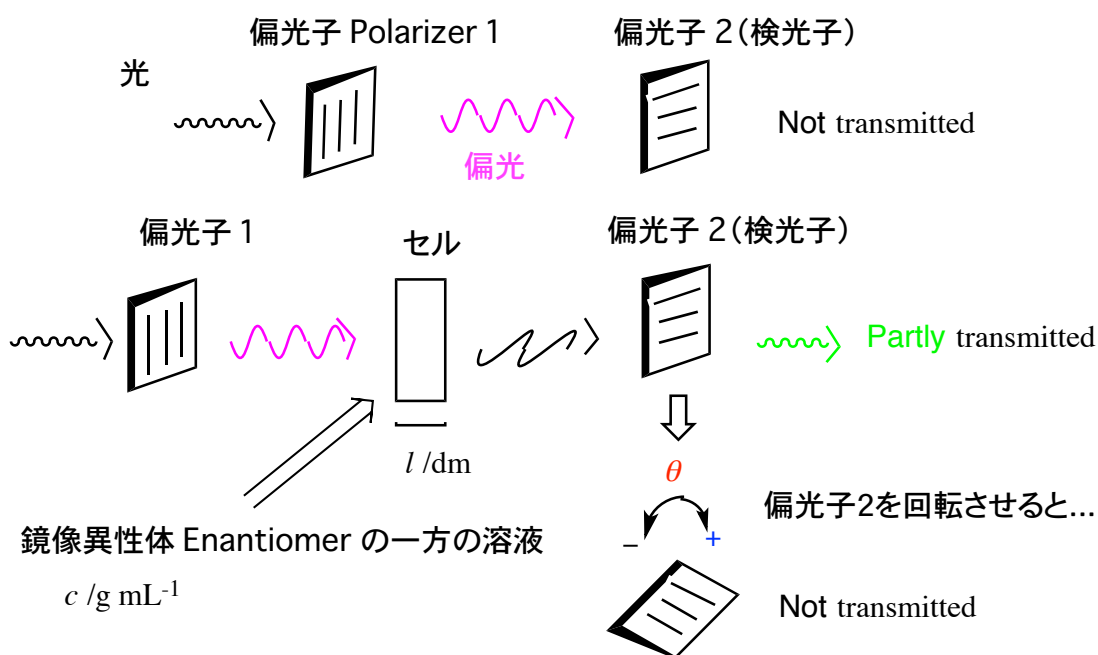


## 7. 立体化学 Stereochemistry—立体配置 Configuration (2) 光学分割 Optical Resolution と不斉合成 Asymmetric Synthesis

(復習) 7.2. 偏光 Polarized Light に対する性質

a) 光学活性 Optical Activity

鏡像異性体: **偏光** Polarized Light に対する挙動が違う



偏光面 Plane of Polarization を回転させる: 旋光性  $\theta$  +: 時計回り Clockwise  
旋光性を示す物質: キラルな物質 -: 反時計回り Counter-clockwise

鏡像異性体の一方による回転角が  $+\theta$  なら、他方による回転角は  $-\theta$ .

b) 比旋光度 Specific Rotation:  $[\alpha]_D$

$$[\alpha]_D = \theta / cl \quad (\text{deg mL g}^{-1} \text{dm}^{-1}) \quad \text{物質(と波長)によって決まる}$$

$$\theta = cl [\alpha]_D$$

c) ラセミ混合物 Racemic Mixture (ラセミ体)

— 対の鏡像異性体の等量混合物

旋光性示さない

ラセミ混合物から各鏡像異性体を分離する(光学分割)のは困難

## 7.8 鏡像体過剰率 Enantiomer Excess, e.e. (不斉収率 Optical Yield)

## 1) 鏡像異性体の混合物の旋光度

 $\theta_R$ : 純粋な R体の旋光度R体の割合が  $x_R$  (S体の割合は  $x_S = 1 - x_R$ ) のとき, 旋光度  $\theta_{obs}$  とする

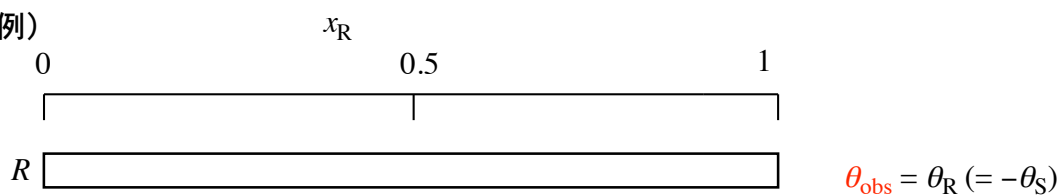
$$\theta_{obs} = \frac{[R]}{[R] + [S]} \theta_R + \frac{[S]}{[R] + [S]} (-\theta_R) = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \theta_R$$

$$\theta_{obs} = x_R \theta_R + (1 - x_R)(-\theta_R) = (2x_R - 1) \theta_R$$

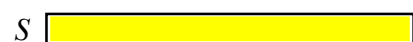
$$\frac{\theta_{obs}}{\theta_R} = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} = 2x_R - 1 = \frac{\alpha}{[\alpha]_D} \quad \alpha = \theta_{obs}/cl$$

$$[\alpha]_D = \theta_R/cl$$

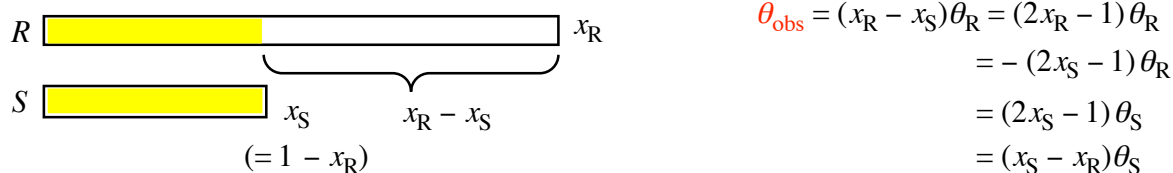
(例)



R 0

Racemic ( $x_R = x_S = 0.5$ )

Mixture

鏡像体過剰率  $ee. = |x_R - x_S| \times 100$ 

## 2) 鏡像体過剰率

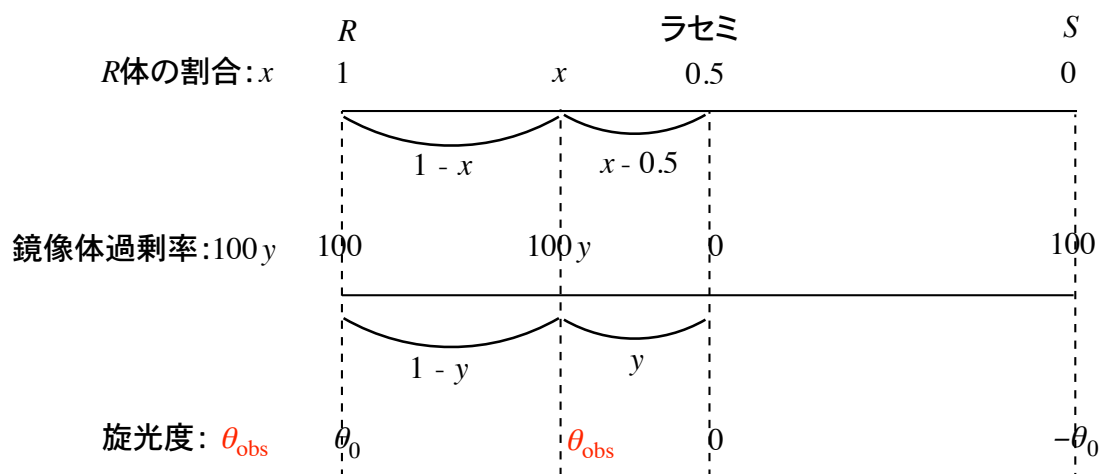
$$e.e. = \frac{|[R] - [S]|}{[R] + [S]} \times 100 (\%)$$

一方の鏡像異性体しか存在しないとき: 100%

ラセミ混合物のとき ( $[R] = [S]$ ): 0%鏡像異性体の混合物の比旋光度 ( $\alpha = \theta_{obs}/cl$ ) との関係

$$\left| \frac{\theta_{obs}}{\theta_R} \right| \times 100 = \left| \frac{\alpha}{[\alpha]_D} \right| \times 100 = e.e.$$

## 3) 鏡像体比・鏡像体過剰率・旋光度の関係



$$y = \left| \frac{\theta_{obs}}{\theta_0} \right| = |2x - 1|$$

$$\theta_{obs} = x\theta_0 + (1-x)(-\theta_0) = (2x-1)\theta_0 = y\theta_0 \text{ または } -y\theta_0$$

$$x = \frac{\theta_0 + \theta_{obs}}{2\theta_0} = \frac{1+y}{2} \text{ または } \frac{1-y}{2}$$

## 7.9. 光学分割 Optical Resolution

ラセミ混合物をそれぞれの鏡像異性体 ( $R$ -異性体と  $S$ -異性体)に分けること。  
一般には容易ではない。

## 1) 手作業で分離

$R$ -異性体と  $S$ -異性体がそれぞれ別々に結晶化する場合

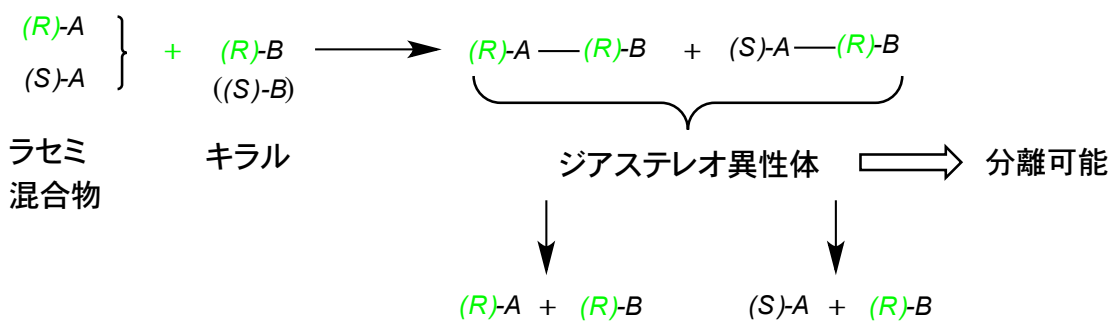
"顕微鏡とピンセット"を用いて結晶を分ける: Louis Pasteur がはじめて行った

## 2) 生物学的方法

生物は一方の鏡像異性体だけを摂取する

## 3) 化学的方法

キラルな試薬と結合するとジアステレオ異性体の混合物に変換される

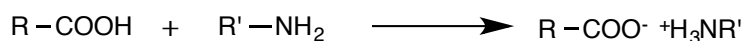


## [反応例]

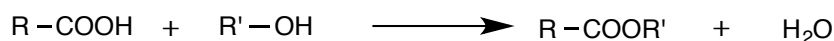
生成物:ジアステレオ異性体が分離できる程度に安定

可逆反応:分離後は容易に逆反応を行える

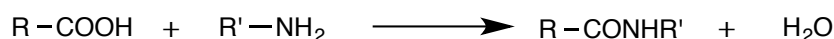
a) 酸-塩基反応:塩の生成



b) エステル化



c) アミド化



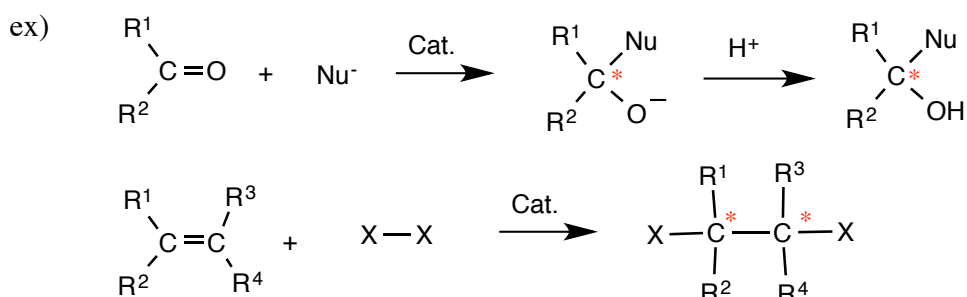
## 4) クロマトグラフ法

固定相:キラル

移動相:ラセミ混合物:R体とS体とで親和性が異なる→保持体積が異なる

## 7.10 不斉合成 Asymmetric Synthesis

アキラルな物質から、キラルな物質の一方の鏡像体を優先的に作る



反応物(出発物、求核試薬(Nu<sup>-</sup>))または触媒(Cat.)がキラルであることが必要。

不斉収率:生成物の鏡像体過剰率(%ee)で表す。

\*\* (参考)優れた不斉触媒:2001年ノーベル化学賞

