



# IV.立体構造



## 1 構造異性体と立体異性体

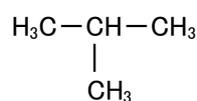
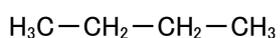
同じ分子式を持つが構造が異なる化合物を異性体という。有機化合物の異性体は**構造異性体**と**立体異性体**の2つに分類できる。

### 1) 構造異性体

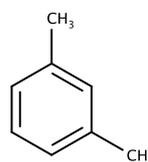
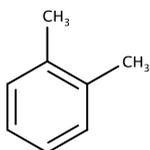
構造異性体は、分子内の原子の結合の順序が異なる異性体。

例)

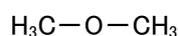
骨格異性体



位置異性体



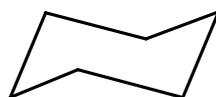
官能基異性体



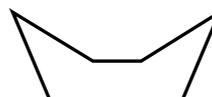
### 2) 立体異性体

立体異性体は、原子の結合順序は同じだが、立体的な原子の配置が異なる分子どうしの異性体。

立体配座異性体  
(単結合を軸に相互変換できる)

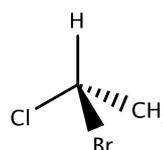
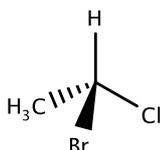


いす型配座

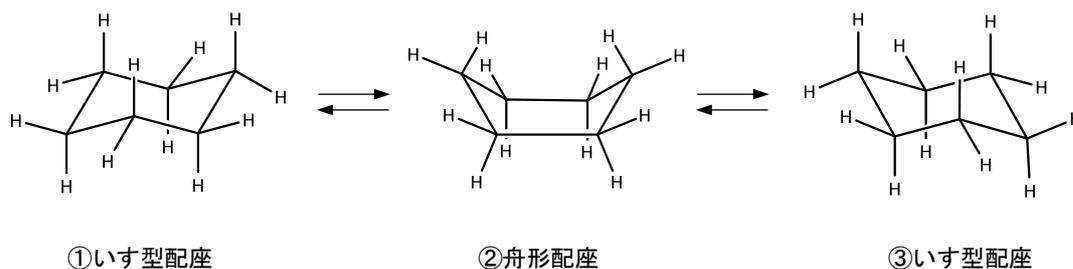


舟形配座

立体配置異性体  
(相互変換できない)



・シクロヘキサンの立体配座

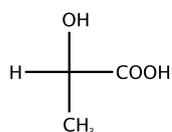


いす形配座の垂直方向の結合をアキシアル結合、斜め方向の結合をエクアトリアル結合という。①→③または③→①に立体配座が変化することを環反転といい、このとき、アキシアル位とエクアトリアル位が互いに入れかわる。

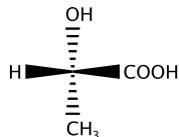
## 2 フィッシャー投影式とニューマン投影式

### 1) フィッシャー (Fischer) 投影式

フィッシャー投影式は、十字で表された構造式の中心に炭素原子が位置するものとし、上下に位置する原子は紙面の奥に、左右に位置する原子は紙面の手前に出ているものとして表現する方法。



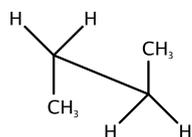
Fischer 投影式



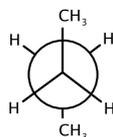
破線—くさび型表記

### 2) ニューマン (Newman) 投影式

ニューマン投影式は、注目する2原子の結合軸の延長上から分子を投影する方法である。注目する2原子は重なっており、奥側の原子に結合する基を円周から引いた線で、手前の原子に結合する基を円の中心から引いた線で表す。



木びき台投影式

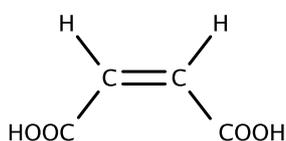


Newman 投影式

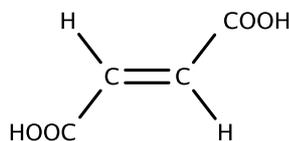
### 3 炭素-炭素二重結合の立体配置

#### 1) 幾何異性体の *cis-trans* 表示

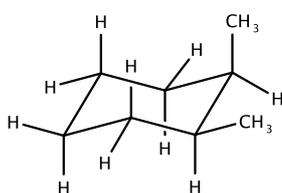
幾何異性体とは、二重結合や環構造により、原子間の自由回転が束縛されることで生じる異性体であり、*cis-trans* 異性体とも呼ばれている。2つの同一の原子または原子団が二重結合または環を挟んで同じ側にあるものを *cis* 体、反対側にあるものを *trans* 体という。



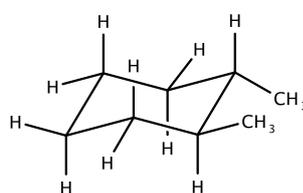
マレイン酸  
(*cis* 形)



フマル酸  
(*trans* 形)



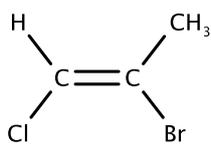
(*cis* 形)



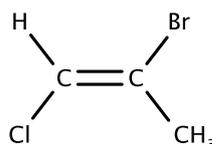
(*trans* 形)

#### 2) *Z-E* 表示

炭素-炭素二重結合を含む化合物の中でも、2つの同一の原子または原子団がないものについては *Z-E* 表示法が用いられる。*Z-E* 表示法は二重結合を挟んで優先順位が高いものが同じ側にあれば *Z* 配置、反対側にあれば *E* 配置とする。



*Z* 配置

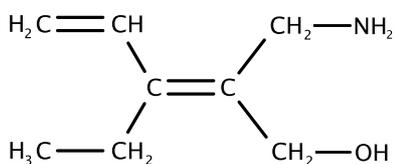


*E* 配置

#### ・優先順位のつけ方

- ① 原子番号が大きい方を優先する。
- ② 同じ原子が結合している場合、次の原子の原子番号が大きい方を優先する。
- ③ 不飽和結合をしている場合、結合の数だけ同じ原子が結合しているものとして順位づけする。

例)

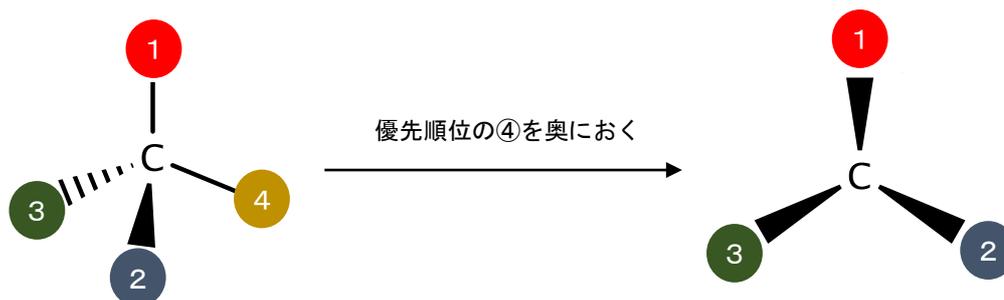


## 4 絶対配置の表示法

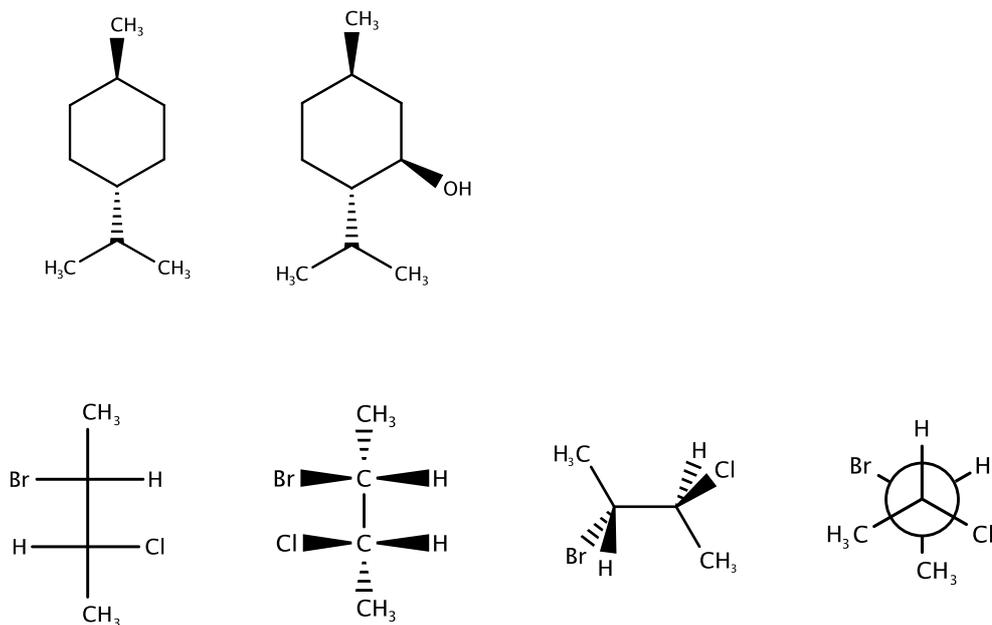
### 1) *RS* 表示

4つの異なる原子または原子団が結合している炭素をキラル中心（不斉炭素）という。キラル中心に結合した原子または原子団の空間配置を表す立体表記に *RS* 表示法がある。

*RS* 表示法では、キラル中心に結合した原子または原子団に優先順位をつけ、優先順位の④を奥に配置したときの①～③が右回り（時計回り）なら *R* 配置、左回り（反時計回り）なら *S* 配置とする。④が手前にあるときは見かけとは逆になる。



例)

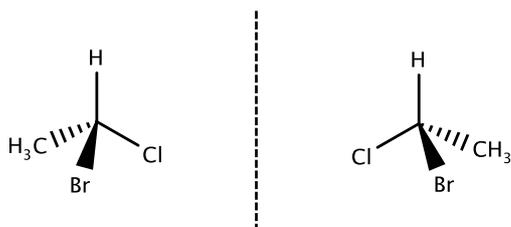


## 5 キラリティーと光学活性

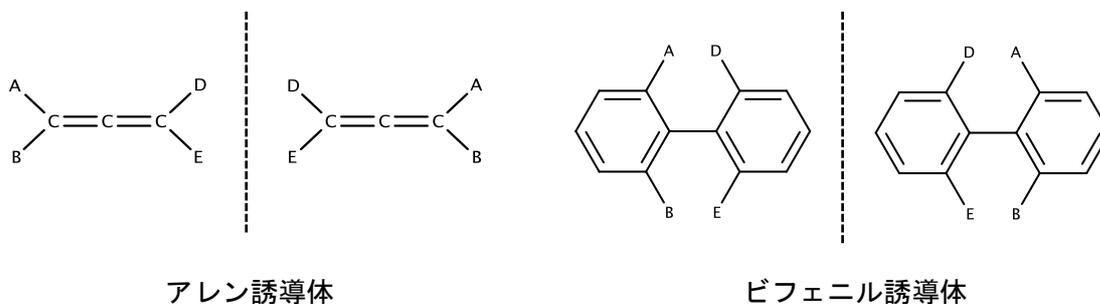
### 1) キラル

物質が分子内に対称面をもたず、その分子の実像と鏡像が互いに重ね合わせることをできないものをキラルといい、単一のキラル中心をもつ化合物は光学活性（旋光性）を持つ。光学活性を示す化合物は原則キラル中心（不斉炭素）をもつ。

#### ・キラル中心を持つ化合物



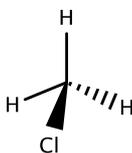
#### ・キラル中心を持たないが、光学活性を示す化合物



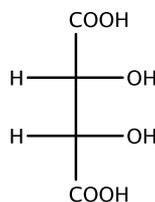
### 2) アキラル

分子内に対称面をもち、その分子の実像と鏡像を互いに重ね合わせることができるものをアキラルといい、アキラルな化合物は光学活性を持たない（光学不活性）。

#### ・キラル中心を持たない



#### ・メソ体\*



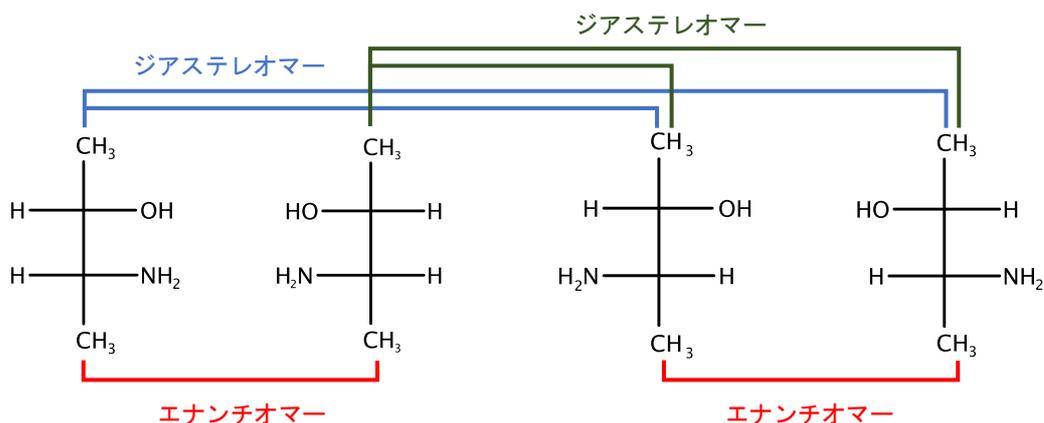
※キラル中心を持つが、  
構造中に分子内対称面が存在する。

## 6 エナンチオマーとジアステレオマー

互いに重ね合わせることができない鏡像の関係をエナンチオマー（鏡像異性体）という。

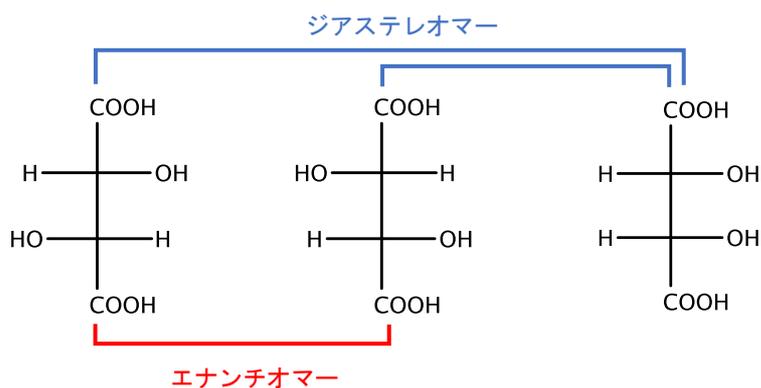
エナンチオマーの関係では、ほとんどの化学的性質（沸点、融点、粘度など）が同じであるが、旋光度の絶対値が等しく符号が逆なため、旋光度測定法により識別される。

ジアステレマーは、エナンチオマー以外の立体異性体のことである。ジアステレオマーの関係では、物理的性質や化学的性質は異なる。



## 7 ラセミ体とメソ体

ラセミ体は、1 対のエナンチオマーの等量混合物である。メソ体は、キラル中心を持つが、分子内対称面が存在する化合物である。

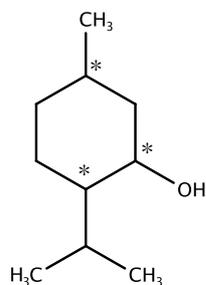


光学異性体の分離には、キラル固定相法、キラル移動相法、ジアステレオマー誘導体化法などがある。

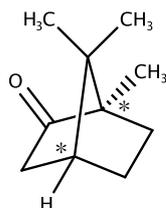
## 8 キラル中心と立体異性体数

立体異性体の数は、キラル中心の数より以下の①～③のパターンで求めることができる。

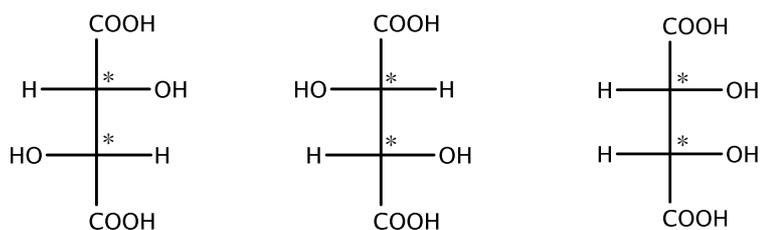
- ① キラル中心1個につき立体配置が2種類 (*R*, *S*) 存在するため、キラル中心の数が  $n$  個存在する場合、一般に立体異性体の数は  $2^n$  個存在する。



- ② 環式化合物の橋頭位にキラル中心がペアで存在する場合、立体異性体の数は  $2^{n-1}$  個存在する。



- ③ 立体異性体にメソ体が存在する場合、立体異性体の数は  $2^n$  個よりも少なくなる。

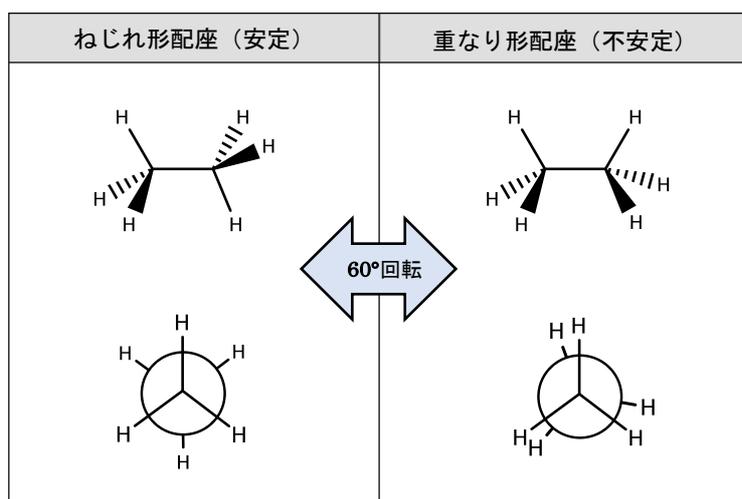


## 9 エタン、ブタンの立体配座とその安定性

化合物は単結合の回転によって様々な原子の空間配置をとる。この空間配置を立体配座といい、エタンやブタンの立体配座には、ねじれ形配座や重なり形配座がある。

### 1) エタンの立体配座

エタンのねじれ形は、二面角が  $60^\circ$  であり、重なり形配座に比べてエネルギー的に安定である。



### 2) ブタンの立体配座

ブタンの立体配座では、メチル基が互いに最も離れた位置にあることで立体反発が小さくなるねじれ形配座のアンチ形が最も安定となる。

#### ・ブタンのコンホメーション

