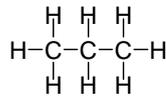


2. 立体構造の表示と異性体, 命名法

いろいろな構造式

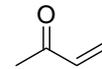
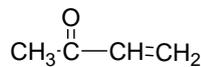
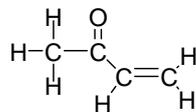
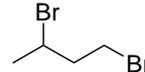
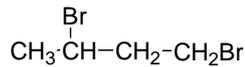
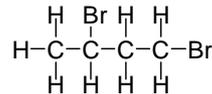
Kekulé 構造式



簡略化した構造式

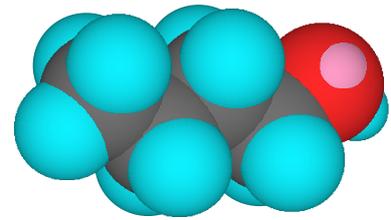
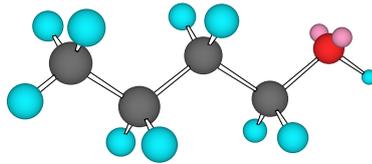
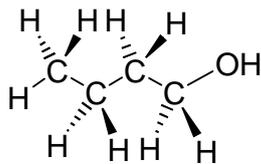


結合を直線で示す式



破線—くさび形表記法

例 1-butanol 三次元的構造式を示す↓

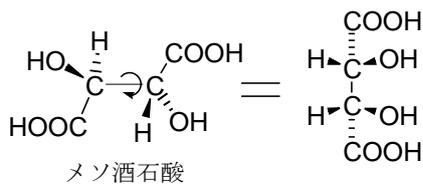


紙面上にある結合：—（実線） 紙面より手前に出ている結合：太線（手前が太いくさび形）

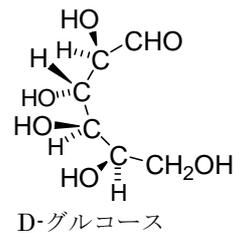
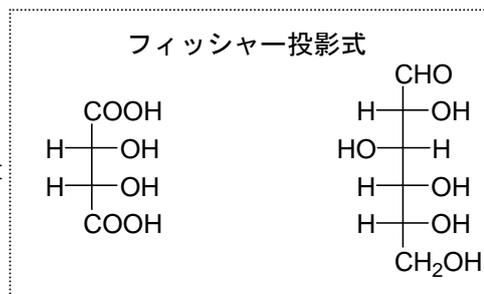
紙面の裏側に向かっている結合：破線

フィッシャー投影式

主炭素鎖を縦に並べ、置換基を左右手前に配置



フィッシャー投影式



直鎖飽和炭化水素 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_3$ の名称

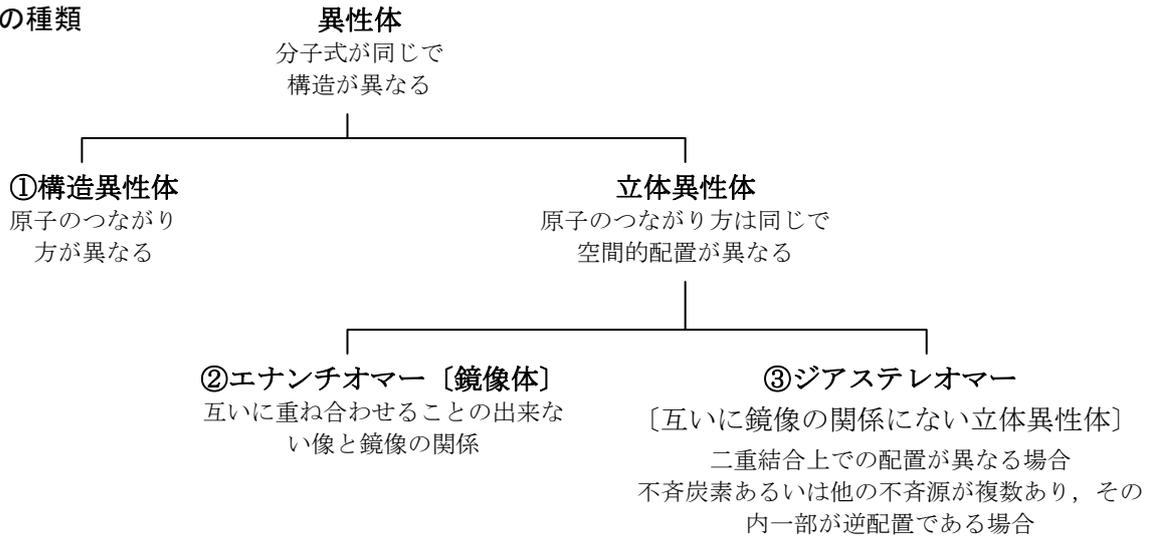
| n | 名 称 | n | 名 称 |
|---|--------------------|----|--------------------|
| 1 | methane メタン | 7 | heptane ヘプタン |
| 2 | ethane エタン | 8 | octane オクタン |
| 3 | propane プロパン | 9 | nonane ノナン |
| 4 | butane ブタン | 10 | decane デカン |
| 5 | pentane ペンタン | 11 | undecane ウンデカン |
| 6 | hexane ヘキサン | 12 | dodecane ドデカン |

アルカン：C-C 単結合だけからなる炭化水素（—ane）シクロアルカン：環状のアルカン（cyclo—ane）

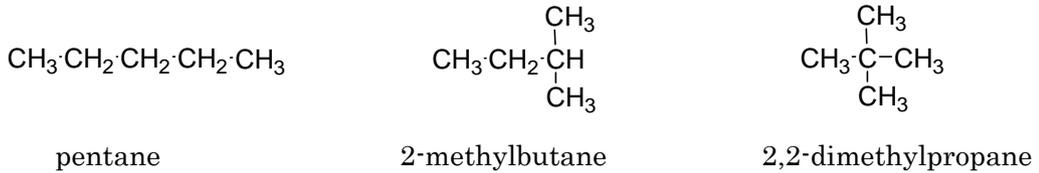
アルケン：二重結合をもつ炭化水素（—ene）[ただしベンゼンなど芳香族化合物（後述）は除く]

アルキン：三重結合を持つ炭化水素（—yne）

異性体の種類

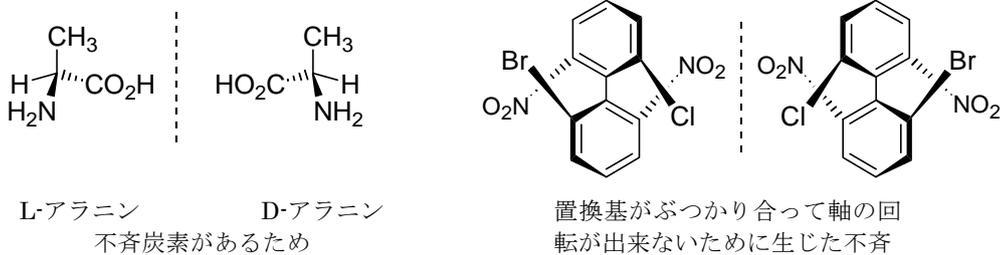


① 構造異性体



② エナンチオマー [鏡像体]

互いに重ねあわせることの出来ない鏡像



鏡像体の *R,S* 表示法

(上記の L-アラニンの不斉炭素は *S* 配置 D-アラニンの不斉炭素は *R* 配置)

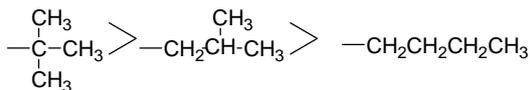
不斉炭素 (= 立体中心) に結合した置換基 a, b, c, d に優先順位をつける。

1. 原子番号の大きい方が優先

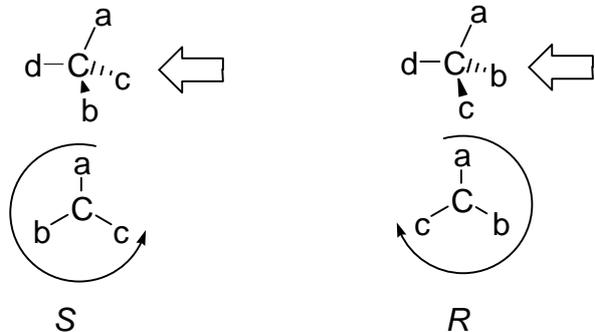
$$a > b > c > d$$



2. 原子が同じ場合、違いが生じるまで先にとどっていく



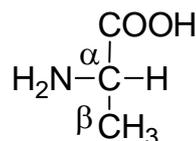
3. 二重結合や三重結合は下のようになす



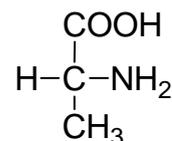
一番小さい d を向こう側に置いたとき, abc が右回りなら *R*, 左まわりなら *S* と定める。

補足：L-アミノ酸と D-アミノ酸

カルボン酸を一番上にしてフィッシャーの投影式でアミノ酸を書いたとき、アミノ基が左側に来るものが L-アミノ酸で、右側に来るものが D-アミノ酸。カルボキシル基の隣を α 位、次を β 位、その次を γ 位、 δ 位・・・とよび、 α 位にアミノ基があるので α アミノ酸 と呼ばれる。



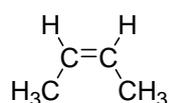
L-アラニン



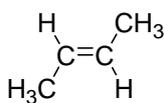
D-アラニン

③ ジアステレオマー

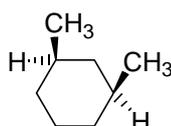
ア. 二重結合や環状化合物の異性体



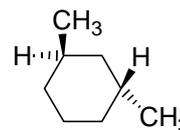
cis-2-butene



trans-2-butene

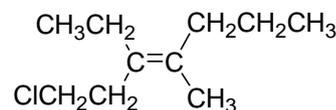


cis-1,3-dimethylcyclohexane

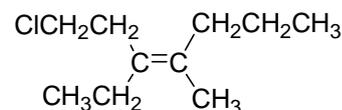


trans-1,3-dimethylcyclohexane

シス，トランス表示が出来ない右の化合物のような場合，先の R,S 表示の優先順位の場合と同様に，二重結合の両端で置換基に優先順位をつけ，右側の優先順位の高い置換基と，左側の優先順位の高い置換基が反対方向だと (*E*)，同じ方向だと (*Z*) の記号を前につける。

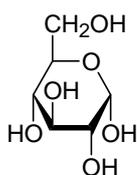


(*E*)-1-chloro-3-ethyl-4-methyl-3-heptene

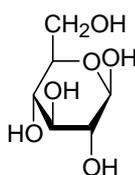


(*Z*)-1-chloro-3-ethyl-4-methyl-3-heptene

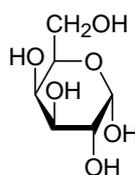
イ. 不斉炭素が複数あり，その中の一部が逆配置である場合のジアステレオマーの例



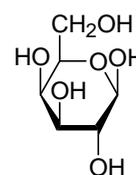
α -glucose



β -glucose



α -galactose



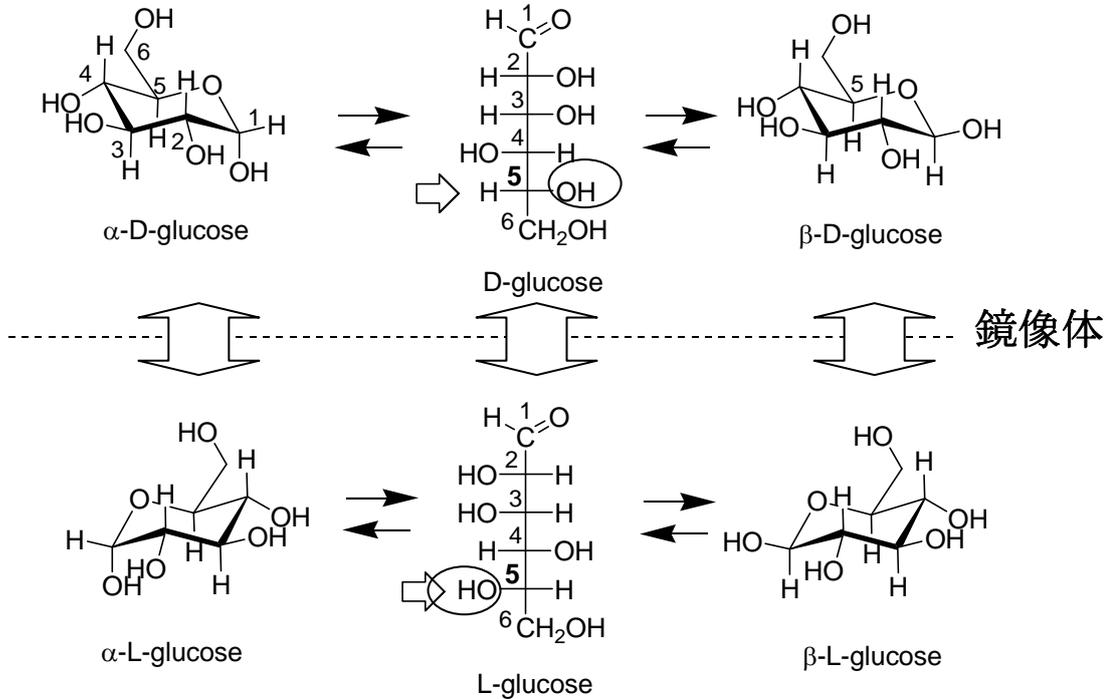
β -galactose

上の4つの糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ の異性体) はいずれも不斉炭素を5つ持っていて，その内1または2個の配置が逆になっている。これらはいずれも互いにジアステレオマーの関係にある。

補足：D-グルコースと L-グルコース

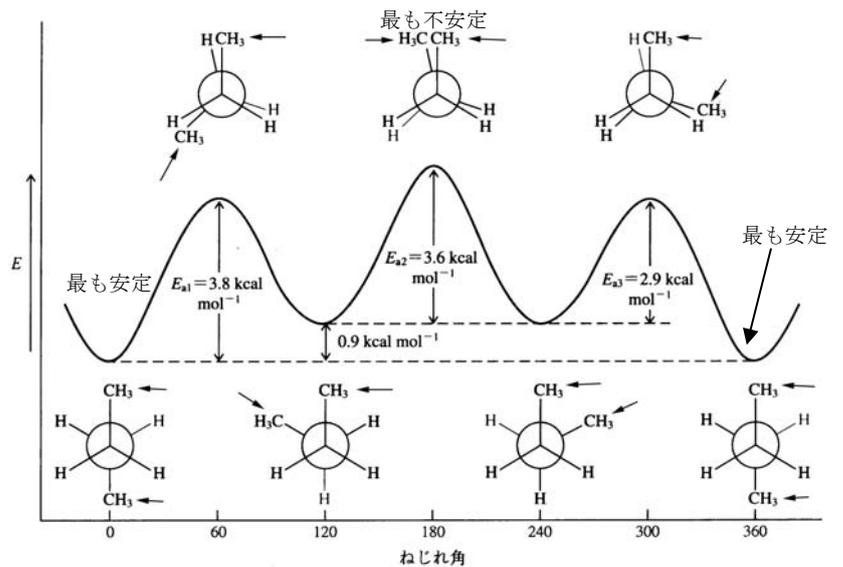
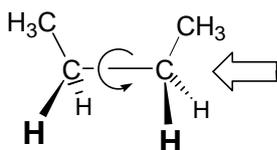
グルコースの場合，普通6員環の環状構造で存在する。この環状構造は，1位のアルデヒド ($\text{HC}=\text{O}$) の2重結合に5位の水酸基 (OH 基) が付加した構造である。この付加は可逆反応で，アルデヒド構造に戻る。アルデヒド構造の量は非常に少ないが， α -グルコースと β -グルコースはアルデヒド構造を経由して互いに平衡状態にある。

そのアルデヒド構造をフィッシャーの投影式で書いたとき、アルデヒド（1位）から**最も遠い不斉炭素**（グルコースの場合5位の炭素）に結合する水酸基の向きが右側の場合 **D**、左側の場合 **L**と決められている。**D-グルコース**と**L-グルコース**は互いに鏡像体である。**D-グルコース**の4位の配置（HとOHの位置）を逆にすると**D-ガラクトース**、**D-グルコース**の2位の配置を逆にすると**D-マンノース**となる。すなわち**D-グルコース**、**D-ガラクトース**、**D-マンノース**は互いにジアステレオマーの関係にある。

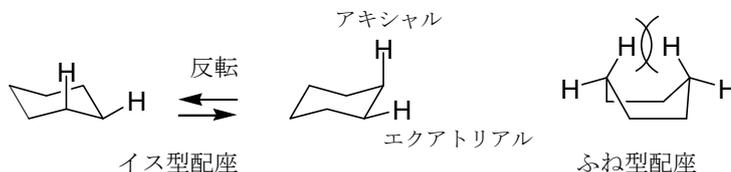


配座異性体（コンフォーメーション）

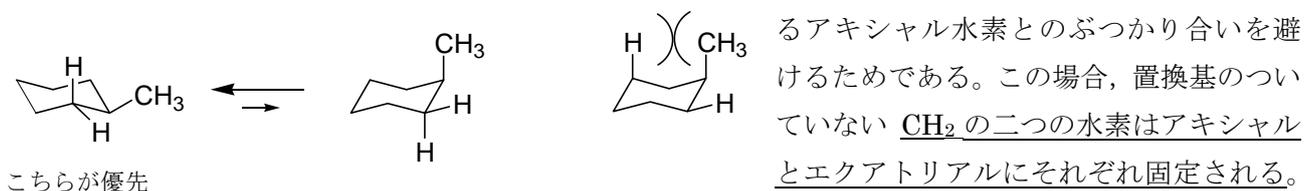
σ 結合のまわりでは自由回転が出来る。それによって様々な分子の形が可能となる。しかし、結合の両側の置換基がぶつかり合わないような形（配座，コンフォーメーション）がエネルギー的に安定である。右図の構造式は下図の白矢印の方から見た図。



シクロヘキサンの配座：シクロヘキサンの場合、隣接する炭素に結合した水素同士の重なり合いが最も小さくなる「イス型配座」が最も安定である。右のような「ふね型配座」も取りうるが、隣接水素同士の重なり合いと、反対側の水素とのぶつかり合いのため不安定である。イス型配座では、水素は2種類存在する。6個の炭素が作る面に垂直に立つ水素をアキシアル水素、平面状にある水素をエクアトリアル水素と呼ぶ。置換基のないシクロヘキサンの場合は、右のように2つのイス型配座の間で非常に速い反転が起こっており、アキシアルとエクアトリアルの区別は出来ない。

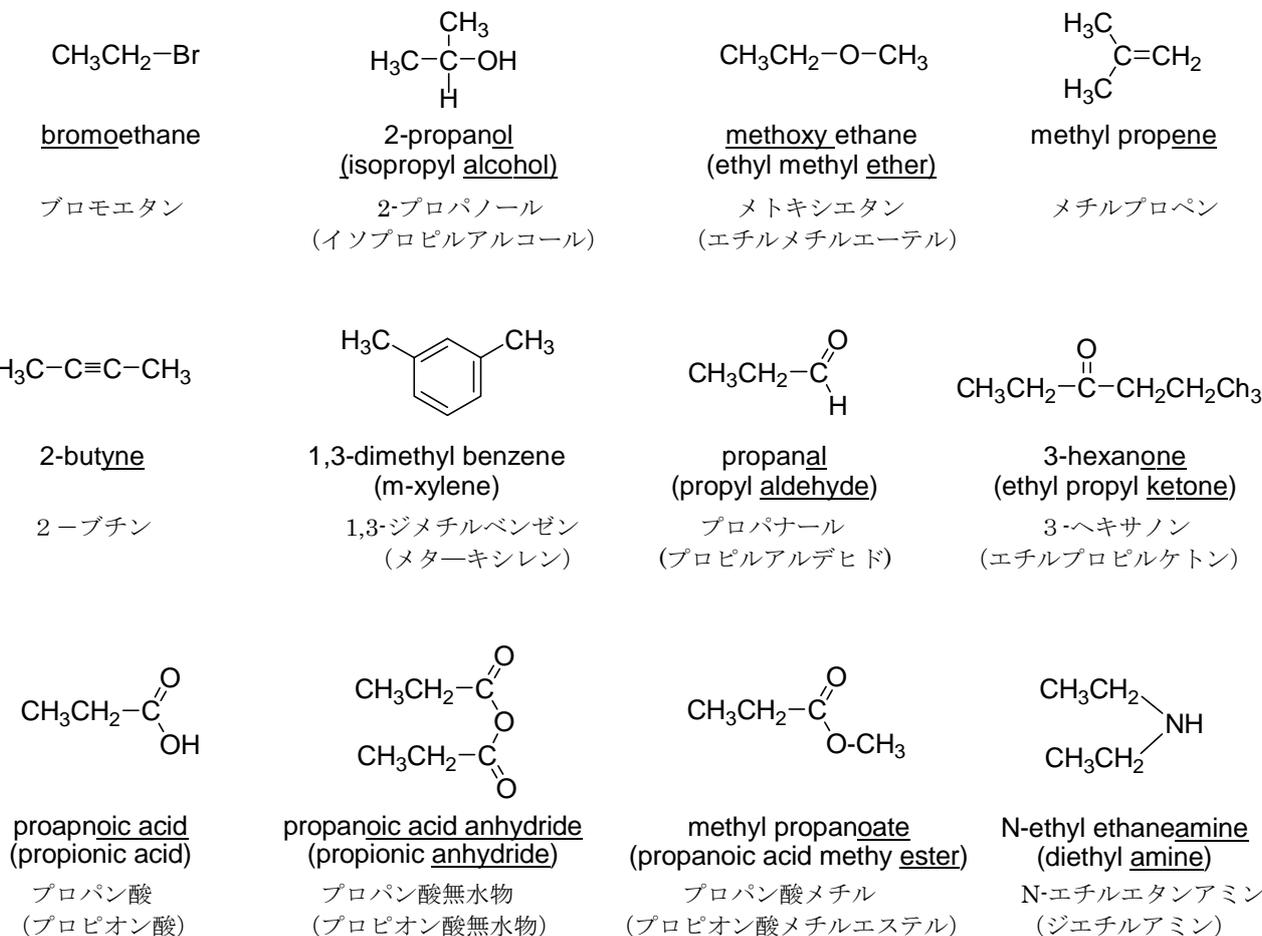


置換基を持つシクロヘキサンの場合：置換基を持つシクロヘキサンでは、大きい置換基がエクアトリアルの位置になるイス型配座が安定で、その形で存在する分子の割合が高い。これは、隣の隣に位置するアキシアル水素とのぶつかり合いを避けるためである。この場合、置換基のついていない CH₂の二つの水素はアキシアルとエクアトリアルにそれぞれ固定される。



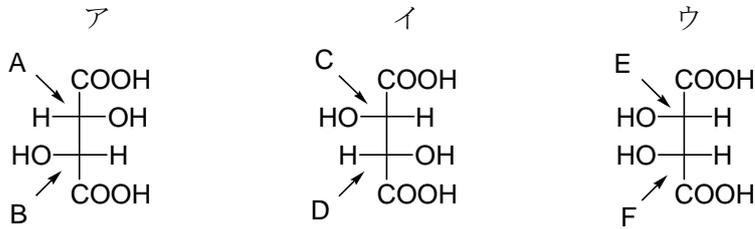
官能基の命名 代表的な官能基を持つ化合物の構造と名前を示す。

個数を示す接頭語：1個=mono (モノ) 2個=di (ジ) 3個=tri (トリ) 4個=tetra (テトラ) 5個=penta (ペンタ)



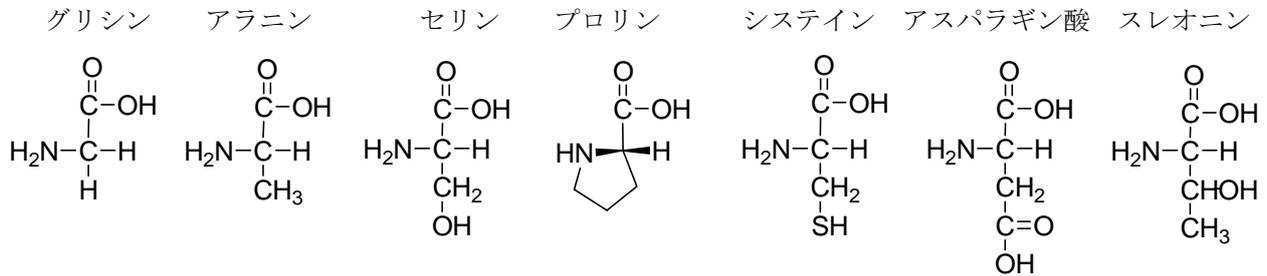
生物化学 10月12日 問題

問題1：三種類の酒石酸ア, イ, ウの矢印で示した不斉炭素 (= 立体中心) A-F の配置を R, S で示せ。
 ア, イ, ウのうち一つは鏡像体と重ね合わせることが出来る。それはどれか。(メソ体, meso 体)
 アと鏡像体の関係にあるのは何か。 アとジアステレオマーの関係にあるのは何か。

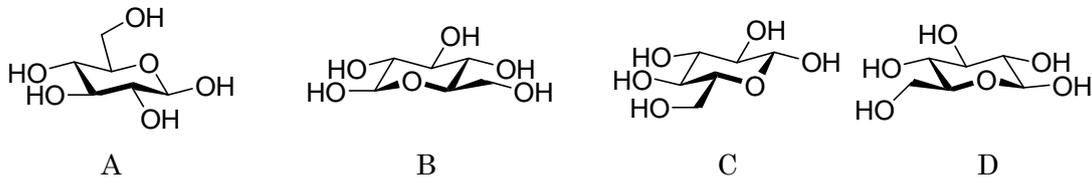


構造はフィッシャー投影式で示してある。

問題2：次の α -L-アミノ酸について、不斉炭素が無いものはどれか。不斉炭素が二つあるものはどれか。また、アミノ基の付け根の絶対配置が他と異なるものが一つだけある。それはどれか。



問題3：次のグルコースのなかで、L-グルコースが一つだけある。どれか記号で答えよ。



..... 切 取 線

生物化学 10/7 番号 _____ 氏 名 _____

問題 1

| | | | | | | |
|-------|---|---|---|---|---|---|
| 不斉炭素 | A | B | C | D | E | F |
| R? S? | | | | | | |

鏡像体と重ね合わせることが出来るものは 記号： _____

アと鏡像体の関係にあるのは 記号： _____ アとジアステレオマーの関係にあるのは 記号： _____

問題 2：不斉炭素が無いもの _____ 二つあるもの _____

アミノ基の付け根の絶対配置が他と異なるもの _____

問題 3： 記号 _____