

不斉中心を持つ化合物

不斉炭素と不斉中心

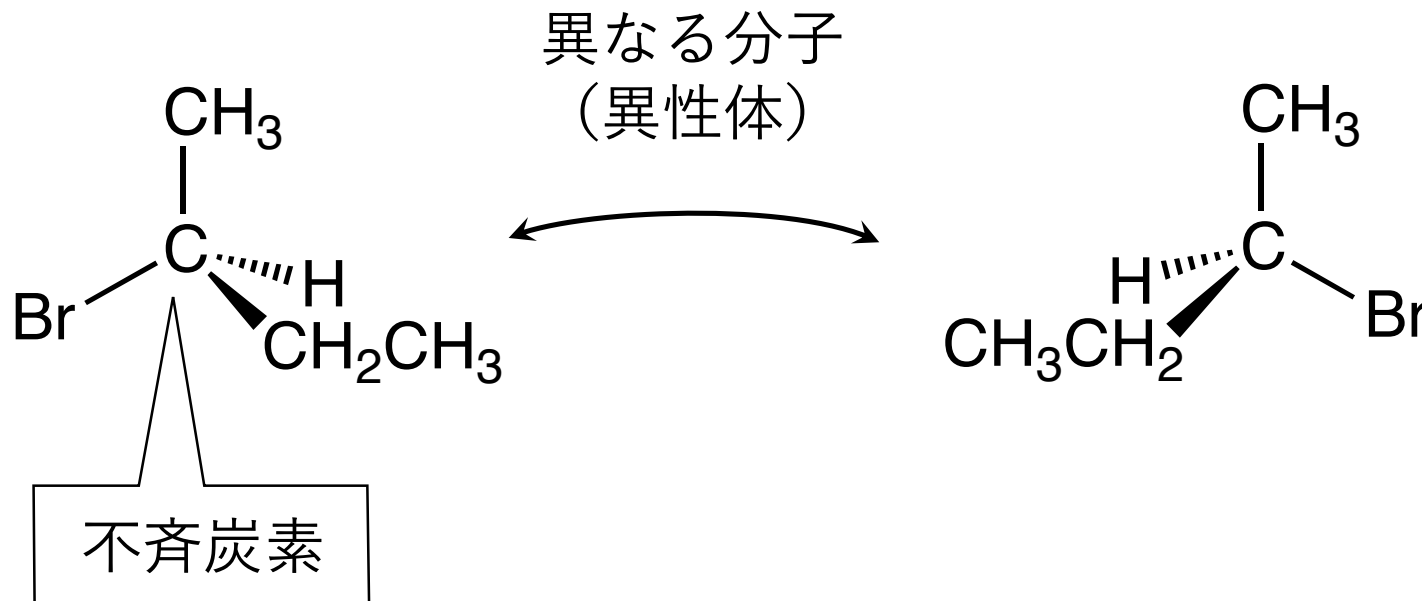
エナンチオマー

なぜエナンチオマーに注意を払うのか

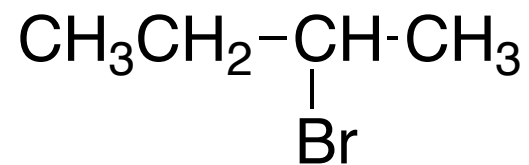
不斉炭素と不斉中心

不斉炭素： 4つの異なる置換基が結合した四面体型の炭素

不斉炭素に結合した置換基の立体配置には二種類ある



不斉炭素を一つ持つ分子



2-ブロモブタン

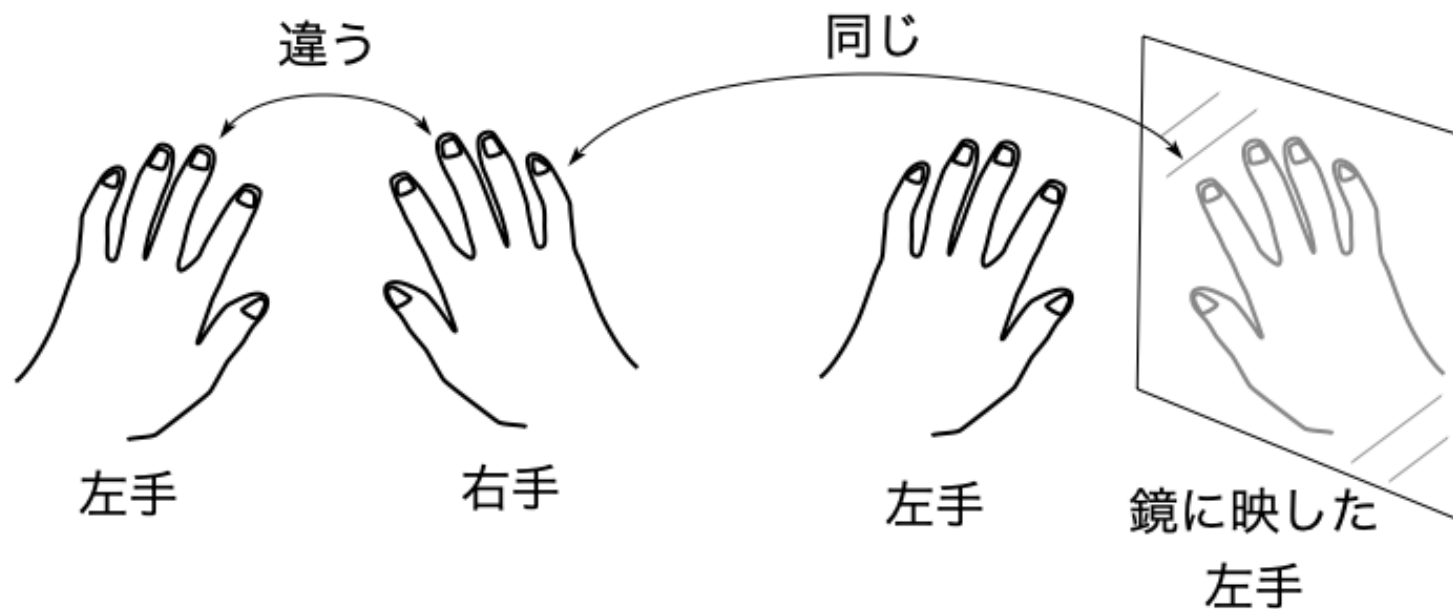


互いにエナンチオマー (enantiomer)

=

互いに鏡像関係にある
立体異性体

キラル



鏡に映すと違う物になる = キラル (chiral)

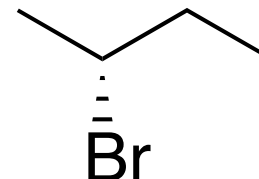
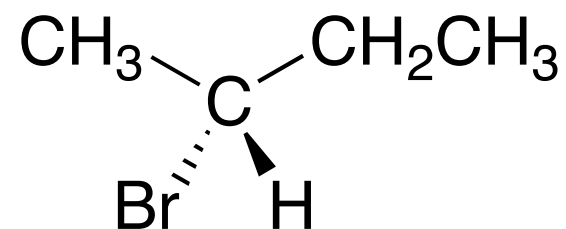
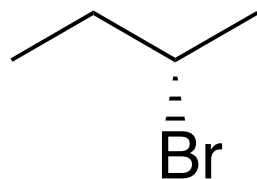
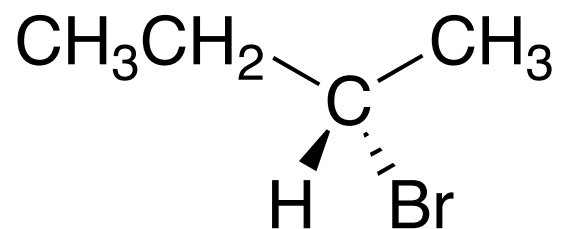
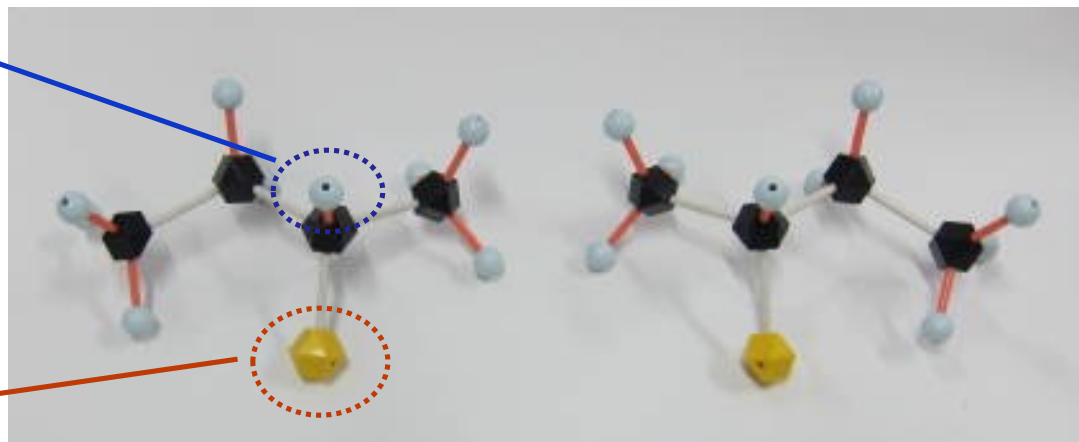
不斉炭素を 1 個持つ分子は必ずキラルである

(不斉炭素を 2 個以上持つ分子はキラルであるとは限らない)

透視図による不斉炭素の表現

Hは手前

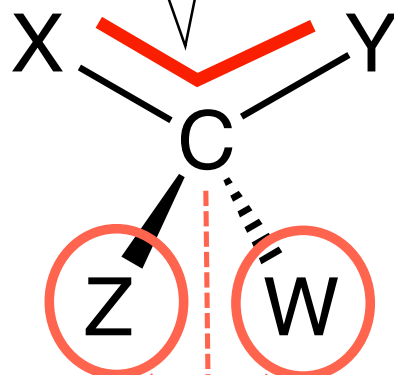
Brは奥



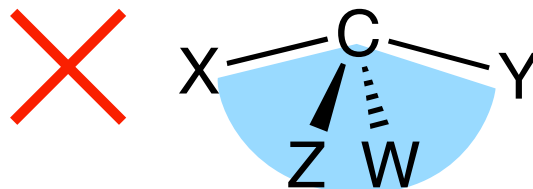
透視図による不斉炭素の表現：注意点

こういう書き方はいけない

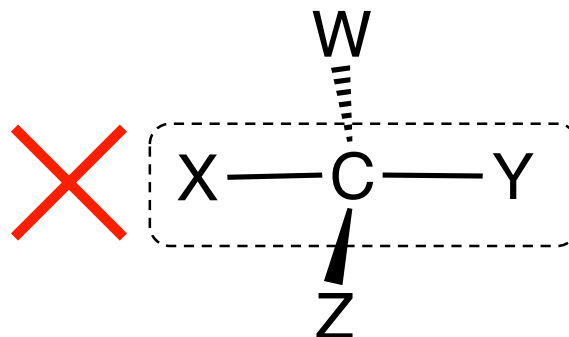
鈍角で書く



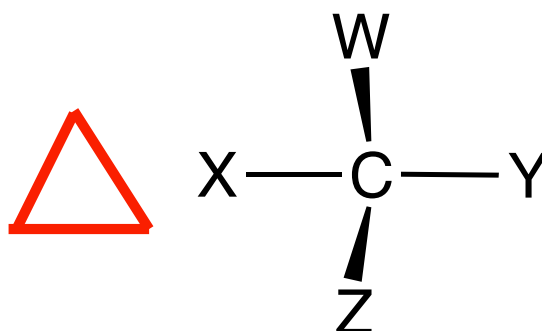
X-C-Yの「外側」で
この線になるべく近く



「Z, W」が「X-C-Y」の
内側にある



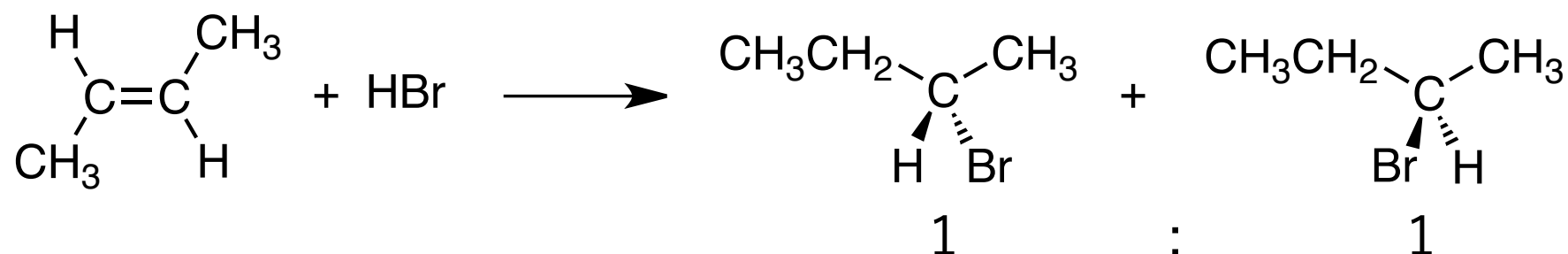
「X-C-Y」が折れてない
「奥(W)、手前(Z)」が
反対側にある



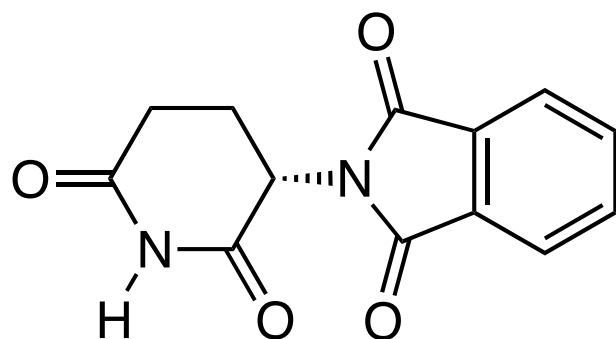
これなら一応立体配置は
確定できる
(透視図としては
あまりよくない)

なぜエナンチオマーに注意を払うのか

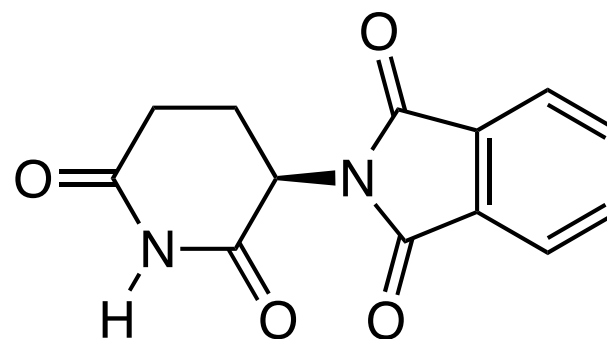
- ① 通常の有機反応では、一方のエナンチオマーだけを選択的に合成することは困難。



- ② 一方、化合物の生理活性はエナンチオマーごとに異なる。



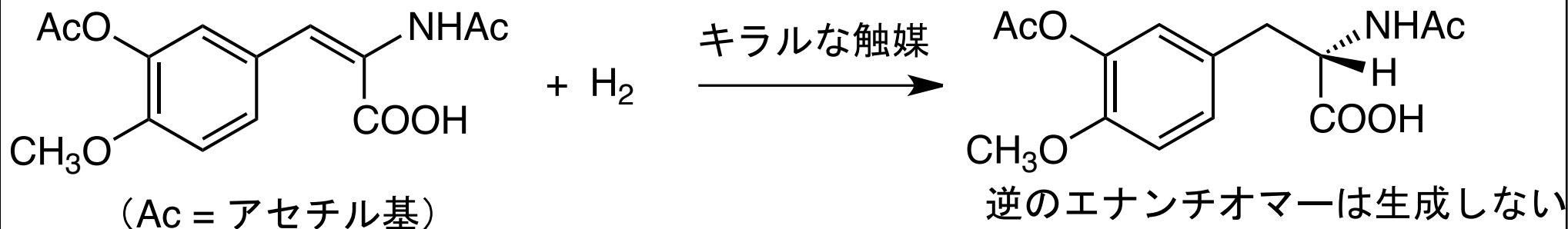
(R)-サリドマイド (催眠作用)



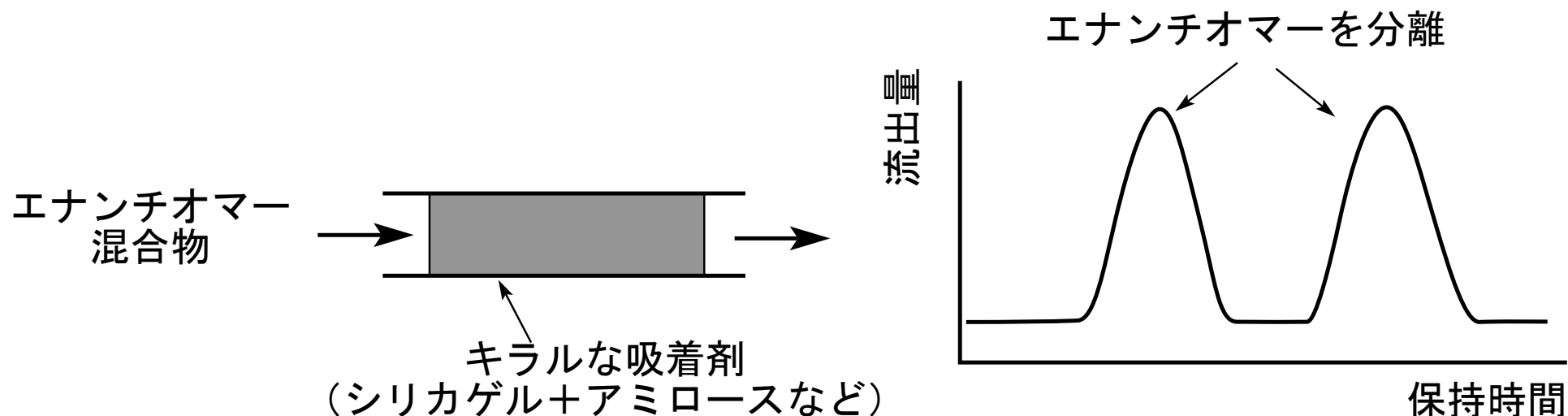
(S)-サリドマイド (催奇性)

エナンチオマーを作り分ける方法（例）

- ① キラルな環境（触媒など）で反応させ、一方のエナンチオマーを選択的に合成する



- ② エナンチオマーの混合物を分離する



不斉中心の立体配置

RS 表記

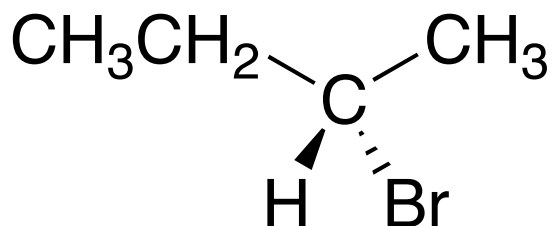
不斉炭素の立体配置

不斉炭素のまわりの置換基の位置関係

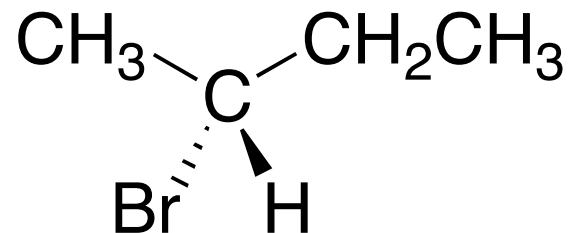
→ 立体配置 (configuration)

(立体配座 conformation と混同しないこと)

立体配置を特定するための表記法 = RS 表記



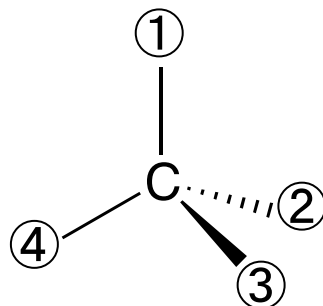
(S)-2-ブロモブタン



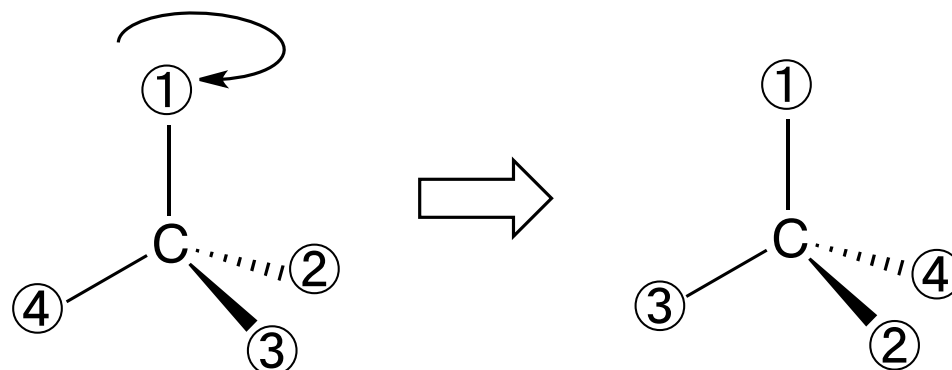
(R)-2-ブロモブタン

RS 表記の概要

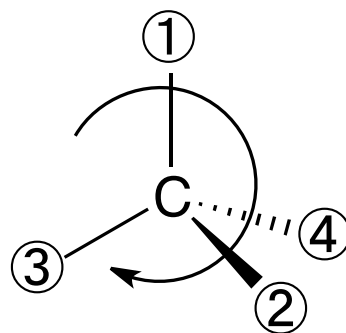
1. 不斉炭素についている 4 つの置換基に順位をつける



2. 順位④の置換基が「奥」になるように分子を回す



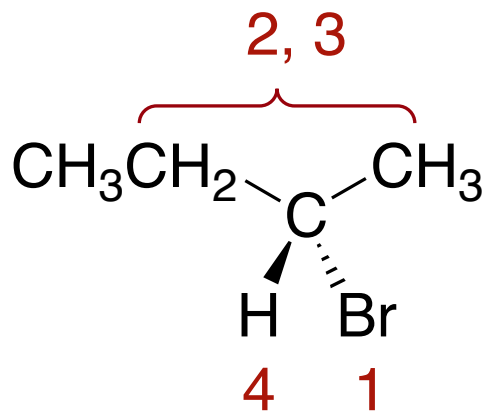
3. ①②③が「時計回り」なら (*R*), 「反時計回り」なら (*S*)



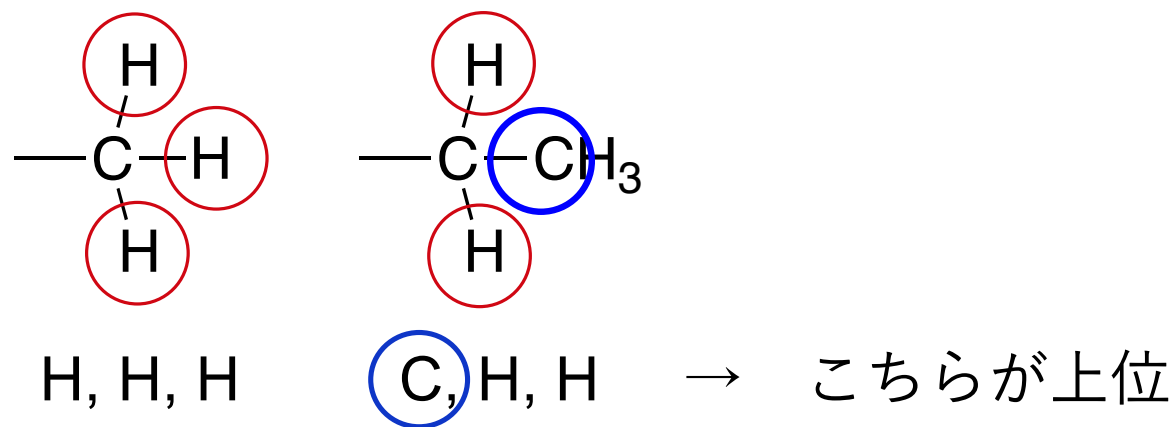
時計回り → (*R*)

RS 表記 (1) : 順位則

(1) 不斉炭素に直接結合している原子の原子番号が大きい方が上位。

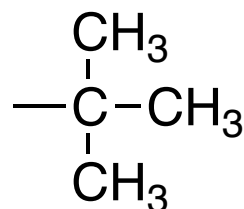


(2) 原子番号が同じ時は、その次に結合している原子を比較し、原子番号が大きい方が上位。

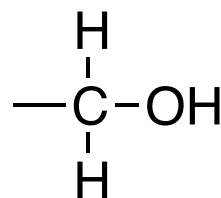


RS 表記 (1) : 順位則 (つづき)

注意 1 : 一番大きな原子番号のものから順に比較すること。

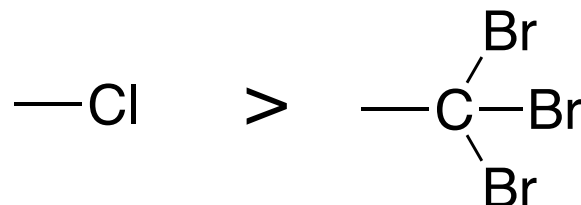


C, C, C

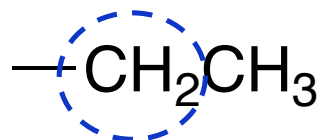


$\text{O}, \text{H}, \text{H} \rightarrow$ こちらが上位

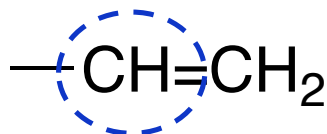
注意 2 : 「分子量」ではなくて「原子番号」！



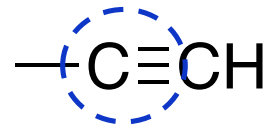
注意 3 : 二重結合・三重結合がある場合は、同じ原子が 2 個・3 個つながっているものとして比較する。



C, H, H



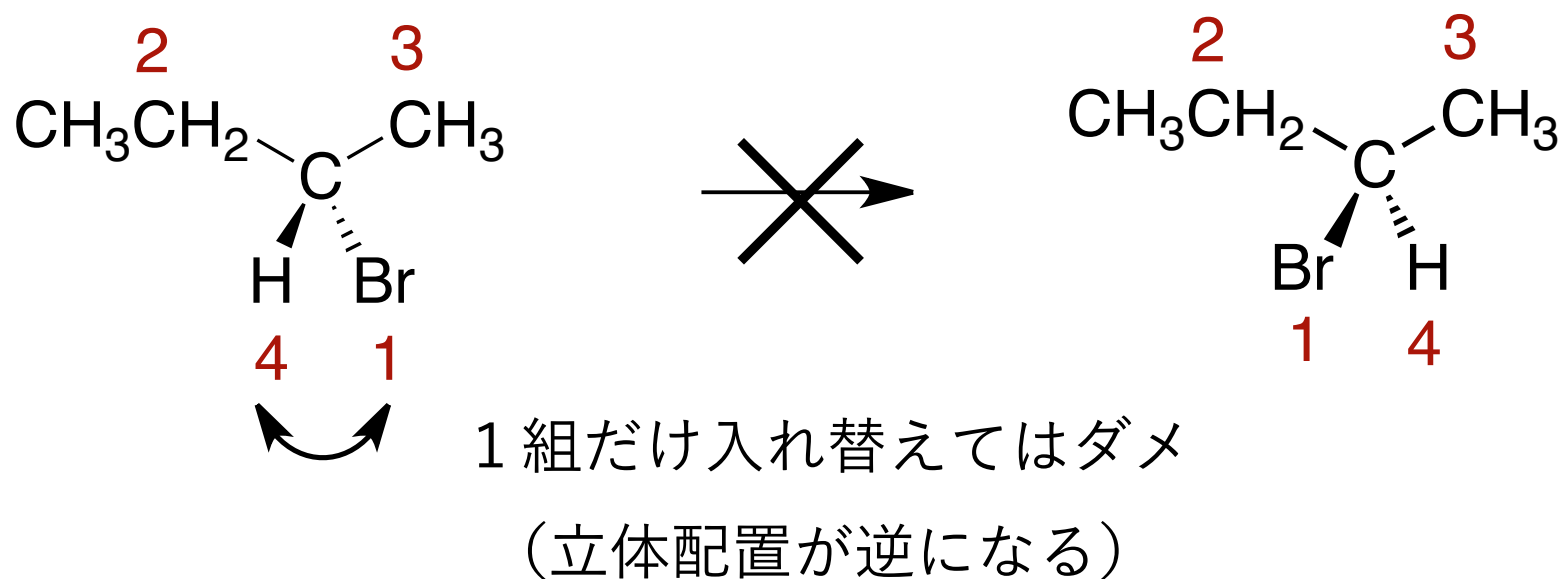
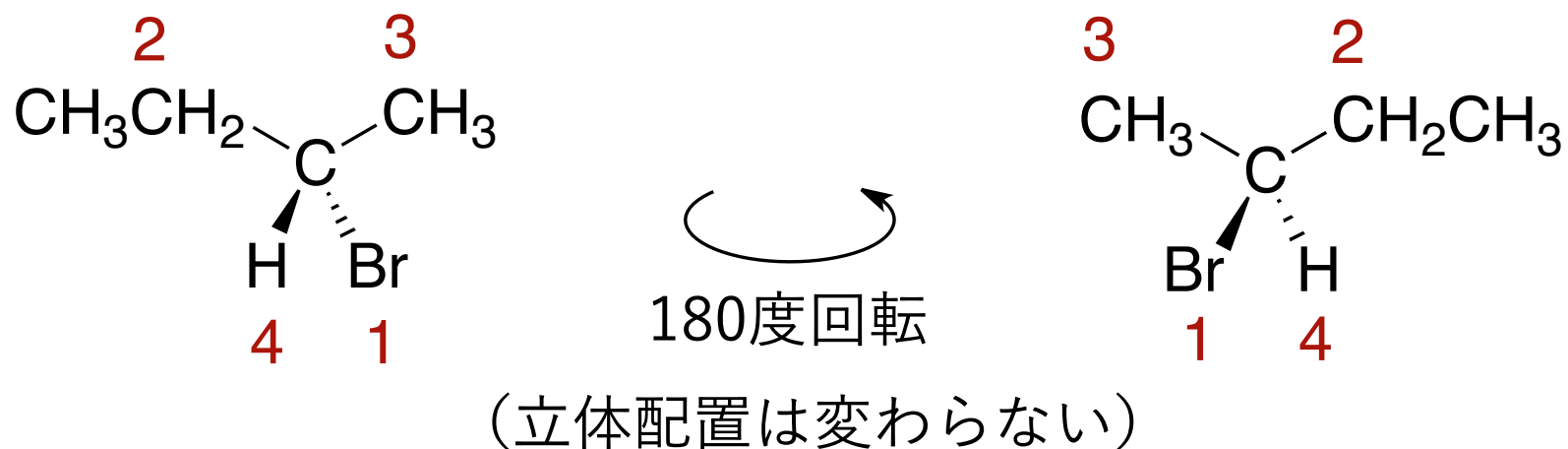
C, C, H



C, C, C

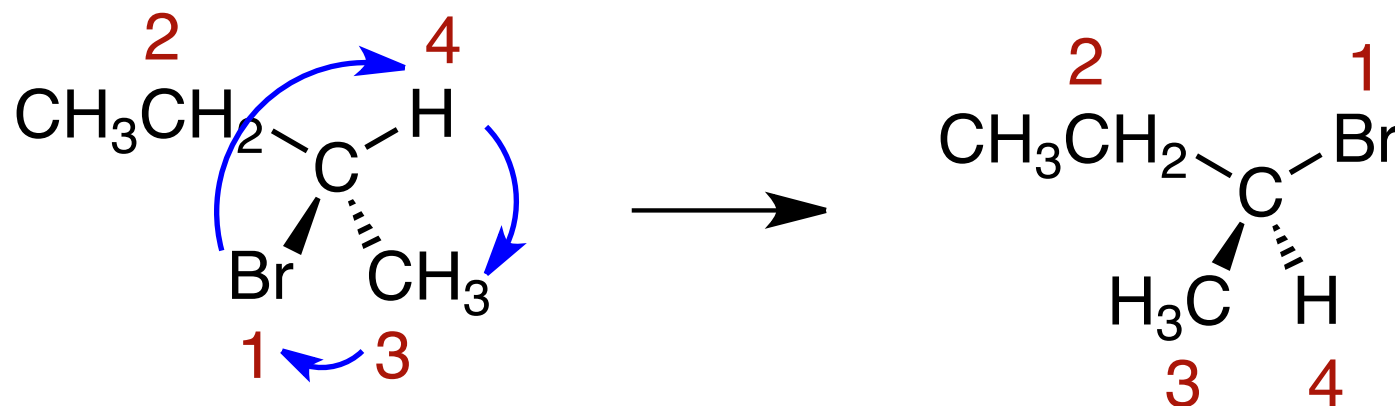
←これが最上位

RS 表記 (2) : 最下位の置換基を奥にする

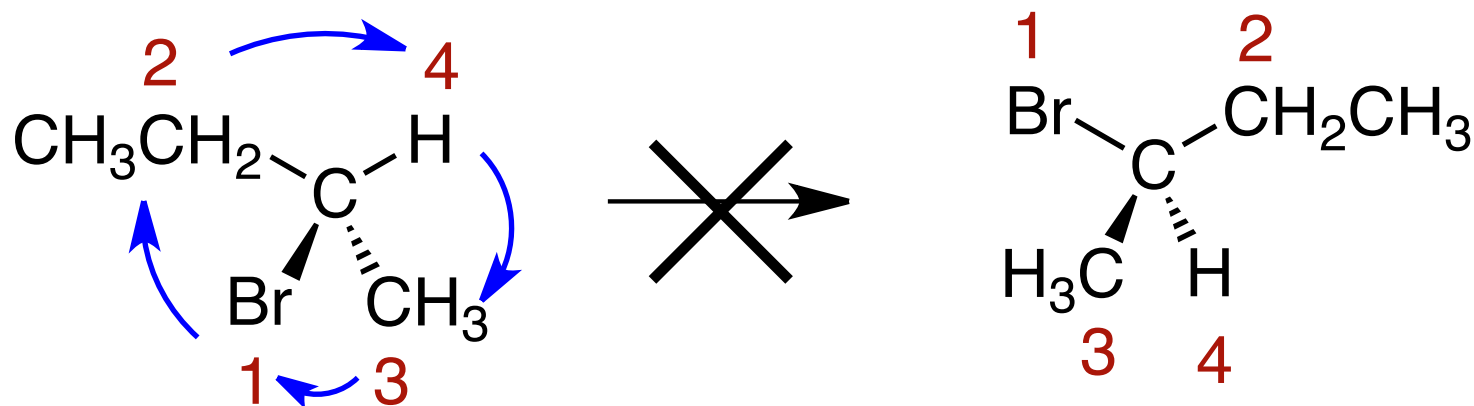


RS 表記 (2) : 最下位の置換基を奥にする (つづき)

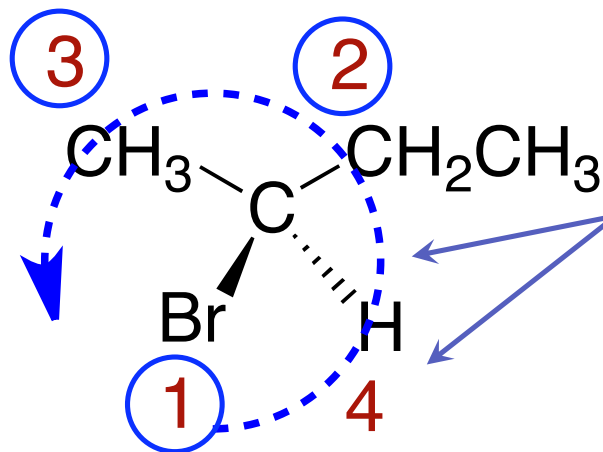
3 個の置換基をローテーションするのは OK
(立体配置は変わらない)



4 個をローテーションしてはダメ。逆になる。



RS 表記 (3) : 残り 3 つの置換基をなぞる

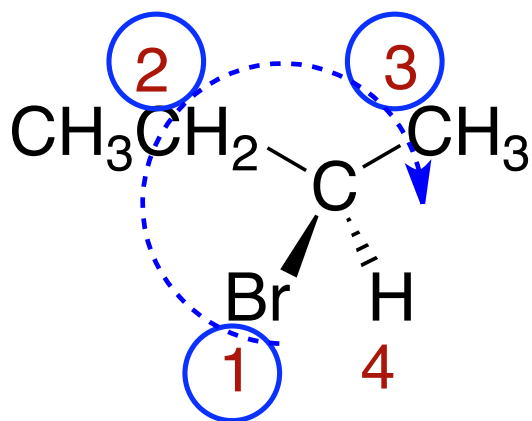


最下位の置換基を奥に置く

残り 3 つの置換基をなぞる

1 → 2 → 3 が「反時計回り」

⇒ (S) 配置

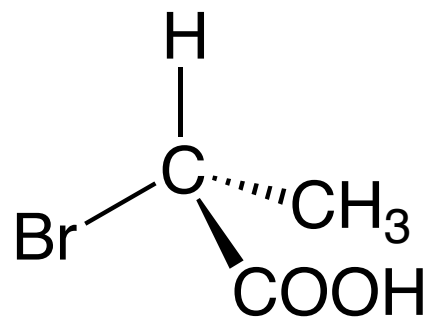


エナンチオマーだと…

1 → 2 → 3 が「時計回り」

⇒ (R) 配置

【練習問題】 下の化合物は、*R, S* 配置のどちらか。



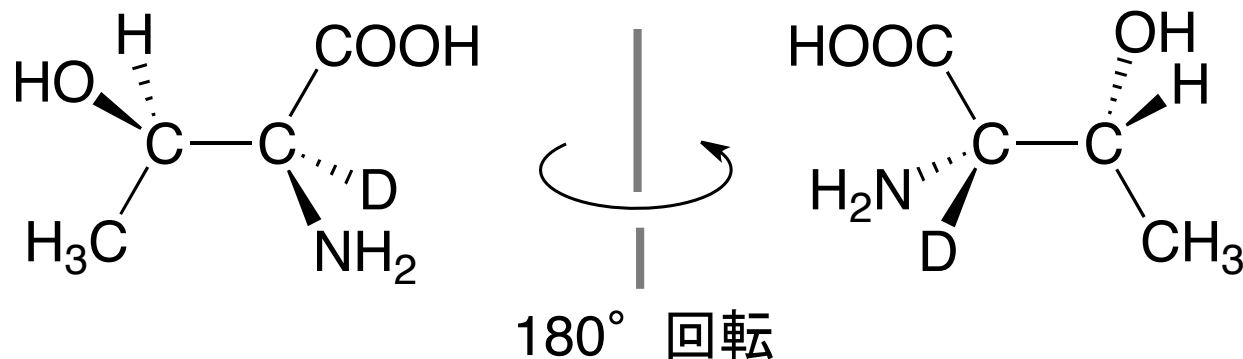
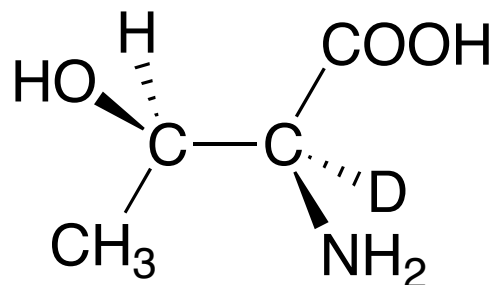
透視図で書かれた分子を立体的に動かす

分子全体の回転

特定の結合周りの回転

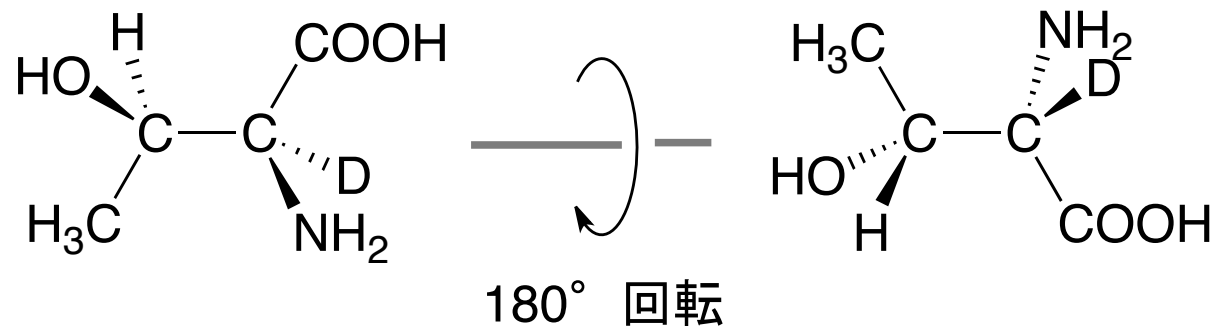
鏡映（鏡に映す）

透視図を立体的に動かす：分子全体の回転（1）

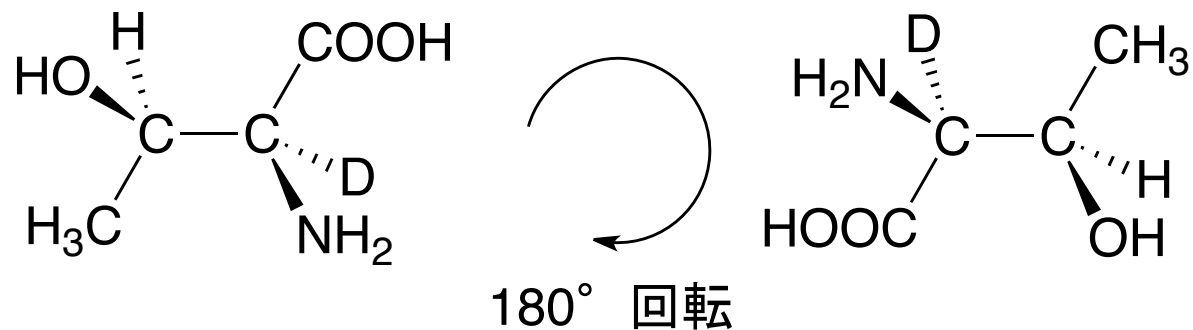


右・左：入れ替わる
上・下：元のまま
手前・奥：入れ替わる

透視図を立体的に動かす：分子全体の回転 (2)

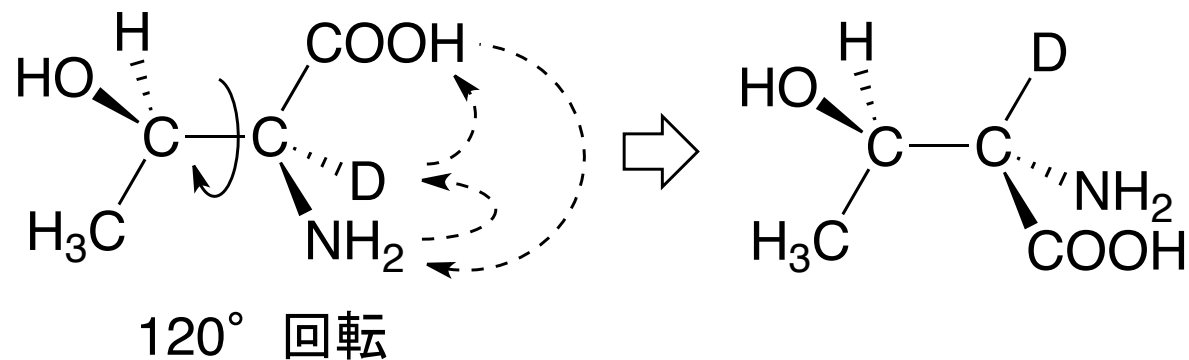


右・左：元のまま
上・下：入れ替わる
手前・奥：入れ替わる



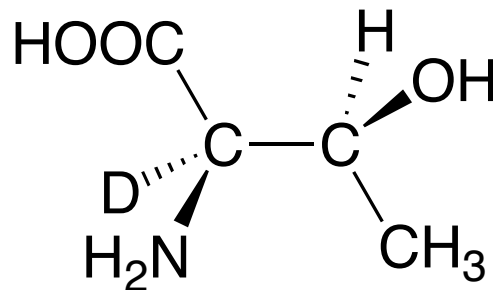
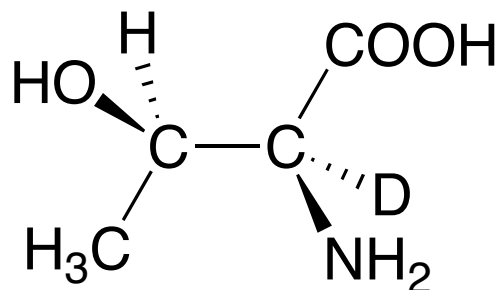
右・左：入れ替わる
上・下：入れ替わる
手前・奥：元のまま

透視図を立体的に動かす：結合周りの回転



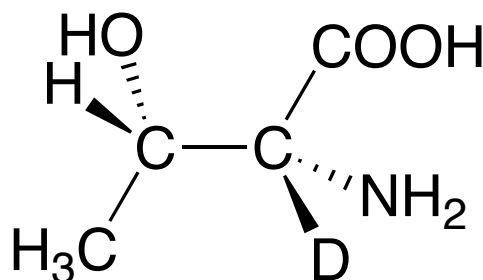
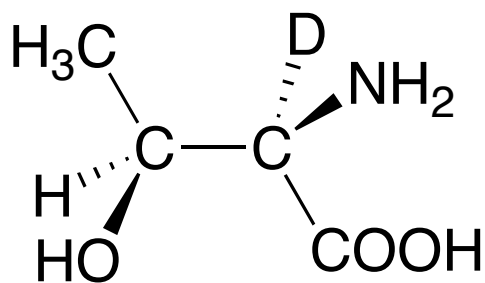
3つの置換基がそれぞれ「隣」に移動する

透視図を立体的に動かす：鏡に映す



右・左：入れ替わる
上・下：元のまま
手前・奥：元のまま

左右反転



上下反転

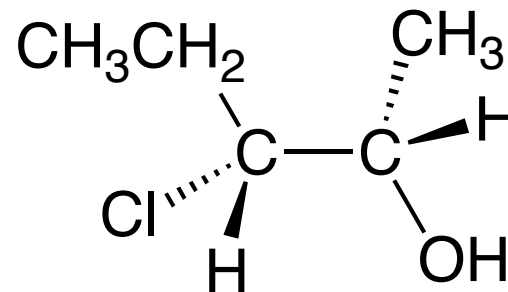
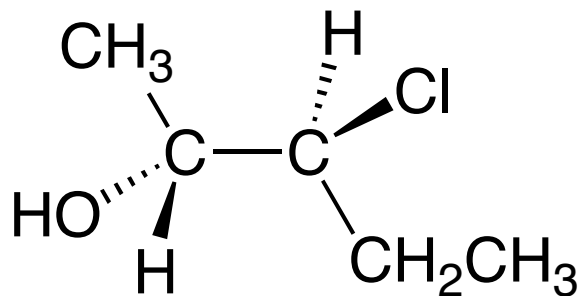
前後反転

右・左：元のまま
上・下：入れ替わる
手前・奥：元のまま

右・左：元のまま
上・下：元のまま
手前・奥：入れ替わる

※ 鏡映操作でエナンチオマーは入れ替わる

【練習問題】 下の 2 つの化合物は同一か、エナンチオマーか、それともそれ以外の立体異性体か。



ラセミ体・光学活性

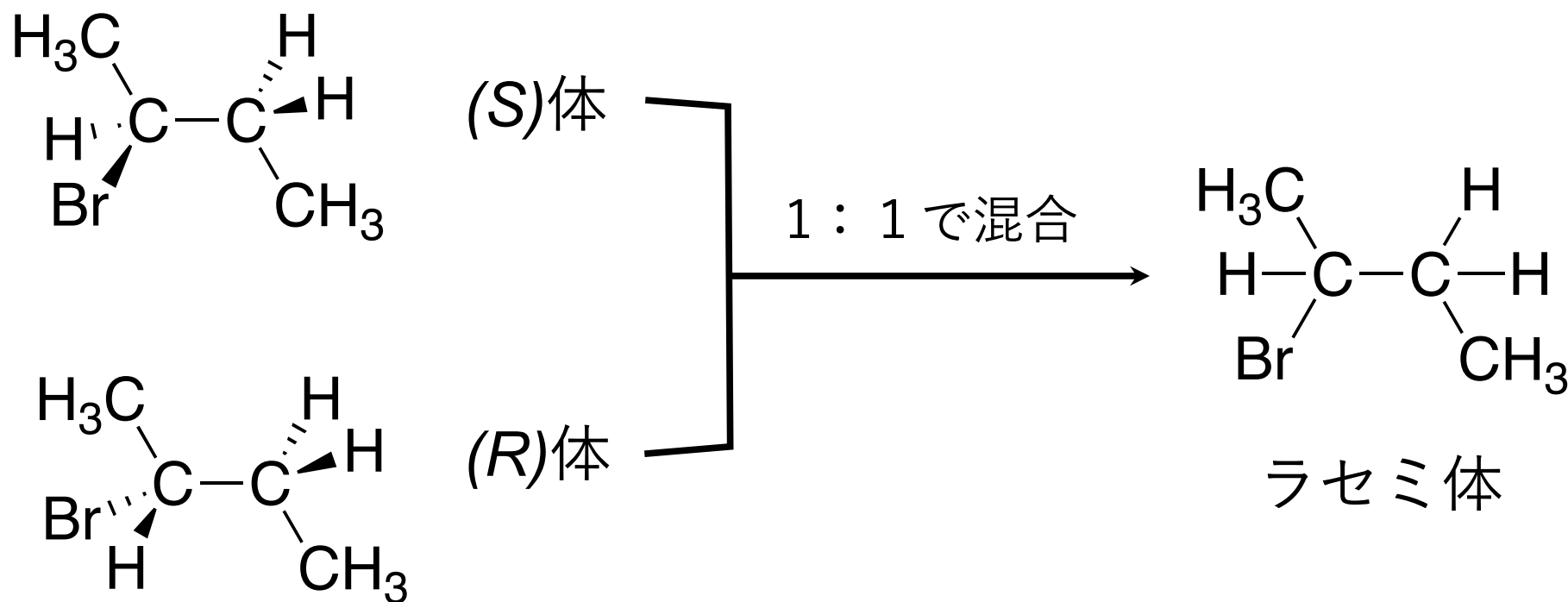
ラセミ体

ラセミ化

光学活性

ラセミ体

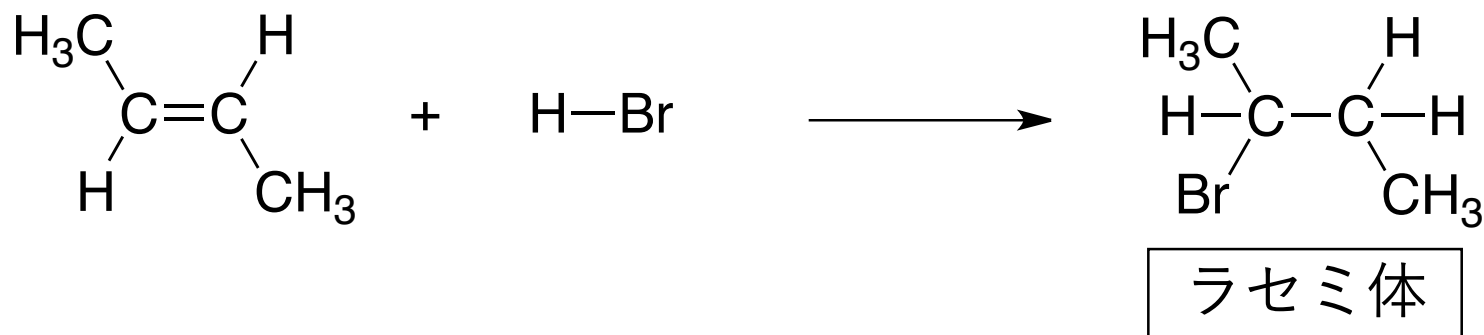
キラルな物質の一对のエナンチオマーを 1 : 1 で混合したもの = **ラセミ体**



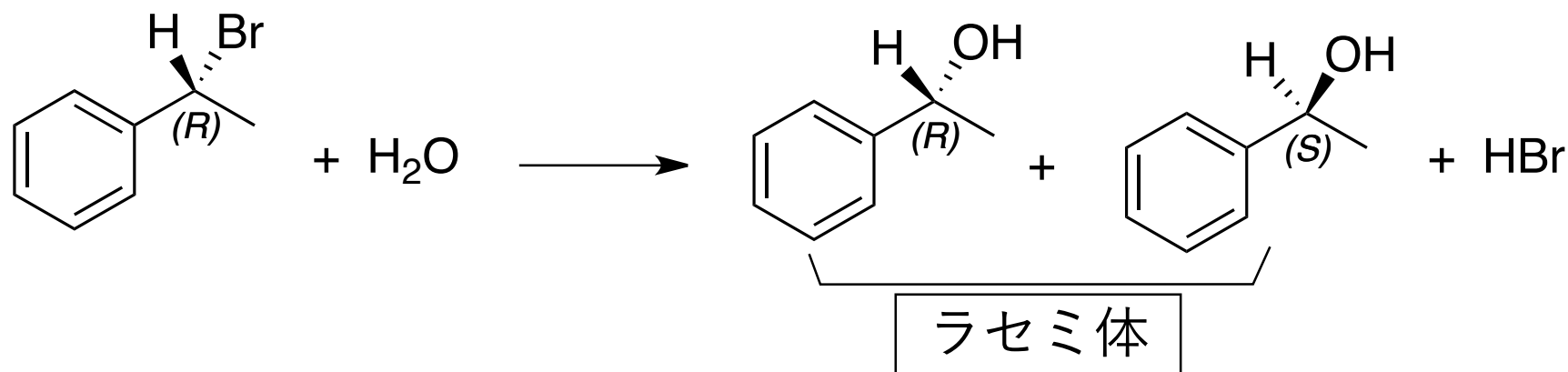
※ 普通は (R)体・(S)体をわざわざ混ぜてラセミ体を作ることはない。
「自然にできる」または「うっかりできてしまう」ことが多い。

ラセミ体ができる場合

キラルな物質を「キラルでない物質」のみから合成した場合
＝必ずラセミ体ができる



キラルな物質の純粋なエナンチオマーから出発しても
ラセミ体ができることがある ＝ ラセミ化



いろいろな割合のエナンチオマー混合物

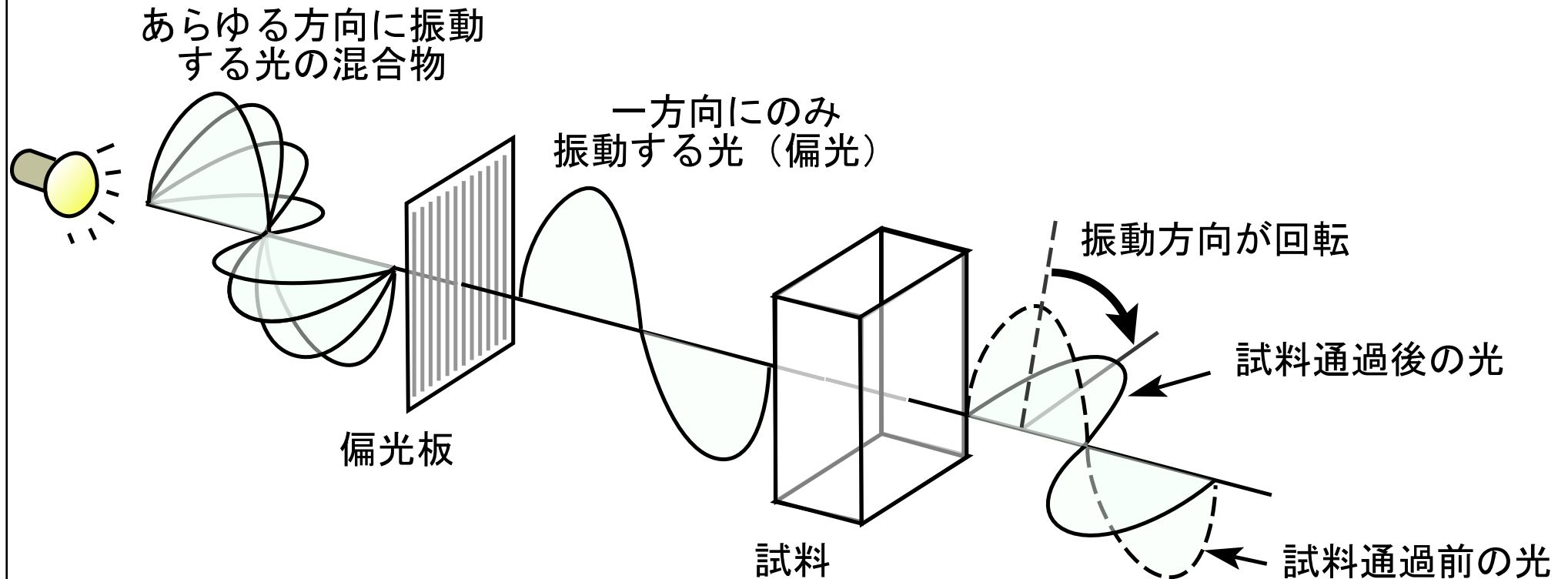
(S)体 : (R)体

100	:	0	=	(S)体 100	+	ラセミ体 0
75	:	25	=	(S)体 50	+	ラセミ体 50
50	:	50	=	(S)体 0 (R)体 0	+	ラセミ体 100
25	:	75	=	(R)体 50	+	ラセミ体 50
0	:	100	=	(R)体 100	+	ラセミ体 0

エナンチオマー過剰率

光学活性

物質が偏光面を回転させる性質 = 光学活性



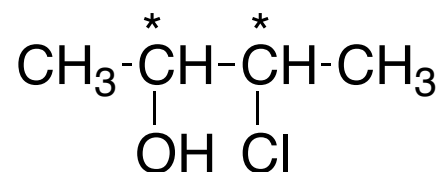
- ・ キラルな物質で、一方のエナンチオマーが過剰であれば 光学活性
- ・ キラルでない物質や、キラルな物質のラセミ体は 光学不活性

2 個の不斉炭素を持つ分子

ジアステレオマー

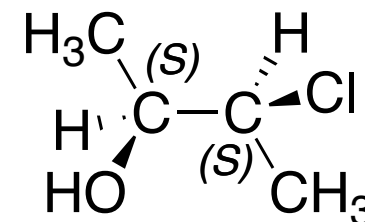
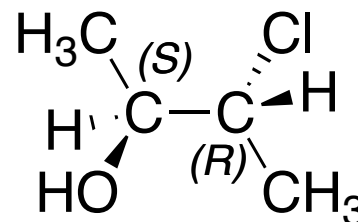
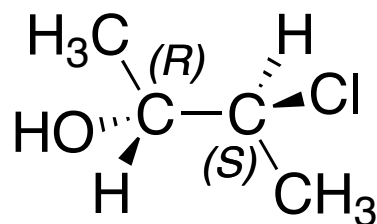
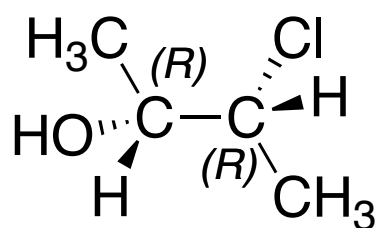
メソ化合物

二つ以上の不斉炭素を持つ分子



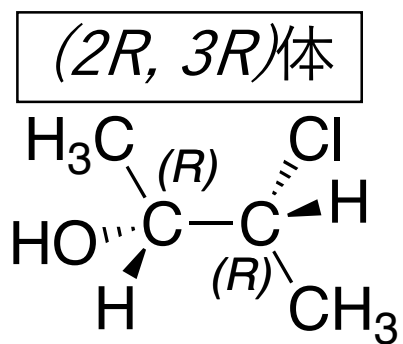
(*は不斉炭素)

3-クロロ-2-ブタノール

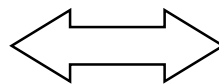


(2R, 3S)-3-クロロ-2-ブタノール
(系統的名称)

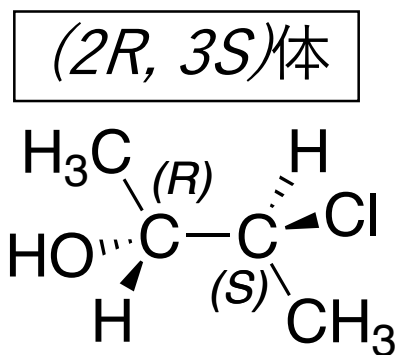
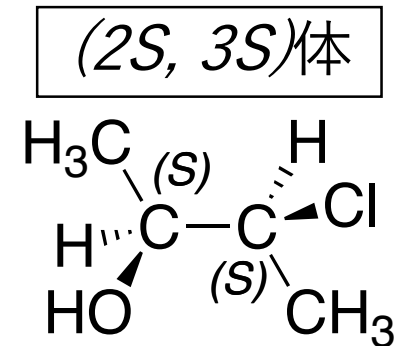
ジアステレオマーとエナンチオマー



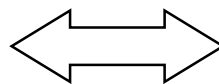
手前・奥の反転
(鏡映)



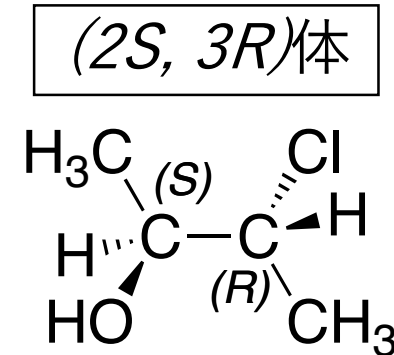
エナンチオマー



手前・奥の反転
(鏡映)



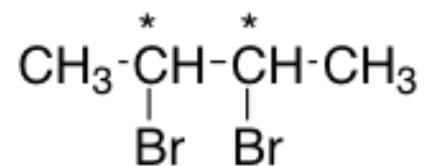
エナンチオマー



エナンチオマー以外の組 = ジアステレオマー

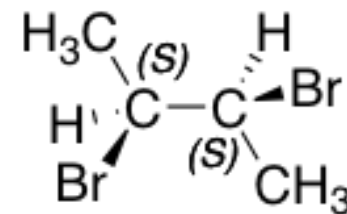
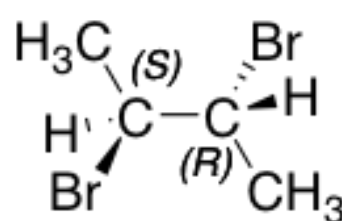
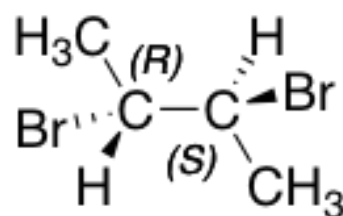
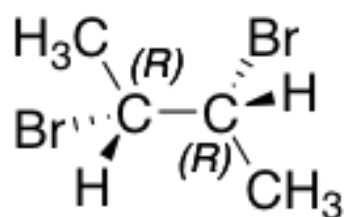
立体異性体のうち、配座異性体でもエナンチオマーでもないもの

二つの不斉炭素の置換基が同一の場合



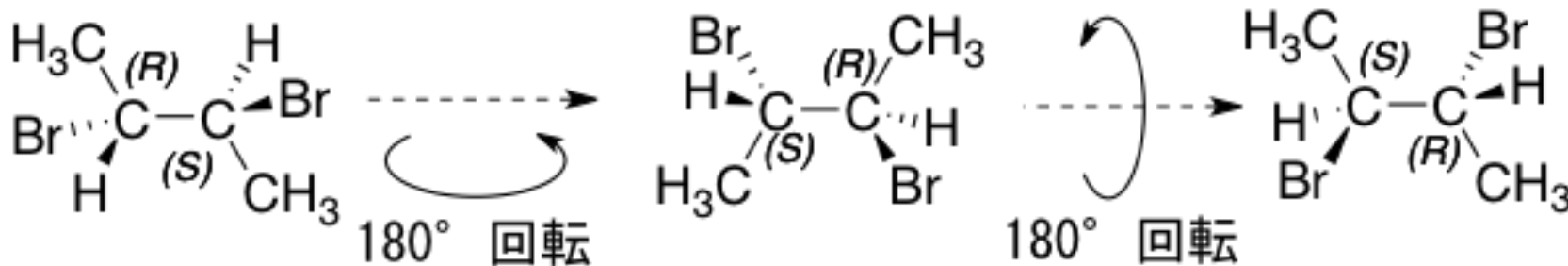
(*は不斉炭素)

2,3-ジブロモブタン



互いにエナンチオマー

同一化合物！

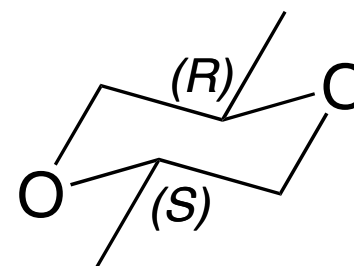
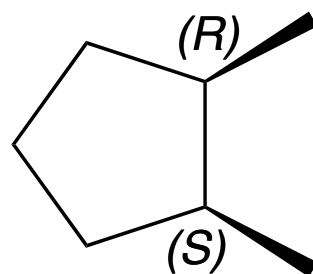
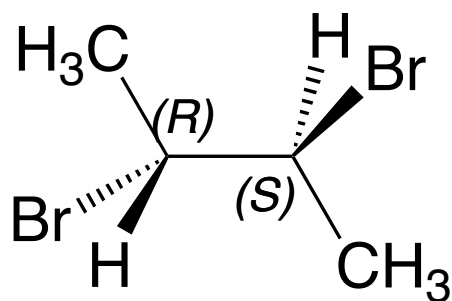


メソ化合物

2 個以上の不斉炭素を持ち、かつアキラルである化合物
= メソ化合物 (メソ体とも言う)

※ 2 個の不斉炭素を持つ物質がメソ化合物であるための条件

- (1) 2 個の不斉炭素の置換基が同一であること
- (2) 2 個の不斉炭素の立体配置が (R), (S) であること



【練習問題】 2,3-ブタンジオールのすべての立体異性体を書きなさい。ただし、同じ異性体を二度書いてはいけない。