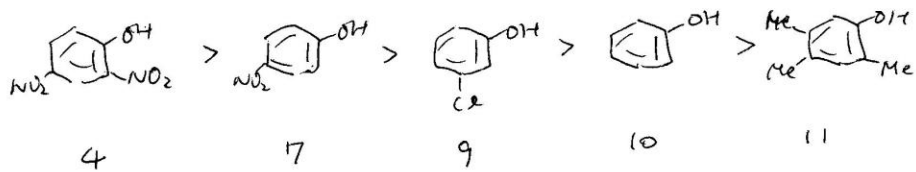


# 演習問題 121120

① 置換基の効果は以下αとβ

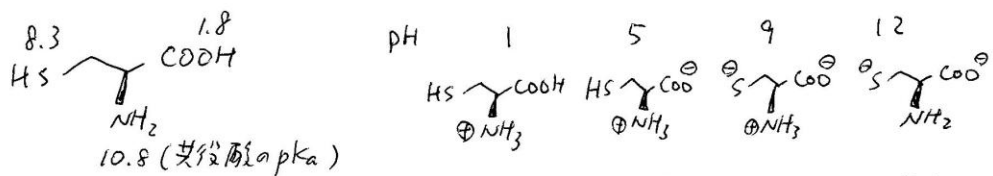
|                 | I効果   | R効果   |
|-----------------|-------|-------|
| NO <sub>2</sub> | 求引    | 求引    |
| Cl              | 求引    | 弱い供与  |
| Me              | 供与(弱) | 供与(弱) |

よって pKa が小さい順に



最大の化合物はカルボン酸並みの酸性を示す

②



③

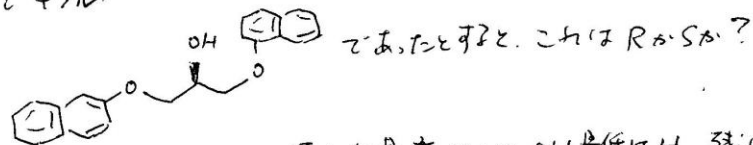
溶液の濃度を変えて測定する。例として、2倍に希釈して測定すれば元々 +1272 と +6 になるが、-348 と -174, +372 と +186 と全く違う値になる。

④

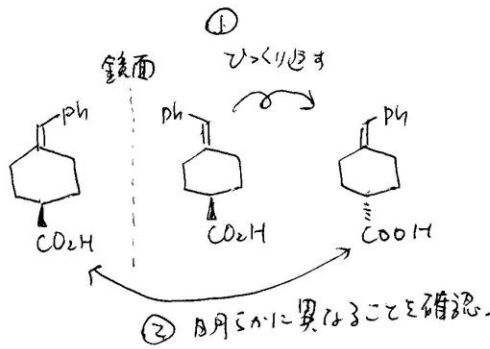


左側は 2-アミール、右は 1-アミール 基であり、これは異性体でキラル

仮に

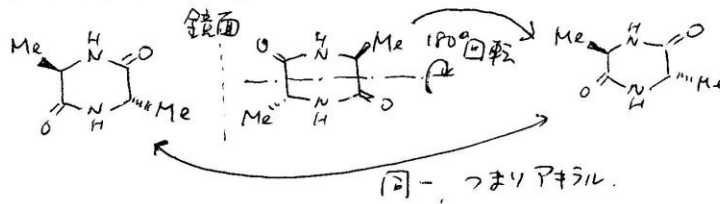


不斉炭素に結合した基のうち優先度最高なのは OH、最低は H。残りを時計回りに、-CH<sub>2</sub>-O- は同じ。その次は左側は (C, C, C)、右側も (C, C, C) で決着かず。さらに次は、左は (C, C, H) と (C, C, H)、右は (C, C, H) と (C, C, C)。この差で右の勝つ。よってこれは R 体となる



結論：キラル、COOHが結合している炭素は不斉炭素。

ここから来る「アキラルな化合物とは、鏡面对称性をもつものである」と言いたくなる。しかし、次の例はどうか？

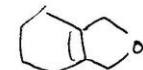


この化合物には鏡面对称性はない。しかし、中心対称性(点対称性)がある。そのようにものもやはりアキラルなのである。より一般性をもたせると

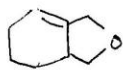
「ある分子がキラルであるための必要十分条件は、その分子が回映軸をもたないことである」

となる。回映軸については興味のある人は自分で調べて下さい。

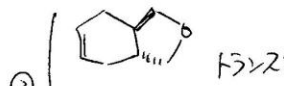
⑥



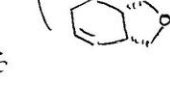
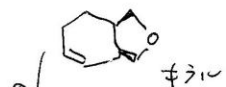
シスアステロマー  
T2H  
アキラル



シスアステロマー  
T2H  
キラル

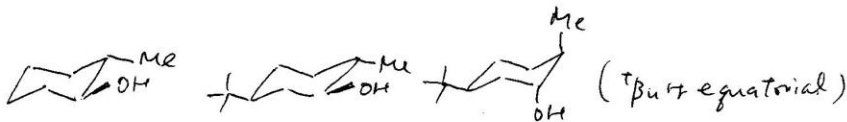


2種類のシスアステロマー



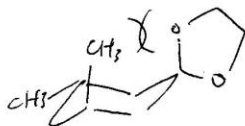
2種類

⑦

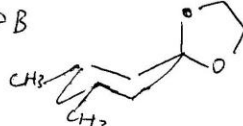


⑧

8A

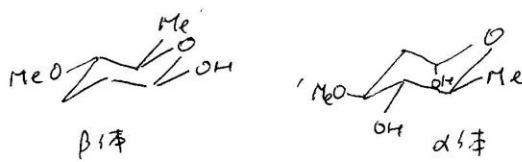


8B



8Aには1,3-シスアステロマー相互作用がある。

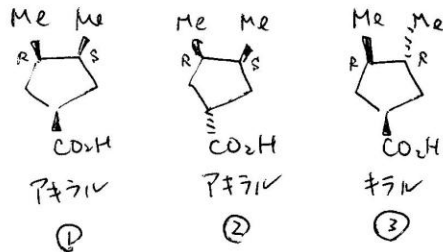
⑨



\* アノマー効果

糖にはα体, β体があると述べてきた。これをα-アノマー(anomer), β-アノマーと呼ぶことがある。一般に置換基がaxialに出るのはequatorialよりも不安定だが、糖にあるα-アノマーの方が安定になることがある。これをアノマー効果という。アノマー効果も超共役の1つである。

⑩



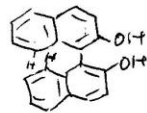
①, ②, ③は物性が異なるので、例えば通常のクロマトグラフィーによって分けることができる。その後③について光学分割を行えばよい(キラルクロマトグラフィーも可)

上記のうち①, ②は擬不斉である。①のカルボキシル基の(pseudoasymmetric) つけ根の炭素はr, ②はsの配置をもつ。

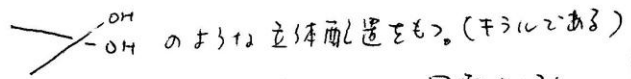
\* 軸不斉化合物

不斉炭素はないが、ある軸のまわりの環境が不斉となっている化合物。

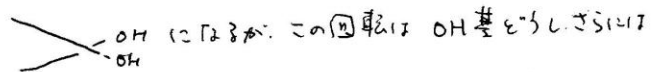
(例1) 1,1'-ビ-2-ナフトール



この化合物はあまり知られていない



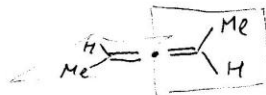
2つのナフトール基と結合のまわりに回転させると



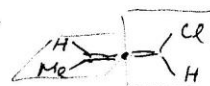
8位のH(左図に示した)どうしの反発で阻害されており、

上記2つはそれぞれ別のエナンチオマーとして存在できる。

(例2) ペンタ-2,3-ジエン



なお、左右のパーツが同じである必要は必ずしもなく、例えは



その他にももう一つ、面不斉化合物というものもあるが、ここでは述べてない。

興味あれば自分で調べて下さい。例だけ示します。

