

問題 33 立体中心を持たない立体異性体

軸性キラリティとは、不斉中心を持たないがキラリティ軸を持つような分子の、特殊な立体異性のことを指す。ある軸の周りの置換基が、鏡像と重ね合わせられないような空間配置で保持されているとき、その軸をキラリティ軸と定義する。

軸性キラリティを持つには以下の二つの必要条件がある。

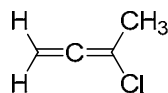
- i. 軸が回転に対して安定である
- ii. 軸の両端それぞれについて、異なる複数の置換基がついている

軸性キラリティは、アリアル-アリアル結合が回転できないビアリアル化合物の、アトロプ異性として最もよく見られる。例えばビフェニルやビナフチルなどである。ある種のアレン化合物も軸性キラリティを持つ。

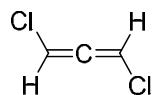
33.1) 以下に示された構造式をもとに、三次元構造を描き、その鏡像の構造も描け。また面对称性を利用してその化合物がキラルかアキラルかを判別せよ。(訳者注 1)

訳者注 1: この問題の言う「三次元構造」とは、(i) ~ (iii)についてはくさび型の結合を用いて立体化学を明示し、さらに(i) ~ (iv)について Newman 投影式などの立体構造のわかる図を描け、という意味だと思われる。

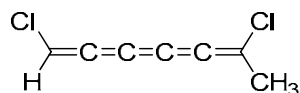
(i)



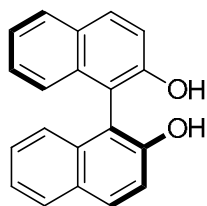
(ii)



(iii)

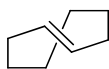


(iv)

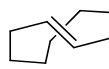


33.2) 中員環 *trans*-シクロアルケン類のエナンチオマーも存在する。例えば、*trans*-シクロオクテンは光学分割できて、そのエナンチオマーは室温で安定である。一方、*trans*-シクロノネンも光学分割できるが、0°C において 4 分の半減期でラセミ化する。

(i) 以下に示された *trans*-シクロオクテンと *trans*-シクロノネンの構造式の鏡像を描け。



trans-cyclooctene



trans-cyclononene

ただし、

trans-cyclooctene: *trans*-シクロオクテン

trans-cyclononene: *trans*-シクロノネン

(ii) なぜ *trans*-シクロノネンは *trans*-シクロオクテンよりも速くラセミ化するのか?