

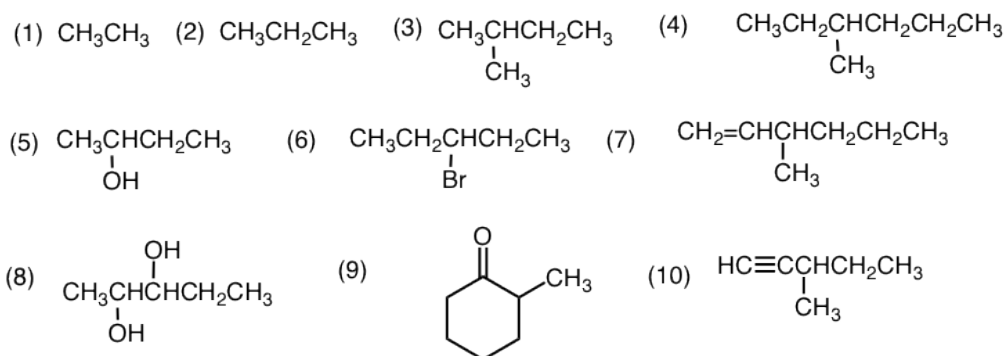
6 章 立体化学 解答

予習

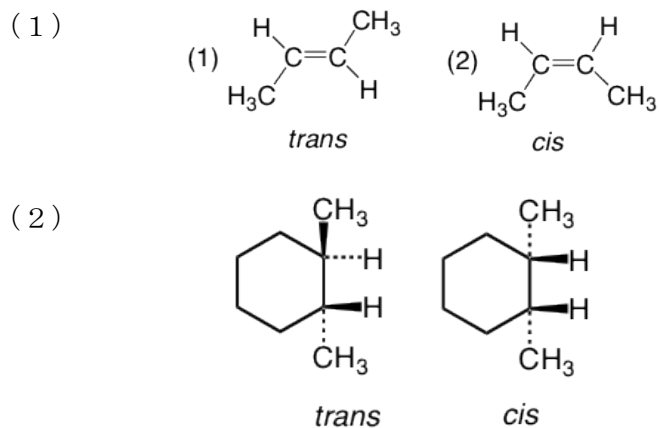
ここで必要なアルコールを学ぶ上での知識

▲▲授業の前にやっておこう！！▲▲

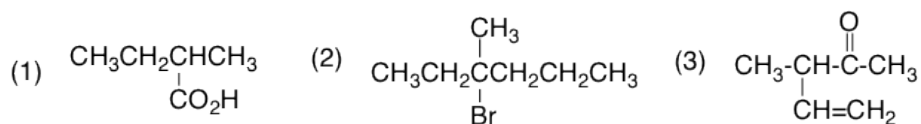
解答 1



解答 2

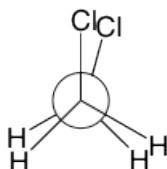


解答 3

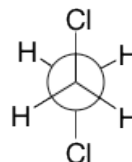


解答 4

重なり形



アンチ形



★★本文の解答★★

問 1

解答

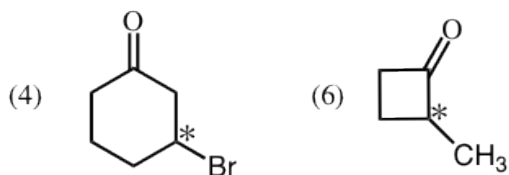
(1) 耳 (4) らせん階段 (5) 靴下

補足説明：マグカップも無地なものはアキラルであるが、模様の形や位置によってはキラルになる。同様に、靴下も指のない左右対称な靴下はキラルではない。

問 2

解答

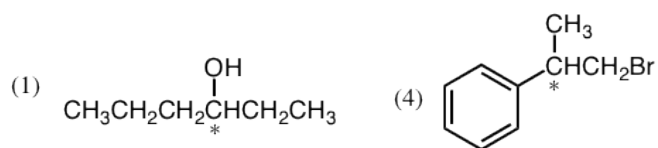
以下の化合物にキラル炭素がある。環状化合物の場合には、異なる原子団が結合しているところまで辿ればよい。たとえば(4)の場合、臭素が結合している炭素から見て、2位、4位のいずれもメチレン基(-CH₂-)であるが、次は、カルボニル基とメチレン基で異なっている。よって、3位の炭素はキラル炭素である。



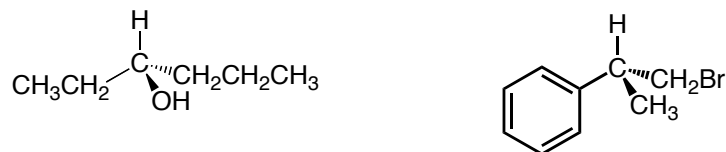
問 3

解答

(1) と (4) にキラル炭素がある。



また、R配置は、それぞれ以下ようになる。

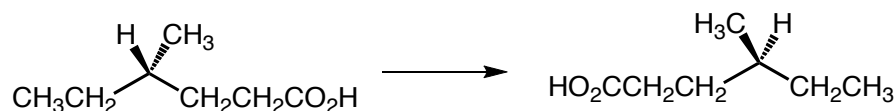


問 4

解答

最も小さい置換基を遠くにおいて、残りの 3 つの置換基の位置関係をみればよい。

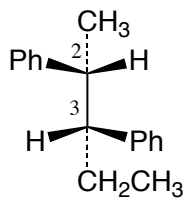
(1) は、一番小さい置換基が遠くにある。優先順位は、Cl→エチル基→メチル基の順となり、これは左回りである。よって、このキラル炭素は*S*配置である。同様に、(2) では、優先順位は、酸素を持つ-OH→ベンゼン環→エチル基、となるから、配置は左回りで、*S*配置となる。(3) は、水素を一番遠い位置におくと、以下のように書ける。



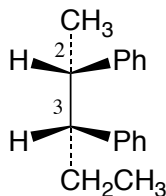
優先順位は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \rightarrow -\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CH}_3$ 、であるから、*S*配置となる。

問 5

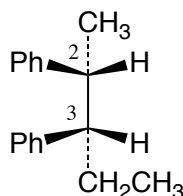
(2*R*, 3*R*) -ジフェニルペンタンの構造式 (左)。このジアステレオマーは、(2*S*, 3*R*), (2*R*, 3*S*) であるから、*R*配置の炭素で二つの置換基の位置を入れかえればよい。



(2*R*, 3*R*)



(2*S*, 3*R*)

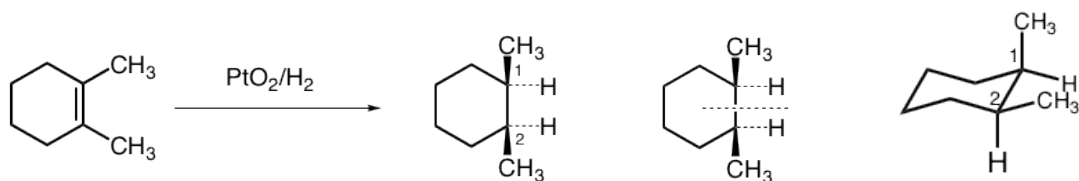


(2*R*, 3*S*)

問 6

解答

メソ化合物ではない。酸化白金によるアルケンの水素化反応は、以下のように *cis*-付加で起こり、*cis*-1, 2-ジメチルシクロヘキサンが生ずる。この化合物は、対称面を持つメソ化合物にみえるが、椅子型配座で表すと下右図のようになり、これは、(1*R*, 2*S*) の配置を持つ光学活性なエナンチオマーの一つである。



問 7

解答



マルコウニコフの法則によって、プロトンの付加は 1 位の炭素に起こり、平面構造を有するカルボカチオンが生成する。これに臭化物イオンが分子平面の上下から 50 / 50 の確率で付加するから、生成物はラセミ体となる。したがって、生成物は旋光度を持たない。

問 8

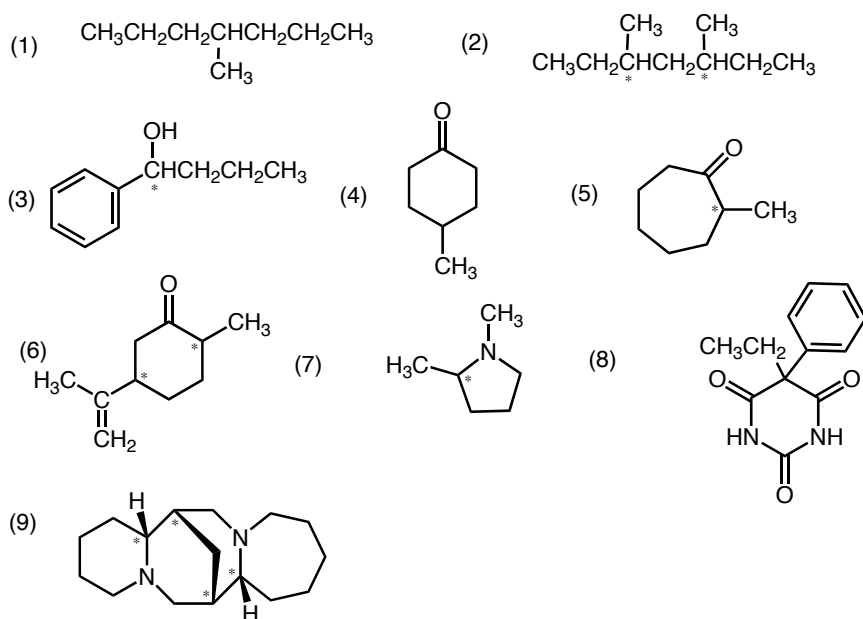
解答

- (1) 末端炭素に同じ置換基が結合しているので、キラルではない。
- (2) 末端炭素の一つに異なる置換基 (-Cl と -CH₃) が結合しているが、もう一方の炭素に同じ置換基 (H) が結合しているので、キラルではない。
- (3) 二つの末端炭素に別の置換基 (-Ph と H) が結合しているのでキラル。同じ置換基の組み合わせでもキラルとなる。

▲▲演習問題 A 基本を確認しましょう▲▲

6-A 1.

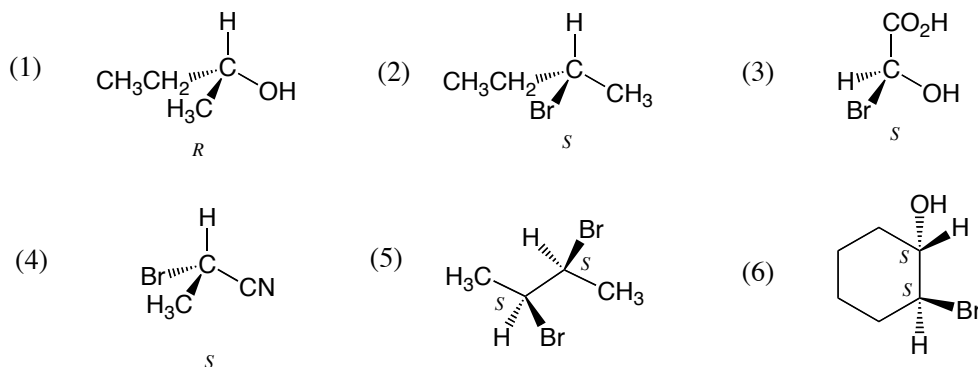
解答



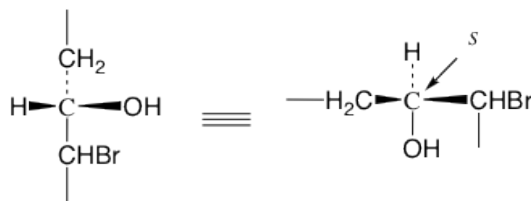
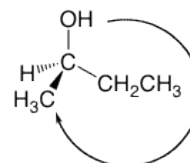
キラル炭素には*をつけた。(1)、(4)、(8)にはキラル炭素はない。ある炭素に四つの異なる置換基が結合していれば、その炭素はキラルとなる。(5)、(6)、(7)、(9)のような環状化合物は、違いのところで骨格を辿っていけばよい。たとえば、(6)のビニル基の結合したキラル炭素では、最初は両側の炭素はメチレン基で同じであるが、その先は、メチレン基の炭素とカルボニル基の炭素であり、これらは異なっている。

6-A2 以下の化合物にRS 配置を帰属しなさい。

解答

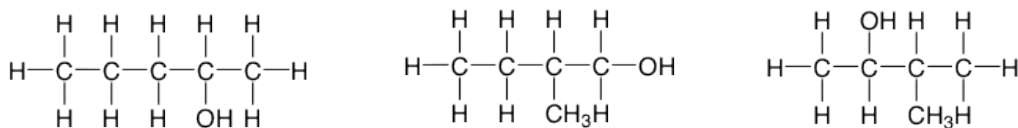


テキストにあるように、最小の原子（この問題の場合はすべて水素）を遠くにおいて、残りの置換基の並び方を考える。(1)は、Hを遠くに置くと、右図のように書ける。これは、置換基の順位則で右回り、つまり、R配置である。二つの置換基を一回とりかえると反対の配置になり、二回取り替えれば元と同じ配置になることを思い出そう。(6)は、-OHの結合している炭素は、以下のように書け、S 配置となる。



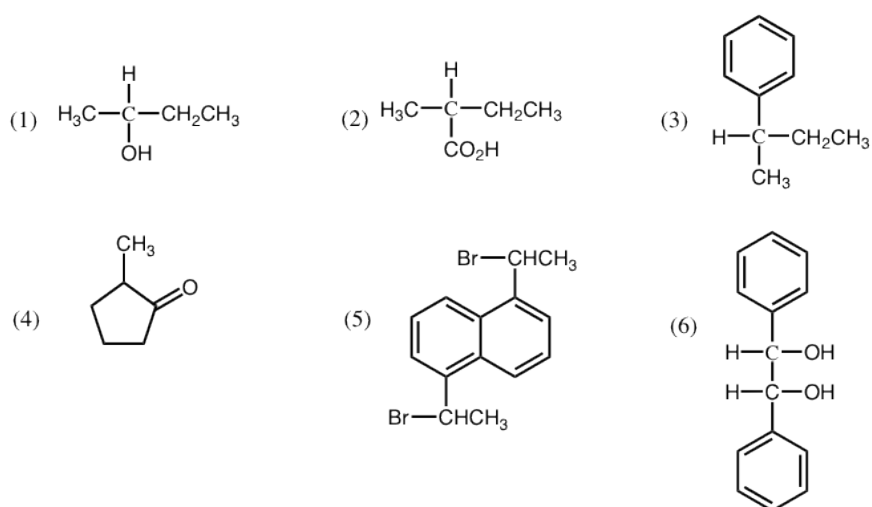
6-A3

解答 以下の三つである。



6A-4

解答

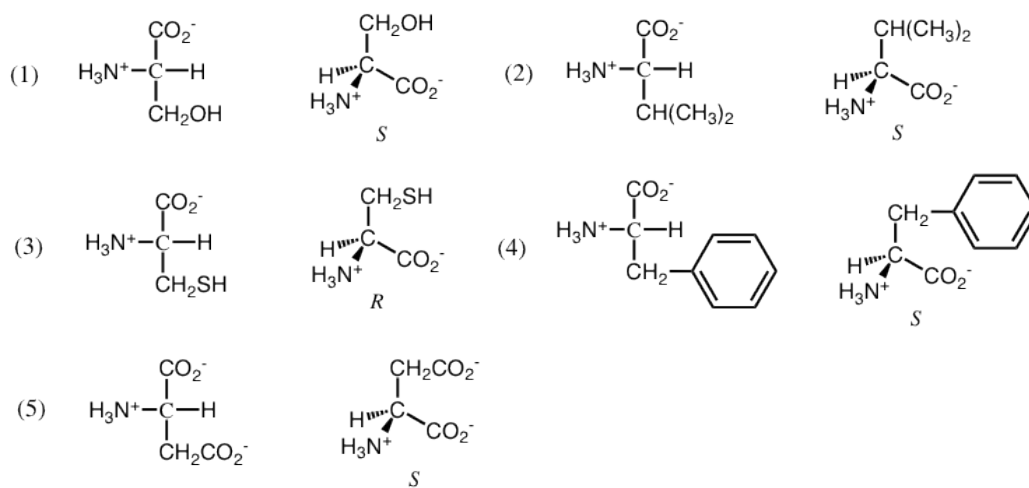


補足説明：化合物によっては、複数の解答がある。ここには一例だけをあげた。

6A-5.

解答

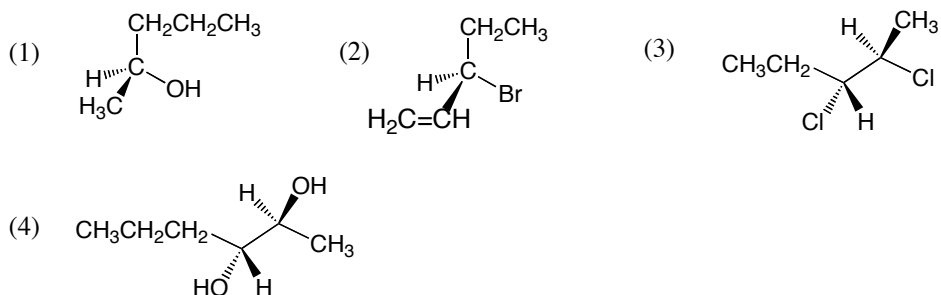
タンパク質中のアミノ酸はすべてL体だが、*RS*配置はアミノ酸の側鎖によって異なる。
システインは*R*配置である。



▲▲演習問題B もっと使えるようになりましょう▲▲

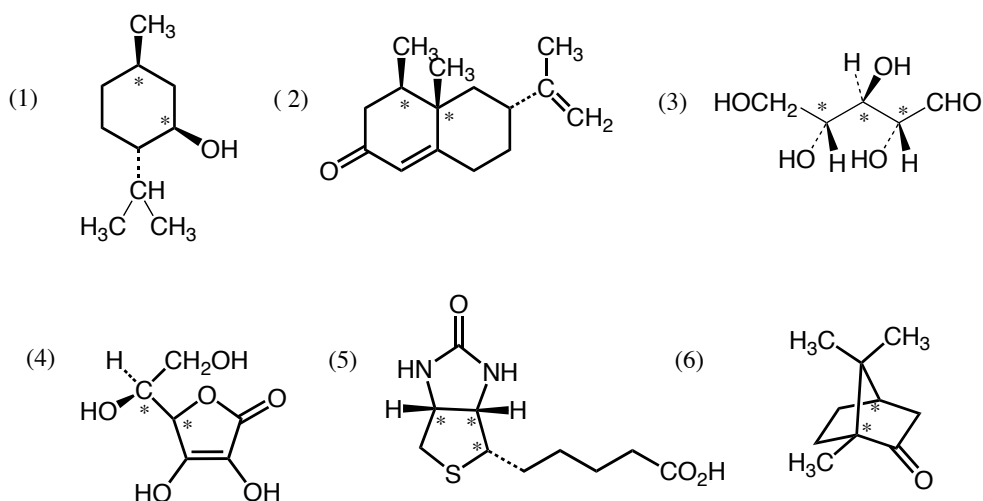
6B-1.

解答



6B-2.

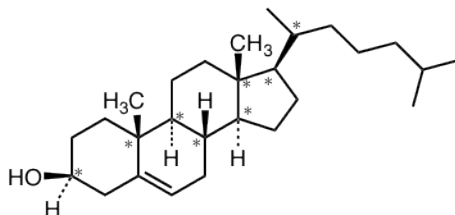
解答



6B-3

解答

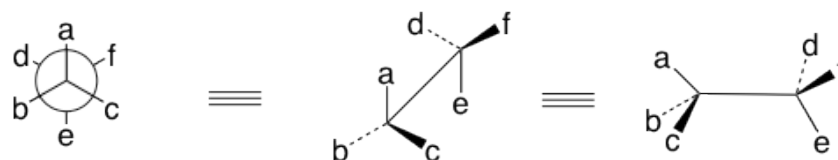
コレステロールとそれが持つキラル炭素は下に記したようである。キラル炭素が8個であるから、コレステロールの立体異性体の数は $2^8 = 256$ である。



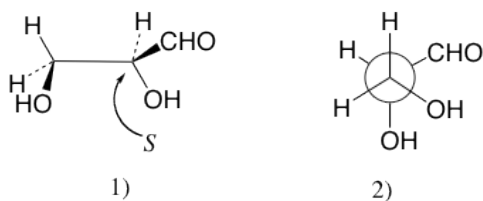
6B-4 次の化合物のNewman投影式を書きなさい。

- (1) (S) -グリセルアルデヒド (2) (R) -2-ブロモブタン (3) メソ酒石酸

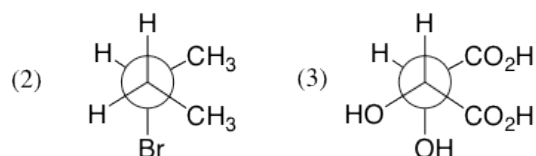
解答



ニューマン投影式における置換基の相互の関係は上図のように表される。(S) -グリセルアルデヒドは、隣り合った二個の炭素の一つがS配置であるから、その立体配置は1) のようになり、それをニューマン投影式で表すと2) になる。



同様に、(2)、(3)はそれぞれ以下のように表される。

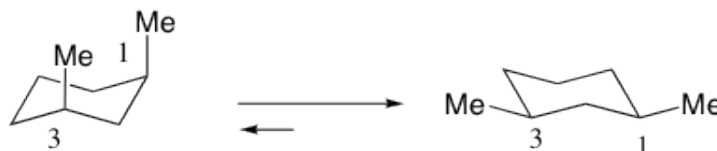


補足説明 (2)、(3) はコンフォーマーの一つである。必ずしも最も安定な構造とは限らない。

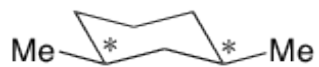
6B-5

解答

- (1) *cis*-1,3-ジメチルシクロヘキサンは以下のように、左側のaa体と右側のee体二つの立体配座の平衡にあり、右側のee体がより安定である。



(2) ee体のキラル炭素を*印で示す。



(2) ee体はメソ体であり、よって、これにはエナンチマーは存在しない。なお、左側にあるより不安定なaa体もメソ体であり、二つともその立体配置は(1*R*, 3*S*)である。