

# 【有機化合物の立体構造】

## 異性体

分子式は同じであるが性質の異なる化合物同士の関係。



## 異性体 化学式



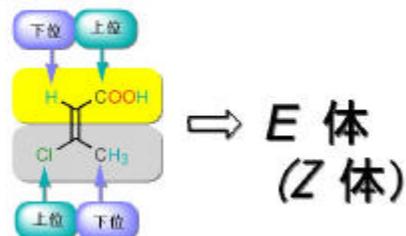
## 立体異性体 幾何異性体

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 国際純正応用化学連合)

置換基の順位法則(上位順)

- 1) 原子番号の大きいもの。
  - 2) 質量数の大きいもの。
  - 3) 孤立電子対を考慮する場合、孤立電子対の原子番号を0とする。
  - 4) 多重結合は、単結合に相手原子が結合しているものとする。
- 注: 1)-4) で決定できない場合は、次の原子の最も上位の原子で比較する。

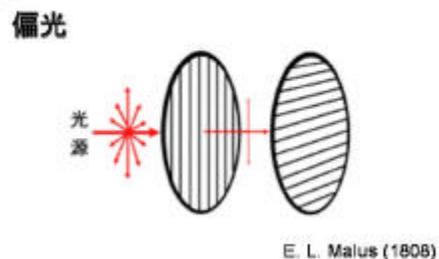
## 立体異性体 幾何異性体



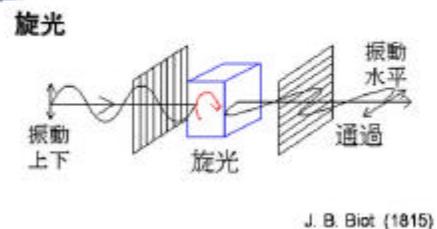
## 立体異性体 光学異性体

	d-フェニルアラニン	l-フェニルアラニン
融点	同じ	
機器データ	同じ	
比旋光度	$[\alpha]_D = +35^\circ$	$[\alpha]_D = -35^\circ$
味	甘い	苦い

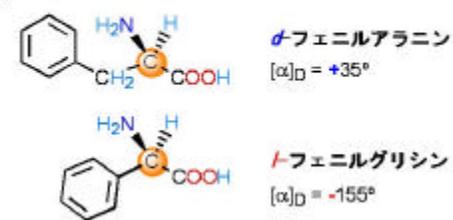
## 立体異性体 光学異性体



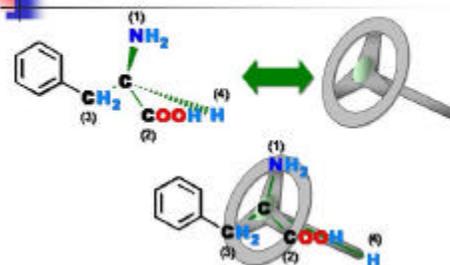
## 立体異性体 光学異性体



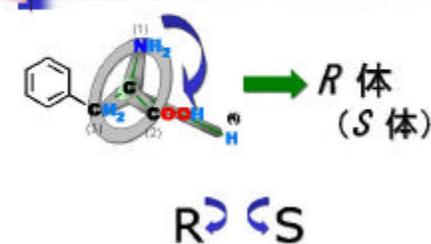
## 立体異性体 光学異性体



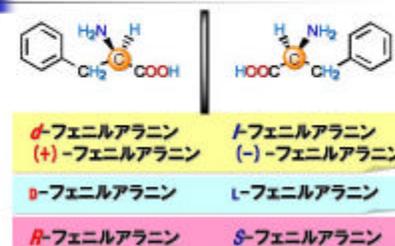
## 立体異性体 光学異性体



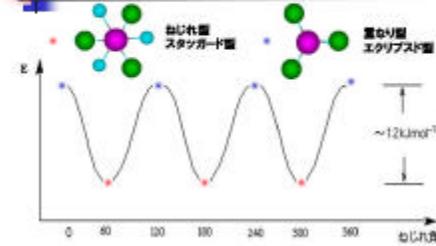
## 立体異性体 光学異性体



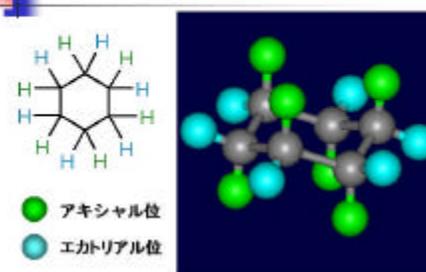
## 立体異性体 光学異性体



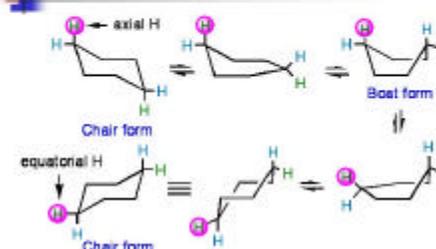
## 立体異性体 配座異性体



## 立体異性体 配座異性体



## 立体異性体 配座異性体



## 1. 構造異性体と立体異性体

- ジメチルエーテルとエタノールとは、構造異性体の中の官能基異性体の関係である。
- フタル酸、イソフタル酸、およびテレフタル酸は、構造異性体の中の位置異性体の関係である。
- ペンタン、2-メチルブタン、および2,2-ジメチルプロパンは、構造異性体の中の骨格異性体の関係である。
- マレイン酸とフマル酸とは、立体異性体の中の幾何異性体の関係である。
- cis-1,2-ジメチルシクロプロパンと trans-1,2-ジメチルシクロプロパンとは、立体異性体の中の幾何異性体の関係である。
- トレオニンとアロトレオニンとは、立体異性体の中の幾何異性体（ジアステレオマー）の関係である。
- d-乳酸とl-乳酸は、立体異性体の中の光学異性体の関係である。
- シクロヘキサンの舟形と椅子形は、立体異性体の中の配座異性体の関係である。

## 2. キラル と光学活性

- キラル分子とは、自らの鏡像と同一物にならない（重ね合わない）分子を言う。
- アキラル分子とは、自らの鏡像と同一物となる（重なり合う）分子をいい、この分子には対称面を持つことが特徴である。
- キラル分子になる要素として、中心不斉（不斉炭素）、軸不斉、面不斉、ねじれ不斉等がある。
- 分子内に不斉炭素があっても必ずしもその化合物がキラル分子になるとは限らない。
- 光学活性とは、平面偏光を回転させる性質をもつものをいう。

## 3. エナンチオマー とジアステレオマー

- ジアステレオマーは、すべての立体異性体の中で光学異性体を除いたものである。
- エピマーとは、構造中の不斉要素の1つだけの立体配置を逆転させたものである。
- 光学活性化合物およびそのエナンチオマーそれぞれの物理的性質は同じである。
- 光学活性化合物およびそのジアステレオマーそれぞれの物理的性質は一般的には異なる。
- 光学異性体の表記法である d は(+) に、さらに l は(-) に対応する。

## 4. ラセミ体とメソ化合物

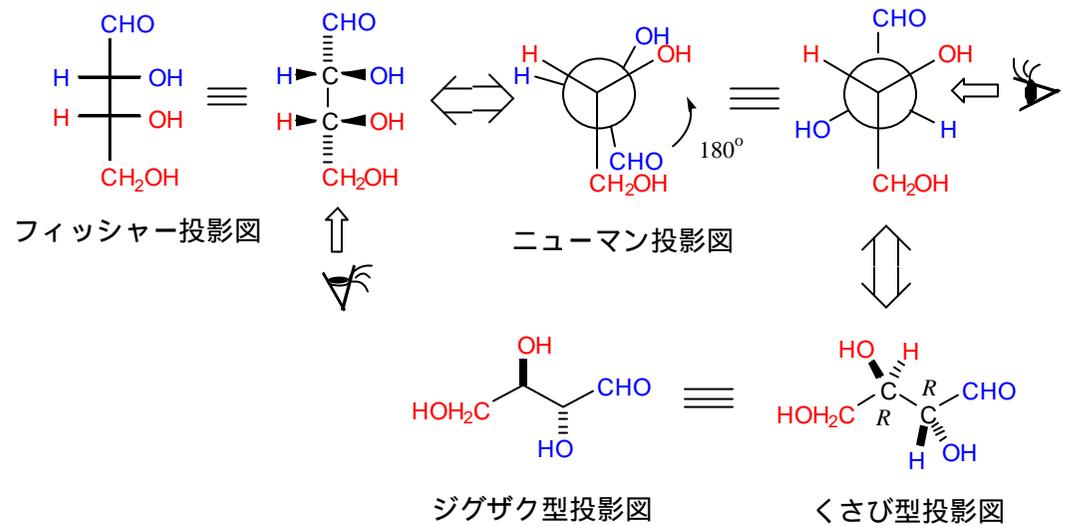
- ラセミ体とは、キラル化合物の右旋性物質と左旋性物質との当量混合物をいう。
- メソ体とは、分子内にキラル要素もつが、対称面を持つためにアキラルな化合物をいう。
- ラセミ体とメソ体とのそれぞれの旋光度は、ともに0°である。
- 光学活性化合物およびそのラセミ体それぞれの物理的性質は同じであるとは限らない。
- 分子内に不斉炭素があっても必ずしもその化合物にエナンチオマーが存在するとは限らない。
- 酒石酸は、2個の不斉炭素が存在し、d-酒石酸、l-酒石酸、meso-酒石酸の3種の立体異性体が存在する。

## 5. 絶対配置の表示法

- 化合物の旋光度を測定しても、その構造のRSは判定できない。
- 置換基の優先順位を決定する第一条件は、原子番号の大きさである。
- 比較する原子が同種の場合は、その原子についている原子あるいは原子団で比較する。
- 置換基の優先順位規則では、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  基は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  基より上位となる。
- 置換基の優先順位規則では、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  基は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  基より上位となる。
- 置換基の優先順位規則では、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  基は、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$  より下位となる。

## 6. Fischer 投影式と Newman 投影式を用いて有機化合物の構造を書くことができる。

### D-Erythrose



- フィッシャー投影図では、最も長い炭素骨格を主鎖に選び、縦方向に描く。
- フィッシャー投影図では、側鎖は、紙面に向かって手前に配置した立体構造である。
- ニューマン投影図では、隣接する原子をその結合軸方向から眺めたときに見えるイメージに基づいている。
- くさび型投影図では、紙面手前に位置する置換基の罫線を太線で、紙面奥のそれは点線で描く。
- ジグザク型投影図では、くさび型投影図のうち炭素主鎖をジグザクに描く。
- ジグザク型投影図では、炭素原子および水素原子が省略されることが多い。
- ジグザク型投影図で隣接する炭素原子上にある注目する置換基が、太線と点線との種類が同じものを syn 型と呼び、違うものを anti 型と呼ぶ。
- フィッシャー投影図で、隣接する炭素原子上の注目する置換基が、主鎖を軸に左右が同じ方向に位置するものを erythro 型と呼び、違うものを threo 型と呼ぶ。

## 7. エタン および ブタン の立体配座と安定性について

- エタンの炭素原子の回転による配座異性体において、最も安定な配座はねじれ型であり、最も不安定な配座は重なり型である。
- ブタンの2,3位の炭素原子の回転による配座異性体において、アンチ型が最も安定な配座であり、次に安定な配座は、ゴーシュ型である。
- シクロヘキサンの椅子型配座を構成している炭素原子間の配座は、すべてスタaggerドである。