

材料の化学 2

第10回講義

担当 菊池明彦
kikuchia@rs.tus.ac.jp

1

1

第10回 有機化合物の立体異性

有機化合物の立体異性と光学活性
鏡像体
不斉炭素
*R-S*表示法と*E-Z*表示法
Fischer投影式

2

2

立体異性体 (stereoisomer)

原子間の結合順序は変わらない

空間的な原子の配列が異なる化合物群

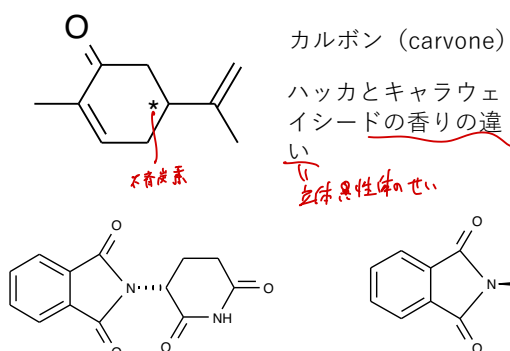
構造の違いは大きくない

異性体分子の化学的性質は大きく異なる

医薬品の効き目、副作用の有無への影響

生体が利用する分子は特定の立体異性体である

アミノ酸
炭水化物
核酸



サリドマイド (thalidomide)

右：R体（催眠作用）
左S体（催奇形性、四肢の発育不全）

3

3

キラリティと対掌体

物体を鏡に映した像：鏡像体 が元のものと
重ね合わせられる = アキラル
重ね合わせられない = キラル (回転しても重ならない)

キラル (chiral)

一対の手袋：右手用、左手用

左の鏡像体は左手ではなく、右手と同じである。

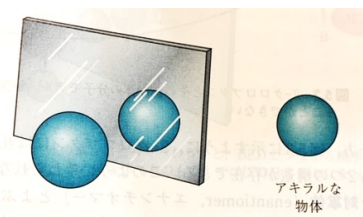


キラルな物体

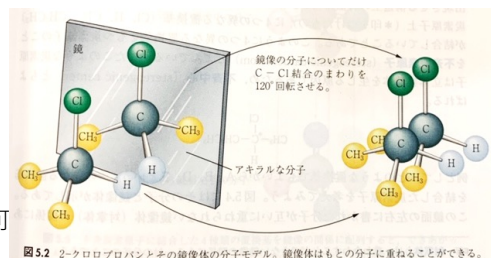
2-クロロプロパン：鏡像体を回転させると重ね合わせ可
= アキラル

アキラル (achiral)

ボールの鏡像体はもとの物体そのものである。



アキラルな物体



4

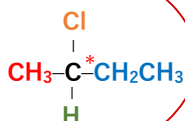
4

2-クロロブタン：Cl-C-Hが重なるように鏡像体を回転させても互いに重ね合わせることができない

=キラル

不斉中心：不斉炭素原子

結構
違う



C2に4つの異なる置換基が結合
C2のような炭素を
不斉炭素原子(Stereogenic carbon atom)
または
不斉中心(Stereogenic center)
という

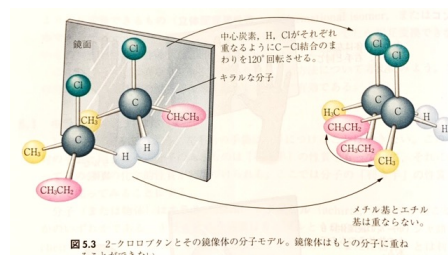
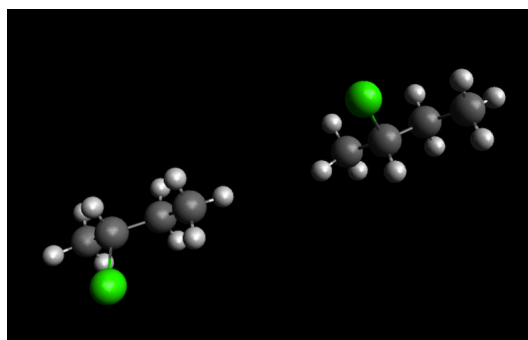


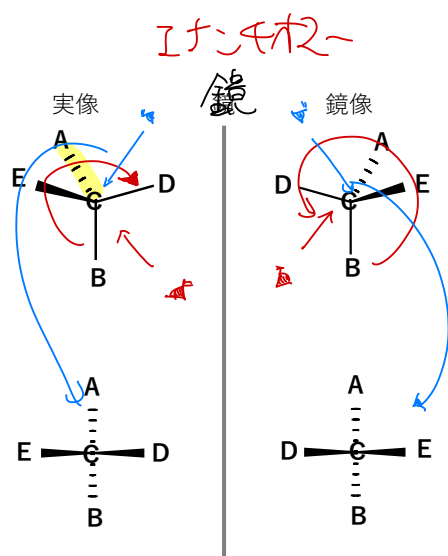
図 5.3 2-クロロブタンとその鏡像体の分子モデル。鏡像体はもとの分子に重ねることができない。



対掌体 (enantiomer)

5

5



C-A結合に沿って見下ろしたとき
実像：B→E→Dは時計回り = 右回り
鏡像：B→E→Dは反時計回り = 左回り

実像と鏡像は互いに重ね合わせることができない

不斉中心を持つ分子は2つの立体異性体
(一対の対掌体)として存在

6

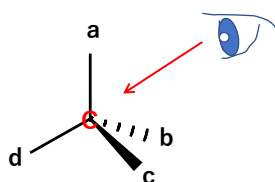
6

立体配置と *R-S* 表示法 1

対掌体：不斉炭素に結合した置換基の配列が互いに異なる
この配列を不斉中心の立体配置 (configuration) という

立体配置を表示する方法 (*R-S* 表示法、CIP 表示法)

Robert S. Cahn (英)、Christopher K. Ingold (英)、Vladimir Prelog (瑞) により確立



不斉炭素に結合した4つの置換基を優先順位 (後述) にしたがって

$a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$

の順に並べる

d を不斉中心の裏側にして眺め

最も優先順位の高いもの

$a \rightarrow b \rightarrow c$: 時計回りに配置 = *R* (ラテン語のrectus: 右)

$a \rightarrow b \rightarrow c$: 反時計回りに配置 = *S* (ラテン語のsinister: 左)

7

7

R-S 表示法 2

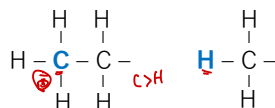
優先順位の決め方

順位則 1: 不斉中心に直接結合する原子の原子番号の大きなものに高い順位をつける

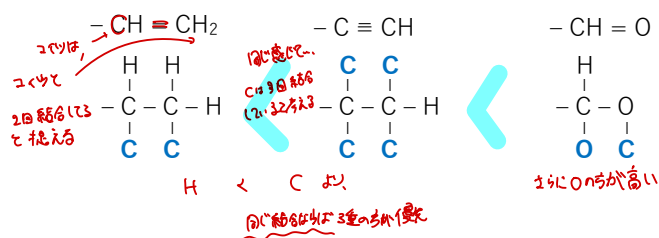
例) $\text{Cl} > \text{O} > \text{C} > \text{H}$

順位則 2: 不斉中心に直接結合する原子のうち2つ以上が同じ場合、不斉中心からさらに1つ離れた位置の原子に順位則 1 を適用

例) $\text{CH}_3\text{CH}_2- > \text{CH}_3-$



順位則 3: 二重結合、三重結合、芳香族環の取り扱い 多重結合を多重線の数と同じ数の単結合から構成されているものとして取り扱う

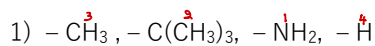


8

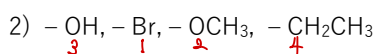
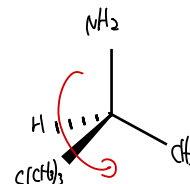
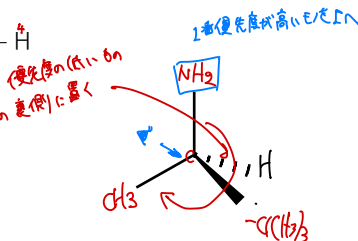
8

R-S表示法 3

例) 次の置換基を有する化合物について、置換基の優先順位を決め、*R*体、*S*体の構造をかく



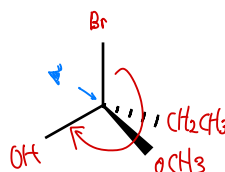
$\text{C} < \text{N}$ だから、 NH_2 の方が高い
 $-\text{CH}_3$ $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ は $\text{H} < \text{C}$ で
 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ の方が高い
 2番優先順位はこうなる。



原子番号で考えよ。 $\text{C} < \text{O} < \text{Br}$

あとは $-\text{OH}$ と $-\text{OCH}_3$

$\text{H} < \text{C}$ は鉄則、 $\text{H} < \text{C}$

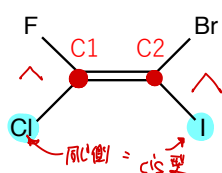


9

9

cis-trans 異性体の E-Z 表示法

cis-trans 異性体の命名法に *R-S* 表示法 (CIP 表示法) を適用

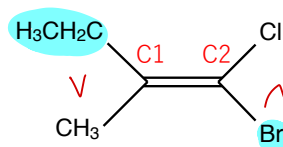


C1 に対して $-\text{F} < -\text{Cl}$ (既定)
 C2 に対して $-\text{Br} < -\text{I}$

$-\text{Cl}$ と $-\text{I}$ は二重結合に対し *cis* 位にある

(*Z*)-1-ブロモ-2-クロロ-2-フルオロ-1-ヨードエテン
cis の意

Z: zusammen (一緒に)



C1 に対して $-\text{CH}_2\text{CH}_3 < -\text{CH}_3$
 C2 に対して $-\text{Cl} < -\text{Br}$

$-\text{CH}_2\text{CH}_3$ と $-\text{Br}$ は二重結合に対し *trans* 位にある

(*E*)-1-ブロモ-1-クロロ-2-メチル-1-ブテン
trans の意

E: entgegen (逆に)

10

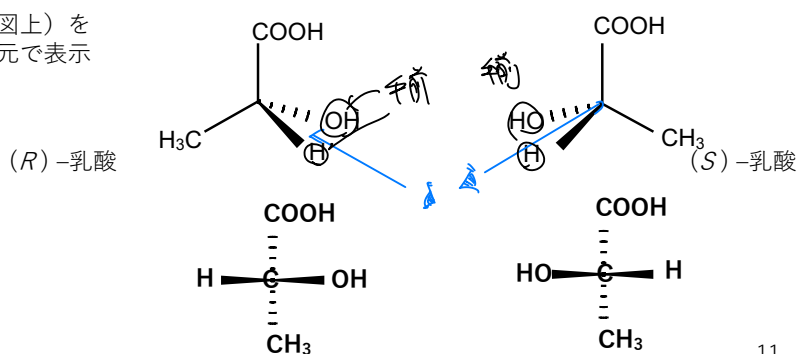
10

対掌体の性質

対掌体の性質が互いに異なるのはキラリティのみ
 キラリティは他のキラリティと相互作用するときに重要な役割を示す
 アキラリティとの相互作用では重要ではない
 2つの対掌体は平面偏光を逆方向に回転させ、比旋光度の符号は逆だが強度は等しい

Fischer 投影式 Emil Fischer (1852-1919) 1902 Nobel Prize

キラル分子の三次元配置（右図上）を
 右図下に変換後、さらに二次元で表示
 する方法



11

11

第10回講義 まとめ

有機化合物の立体異性と光学活性
 鏡像体
 不斉炭素
*R-S*表示法と*E-Z*表示法
 Fischer投影式

第10回講義を終了します。

LETUSに掲載した第10回講義課題をダウンロードし、
 解答後、PDFに変換したファイル（ファイル名は学
 籍番号_氏名_第10回.pdf）を指定期日までにアップ
 ロードしてください。

12

12