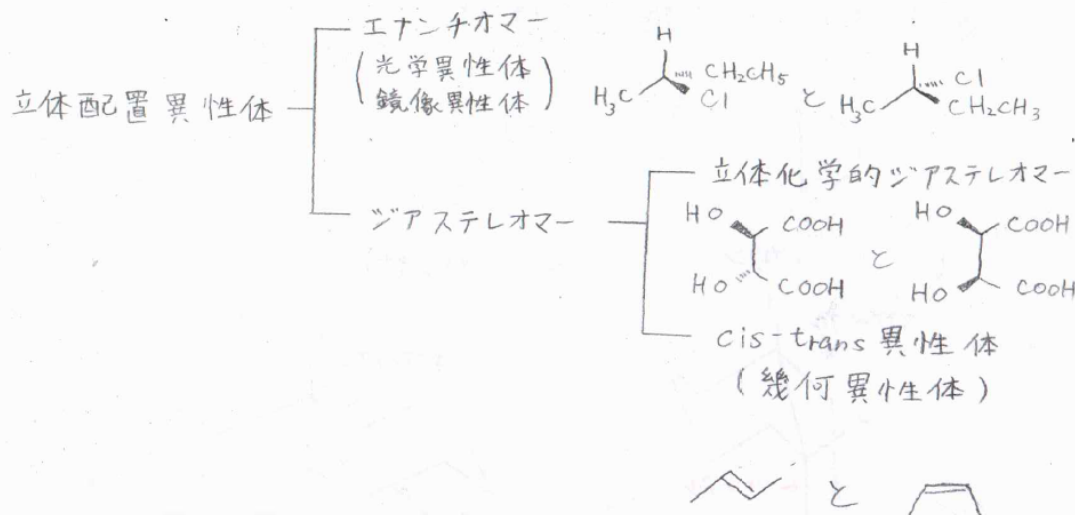
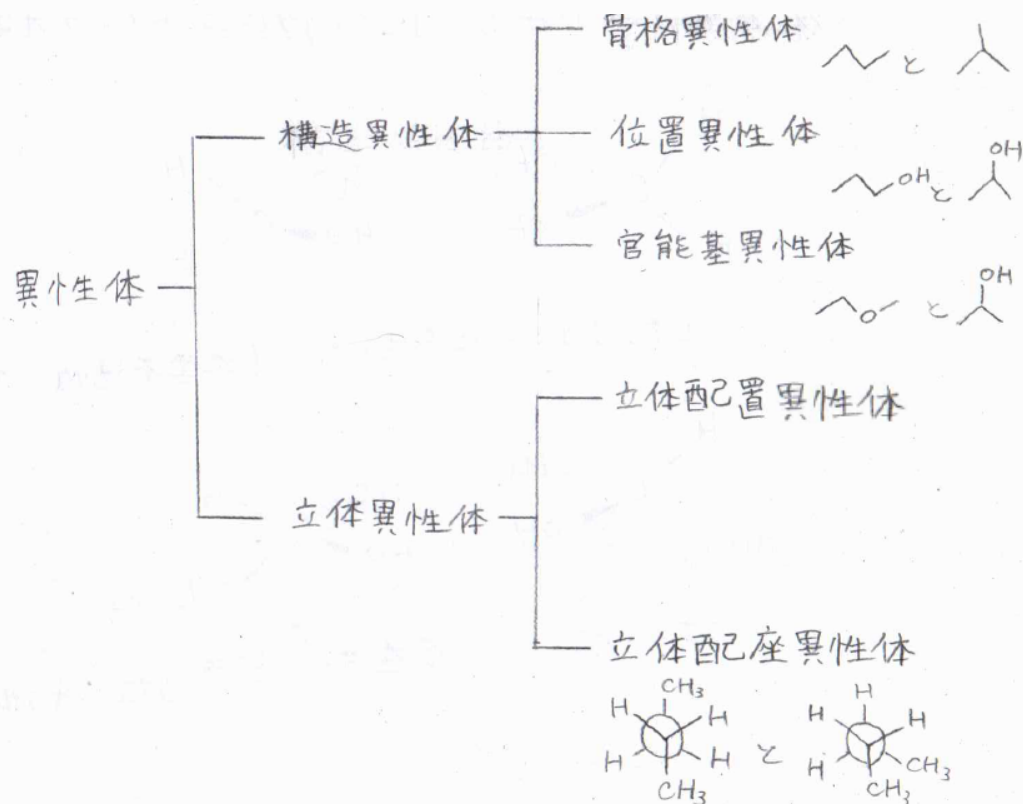


立体化学の一般化

★異性体の分類

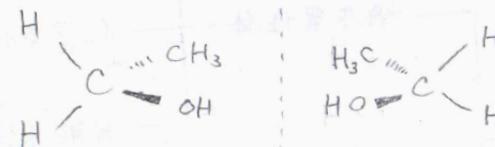
異性体：分子式が同じで構造に違いがあるもの



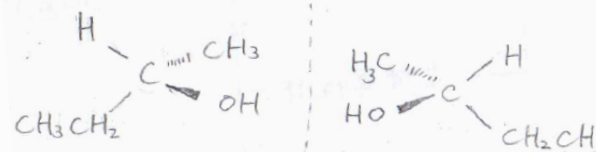
★キラリとアキラリ

sp^3 混成の炭素原子に結合している4つの置換基がすべて異なるとき、その炭素原子を不斉炭素原子という。

不斉炭素を1つのみもつ化合物にはエナンチオマーが存在する

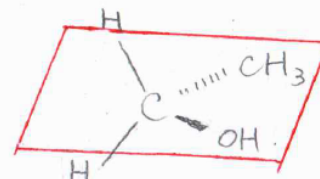


エナンチオマーは存在しない (光学不活性、アキラリ)

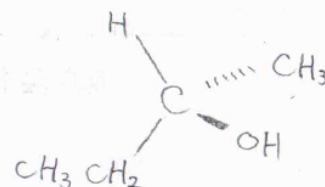


エナンチオマーが存在する (光学活性、キラリ)

より一般的には、構造の中に対称面をもちかどうかで判別できる。

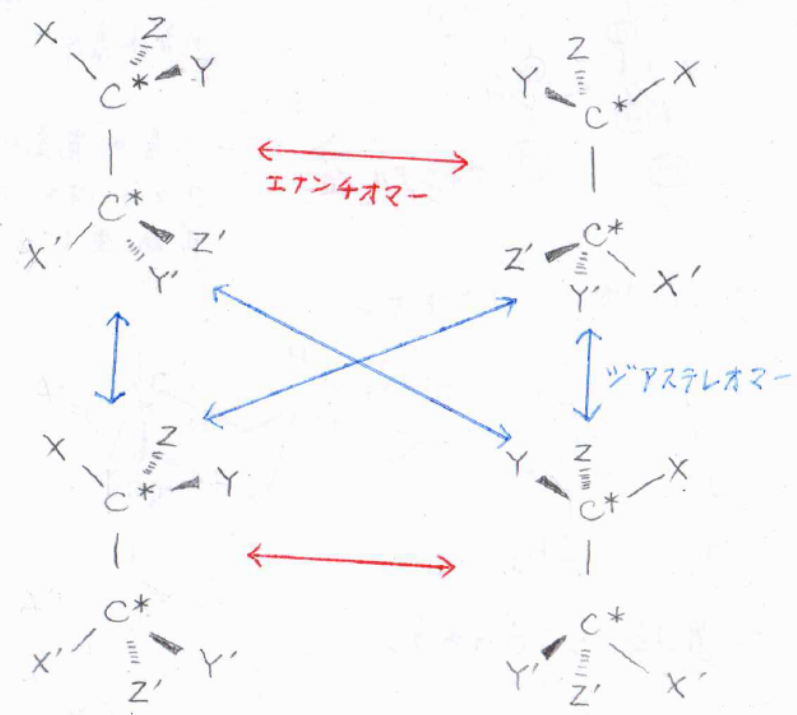


2つの炭素原子と1つの酸素原子の中心を通る平面について対称なので、光学不活性

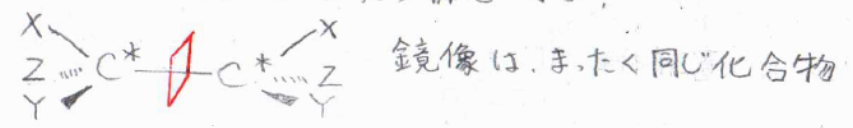


対称面をもたないので、光学活性

不斉中心が2つあるとき

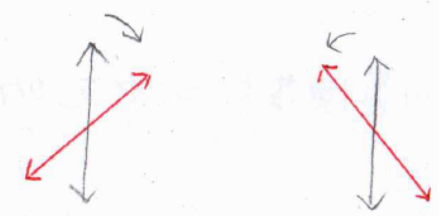
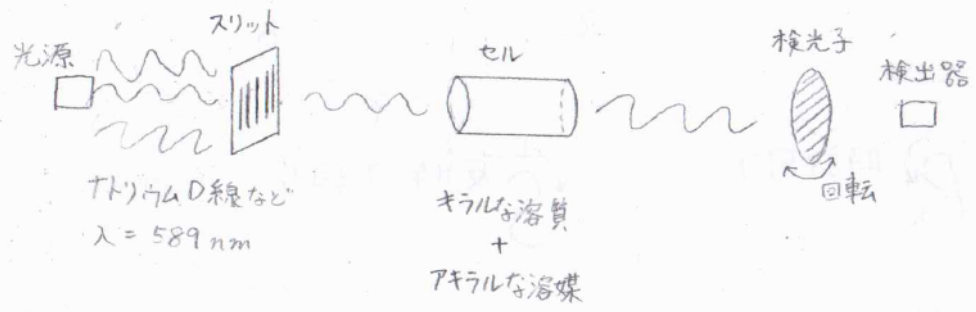


ただし、 $X=X'$, $Y=Y'$, $Z=Z'$ のとき、一方のジアステレオマーは、光学不活性となる。これをメソ体と呼ぶ。



★ 光学活性

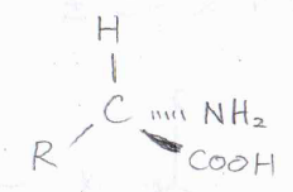
キラルな物質は、電子の偏りが平均化されないために、直線偏光の方向を変化させる。



右旋性 (+), D
Dextrorotatory

左旋性 (-), L
Levorotary

生体内のほとんどのアミノ酸はL体



ただし、グリシン ($\text{R}=\text{H}$) は光学不活性

旋光の度合いは、実験条件に依存するため、単純に比較できない。

比旋光度 $[\alpha]_{\lambda}^t$ を定義

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{cl}$$

t : 測定温度 $[\text{℃}]$
 λ : 波長 $[\text{nm}]$
 α : 実測の旋光度 $[\text{deg}]$
 l : セルの長さ $[\text{dm}]$
 c : 濃度 $[\text{g/mL}]$

単位 $10^4 \text{ deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

c の単位を g/dL として、 $[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{100\alpha}{cl}$ とする場合もある。

比旋光度の単位は省略して、 $[\alpha]_{\lambda}^t$ を無次元のように表記されることも多い

エナンチオマー過剰率 (ee) または 光学純度

$$ee = \frac{[\alpha]_{\text{混合物}}}{[\alpha]_{\text{純物質}}} \times 100 \%$$

(例) $[\alpha]_{\text{純物質}} = 20.0$, $[\alpha]_{\text{混合物}} = 15.0$ のとき

$$ee = \frac{15.0}{20.0} \times 100\% = 75.0\%$$

D体のモル分率を x とすると、

$$20.0x - 20.0(1-x) = 15.0$$

$$40.0x = 35.0$$

$$x = \frac{35.0}{40.0}$$

D体とL体の存在比は 7:1

$$[\alpha] = kx \text{ とおくと, } [\alpha]_{\text{純物質}} = k, [\alpha]_{\text{混合物}} = kx - k(1-x) = k(2x-1)$$

$$ee = \frac{k(2x-1)}{k} \times 100\%$$

$$= (2x-1) \times 100\%$$

存在比が 1:1 の混合物 (ラセミ体) について

$$x = \frac{1}{2} \text{ を代入}$$

$$ee = (2 \times \frac{1}{2} - 1) \times 100\% = 0\% \quad \text{旋光は起らない。}$$

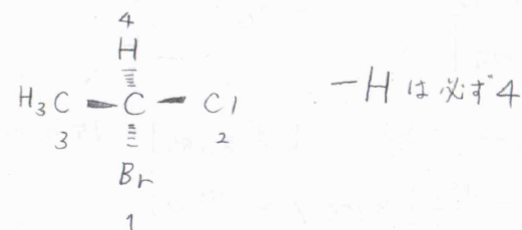
☆ 絶対配置

光学活性による区別は、実験事実に基づくもの。
まだ合成されていない化合物、あまりにも不安定な化合物には、
適用できない。
化合物の構造によって分類する方法もよく使われる。

次の順位則に基づいて、置換基に番号を付ける

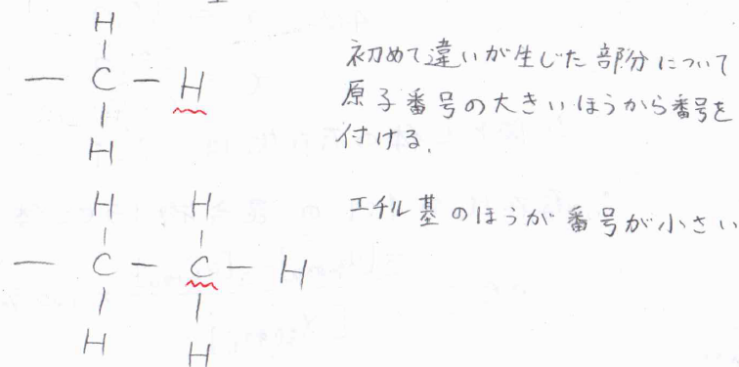
① 立体中心に直接結合している原子のうち、原子番号の大きいものから番号を付ける

(例)

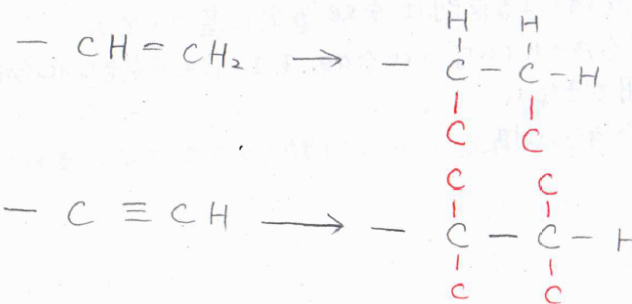


② 立体中心に直接結合している原子が同じ場合、違いが生じるまで、置換基の末端側へたどっていく。

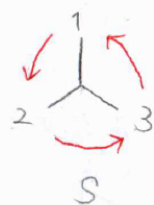
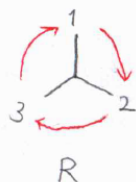
(例) メチル基とエチル基



③ 二重、三重結合は、以下のように扱う。



最後に、4番目の置換基が奥側にくる方向から立体中心を見る。



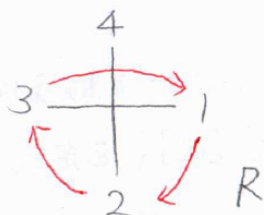
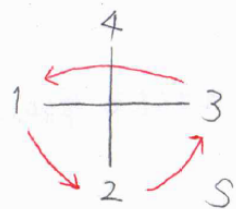
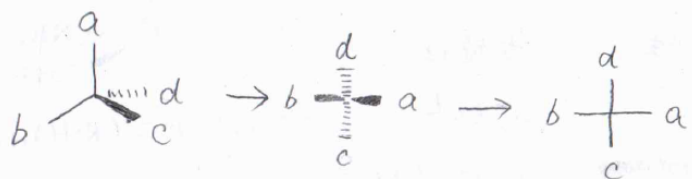
覚え方

R 時計回り

S 反時計回り

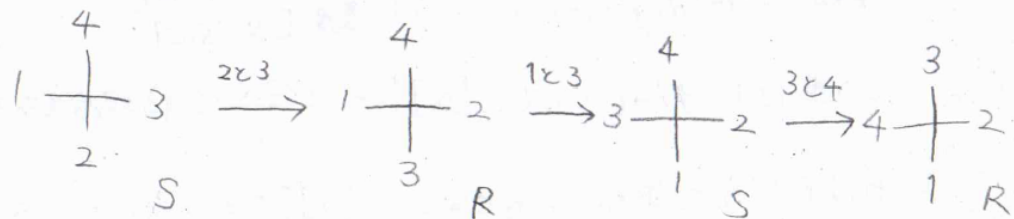
★ Fischer 投影式

立体中心の炭素原子と4つの置換基を二次元的に表す表記法



Fischer 投影式の特徴

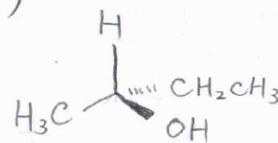
2つの置換基を1回入れ替えると、絶対配置が反転する



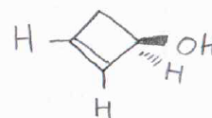
★ 練習問題

次の化合物の絶対配置は、RとSのどちらか?

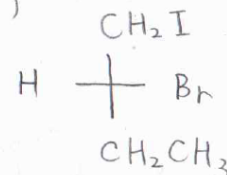
(1)



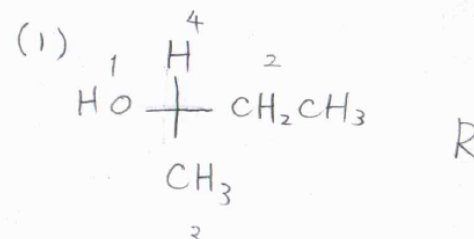
(2)



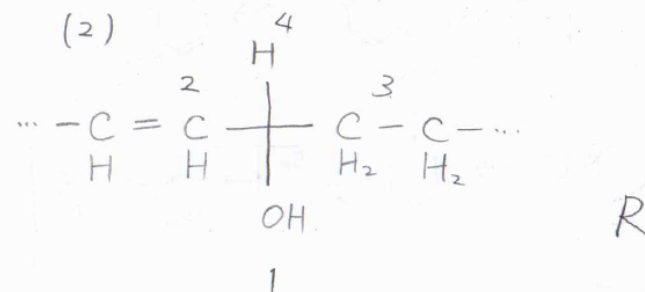
(3)



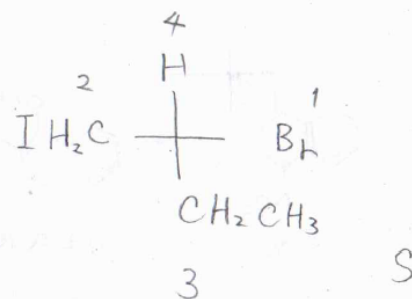
答え



(2)



(3) -H と -CH₂I を入れ替え



もとの絶対配置は R