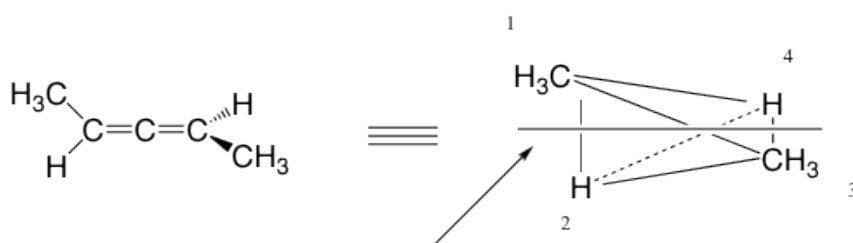


アレンやビフェニル誘導体のキラリティーは軸性キラリティーという。ここで、アレン誘導体の四つの置換基が頂点を占める四面体を考える。例として本文にある 1,3-ジメチルアレンを考えよう。まず、1) 分子の中心を通る軸、つまり、メチル基と水素を結ぶ二本の線を二等分する軸を考える。これがキラル軸である。2) 次に、この軸に沿った方向から分子を眺める。これはどちらからでも構わない。3) 見ている方向（図では紙面の左側から見たとする）に近い二つの置換基の優先順位を高くする。4) すると、優先順位は、左側（紙面上にある）のメチル基と水素がそれぞれ 1、2、右側の紙面に垂直な面上のメチル基と水素が、それぞれ、3、4、となる。5) キラル中心を持つ化合物の *RS* 配置を決めたときと同じように、優先順位の最も低い置換基（この場合、右側の水素）を遠くに置いて、置換基が右回りか左回りを調べて *RS* を決定する。図 1 の 1,3-ジメチルアレンは *S* 配置である。



キラル軸

図 1

右側から見た場合も上と同様な操作を行うと、やはり *S* 配置となる。各自確かめてほしい。

一般に、アレン誘導体では、図 2 において、同じ炭素に結合した二つの置換基が、両方の炭素において、異なっていれば ($a \neq b$, $a' \neq b'$) 化合物はキラルである。この場合、 $a=a'$ であつたり、 $b=b'$ であっても化合物はキラルである。しかし、どちらか一方の炭素に結合した置換基が同じ場合、たとえば、 $a=b=\text{Cl}$, $a'=\text{H}$, $b'=\text{CH}_3$ はアキラル（鏡像体は重なりあう）になる（図 3）。

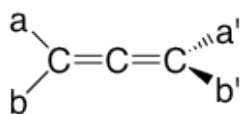


図 2

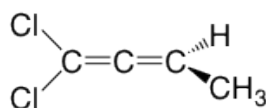


図 3

本文で述べたように、アレン誘導体の軸性キラリティーは、直交した π 分子平面が回転できず、その面内にそれぞれ二つの置換基が固定されているために起こる。よって、立体障害などによって、単結合が回転できなくなっても同様な現象が生ずる。これが図6-17にあるビフェニル誘導体のキラリティーで、これも軸性キラリティーを持つという。上と同様な操作を図6-17の左側の化合物に行うと、図4に示したように、その立体配置はS配置となる。

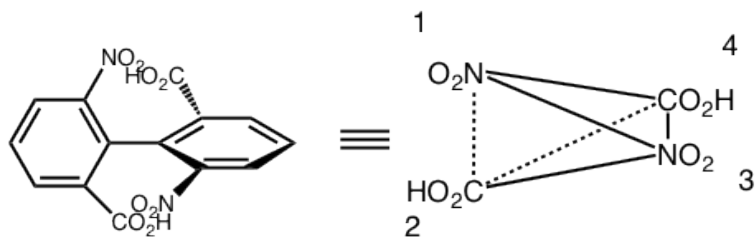
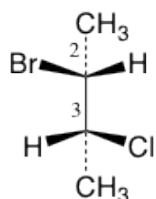


図4

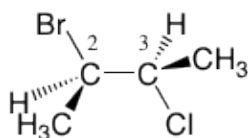
キラル炭素が二つある分子の3次元構造の書き方

図6-8 で書いた 2-ブロモ-3-クロロブタンの構造 ($2R,3R$) をもう一度ここに書いてみる(下図 (1))。テキストでは、キラル炭素が二つある化合物ではこの書き方をしてきたが、別の書き方もできる。キラル炭素が一つの場合の正四面体配置 (たとえば図6-1) の書き方をしてみよう。すると、上の化合物は以下のように書ける (図1 (2))。



($2R,3R$)

(1)

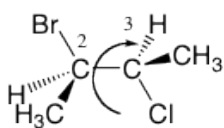


($2R,3R$)

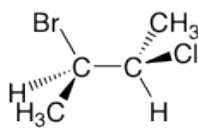
(2)

図1

これは以下のように行う。まず、二つの炭素 (2 と 3) を紙の上 (同一平面に) に横に書く。次に置換基の立体化学であるが、炭素 2 (左側) は R 配置であるから、優先順位のもっとも低い原子である水素をもっとも遠いところに置いて、残りの置換基の優先順位が右回りになるように配置すれば、炭素 2 は R 配置となる。炭素 3 およびそれに結合した置換基全体を炭素 2 の置換基と考えると、優先順位は、臭素→炭素 3 を含む置換基→メチル基、の右回りとなって、図1 (2) で炭素 2 は R 配置である。同様に、炭素 3 でも、優先順位は、塩素→炭素 2 を含む置換基→メチル基、でやはり R 配置である。なお、中央の炭素-炭素結合の回転では、二つの中心炭素 (この場合キラル炭素) の立体配置 (R 配置か S 配置か) は変わらないことに注意しよう。たとえば、炭素 3 に結合した置換基を矢印の方向に 120° 回転させると以下のように表示できるが (図2)、(3) と (4) は同じ化合物である。キラル炭素と置換基の結合を切断して二つの置換基を入れ替えない限り、立体配置は変化しない。

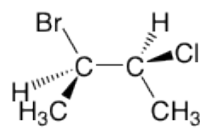


(3)



(4)

図2

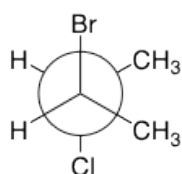


(5)

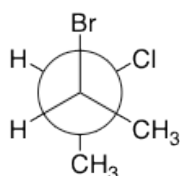
図3

同様に、(1) のジアステレオマーである(2*R*,3*S*)の化合物は、(5) のように書ける。

また、反応の立体化学を追跡したりする場合によく使うので、**Newman** 投影式でも書けるようにしておきたい。(2)、(5) は **Newman** 投影式では、炭素 2 から見た場合、それぞれ、(6)、(7) のように表される(図 4)。これは、(2) の場合、臭素-炭素 2-炭素 3-塩素は同一平面上にあり、炭素 2 上の塩素は上、メチル基は右側、水素は左側に
あることから理解できる。(4) も同様に考える。



(6)



(7)

図 4 (手前が炭素 2 である。)

分子の対称要素についてさらに詳しく学ぼう！

ここでは対称要素について概説する。本文で述べたように、対称面とは、化合物をある面で切ったとき、それによって生ずる化合物の二つの部分が互いに鏡像体になるような面のことであった。これは、まさにその面を通して分子を見ることによって、その分子の、たとえば面に対して左右対称であるなどの、対称性を明らかにすることであった。分子には、対称面以外に、それによって分子の対称性に関わる性格が明らかになる軸や点などが存在する。これらは対称要素とよばれ、対称面に加えて、回転軸（対称軸）、対称心、回映軸、の計四つがある。以下、対称面を除いて考えてみよう。

(1) 回転軸：その軸の回りに $2\pi/n$ だけ分子を回転したときに元の構造と等価な構造が現れる場合、その分子は n 回回転軸を持つという。二酸化炭素 (CO_2) を例に考えよう。二酸化炭素には、炭素を通る $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 結合に垂直な軸のまわりに分子を 180° ($2\pi/2$) 回転すると、同じではないが（酸素の番号をみればわかる）、等価な構造が現れる。これをさらに軸のまわりに 180° 回転すれば最初の構造に戻る。このとき、二酸化炭素は C_2 回転軸を持つという（図1）。

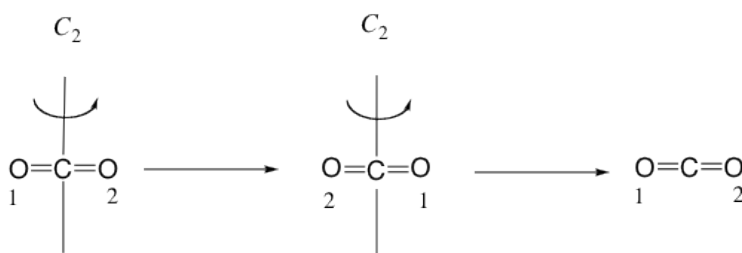


図1

反応溶媒でもよく使うクロロホルムはどうだろうか。これには、 120° ずつ回転すると等価な形が現れる $\text{C}-\text{H}$ 結合を通る C_3 軸がある（図2）。正六角形の分子平面を持つベンゼンにも二つ以上の回転軸が存在する。各自、確かめてほしい。

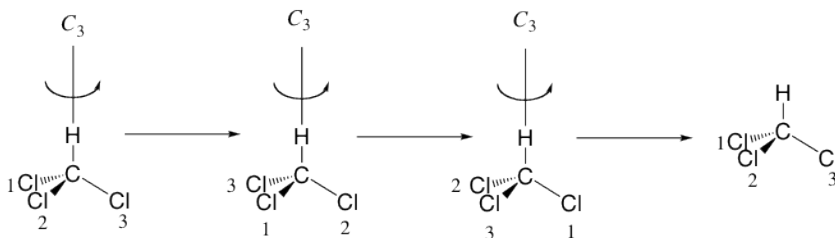


図2

(2) 対称心：分子のある原子（団）と分子の中心を直線で結び、さらに、それと等しい距離だけ直線を延長したときに同じ原子（団）が現れる場合、その中心の点を対称心といい、その分子は対称心を持つという。たとえば、*trans*-1,3-ジブロモシクロブタンは、二つの臭素原子を結ぶ対称心 i を持つ(図3)。ねじれ形の 1,2-ジクロロエタンにも対称心がある(図4)。

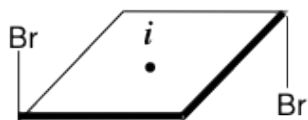


図3

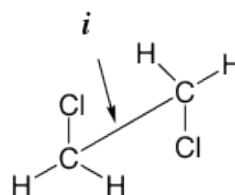


図4

このように、分子に対称心があれば、各原子（団）は対称心を通して反対側の等価な原子へ移される。つまり、このような分子では、原子（団）は対称心に対して対を作って存在している。また、対称心を通して原子（団）移す操作を反転という。

(3) 回映軸：回映軸とは、ある分子を回転軸に沿って回転し、そこで、その軸に垂直な面で鏡映操作（鏡に映す＝軸に垂直な面で反射）をするときの軸のことで、この操作により分子が同じ形になるとき、この分子は回映軸を持つ、という。*trans*-2-ブテンを考えよう(図5)。

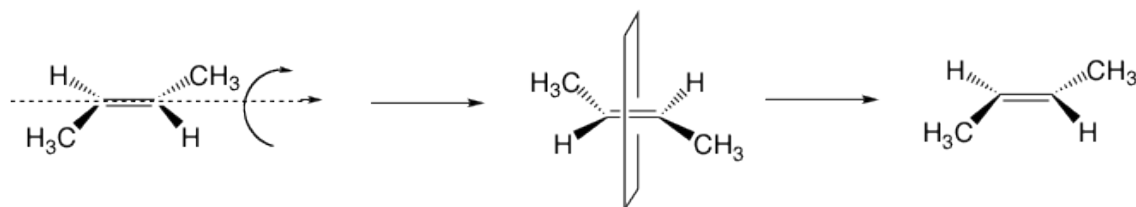


図5

図5のように、まず、*trans*-2-ブテンを C_2 軸に沿って 180° 回転する。これにより生じた分子をさらに、 C_2 軸に垂直な面に関して鏡映を施すと、元の分子と同じになる。このときの回転軸を回映軸といい、この場合は S_2 軸となる。この対称操作は、分子の中心（C-C二重結合の中心）の対称心に関して反射の操作を施したのと同じことである。つまり、 S_2 軸を持つことは、対称心を持つことに等しい。

ここで、対称面と回映軸の関係をみてみよう。対称面はわかりやすいが、これは S_1 軸と関係がある。図 6 のブロモエテンの対称面は xy 平面である。この分子を z 軸に関して 360° 回転させ、さらに、 z 軸の垂直な面、すなわち対称面、に関して鏡映操作を施すと最初と同じ形になる。つまり、対称面を持つ分子は、それに垂直な S_1 軸を持っている。ここで、ブロモエタンは、 x 、 y 、および z 軸のどの軸に関して 360° 回転しても元の形に戻るが、 S_1 軸は z 軸のみであることに注意しよう。

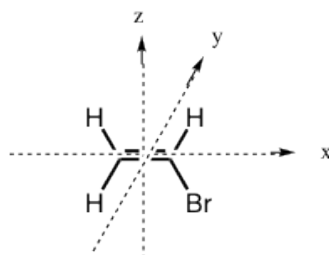


図 6

以上が、本文で述べた対称面に加えて、回転軸、対称心、回映軸、という対称要素の概要である。なお、ここでは、対称操作が作る群（点群）などの数学的取り扱いは述べなかった。これを含んだ、より進んだ取り扱いについては、以下の成書を参考にとするとよい。

- 1) 中崎昌雄、分子の対称と群論、東京化学同人
 - 2) 中崎昌雄、分子のかたちと対称—その表示法—、南江堂
 - 3) オーチン、ジャッフェ、群論入門—化学における対称—、東京化学同人
 - 4) 馬場正昭、基礎量子化学—量子論から分子をみる—、サイエンス社
 - 5) ヴィンセント著、崎山、ら訳、演習で理解する分子の対称性と群論、丸善出版
- 1) ～ 3) は、現在、市販品は入手し難いかもしれないが、図書館にいけば見ることができる。4) は、第 3 章「分子の対称性」でこの問題を扱っている。

旋光度の測定についてさらに詳しく学ぼう！

図6-13では、旋光度を、実験者が自分の眼で平面偏光の回転角を観測するように示してあるが、実際の実験では、試料の入ったセルをそれにセットすれば、比較的短時間で比旋光度がデジタル表示されるような装置が市販されている。この比旋光度は、対象としている化合物が光学活性かどうかを調べるだけではなく、エナンチオマー以外の化合物が含まれているかどうか（光学純度）を決定することに利用できる。

光学純度は以下の式で表される。

$$\text{光学純度 (\%)} = [\alpha]_{\text{D}} / [\alpha]_{\text{Dmax}} \times 100$$

ここで、 $[\alpha]_{\text{D}}$ は実測の比旋光度で、 $[\alpha]_{\text{Dmax}}$ は純粋なエナンチオマーの比旋光度である。

また、不斉合成を行った場合（不斉合成とは、反応条件下に不斉な環境をおき、それによってどちらか一方のエナンチオマーを選択的に（より過剰に）得ようとする合成のこと）、得られた反応混合物の比旋光度を測定すれば、どちらのエナンチオマーがより過剰であるかを示すエナンチオマー過剰率 *e.e.* (enantiomeric excess) を求めることができる。

$$\text{エナンチオマー過剰率 (\%)} = | (S) - (R) / (S) + (R) | \times 100$$

ここで、 (R) = 試料中の *R* 体の分子数、 (S) = 試料中の *S* 体の分子数、である。通常、光学純度と *e.e.* は一致するので、混合物の比旋光度を測定することによって、*e.e.* を決定できる。たとえば、*R* 配置の乳酸と *S* 配置の乳酸を含む試料の $[\alpha]_{\text{D}}$ が +2.29 であれば、エナンチオマー過剰率は、 $+2.29/3.82 \times 100 = 60$ (%) である。これは、*S* 体の乳酸が混合物中に 80%、*R* 体のそれが 20% 含まれることを意味する。差が 60% であって、多い方が 60% ではないことに注意しよう。しかし、分子間で水素結合などにより会合する分子では、単分子（会合していない状態）の比旋光度と会合体の比旋光度が異なるときがあり、その場合は、光学純度とエナンチオマー過剰率は一致しない。しかし、これらの場合も、光学活性なカラムを用いたカラムクロマトグラフィーや NMR などの分光学的実験により、*e.e.* を決定することができる。

対称面についてさらに詳しく学ぼう！

酒石酸（メソ化合物）の対称面は、その対称面で分けられる分子の部分構造が、お互いに鏡像体の関係にある（図 6-10）。このような面を対称面という。回りを見回せば、多くの自然界に存在する生物や建築物、日常生活で使うさまざまなものが対称面を持つことがわかる。ここで、三フッ化ホウ素（ BF_3 ）を考えてみよう。この分子には対称面はいくつあるだろうか。答えは4つである。 BF_3 は平面分子であるから、まず、ホウ素と三つのフッ素原子を含む面がある(図 1)。これによって、 BF_3 はその面に対して対称に分けることができる。（大きさのある各原子の真ん中を通る面を考えればよい。）

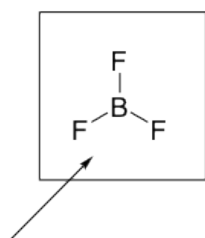


図 1 対称面

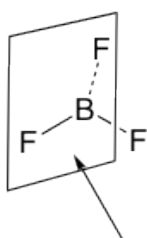


図 2 対称面

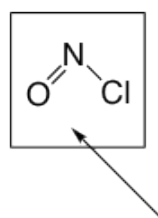


図 3 対称面

もう一つの面は、ホウ素原子と一つのフッ素原子を通り、分子を左右対称に分ける、面（図 2）である。そして、 sp^2 混成をしたホウ素と結合した等価な B-F 結合が三つあることから、この対称面も三つあることがわかる。また、図 1 の対称面と図 2 の対称面は性質が異なっている。図 1 の対称面は、たとえば、塩化ニトロシル (NOCl) にも存在するが(図 3)、この化合物は図 2 で示した対称面は持たない。逆に、クロロホルム (CHCl_3) やアンモニア (NH_3) は、図 1 にある対称面は持たないが、図 2 に示した対称面を 3 つ持つ。これらについては、各自確かめて欲しい。

このように、分子が本来的に持つ対称性によって、種類の異なる対称面や、複数の等価な対称面が存在することがわかる。