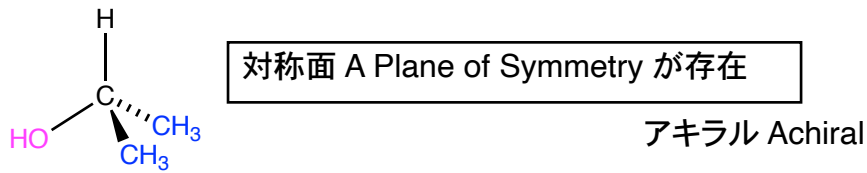
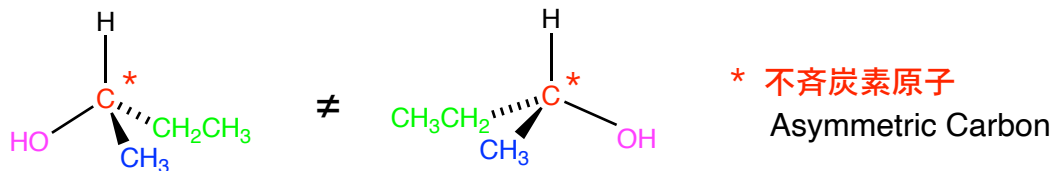


7. 立体化学 Stereochemistry—B. 立体配置 Configuration と立体異性体 Stereoisomers

7.1. 不斉 Asymmetry と鏡像異性体 Enantiomers



ex.) 2-butanol



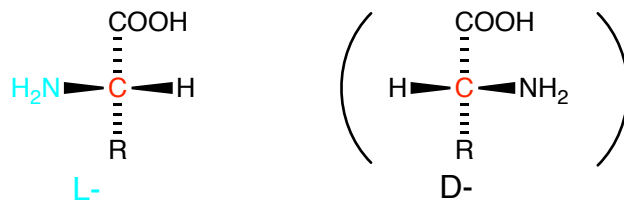
対称面 A Plane of Symmetry が存在しない
— 鏡像に相当する構造と同一ではない

鏡像異性体 Enantiomer

- 1) 物理化学的性質(融点、沸点、溶解度など): 同じ
- 2) 混合物からの分離=困難

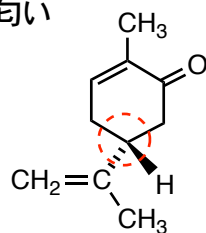
** (参考) 生命現象と不斉炭素原子

(1) 天然アミノ酸: タンパク質を構成するのは鏡像異性体の一方のみ

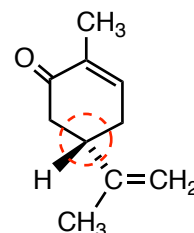
(2) グルタミン酸 Glutamate (アミノ酸の一つ: $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) の味

L-: うま味 D-: 苦味

(3) Carvone の匂い

 $[\alpha]_D$ $+62^\circ$

スペアミントの匂い

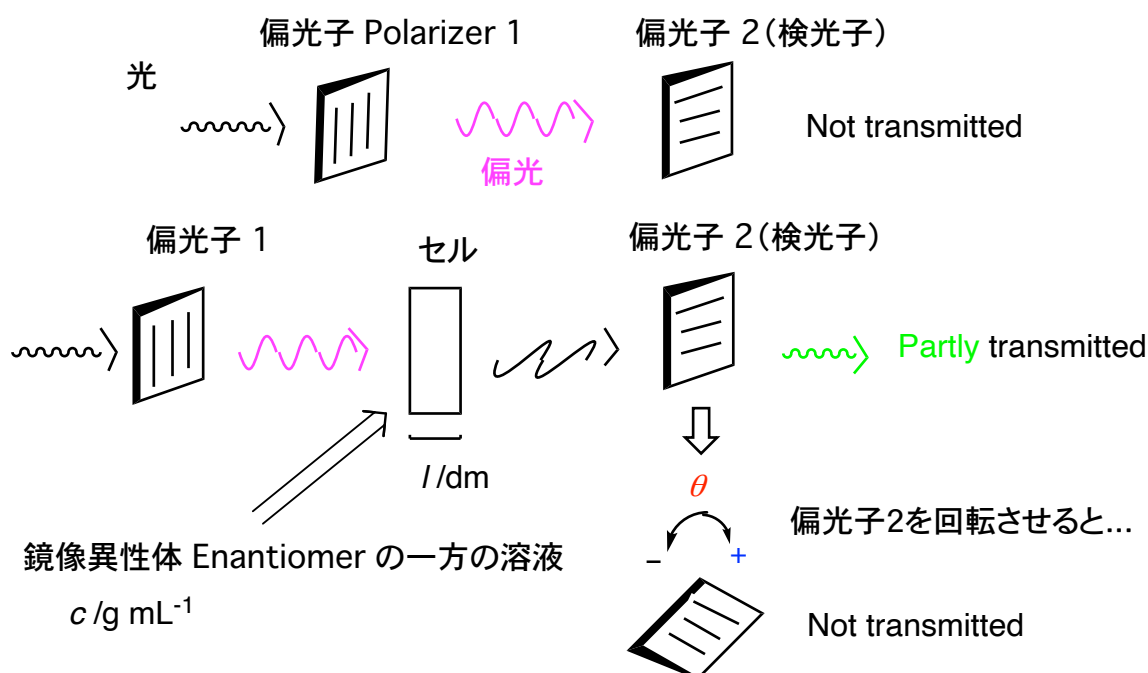
 -62°

草の匂い

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 θ : +: 時計回り Clockwise

旋光性を示す物質: 光学活性な物質

-: 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

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

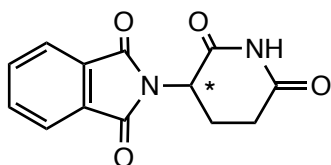
c) ラセミ混合物 Racemic Mixture (ラセミ体)

一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のは困難(現在では不可能ではない)

** (参考) サリドマイド薬害(1950年代)と鏡像体



サリドマイド

鏡像体の一方: 睡眠促進、抗鬱(うつ)作用

他方: 後に変異原性が判明

ラセミ体のまま処方(警告が無視され妊婦にも..)

↓
胎児の四肢に先天性異常を生じる

現在: 新薬は各鏡像体の活性を調査。有効な鏡像体のみを使用。

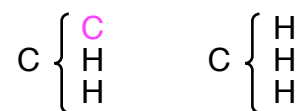
7.3. 立体配置の表示法(絶対配置 Absolute Configuration: *RS*表示)

- 1) 置換基に優先順位(原子番号)の順に番号をつける。
- 2) 優先順位最低の置換基の反対側から見る。
- 3) 優先順位の高いほうから順に巡る。

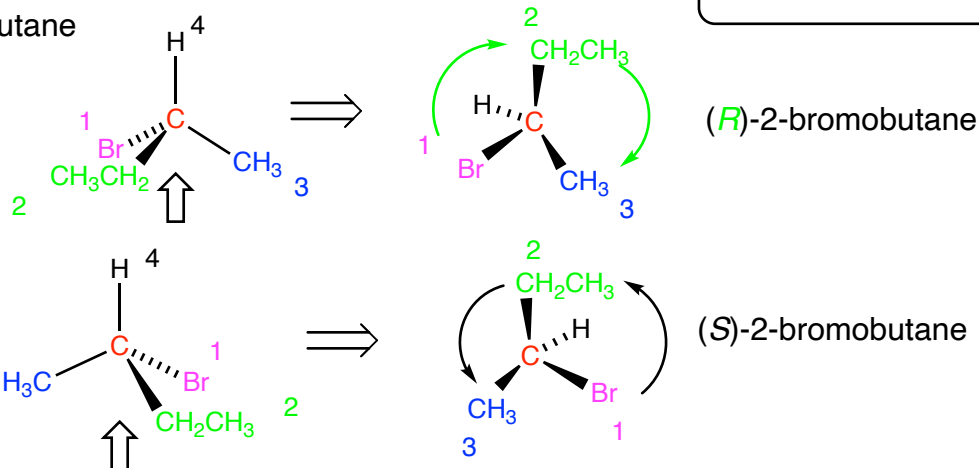
時計回り Clockwise: *R* (Rectus)

反時計回り Counterclockwise: *S* (Sinister)

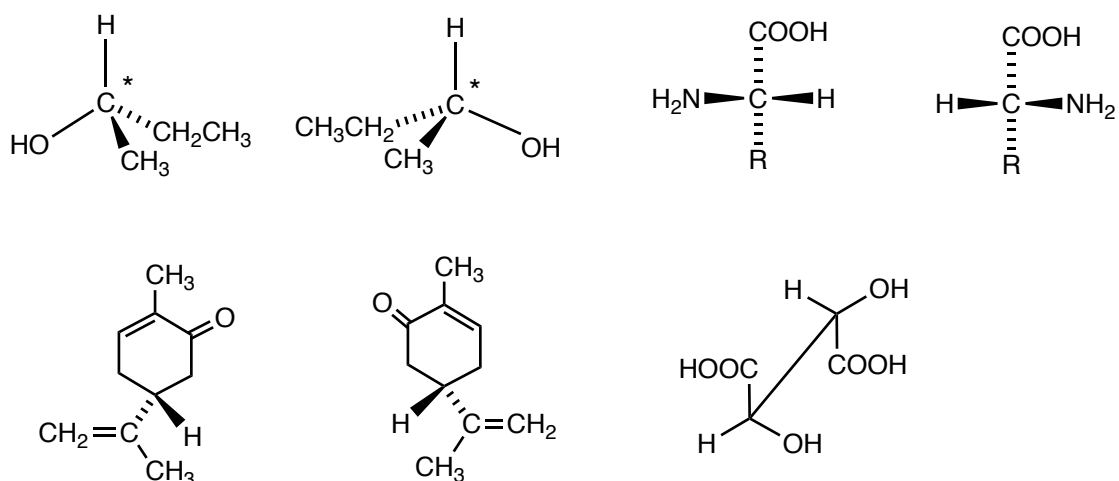
付け根の原子が同じ時はその次の原子で比較
 CH_2CH_3 CH_3



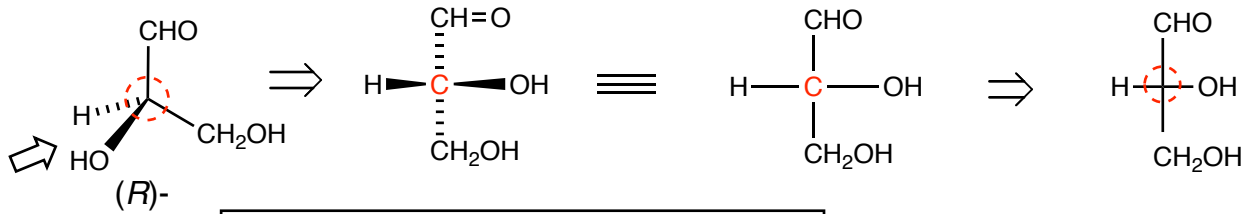
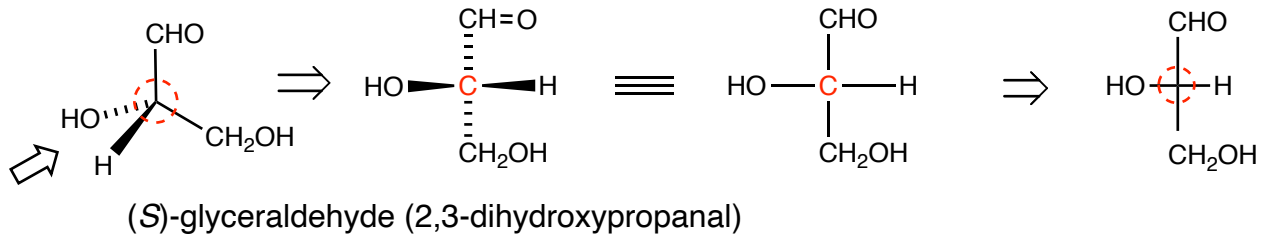
例) 2-bromobutane



(練習) 絶対配置の決定(初めのうちは分子模型を用いるとわかりやすい)



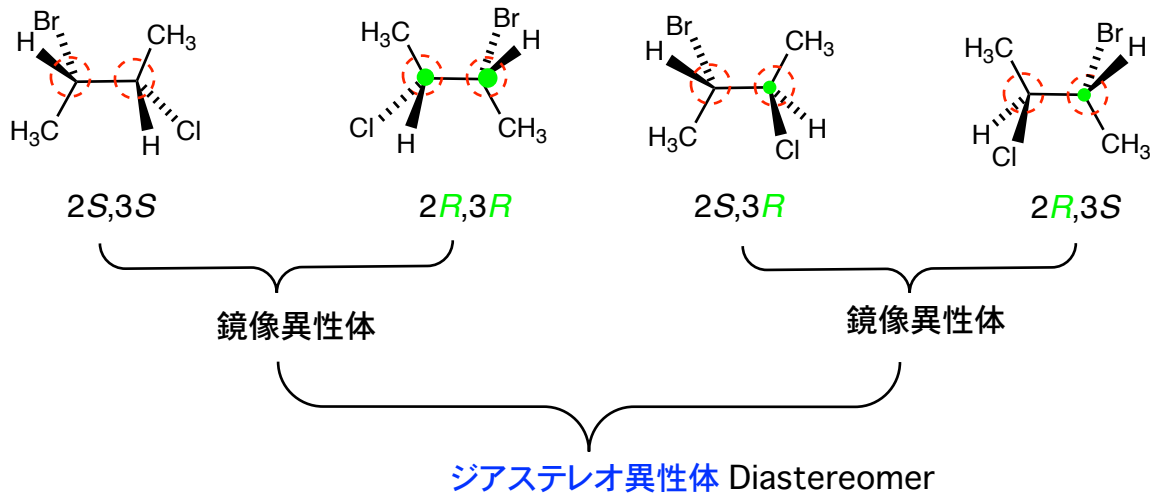
7.4. 立体配置の平面での図示:Fischer 投影式 (Emil Fischer, 1902年Nobel賞)



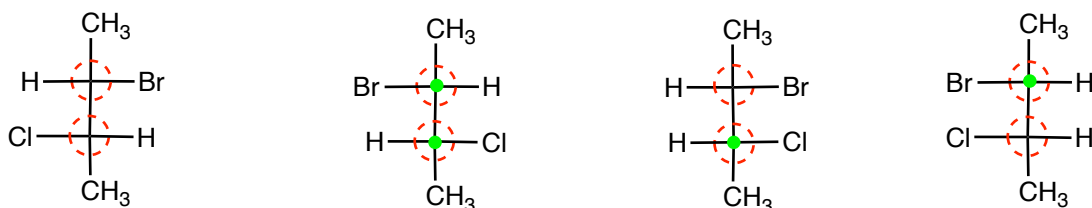
Fischer 投影式を描くときの注意
 1) 炭素鎖を縦におく
 2) より酸化されている端を上にする

7.5. ジアステレオ異性体 Diastereomer: 2個以上の不斉炭素原子をもつ化合物

1) 2-bromo-3-chlorobutane: 2個の不斉炭素原子

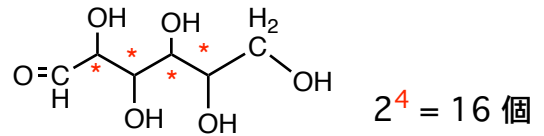
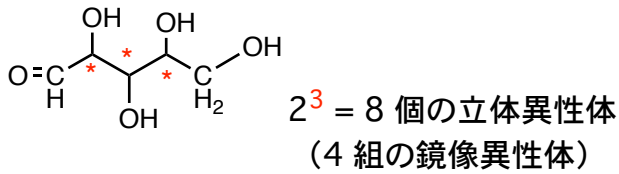


物理化学的性質異なる
 分離は比較的容易



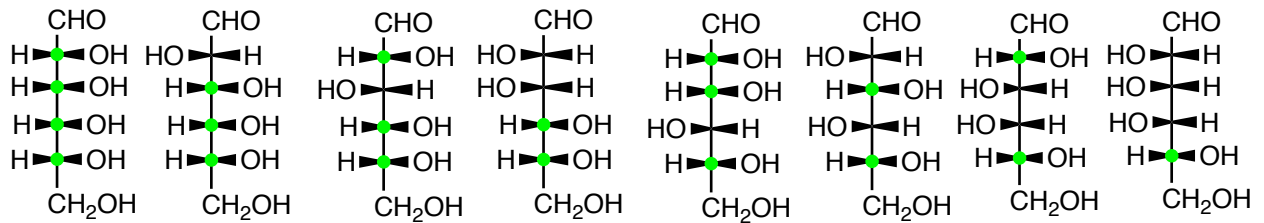
2) 立体異性体 Stereoisomers の数

n 個の不斉炭素 Asymmetric Carbons \implies 2^n 個の立体異性体 Stereoisomers

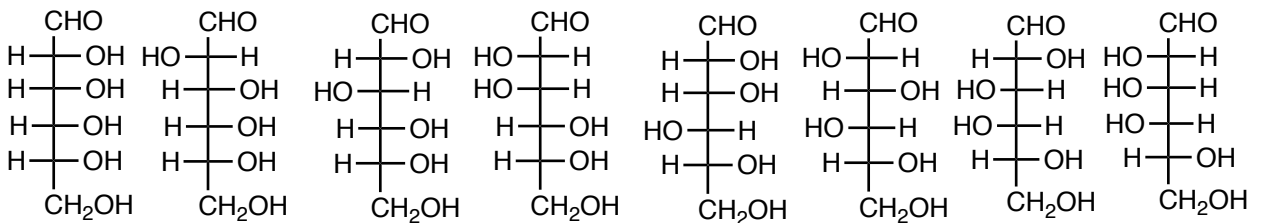


** (参考) 糖類の立体異性体

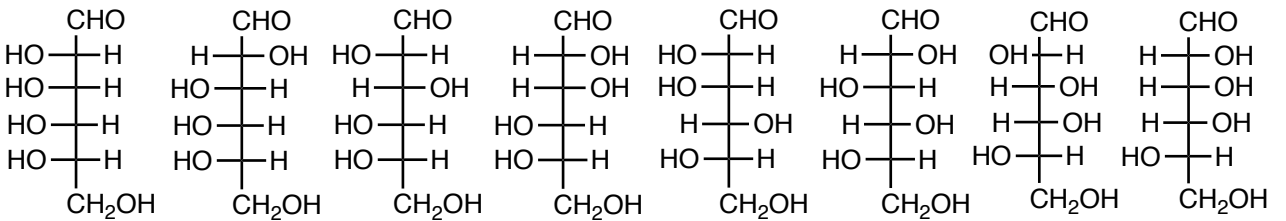
Aldohexoses: $2^4 = 16$ 個の立体異性体 (8 組の鏡像異性体)



D-allose D-altrose D-glucose D-mannose D-gulose D-idose D-galactose D-talose

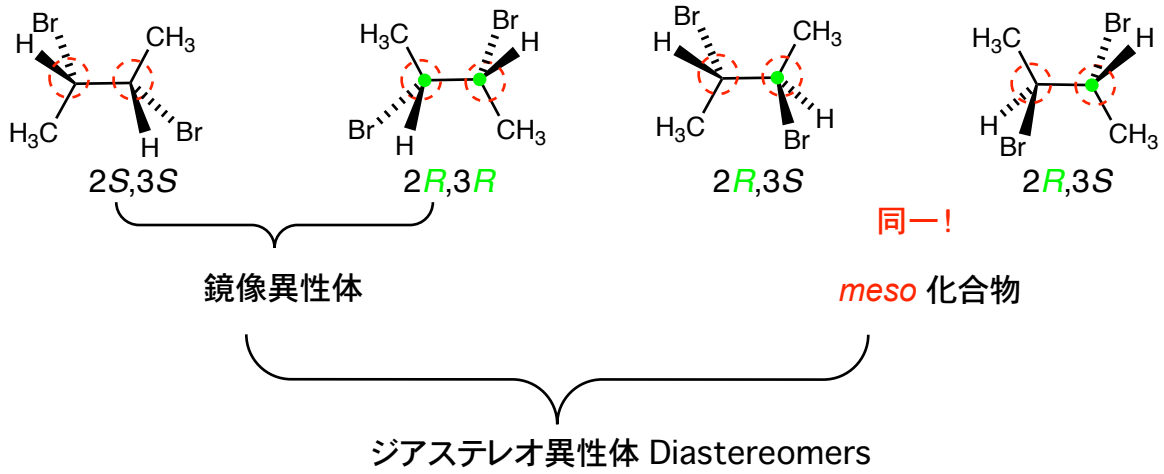


L-体: 上の鏡像異性体

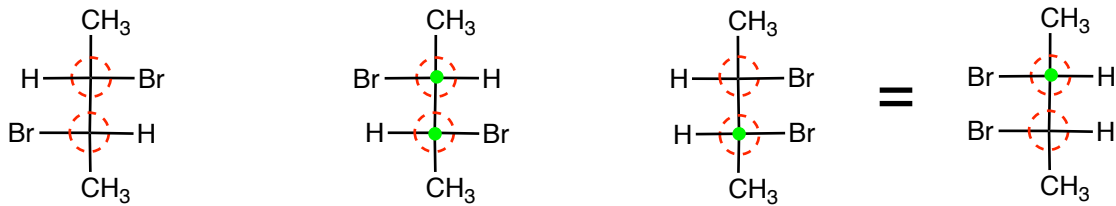


7.6. 対称的な構造をもつ分子

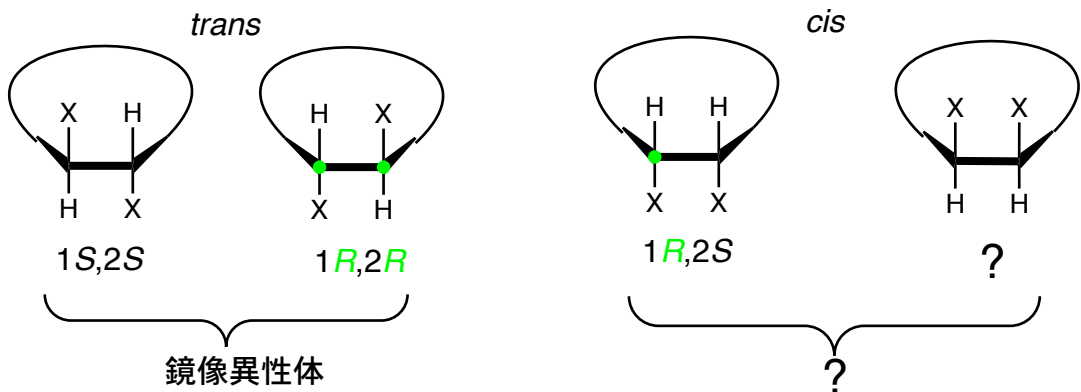
1) 2,3-dibromobutane: $\text{CH}_3\text{CHBr}-\text{CHBrCH}_3$



立体異性体 Stereoisomers の数が減る



2) 置換シクロアルカン



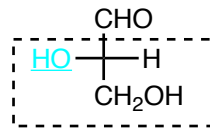
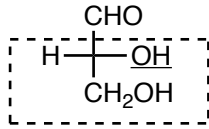
1,3- および 1,4- 二置換シクロヘキサンではどうか?

7.7. 相対配置 Relative Configuration (DL 表示): 1952年以前から使われていた

基準物質: glyceraldehyde (2,3-dihydroxypropanal)

[α]_D +14 ∞ -14 ∞

D-glyceraldehyde L-glyceraldehyde

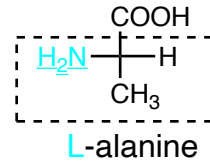


上の構造だと仮定(1951年に確定した)

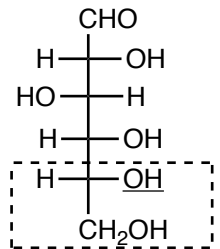
他の物質: Fischer投影式(7.4)をもとにして考える。一番下の不斉炭素の官能基が

右側: D-

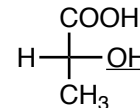
左側: L-



L-alanine



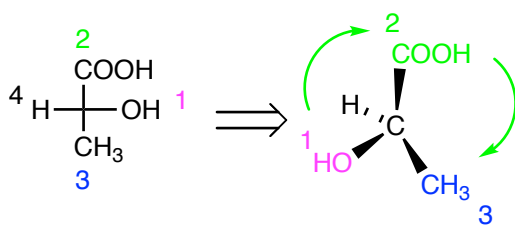
D-glucose



D-lactic acid

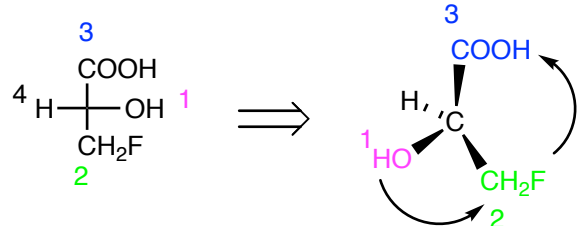
糖、アミノ酸、生化学では今でも使う

注意: RS命名法とDL命名法は必ずしも対応していない。



D-lactic acid

(R)-lactic acid

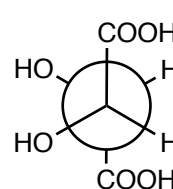
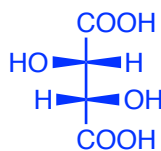
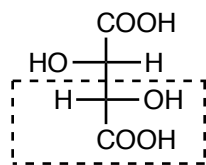


D-3-fluorolactic acid

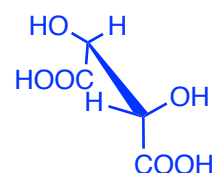
(S)-3-fluorolactic acid

** (参考) 絶対配置 Absolute Configuration の決定 (1951年, J. M. Bijvoet)

D-酒石酸 tartaric acid の塩のX線結晶構造解析



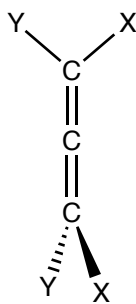
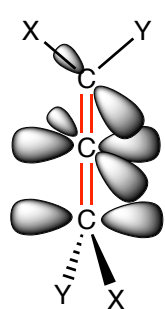
=

Fischer投影式でOH基が右にあるのがD-体
立体配置を右のように仮定していた。1951年に上のような立体構造だと決定
Fischerの仮定した配置は、実際の
絶対配置と合っていた!(考えてみよう) もし、実際の絶対配置がFischerの仮定と逆だったとしたら、
Fischer投影式の定義をどのように改める必要があっただろうか?(思考実験)

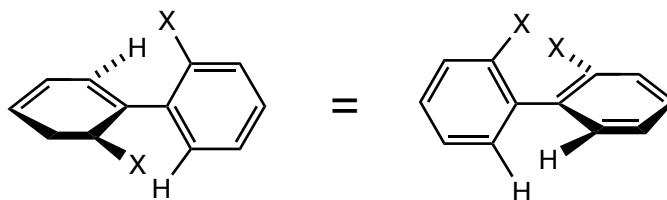
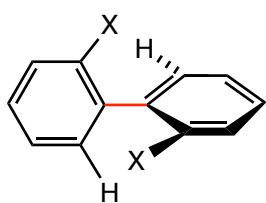
** (参考) 不斉炭素原子をもたないキラル化合物(いずれも光学活性)

結合の回転ができないことに伴う立体異性体

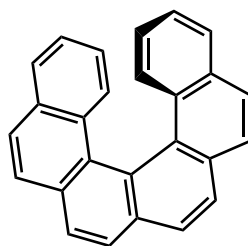
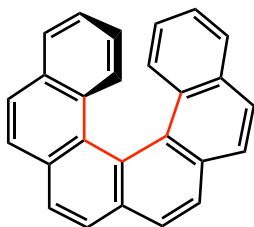
1) 1,2-propadienes



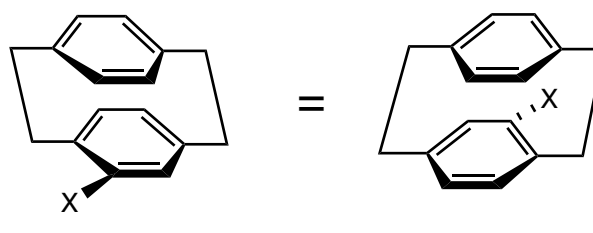
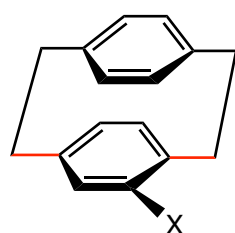
2) biphenyls



3) hexahelicene



4) cyclophanes



BINAP(野依良治博士2001年Nobel化学賞受賞)はどの仲間か?

