

立体構造の表し方

$$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O} & & \\ & | & | & | & || & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - & \text{C} & - \text{OH} \\ & | & | & | & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{OH} & & & \end{array}$$
 ← こちから見ると

破線-くさび型表示 **ニューマン投影式** **フィッシャー投影式**

こちから見たものを押しつぶして書くと

破線-くさび型表示

実線、破線、くさび型線の3種類で**官能基の立体的な配置**を示す(最もよく使われる) sp^3 混成は、「正四面体」構造であることを思い出す！

ニューマン投影式

原子の位置を結合の方向から見た図
 円の中心部分に炭素(2位の炭素)があり、その奥側にも炭素(3位の炭素)がある

この交点が2位の炭素をあらわす この円が3位の炭素をあらわす

こちから見ると

2位と3位の炭素の結合に沿った方向から見る。3位の炭素は2位の炭素に隠れて見えないが、3位の炭素に結合した水素とメチル基は見える。

フィッシャー投影式

破線-くさび型表示 四面体炭素を2本の交差する線で表す(交点に炭素)

こちから見たものを押しつぶして書くと

水平方向の結合は紙面より手前側
上下方向は紙面より後ろ側

異性体

同じ分子式を持っているが性質の異なる化合物

異性体

- 結合の仕方が違う → **構造異性体**
- 結合の仕方が同じだが三次元的な配置が異なる → **立体異性体**
 - 鏡像異性体(左手と右手)
 - ジアステレオ異性体(シス-トランス)
 - 配座異性体(ねじれ-重なり)

構造異性体

分子式: $C_2H_6O_5$

CH_3-CH_2-OH CH_3-O-CH_3
 エタノール ジメチルエーテル

同じ原子を同じ数だけ持つが、結合の順序や結合の種類が違う化合物

結合の仕方や順序が違うので、化学的・物理的な性質も異なる

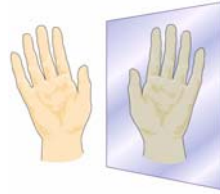
立体異性体

同じ原子を同じ数だけ持ち、結合の順序も同じだが、三次元的な配置が違う化合物

- 鏡像異性体 (エナンチオマー) = 光学異性体
- ジアステロ異性体 (ジアステロマー)
- 配座異性体 (コンフォメーション・アイソマー)

鏡像異性体

キラル

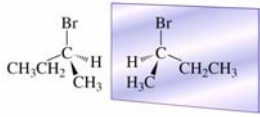


アキラル



鏡像と重ねあわせることができない 鏡像と重ねあわせることができる

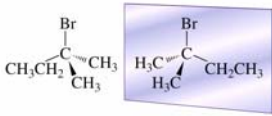
エナンチオマー



キラルな分子

(鏡像とは重ね合わせることができない
= 実像と鏡像は異なる分子)

同一分子



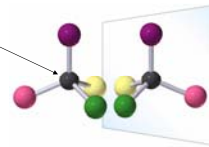
アキラルな分子

(鏡像とは重ね合わせることができる
= 実像と鏡像は同一分子)

不斉炭素を持つ分子が鏡像異性体を持つ(例外あり)

不斉炭素

n個の不斉炭素を持つ分子には、最大2ⁿ個の立体異性体が存在する



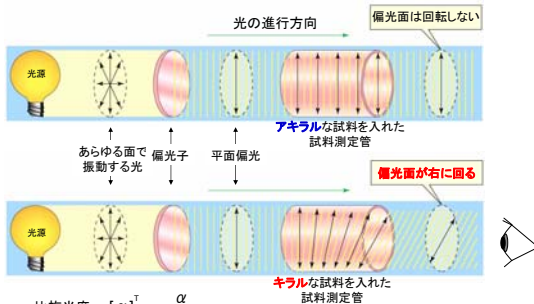
鏡像の4つの官能基の中のどれか2つを入れ替えると実像になる

不斉炭素は、4つの異なる置換基に結合している

不斉炭素を1つ持つ化合物には、鏡像異性体がある。不斉炭素が2つ以上の場合は、化合物の構造により鏡像異性体のある場合と無い場合がある。

キラル分子の特徴

光学活性 (後で出てくるR,S配置と混同しないこと)

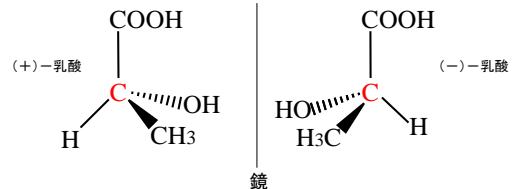


$$\text{比旋光度} \quad [\alpha]_D^T = \frac{\alpha}{l \times c}$$

α : 実測旋光度、 l : 光路長 (dm)
 c : 濃度 (1 ml中の試料のg数)

時計回りに回転... 右旋性 (+)
反時計回りに回転... 左旋性 (-)

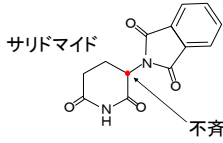
右旋性と左旋性



エナンチオマーの片方が右旋性 (+) なら、もう一方は左旋性 (-) 旋光度以外の物理的性質 (融点、沸点、溶解度など) や化学的性質は同じ

鏡像異性体が同じ量だけ混ぜたものは、ラセミ体又はラセミ化合物と呼ばれ旋光度は、(+)回転と(-)の回転が打ち消し合って0になる。

なぜ鏡像異性体を学ぶことが重要なのか？



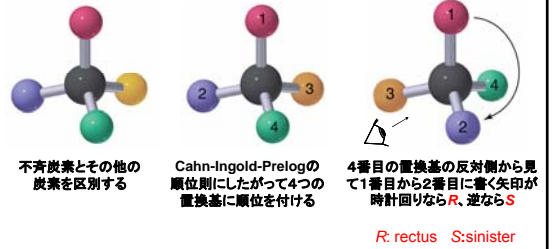
右旋性・・・鎮痛作用
左旋性・・・催奇性

上市された薬はラセミ体であったため、この薬を飲んだ妊婦から多くの奇形をもった赤ちゃんが生まれた

生体分子のほとんどはキラルであり、キラルな分子はキラルな分子を認識して相互作用(反応)する

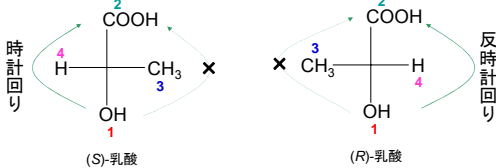
副作用をできるだけ避けることを目的に、鏡像異性体を光学分離した医薬品が増えている

R,S表示法



不斉炭素の回りの官能基(原子)の立体的な配置(絶対配置という)を区別する

フィッシャー投影式で書かれている場合のR,S表示



最低の優先順位の置換基が縦方向の結合上にある場合、矢印が時計回りならR配置、反時計回りならS配置となる。また、最低順位の置換基が横方向の結合上にあるときは、各々上記とは逆になる。

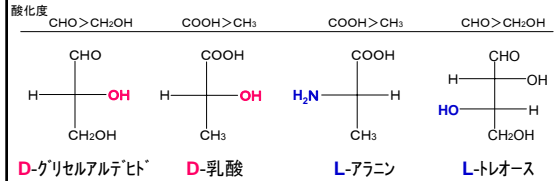
優先順位が最も高い官能基から、次の2番目の優先順位の官能基に矢印を書く時、4番目をとばすことはできるが、3番目をとばすことはできない。

フィッシャー投影式で互いの構造の差異を比較する場合、反転させたり、90°回転させたりして比べると間違えやすい。回転させるときは、左右どちらかに必ず180°回す。

D, L表示法

- 糖やアミノ酸などの構造を表す場合に使われる
- フィッシャー投影式で構造を表示した時、水酸基やアミノ基の位置で異性体を区別する

1. 炭素鎖を縦方向に置く
2. 酸化度の高い官能基を上、低いものを下に置く
3. 水酸基やアミノ基が右側にあるものがD(dextro)体、左側にあるものをL(levo)体
4. 複数の水酸基がある場合は、一番下の不斉炭素に結合する水酸基の向きで決める

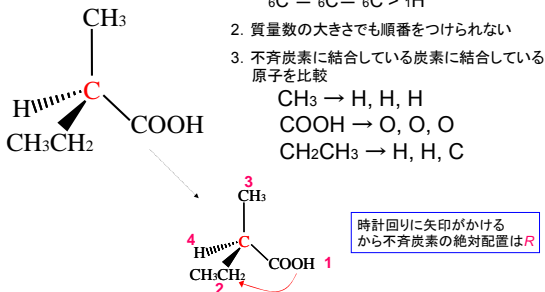


章末問題

絶対配置をR,Sで示せ

Cahn-Ingold-Prelogの順位則に従って順位付け

1. 原子番号の大きい順
 $6C = 6C > 1H$
2. 質量数の大きさでも順番をつけられない
3. 不斉炭素に結合している炭素に結合している原子を比較
 $CH_3 \rightarrow H, H, H$
 $COOH \rightarrow O, O, O$
 $CH_2CH_3 \rightarrow H, H, C$

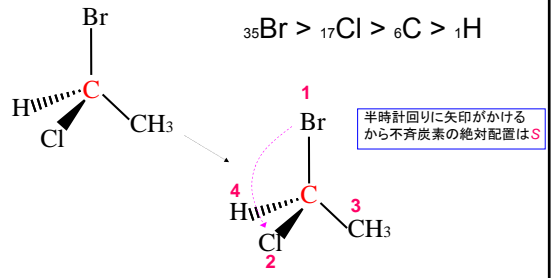


絶対配置をR,Sで示せ

Cahn-Ingold-Prelogの順位則に従って順位付け

1. 原子番号の大きい順

$35Br > 17Cl > 6C > 1H$



分子不斉: 不斉炭素を持たないが、鏡像異性体のある化合物

アレン化合物 ($>C=C=C<$ 、集積二重結合)

両端の2つの炭素のp軌道が直行しているので隣り合う2つのπ結合が90°ずれる

手前の基(H)が後ろの基(CH₃)よりも優先順位が高い

反時計回りなので絶対配置はS

炭素原子以外のキラル中心

互いにエナンチオマー

ジアステレオ異性体

結合の順序や種類は同じだが、対応する原子の間の距離が異なる化合物

マレイン酸 フマル酸

2置換体ではシス-トランスの定義が容易だが、3置換以上のアルケンでは不明瞭

Z異性体 E異性体

次の化合物は、E体 or Z体?

(a)

(b)

ジアステレオ異性体

複数の不斉炭素を持つ化合物の場合

鏡像異性体 鏡像異性体

D-エリトロース L-エリトロース L-トレオース D-トレオース

ジアステレオ異性体

2つある不斉炭素の一方の絶対配置が異なる

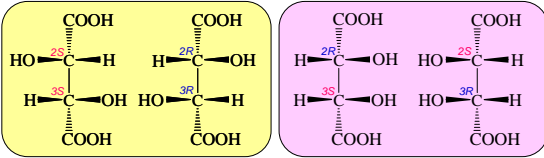
炭素鎖の同じ側に類似の基がある鏡像異性体・・・**エリト**型エナンチオマー
炭素鎖の反対側に類似の基がある鏡像異性体・・・**トレオ**型エナンチオマー

アルドヘキソースのジアステレオマー

| | | | |
|----------|----------|-------------|-----------|
| D-Allose | D-Altose | D-Glucose | D-Mannose |
| D-Gulose | D-Idose | D-Galactose | D-Talose |

例: 酒石酸

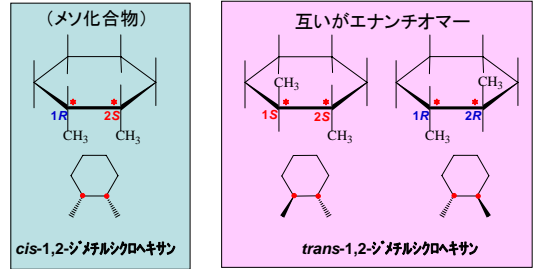
メソ化合物 (不斉炭素を持つがエナンチオマーがない)



| 立体異性体 | 融点 (°C) | 旋光度 [α] _D | 水への溶解度 (g/100 ml, 20°C) |
|---------|---------|----------------------|-------------------------|
| (+) | 170 | +12 | 139 |
| (-) | 170 | -12 | 139 |
| メソ体 | 148 | 0 | 125 |
| (±)ラセミ体 | 206 | 0 | 20.6 |

ジアステレオマー

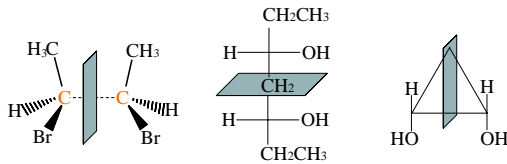
ジメチルシクロヘキサンの異性体



ジアステレオマー

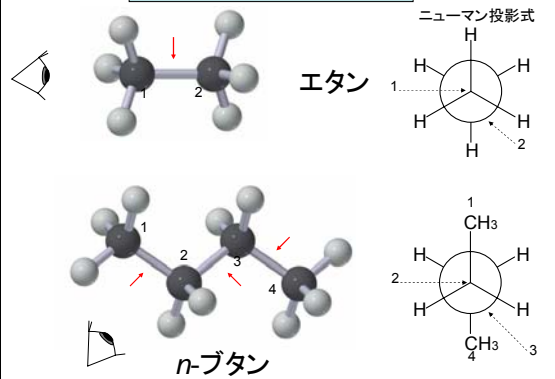
* , • : 不斉炭素

酒石酸などに加え、2つ以上の不斉炭素を持ち、分子内に対称面を持つ下記のような化合物はエナンチオマーがないがメソ化合物である



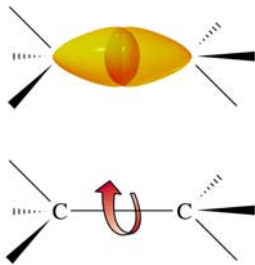
1つの不斉炭素に結合している原子や官能基がもう一方の不斉炭素に結合しているものと同じ

配座異性体

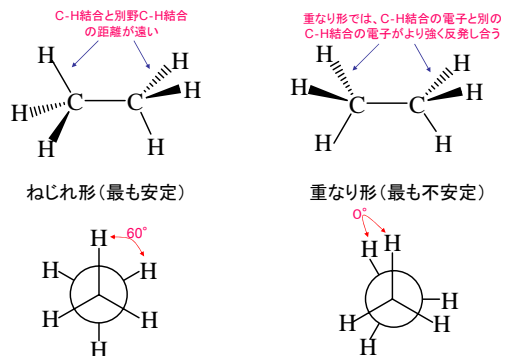


シグマ結合 = sp³軌道と別の炭素のsp³の軌道との重なり

σ結合は、軸対称(環構造は別)なので軌道の重なりを大きく変えないで回転する

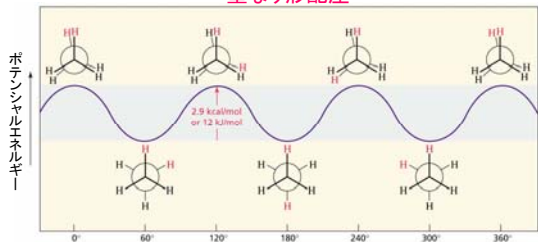


ねじれ形と重なり形の立体配座



エタンの配座異性体のポテンシャルエネルギー

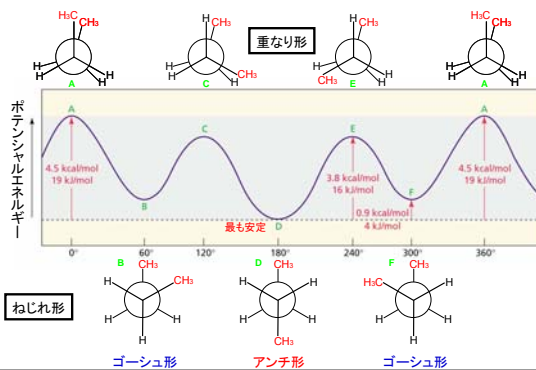
重なり形配座



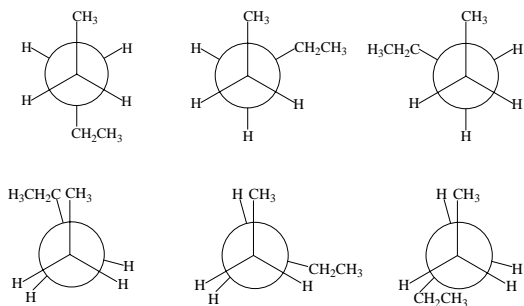
2つの配座にエネルギー差があることで、炭素-炭素間の回転は全くの自由ではないが、その差 (12 kJ/mol) は相互交換が室温で1秒間に何百万回も起こるほど低いものである

無限の配座が存在し、エタンの配座異性体は分離できない

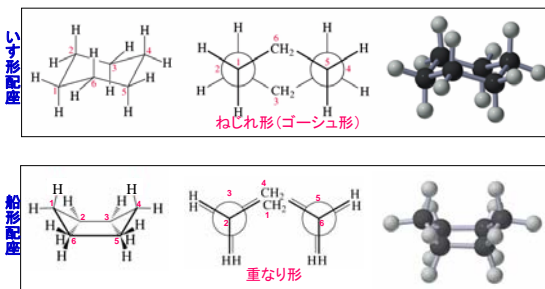
n-ブタンの配座異性体のポテンシャルエネルギー



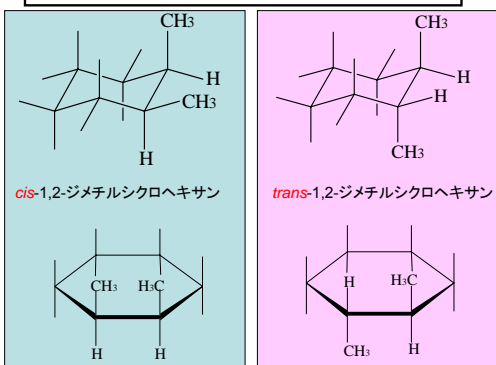
ペンタン C_5H_{12} をC2-C3結合で回転させた時にできる
ねじれ形配座異性体と重なり形配座異性体を書け



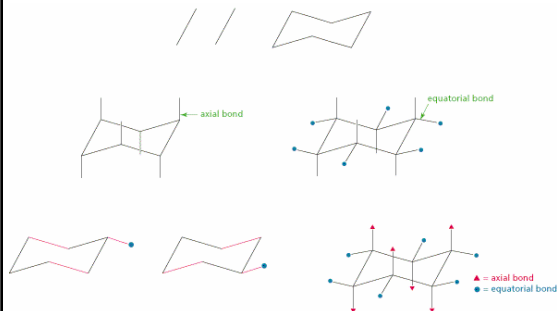
シクロヘキサンの立体



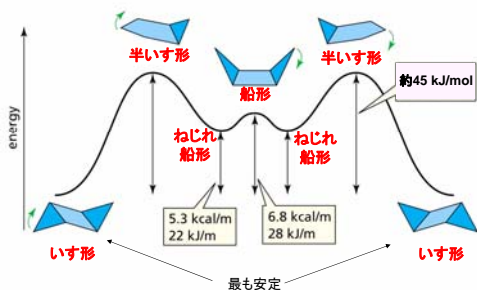
シクロヘキサンのイス形構造が書けるようになっておこう



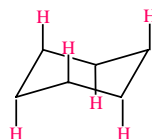
シクロヘキサンの書き方



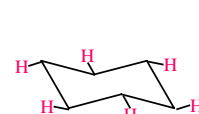
シクロヘキサンの配座の違いによるエネルギー変化



アキシアル水素

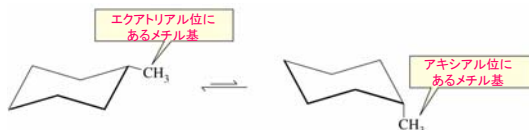


エクアトリアル水素



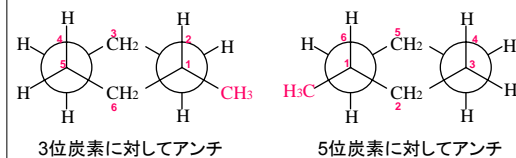
環の反転が起こると、アキシアル位にあった置換基がエクアトリアル位にくる

どちらの配座がより安定か？

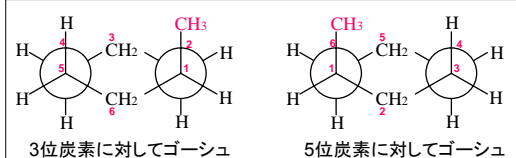


エクアトリアル位にメチル基がある配座の方がアキシアル位にあるものよりもより安定である。何故ならば、エクアトリアル位にある方が置換基が広い空間を占め、立体反発が小さいから。

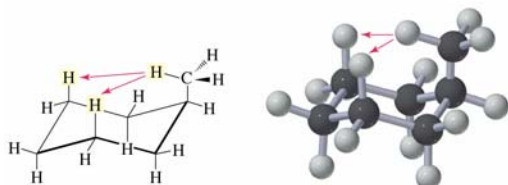
メチル基がエクアトリアル位にある時



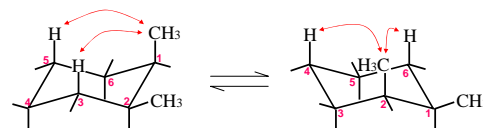
メチル基がアキシアル位にある時



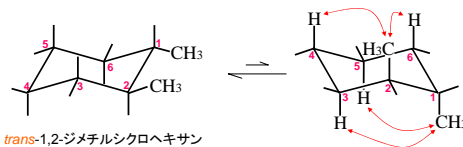
1,3-ジアキシアル相互作用



大きな置換基がアキシアル位を占める配座では、その置換基と同じ側にある2つのアキシアル水素(または別の置換基)との距離が接近しているため、立体反発が大きくなる。



cis-1,2-ジメチルシクロヘキサン



trans-1,2-ジメチルシクロヘキサン

異性体の種類、化学構造の表示の
仕方について復習しておこう

- 異性体には、どんな種類があるか？
- 異性体を表示する方法にはどんなものがあるか？
- 右旋性、左旋性とは？
- R*, *S*表示法とは？
- D*, *L*表示法とは？
- E*, *Z*表示法とは？
- エリトロ、トレオ型エナンチオマーとは？
- 各配座異性体とポテンシャルエネルギーとの関係は？