2017 年度有機化学 1 および演習第 12 回(2017.07.15)　(2016 年度以前入学者は有機化学序論)

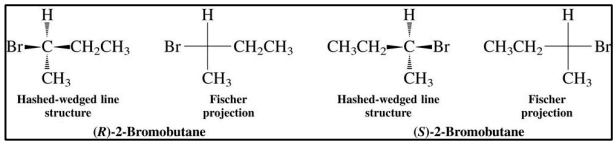
担当　山下　誠　　居室　1 号館 10 階 1031 号室　e-mail　makoto@oec.chembio.nagoya-u.ac.jp

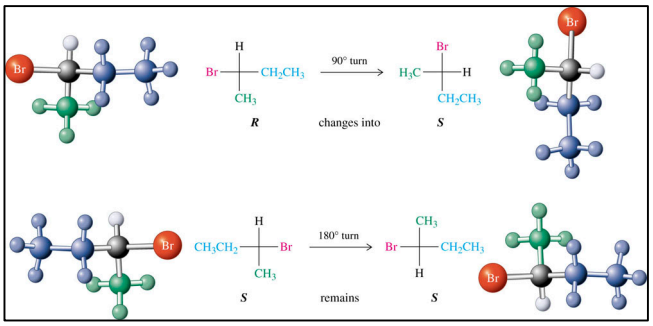
演習で解説してほしい問題は田浦先生(taura@chembio.nagoya-u.ac.jp)と

荒巻先生(aramaki@chembio.nagoya-u.ac.jp)の両方へメール

5-4. Fisher 投影式

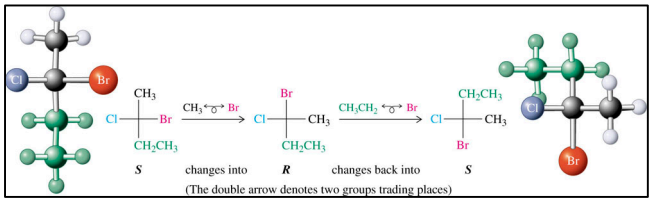
水平方向に 2 本のくさび形、鉛直方向に 2 本の破線で示した構造を実線で十字に示す表記法





※

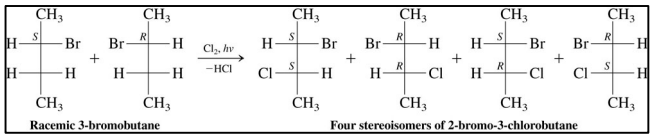
(仮想的に)結合を切断して置換基を入れ替えると立体は反転する＝2 回入れ替えると元に戻る



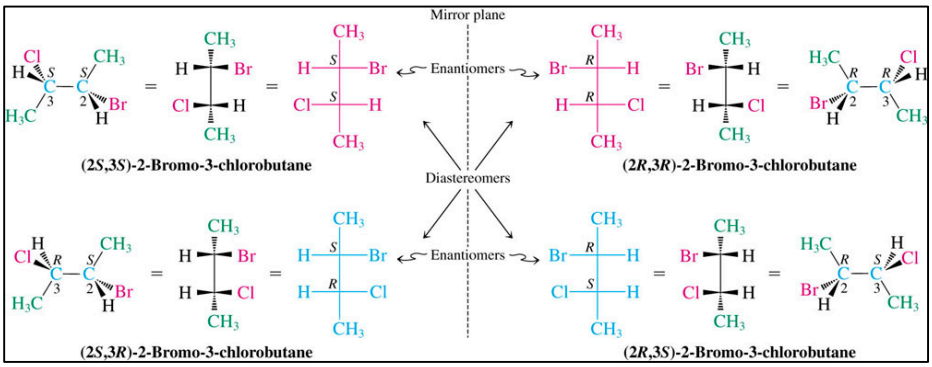
5-5. 複数の立体中心を持つ分子：ジアステレオマー

※立体中心を n 個持つ化合物には

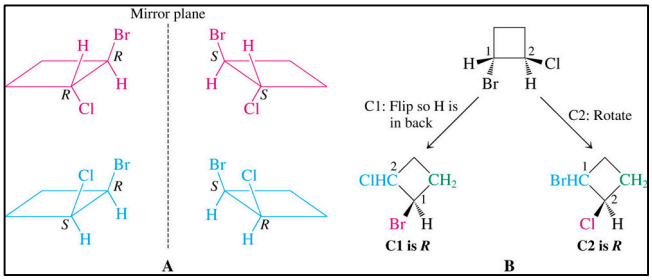
例：2-ブロモブタンのラセミ体を塩素化すると立体中心が 2 つになり、異性体は 2^2=4 個できる

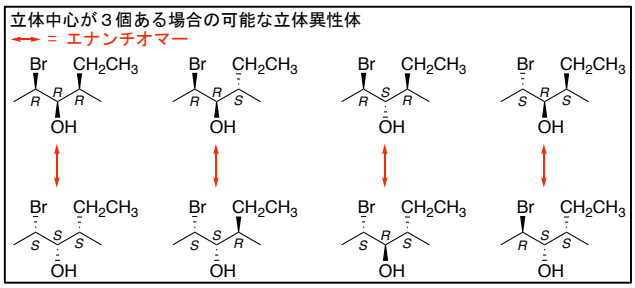


※複数の立体中心を持つ立体異性体において、



シクロアルカンにおける *cis/trans* 異性体はジアステレオマーの関係にある





立体中心が 3 個の場合は 2^3=8 個の立体異性体がある

※

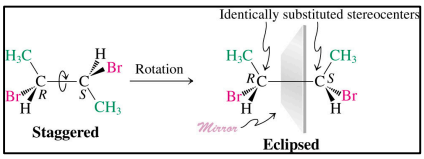
5-6. メソ化合物

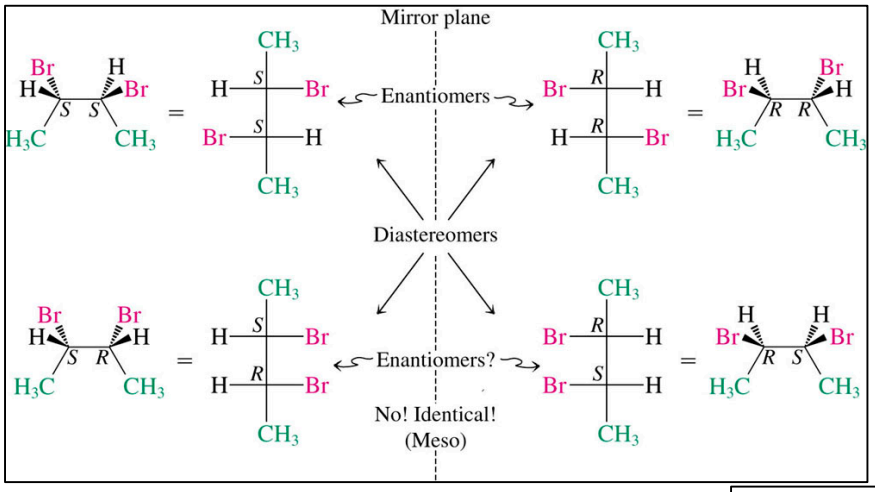
2,3-ジブロモブタンの異性体を考える→立体中心が 2 個＝可能な異性体は 2^2=4 種類

※しかしこの場合は *S,R*-体と *R,S*-体は完全に同じもの→異性体は 3 種のみ

＝ある分子のどれかの立体配座において鏡面が存在するとアキラルになる

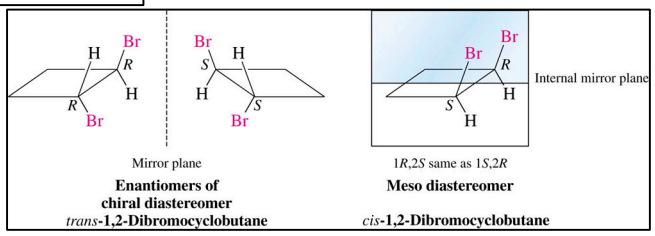
※





シクロアルカンにおいてもメソ体は存在する

(ここでは環が不安定な平面構造で書かれているが配座異性体の一つであるためこれで考えれば良い)



5-7. 化学反応における立体化学

まずはアキラルなブタンの臭素化反応を考える(図 5-13・右)

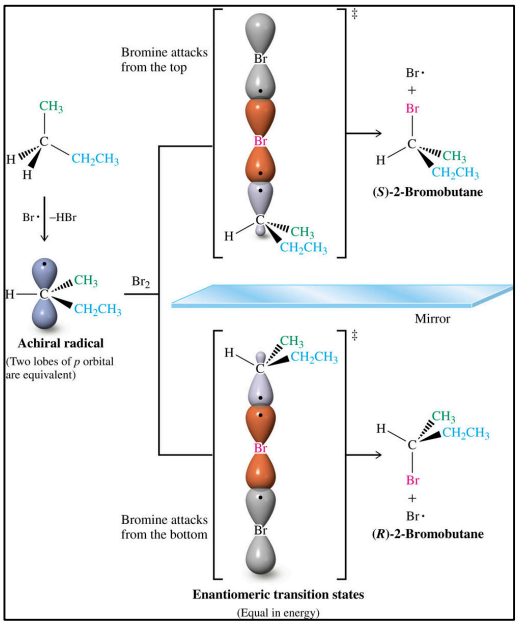
1) 臭素原子により 2 位の水素が引き抜かれてアキラルなラジカルが生じる(本当は 1 位も反応するがここでは省略)

2) ラジカルは sp^2 混成の炭素部分が平面(p123~参照)であるため、

＝炭素原子が少し sp^3 混成に戻りつつある 2 種類の遷移状態は互いにエナンチオマーの関係にある

3) 2 種類の遷移状態のエネルギーが同じなので、(*S*)-2-ブロモブタンおよび(*R*)-2-ブロモブタンは同じ量だけ生成する

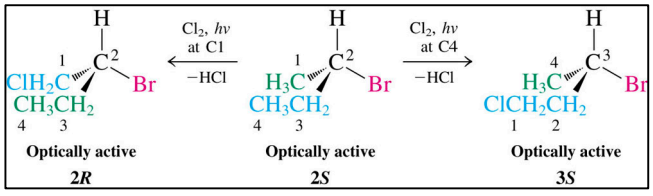
＝



次にキラルな(*S*)-2-ブロモブタンの塩素化を考える

※塩素化が起こる場所によっていくつかの異なる生成物を与える可能性がある

まずは立体配置とは関係ない 1 位と 4 位での塩素化を考える(p238 の図)



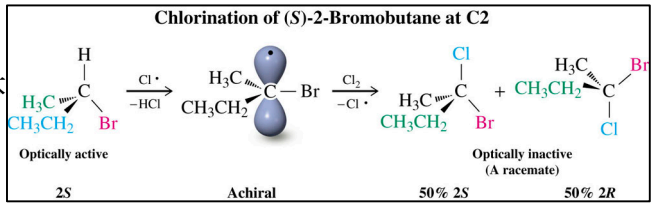
左向きの反応：1 位の炭素が塩素化

→立体配置はそのまま(だが、クロロメチル基の優先順位が高いので *R/S* 表記は変わっている)

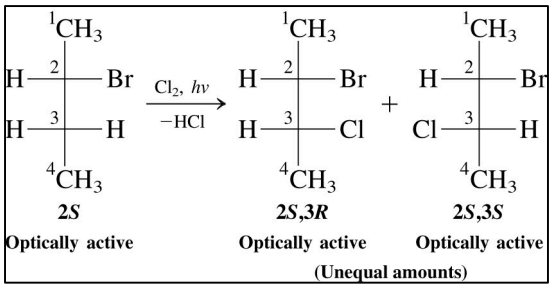
右向きの反応：4 位の炭素が塩素化

→立体配置はそのまま

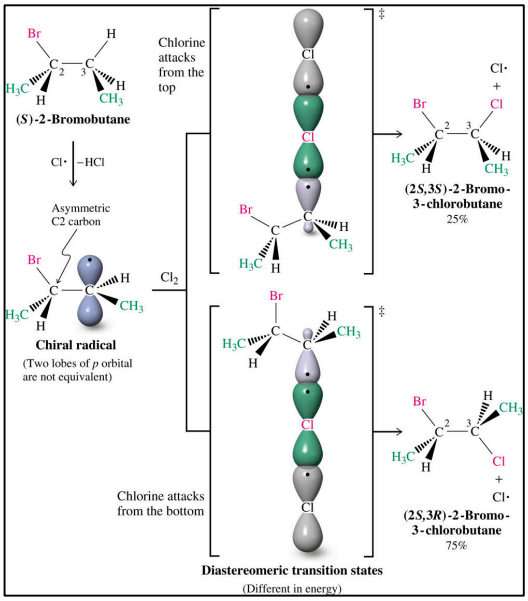
次に立体中心である 2 位の炭素が塩素化される場合を考える
最初の段階で生じるラジカルは平面であり
面の上下両側から塩素化を受けるので(*S*)-体と(*R*)-体
の両方が同じ量だけ生成する＝ラセミ体が生成
→



最後に立体中心の隣の 3 位の炭素が塩素化される場合を考える

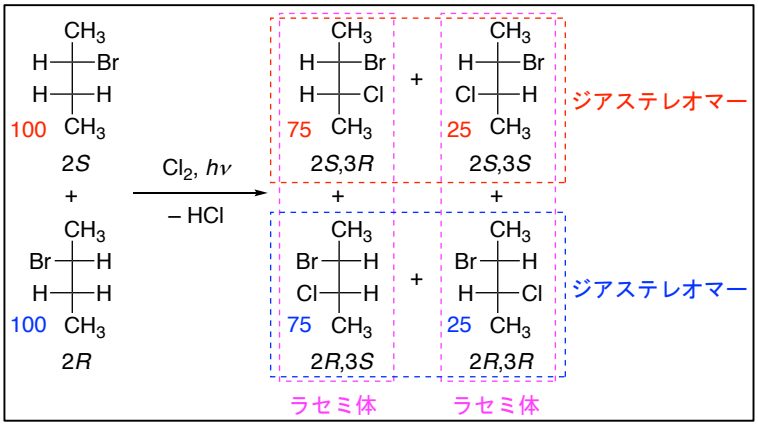


Fisher 投影式で考えると(p242 の図) 3 位の炭素に結合した
2 つの水素原子のうちどちらが塩素化されるのかにより
2 種のジアステレオマーが生じる可能性がわかる
※しかしこれらは等量生成するわけではない
そこで反応機構を考えることにする(図 5-14、右)
1) 塩素原子により 3 位の水素が引き抜かれてキラルな
ラジカルが生じる
2) ラジカルは sp^2 混成で平面構造だが、

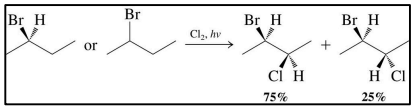


＝炭素原子が少し sp^3 混成に戻りつつある 2 種類の遷移状態
　は互いにジアステレオマーの関係にある
3) 2 種類の遷移状態のエネルギーは異なる→生成物の量は異なる
＝

ラセミ体の 2-ブロモブタンを塩素化した場合も考えると(教科書には文章のみ記載)
1,2,4 位の炭素が塩素化される場合は
それぞれの生成物がラセミ体で得られる
3 位の炭素が塩素化される場合も
このページ上から 2 番目の図の反応と
その立体が逆の反応が同時に起こるので
ジアステレオマーが 75:25 の比で
ラセミ体として得られる
※



※特に断りの無い場合は、全ての反応でラセミ体が使用されると
みなして構造式を書くルールになっていることに注意せよ(p243 最後の段落)

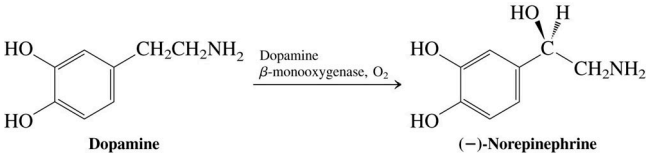


※

ハイライト 5-4 (p240-241)および 5-5 (p246-247)を参照せよ

例１：前ページの(*S*)-2-ブロモブタンの 3 位の炭素の塩素化は立体選択的である

例２：自然界における酵素反応(p245 図、右)



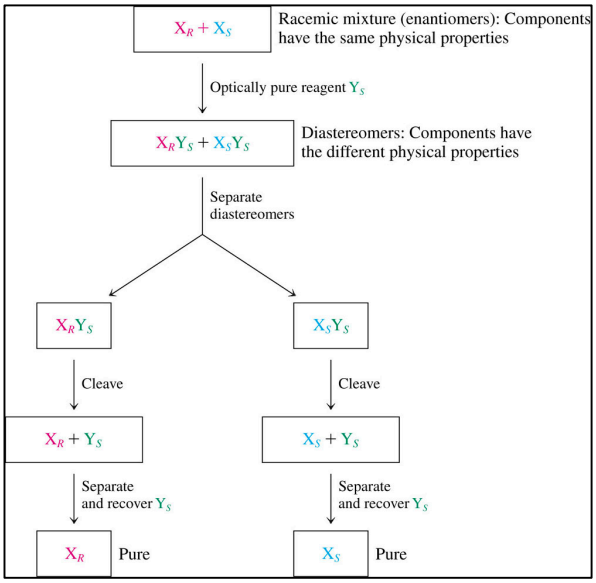
5-8. 分割：エナンチオマーの分離

上記の立体選択的な反応が完璧に進行して一方のエナンチオマーを得るのは一般に困難

→ラセミ体から一方のエナンチオマーを分離することもある＝分割(方法は 2 種)

(a)ジアステレオマー法

※ジアステレオマーは



(1) ラセミ体に対して光学的に純粋な分子を結合させてジアステレオマー混合物に変換する

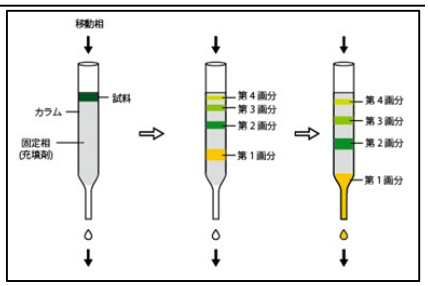
(2) ジアスレテオマー混合物を分別再結晶・蒸留・クロマトグラフィー等で分離する

[この段階でエナンチオマー成分は分離されている]

(3) (1)で結合させた光学的に純粋な分子を切断する

(4) (1)で結合させた分子を分離して光学的に純粋な目的のエナンチオマーを取り出す

参考：クロマトグラフィー＝



例：カラムクロマトグラフィー(右図・和光純薬ウェブサイト参照)

[固定相＝有機溶媒、移動相＝シリカゲルなどの充填剤]

ガラス管(カラム)に粉末状の充填剤を詰めて溶媒を流す

試料に含まれる化合物は種類ごとに充填剤に対する吸着されやすさが異なる

→種類ごとに充填剤表面で吸着されている時間が異なる

→種類ごとにカラム先端から溶媒と共に出てくるまでの時間が異なる

→出てくる溶液を順番に別々の容器に取り、溶媒を蒸発させると分離された化合物が残る

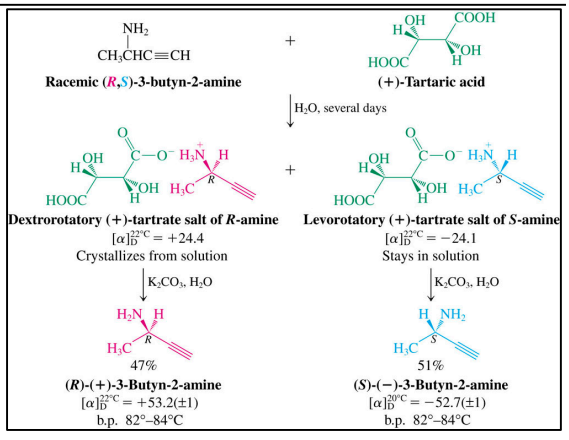
分別再結晶を用いた実際の分離例(右図, p248)

(1) ラセミ体の 3-ブチン-2-アミンに(*R,R*)-酒石酸を混合、ジアステレオマーの酒石酸アンモニウム塩とする

(2) 再結晶すると(*R*)-体を含む塩が先に結晶化するのでろ過して(*R*)-体を含む塩を取り出す

＝ろ液には(*S*)-体を含む塩が残る→溶媒を蒸発させれば(*S*)-体を含む塩も取り出せる

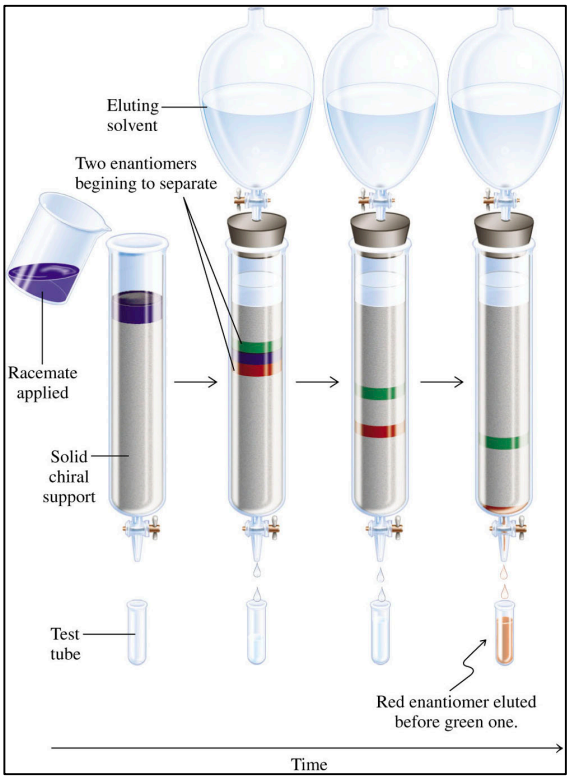
(3) 塩基の水溶液・有機溶媒を加えて分液ろうとで抽出、分離した有機層から溶媒を蒸発させて光学的に純粋なエナンチオマーを得る



(b)キラルクロマトグラフィー法

カラムクロマトグラフィーの固定相(充填剤)に光学的に純粋な化合物(補助基)を結合させてエナンチオマー混合物の分離を行う手法

※エナンチオマーは旋光度以外の性質が同じだが

→充填剤表面で吸着されている時間が異なる

→分離可能