

# 光学異性体

哲猫

2011年7月30日

( $sp^3$  混成状態にある) 炭素原子に結びついている4つの原子または原子団(基)が全て異なる場合は、全く同じものが結合していても、鏡の実像と虚像の関係にあるように、どう回転させても同じものにならないような立体的異性体が生じる。その間に鏡を置いた場合の実像と虚像の関係にある1組の分子は、平面偏光を回転させる性質を持つので(これを光学活性という)、このタイプの立体異性体を光学異性体(optical isomer)という。因みに、一方の分子が平面偏光を右回りに回転させるなら、これと虚像の関係にあるもう一方の分子は右回りに回転させることになる。尚、その間に鏡を置いた場合に、実像と虚像になるような光学異性体どうしを、鏡像異性体(enantiomer)という。また、結合している4つの原子または原子団が全て異なるような炭素原子を不斉炭素原子(asymmetric carbon atom)という。

例えば、乳酸  $HO-CH(CH_3)-COOH$  は、不斉炭素原子を持つので、乳酸には1組の光学異性体が存在することになる(Fig.1)。図で、真ん中に大きな  $C$  で示したのが不斉炭素原子である。この2つは、その間に鏡を置いた場合に実像と虚像になる関係なので、鏡像異性体と呼ばれる光学異性体である。これらが立体的に全く別の分子であることは、例えば、左側の乳酸分子を回転させて、カルボキシ基が左、メチル基が右になるようにすると、ヒドロキシ基は裏側に来るので、右側の乳酸分子と重ね合わせることができないことで分かると思う。

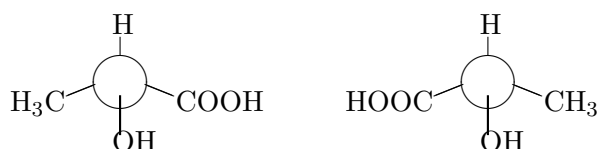


Fig. 1: 乳酸の光学異性体

不斉炭素原子を1つ持つ分子には光学異性体が1組(2個)存在するので、Fig.2に示したように、不斉炭素原子を2つ持つ分子には光学異性体が2組(4個)、一般的には存在することになる。

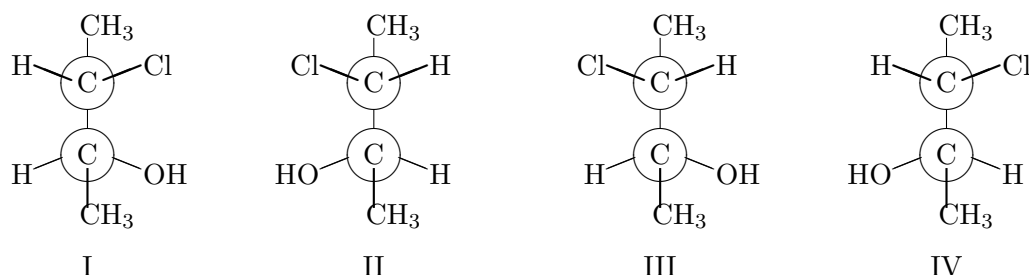


Fig. 2: 不斉炭素が2つの場合の光学異性体

不斉炭素を2つ持つ場合に注意すべきことは、Fig.2に示した4つの分子は全て光学活性を示すが、鏡像異性関係にあるのは、IとII、及びIIIとIVであり、当然のことながらIとIIIないしはIVは鏡像異性関係にない。一般に、不斉炭素原子(or 不斉分子中心)を持つ場合に、立体異性体の中で鏡像異性関係にないものどうしが出現する可能性が出てくる訳であるが、このような関係の異性体をジアステレオマーという。つまりは、IとIIIないしIVは互いにジアステレオマーということになる。

ところで、不斉炭素原子を2つ持つ分子には必ず光学異性体が2組=4個存在するのであろうか。例えば、ジヒドロキシジカルボン酸である酒石酸には、Fig.3 に示したように、不斉炭素が2つあり、Fig.2 に倣って、4個の立体異性体を作ることができる。そして、①と②は互いに鏡像異性体であるが、③と④も互いに鏡像異性体であろうか、③の分子を真ん中の炭素-炭素結合軸の中心の回りに上下180度回転させると、④そのものになる。よって、③と④は同一の分子である。従って、酒石酸には不斉炭素原子が2つあるが、光学異性体は3個しか存在しないことになる。実は、③(=④)の立体構造で示す酒石酸は、分子の化学構造が上下で対称となっているので(下の基を固定して上の基を180度だけ回転させてみるとその対称性が分かる)、1種類しか存在しないのである。そして、③(=④)の立体構造で示す酒石酸は光学活性がない。このような異性体をメソ形であるといい、③(=④)の酒石酸をメソ酒石酸という。メソ酒石酸の場合、図の上側の基が例えば平面偏光を左向きに回転させるとすれば、図の下側の基は右向きに同じ角度だけ回転させるので、結果としてメソ酒石酸は光学活性を示さなくなるのである。

以上より、酒石酸には平面偏光を右に回す酒石酸(これを右旋性の酒石酸ということにする)と、左旋性の酒石酸、及び光学不活性のメソ酒石酸の3つの光学異性体が存在することになる。

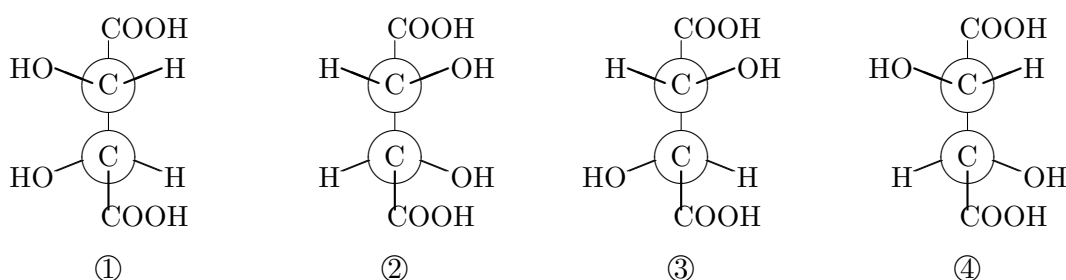


Fig. 3: 酒石酸の立体異性体

Fig.4 に示したように、1,2-ジメチルシクロプロパン(1位の炭素と2位の炭素が不斉炭素である)には、cis-体とtrans-体が存在する。尚、図で、メチル基と環との間の直線が太い実線で示されている場合、そのメチル基が環の上側に来ることを意味し、メチル基と環との間の直線が点線で示されている場合、そのメチル基が環の下側に来ることを意味するものとする。ここで、①と②の分子はひっくり返せば同じものになるので、同一の cis-1,2-ジメチルシクロプロパンである(cis 体には分子内に対称面があるので光学異性体は存在しない)。③と④の分子は、共に trans-体であり、お互いに鏡像異性体であり、どう回転させても同じものにはならない。このように、1,2-ジメチルシクロプロパンには、二重結合は存在しないが、立体異性体が3つ存在することになる。

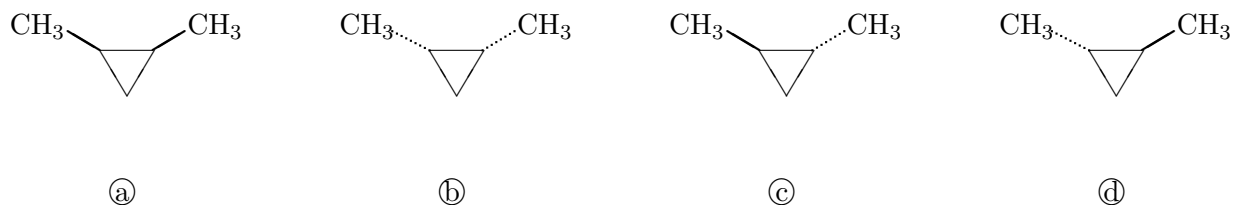


Fig. 4: 1,2-ジメチルシクロプロパンの立体異性

同様に、2,3-ジメチルシクロプロパノールでは、2位及び3位の炭素(メチル基がついた炭素)が不斉炭素であるから、光学異性体は4つ存在する可能性があるが、cis-2,3-ジメチルシクロプロパノールは、分子内に対称面を持つので、光学異性体を持たなくなる(①と②は同一)。これに対して、trans-2,3-ジメ

チルシクロプロパノールには分子内に対称面を持たないので、鏡像異性の関係にある1組の光学異性体(㉓と㉔)が存在する。

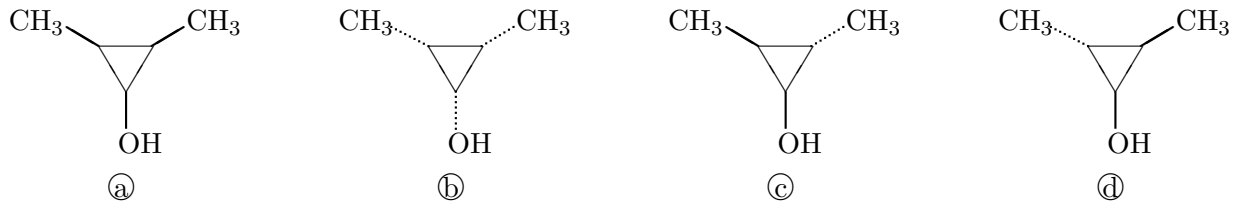


Fig. 5: 2,3-ジメチルシクロプロパノールの立体異性

尚、Fig.6 で㉕と㉖は、それぞれ Fig.5 での㉓と㉔と同一の分子である。

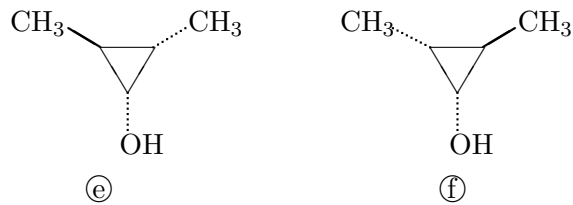


Fig. 6: 2,3-ジメチルシクロプロパノールの立体異性 (続)