中段と下段のように封筒形(envelope)を 2 度経由する経路が考えられる。封筒形

は、遷移状態ではないが、いす形より約 50 kJ/mol 高いところにあり、その高さはほぼ半いす形に近い。

シクロヘキサンの環に沿って炭素原子に 1 から 6 まで番号をつけて立体配座を考えると、それぞれの立体配座は何通りあるだろうか。その答えは、いす形 2、ねじれ形 6、舟形 6、半いす形 12、封筒形 12 であるが、そのことをきちんと記述しているテキストは残念ながら見当たらない。

### Check Point 2: 立体配座の種類と数がきちんと記述されているか?

ほとんどのテキストで、「いす形は舟形を経由して反転する」と書かれている。すでに述べたように、封筒形と半いす形の高さはほぼ同程度なので、封筒形を経由する反転は、半いす形を経由する反転と同程度の起こりやすさをもつと推定することができる。また、仮に封筒形を経由する経路が起こりにくいとしても、半いす形を経由して生じたねじれ形が、半いす形よりはるかに低い位置にある舟形を経由して別のねじれ形に変わってから、もう 1 つの半いす形を越えて反転したいす形に変わる経路をとる確率は無視できないと推定される。したがって、いす形の反転が起きるときには、舟形を経由する変化が必ず起こると考えて間違いではない。けれども、図 1 の上段から明らかなように、舟形を経由せずにいす形の反転が起り得ることを記載していないテキストが多いのは、一体どうしたことなのだろうか。

### Check Point 3: いす形の反転が舟形を経由せずに起こりうることを示されているか?

## 3. 立体配座の表記

シクロヘキサンの立体配座は、通常、図 1 のように表記され、いす形や舟形の形がよくわかる。これはたいへん便利な表記法で、非常によく利用されている。ところが、立体配座の変化や個数を考察するとき、同一の形が見る方向で違った表記になるため混乱しやすく、異なる立体配座を数え上げるのが難しくなるなど、必ずしも合理的な表記といえない面がある。

図 2 に示すように、シクロヘキサン環の炭素原子に 1 から 6 の番号を付け、右上から 1・・・6 が時計回りに並ぶ方向から見ると、立体配座を簡潔に表すことができる。各炭素原子が、上方 (up) にずれていれば○、下方 (down) にずれていれば●、その中間なら無印とすることで、立体配座をまぎれなく表現することができる。

いす形には、2 通りの立体配座があるが、そのうちの 1 つ (奇数番号が上向き、偶数番号が下向き) を、○と●を用いて表すと、図 2 の左上のようになる。もう 1 つのいす形は、○と●を入れ替えたものになる。

ねじれ形は、図 2 の上中央に示すように、1 組の C-C 結合の炭素が上下にずれ、それと対角の関係にあるもう 1 組の C-C も上下にずれ、他の 2 つの炭素は中間の位置にある。中間の位置にある炭素原子の組合せが 3 通り、隣り合う炭素原子の上下の組合せが 2 通りなので、ねじれ形は全部で 6 通りある。

舟形は図 2 の右上のように 1 組の対角の 2 原子が一方にずれ、残りの 4 原子が他方にずれた構造であり、対角の組合せが 3 通り、上下のずれが 2 通りなので、全部で 6 通りある。

半いす形は、図 2 左下のように隣り合う 1 組の C-C 結合が上下にずれ、他の 4 原子が平面をつくる。ずれる結合が 6 通り、ずれ方が 2 通りなので、合計 12 通りある。封筒形は、1 つの原子だけが平面からずれた構造であり、ずれの位置が 6 通り、ずれ方が 2 通りで、合計 12 通りある。

図 2 の表記を用いると、シクロヘキサンの立体配座を系統的に理解し容易に数え上げることができる。

### Check Point 4: 立体配座をまぎれなく系統的に表す工夫がなされているか?

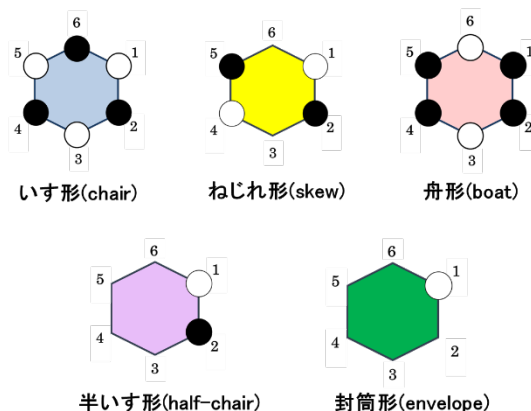


図 2 シクロヘキサンの立体配座の凹凸

(○●) 表記

#### 4. 反応経路の統一表記

図1の表記で、反応経路を統一的理解し、まとめるのは容易でない。図2に示された凹凸表記を用いると、シクロヘキサンの反応経路を統一的に示すことができる。遷移状態と平衡構造を結ぶ反応経路は、理論的に固有反応座標(Intrinsic reaction coordinate, IRC)として、決定することができる。図2の表記を用い、IRCで結ばれた反応経路を整理すると、次のようになる。(封筒形立体配座はIRC上にはないので、ここでは省略する。)

##### 4.1 いす形反転経路

いす形的一方から他方へシクロヘキサン環が反転する最短経路は、1つのねじれ形を通り、その前後で2つの半いす形の遷移状態を経由する6種類に分類される。そのようすを、図3に示す。

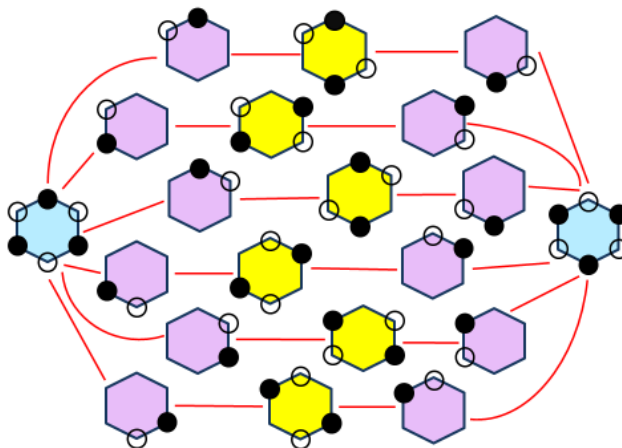


図3 シクロヘキサン環の最短反転経路

##### 4.2 舟形を経由する環状変換経路

6個のねじれ形は、図4に示すように、6個の舟形の遷移状態を介し、円環状の鎖のように結ばれている。

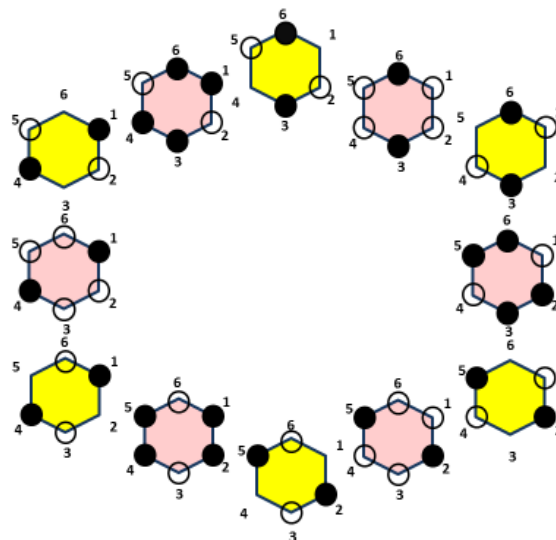


図4 ねじれ形と舟形が交互に並んだ環状変換経路

##### 4.3 シクロヘキサン環の配座変換経路の全容

図3と図4をあわせると、シクロヘキサン環のIRCに沿った配座変換経路は、2つの6角錐の底面を合わせた形になる。2つの6角錐の各頂点にいす形があり、底面の6角形の6個の各頂点にねじれ形があり、6角形の6個の各辺上に舟形があり、各6角錐の頂点と底面上の6個のねじれ形とを結ぶ合計12個の各辺上に半いす形が位置している。シクロヘキサンの立体配座の変換経路の全容を系統的に示しているテキストは、ほとんど見当たらない。

Check Point 5: IRCで結ばれた立体配座変換経路の全容が示されているか？

参考資料：シクロヘキサン立体配座変換経路の全貌 [https://iqce.jp/ohno/Cyclohexane\\_Conformation.pdf](https://iqce.jp/ohno/Cyclohexane_Conformation.pdf)