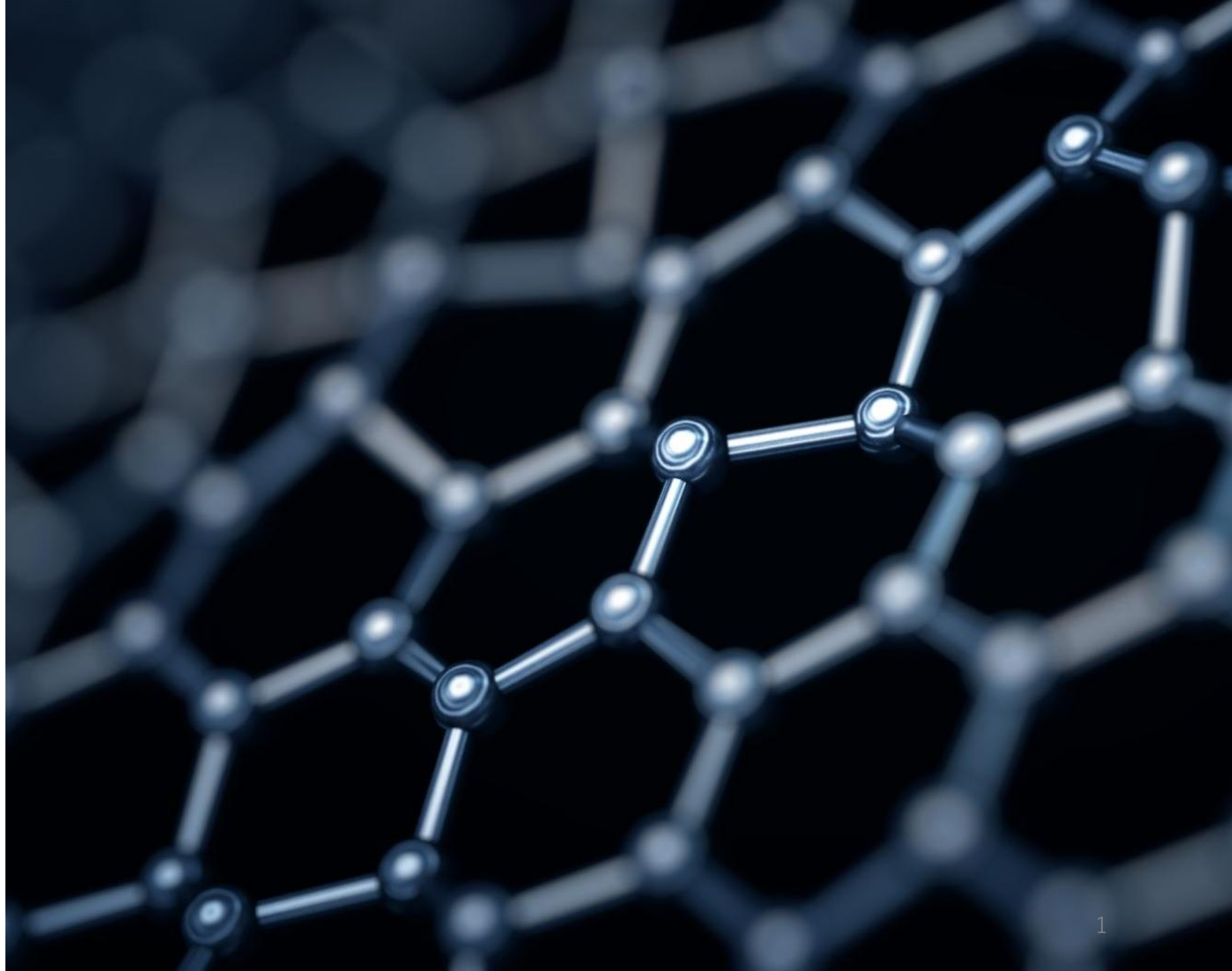


2022年秋学期

化学2 (K2)

第5回目

2022年10月26日(水)



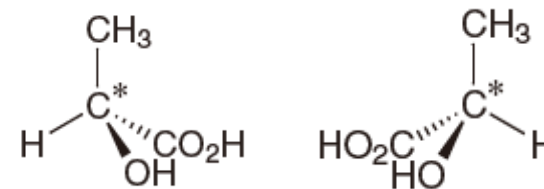
本日の目標

★有機化合物のバリエーションについて学ぶ (鏡像異性体とはなにか?)

分子式も原子の結合の順序も同じだが、**立体的な原子の配置**が異なる異性体

- 光学異性体(鏡像異性体)とはどんな異性体か？
 - ・キラル炭素とは？
 - ・光学異性体の具体例

鏡像異性体



前回の復習

★有機化合物のバリエーションについて学ぶ

- ・ とは、分子式は同じだが、原子の位置関係が異なる物質である。
- ・ 分子式は同じだが、原子の結合順序が異なる化合物を という。
- ・ 分子式も原子の結合順序も同じで、立体的な配置が異なる化合物を という。
- ・ 鏡像と重ね合わせられる分子を な分子、鏡像と重ね合わせられない分子を な分子という。

前回の復習

1. ヘキサン(C₆H₁₄)の異性体はいくつあるか？

・ C₆H₁₄ → 飽和化合物

アルカン C_nH_{2n+2}

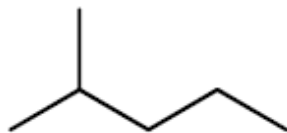
アルケン C_nH_{2n}

アルキン C_nH_{2n-2}

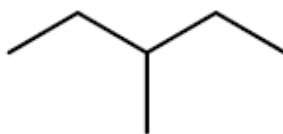
A. 5種類



ヘキサン



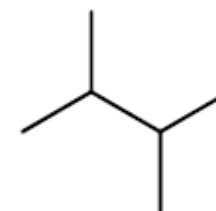
2-メチルペンタン



3-メチルペンタン



2,2-ジメチルブタン



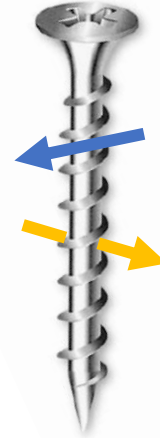
2,3-ジメチルブタン

前回の復習

2. 次のものはキラルかアキラルか答えよ。

A) ねじ

キラル



B) スプーン

アキラル



C) はさみ

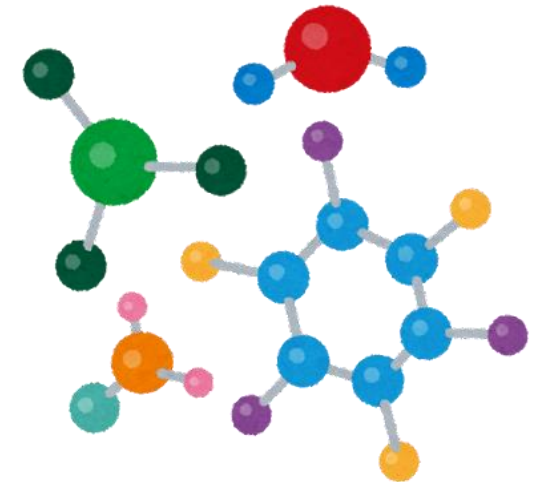
キラル



本日の内容

立体異性体とは？(鏡像異性体)

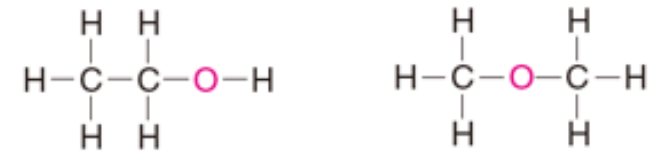
- ・キラル炭素とは？
- ・キラルとアキラル
- ・エナンチオマーとジアステレオマー
- ・光学異性体の具体例



復習・異性体とは

構造異性体

分子式は同じだが、原子の結合の順序が異なる

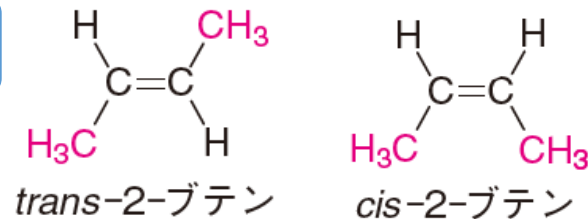


異性体

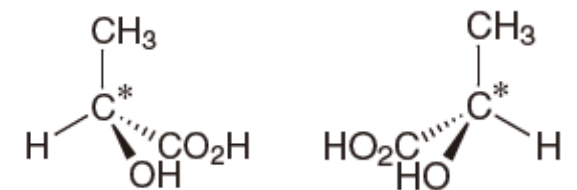
立体異性体

分子式も原子の結合の順序も同じだが、立体的な原子の配置が異なる

シス-トランス異性体

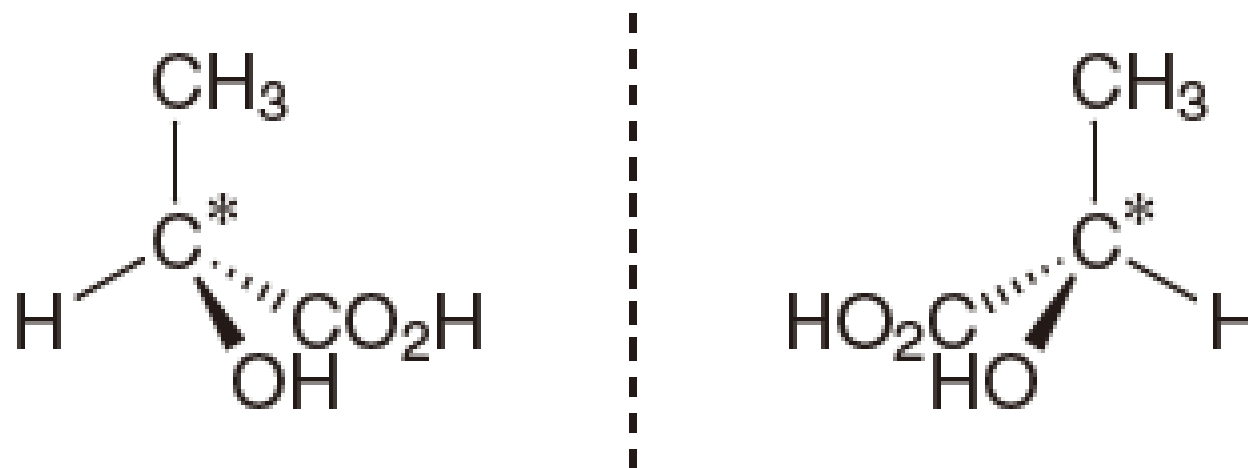


鏡像異性体



異性体の物理・化学的性質や生理作用は異なる

鏡像異性体・光学異性体



右側の化合物をいくら回転させても左側の化合物とは重ならない！

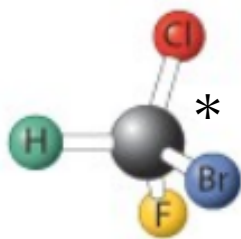
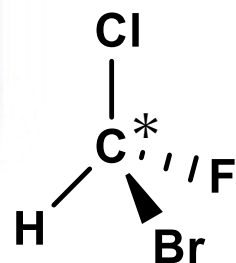
= 鏡で写したような関係

→ このような異性体を**鏡像異性体(=光学異性体)**という

キラルとアキラル

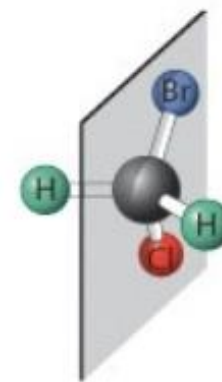
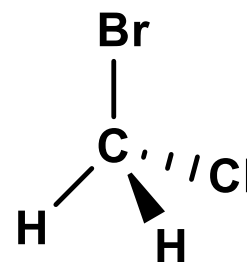
キラル → 鏡像と重ね合わせることができない

アキラル → 鏡像と重ね合わせることができる



鏡像と重ね合わせることができない

キラルな分子
(鏡像異性体がある)



鏡像と重ね合わせることができる

アキラルな分子
(鏡像異性体はない)

キラルとアキラル

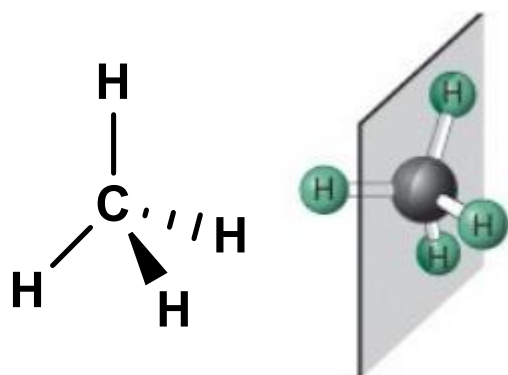
キラル → 鏡像と重ね合わせることができない

アキラル → 鏡像と重ね合わせることができる

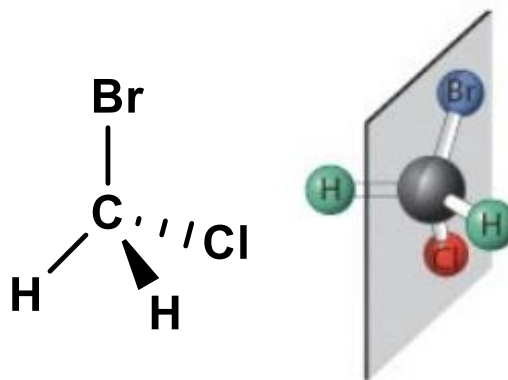
キラルとアキラルを見分けるコツ

…分子の中に対称面があるかを確認する！

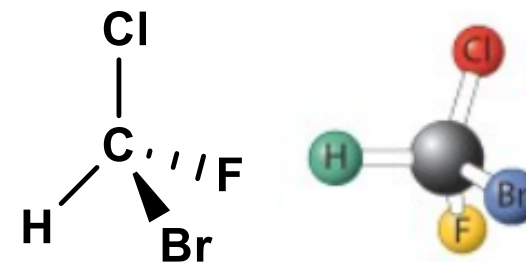
→ 対称面があればアキラルな分子



アキラル



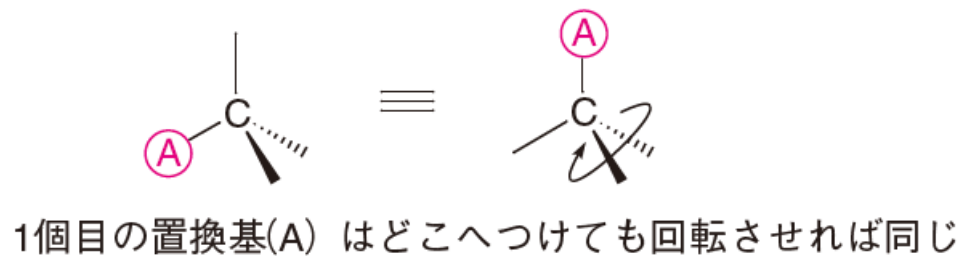
アキラル



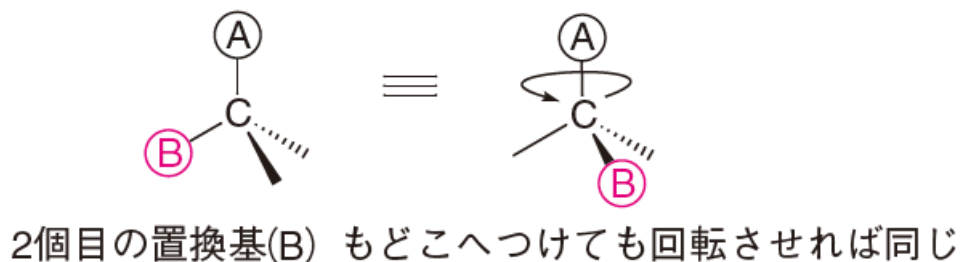
キラル

なぜ鏡像異性体が生じるのか？

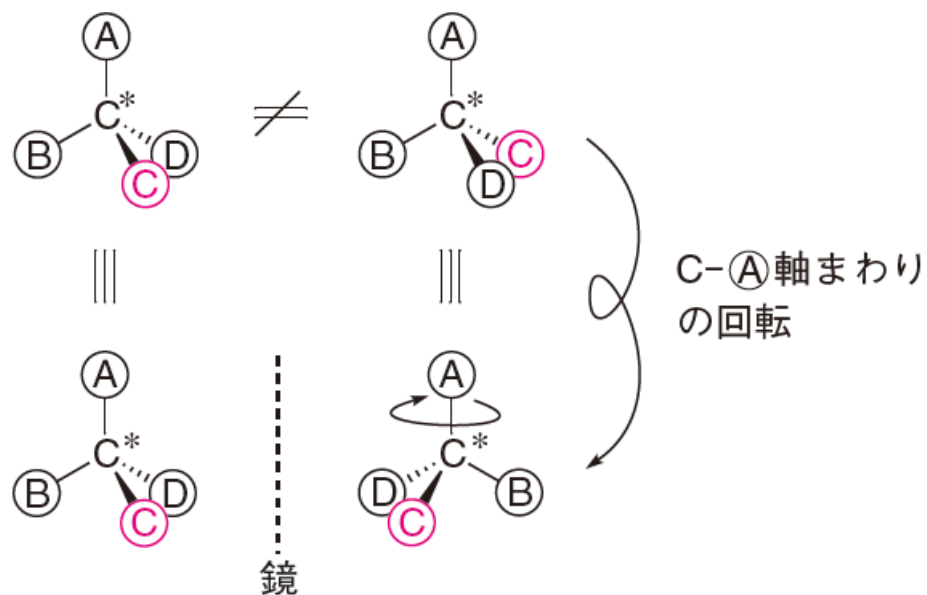
sp³炭素に置換基を
ひとつずつ
つけていくと…？



置換基1つ
→回転させれば同一



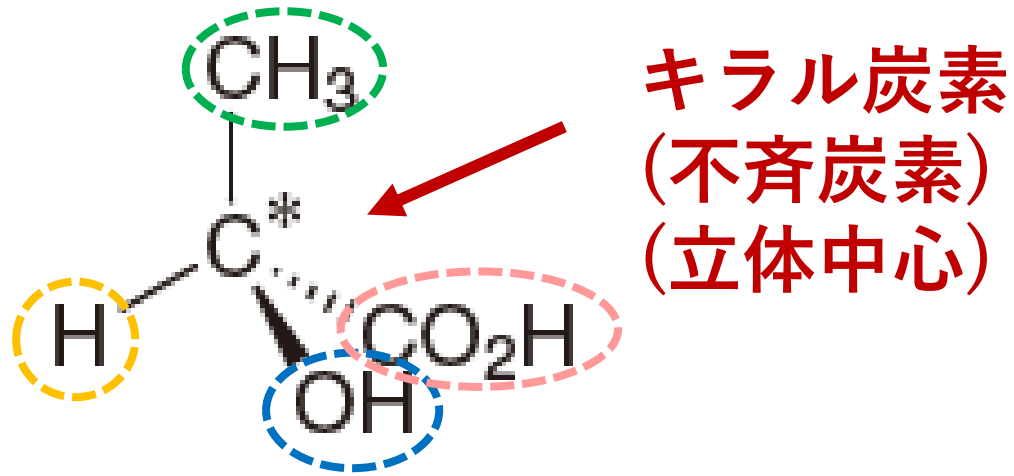
置換基2つ
→回転させれば同一



置換基4つ
→どのように
回転させても
同一とならない

鏡像異性体

どういうときに鏡像異性体が生じるのか？



→ ひとつの炭素に、4種類の異なる置換基がついているとき
かつ、分子が対称面をもたないとき

練習問題

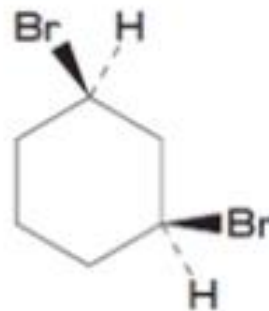
次の分子をキラルな分子とアキラルな分子に分けよ。
また、アキラルな分子では対称面はどこになるか考えよ。



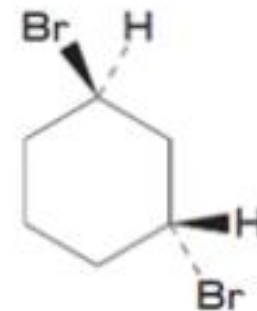
アキラル



アキラル



アキラル



キラル



アキラル

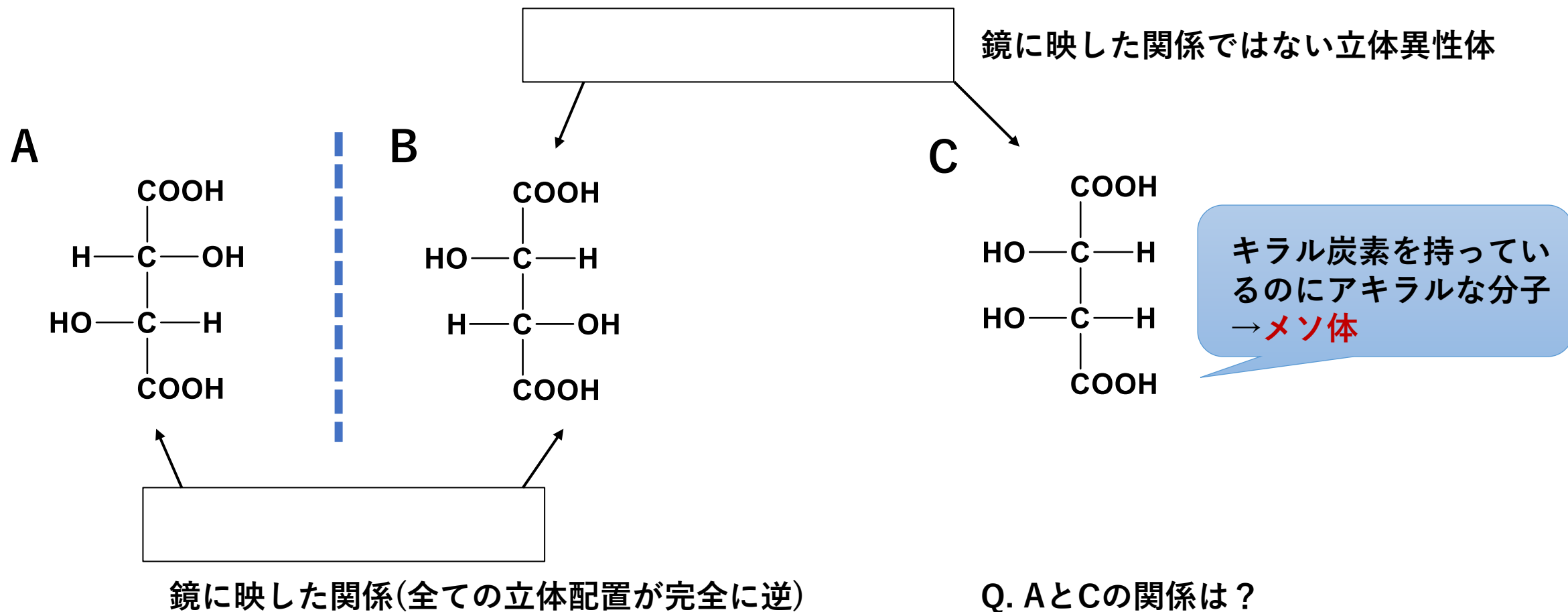
キラルとアキラルを見分けるコツ

…分子の中に対称面があるかを確認する！

→対称面があればアキラルな分子 ➡ メソ化合物

エナンチオマーとジアステレオマー

立体異性体にはエナンチオマーとジアステレオマーがある



鏡像異性体の表記方法

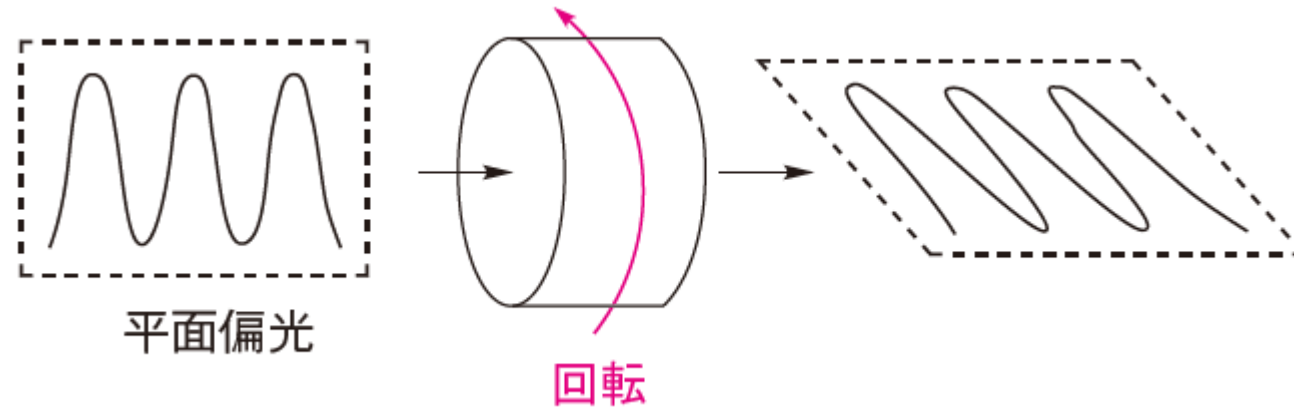


エナンチオマーは構造がそっくり。
名前はどういう風に区別したらいいだろう…？

(+)-体, (-)-体 <i>d</i> -体, <i>l</i> -体	→ 旋光性に基づいた表示
<u><i>R</i>体, <i>S</i>体</u>	→ 置換基の配置に基づいた表示
D体, L体	→ 基準物質の配置に基づいた表示

発展：(+)-体, (-)-体 / *d*-体, *l*-体

→ キラルな分子は、光の波を回転させる性質がある



エナンチオマーは、同じ角度でそれぞれ逆方向に光を回転させることが知られている

→ この性質を分子の名前に利用すれば、エナンチオマーを区別できる！

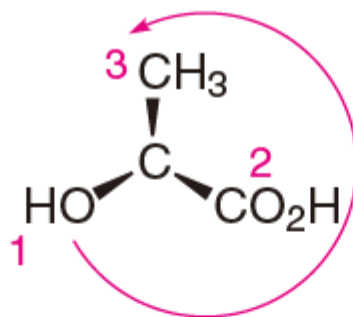
右回り(右旋性)：*d*-体、(+)-体

左回り(左旋性)：*l*-体、(-)-体

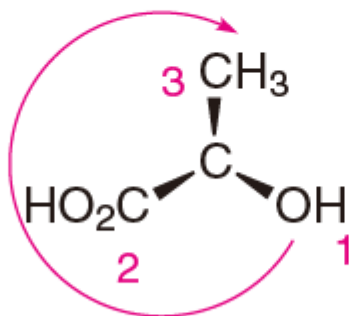
RS 表示法

→ 置換基がどのように配置しているかで立体を表す方法

左回り
⇒ S体



右回り
⇒ R体



順位則

原子番号順：O > C > H

同順位のときはさらに先に
ある原子で比較：O > Hなので
CO₂H > CH₃

図 7-6 RS 表示法

最も低順位の置換基を向こう側に向けて裏側から分子を見て、残りの置換基を高順位のものからたどる。

発展：DL表示法

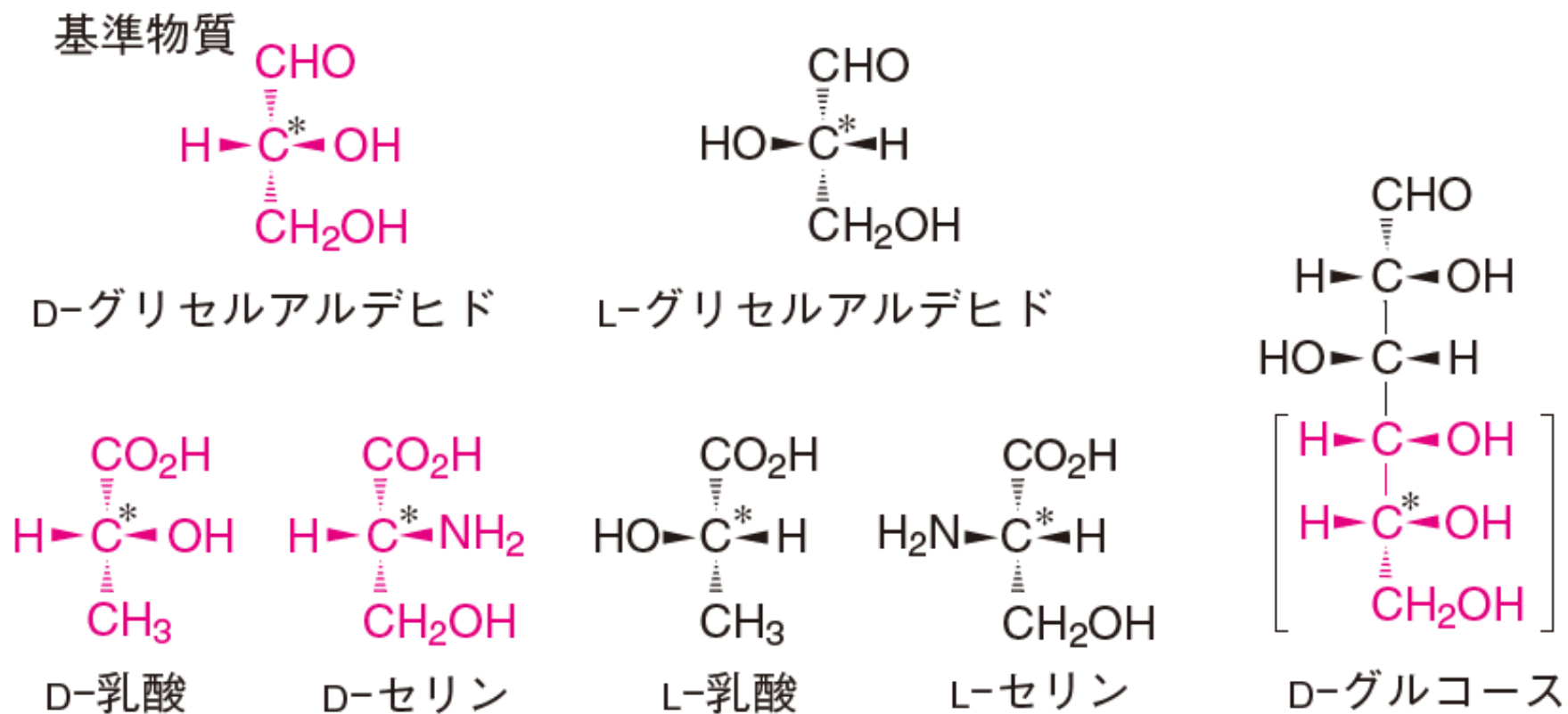
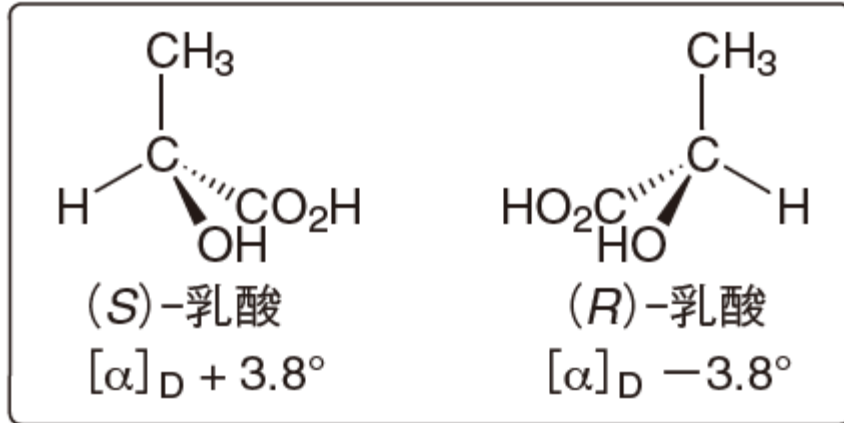


図 7-8 DL 表示による命名：慣用命名法
基準物質との置換基の対応で決定.

異性体と性質

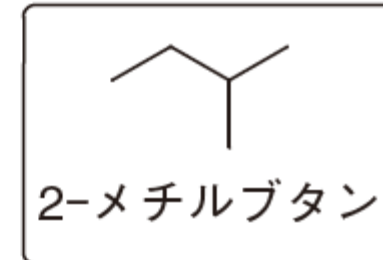
鏡像異性体(エナンチオマー)



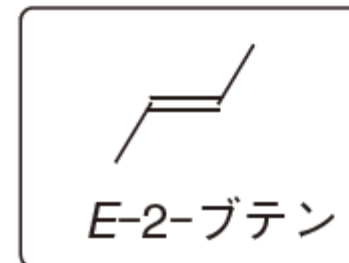
↓

旋光度以外の性質が同じ
分離が困難

* 構造異性体



* ジアステレオマー

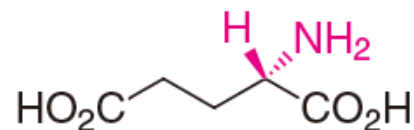


シストランス異性体

↓

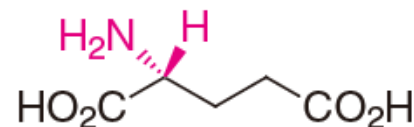
物理化学的性質は大きく異なる
分離は比較的容易

鏡像異性体の具体例



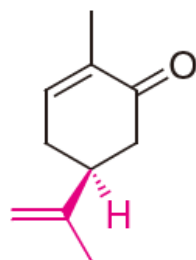
L-グルタミン酸

Na塩 うまみあり



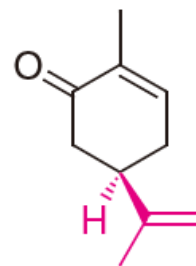
D-グルタミン酸

うまみなし



(+)-カルボン

ヒメウイキョウの香り

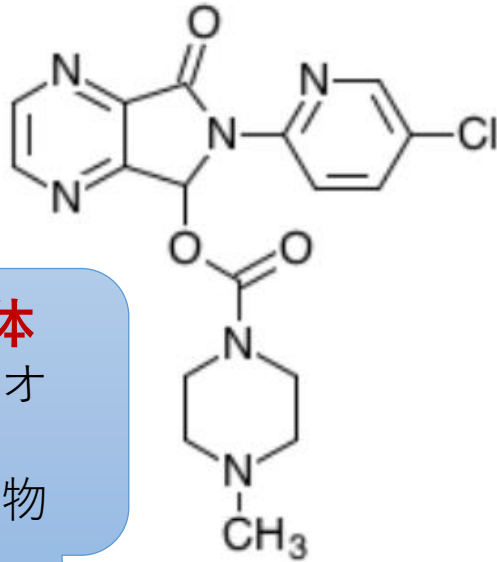


(-)-カルボン

スペアミントの香り

鏡像異性体の物理化学的性質はそっくり。
しかし、においや薬としての作用などは大きく異なる。

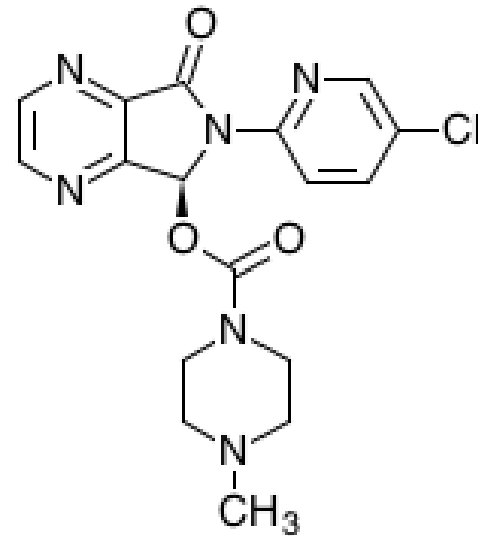
鏡像異性体の具体例



ラセミ体
エナンチオ
マーの
等量混合物

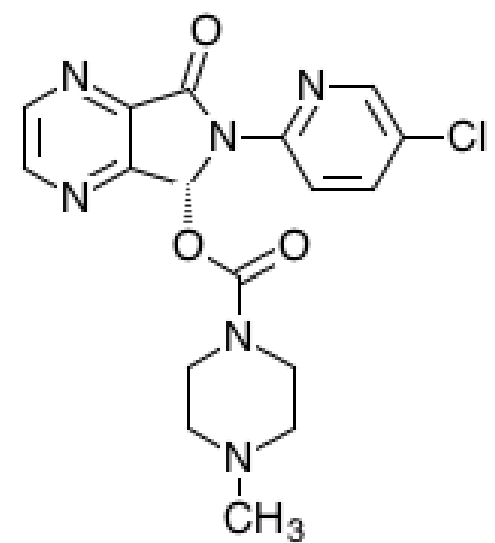
ゾピクロン

商品名：アモバン®
⇒ 睡眠障害改善剤
⇒ 催眠作用：中



エスゾピクロン
(*S*-ゾピクロン)

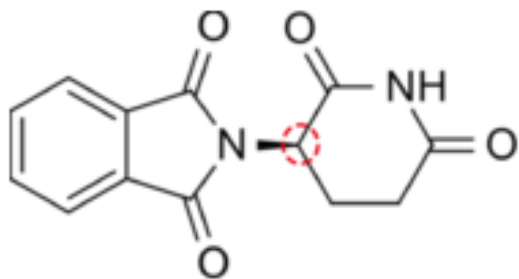
商品名：ルネスタ®
⇒ 不眠症治療薬
⇒ 催眠作用：強



R-ゾピクロン

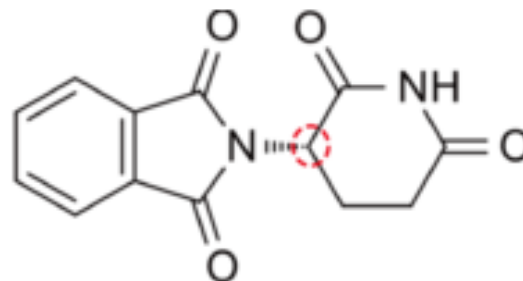
⇒ 催眠作用：弱い

鏡像異性体の具体例



R-サリドマイド

催眠作用



S-サリドマイド

催奇形性

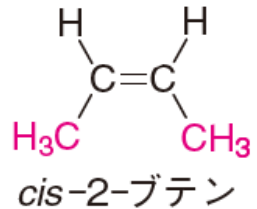
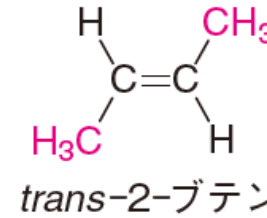
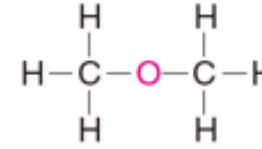
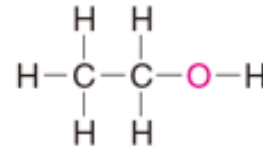


- サリドマイドは睡眠薬・胃腸薬として使われた薬剤。
- とくにつわりのある妊婦によく処方された。
- 当時はR体とS体を分離する技術がなく、ラセミ体として用いられていた。
- 妊婦が服用した際、S体が胎児に対して催奇形性を引き起こし、アザラシ肢症が発症

まとめ：異性体とは

異性体

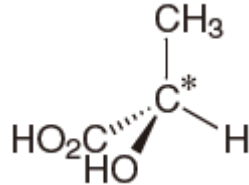
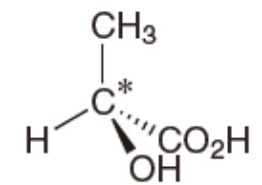
構造異性体



立体異性体

シスートランス異性体

光学異性体



エナンチオマー

ジアステレオマー

配座異性体(今回は未学習)

※シス-トランス異性体はジアステレオマーの一種と考えられる

本日のまとめ

- ・立体異性体には大きく、**シス-トランス異性体**と、**光学異性体(鏡像異性体)**がある。
- ・二重結合を挟んで、同じ側に置換基が付いているものを**Z体**、反対側についているものを**E体**という
- ・鏡で写したように対象となっている異性体を**鏡像異性体(エナンチオマー)**という
- ・4つの置換基が全て異なる炭素のことを、**キラル炭素**という。
- ・キラル炭素があると、置換基の立体配置により立体異性体が生じる。
- ・置換基の立体配置が完全に反対となっている異性体を**エナンチオマー**という。
- ・置換基の立体配置が一部異なる異性体を**ジアステレオマー**という。
- ・エナンチオマーの物理化学的性質はほとんど類似している(例外：**旋光度**)
- ・ジアステレオマーの物理化学的性質は大きく異なっている。
- ・エナンチオマーの等量混合物を**ラセミ体**という。
- ・R体/S体、(+)/(-), d/l, D/Lはエナンチオマーを区別するための表現法である。
- ・エナンチオマーの生物活性や性質はR体とS体で大きく異なる場合がある。