

## 9. キラリティ（左と右の区別）

【目的】 旋光度の測定や水晶の観察などを通して、分子や結晶のキラリティ(chirality)を学ぶ。

【解説】

### 1. 鏡像異性体

右手と左手のように、鏡に写すと一方の構造が他方と一致する場合、これらを鏡像異性体（あるいは対掌体）という。有機化合物の場合、不斉炭素（あるいはキラル炭素）をもつことが、キラリティ発現の重要な要素になっている。不斉炭素とは、そのまわりに4種類の異なる原子あるいは原子団が結合した炭素原子のことである。歴史的に鏡像異性体を区別する過程で、(+)-グリセルアルデヒド  $\text{CHO}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$  から誘導される系列をDと呼び、その鏡像体をLとした。天然に存在するアミノ酸は全てL型、糖はD型である。

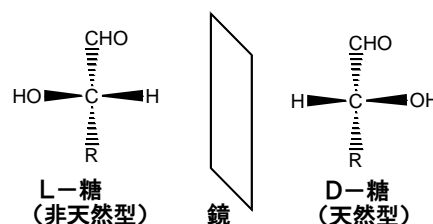


図1. 糖の鏡像異性体

### 2. 旋光度

光は、その進行方向に対し垂直な方向に電場が振動している。自然の光は、電場があらゆる方向に振動している成分を含んでいる。偏光板を通すと、特定な1方向に振動している成分のみを取り出すことができる。これを直線偏光といい、光の波がつくる平面を偏光面とよぶ。偏光の方向が垂直になるように、2枚の偏光板を重ねると光が完全に遮断される。キラルな物質は、光の偏光面を回転する。これを旋光といい、その回転角を旋光度という。2枚の直交する偏光板の間にキラルな物質を入れると、光が多少通過するようになる。1枚目（偏光子）を固定し、2枚目（検光子）を右あるいは左に回転させれば、光をまた完全に遮断することができる。偏光面を右に回転させるものを右旋性、左に回転するものを左旋性といい、それぞれ(+)と(-)の記号を物質名の前につける。たとえば、(+)-グルコースは右旋性である。なお、右旋性とは観測者が光源の方に向かって、偏光面が右に回転した場合をさす。

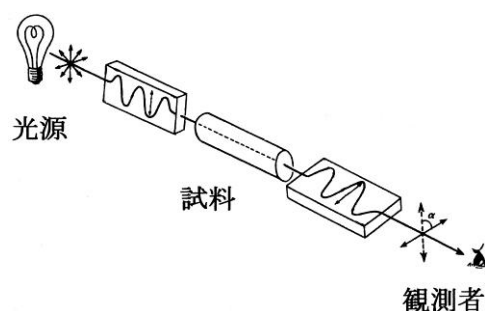


図2. 旋光度の測定

旋光度の大きさは、溶液の濃度、光の通過距離、および光の波長に依存する。通常はナトリウムD線の波長(589 nm)を用いて測定する。また、光の通過距離が10 cmで溶液の濃度が1 g/1 mlのときの偏光面の回転角を比旋光度という。比旋光度 $[\alpha]$ と旋光度 $a$ とは式で表すと、次のような関係にある。

$$\text{比旋光度 } [\alpha] = 100 a / (l c) \quad (1)$$

$l$ : 観測管の長さ(単位はdm, 1 dm = 10 cm) 本実験では長さ20 cmなので,  $l=2$ .

$c$ : 溶液100 ml中の溶質の質量(g).

$$\text{旋光度 } a = l c [\alpha] / 100 \quad (2)$$

### 3. 右水晶と左水晶

石英  $\text{SiO}_2$  の結晶は、 $\text{SiO}_4$  の四面体が頂点を共有する三次元ネットワーク構造である。結晶面がきれいに発達した石英の結晶を水晶という。  $\text{SiO}_4$  のつながり方に注目すると、結晶の伸長方向（ $c$  軸）に対してラセンを形成しており、ラセンが右巻きの結晶と左巻きの結晶とが存在する。このラセンの構造がキラルであるため、水晶は旋光性を示す。右旋性の水晶を右水晶、左旋性のものを左水晶とよぶ。

水晶は通常は六角柱状であり、柱面(図3の中の  $m$  あるいは  $m'$ ) が合計6個、先端のとがった部分の斜面 ( $R$  あるいは  $r$ ) が合計6個ある。右水晶と左水晶の判別は以下のように行う。

①柱面 ( $m$  あるいは  $m'$ ) と斜面 ( $R$  あるいは  $r$ ) との間にあるはずの、微小面  $x$  をさがす。微小面  $x$  は柱面に対してあまり傾いていない。

②その柱面を正面から見たとき、微小面  $x$  が右肩にあれば右水晶で、左肩にあれば左水晶である。

(1つの微小面  $x$  がたとえば右肩に見つかったら、柱面の1つおきに同じ右肩に微小面  $x$  が出ていることが期待される。つまり、合計3箇所)。ただし、この微小面がはっきり見える例は非常に珍しい。

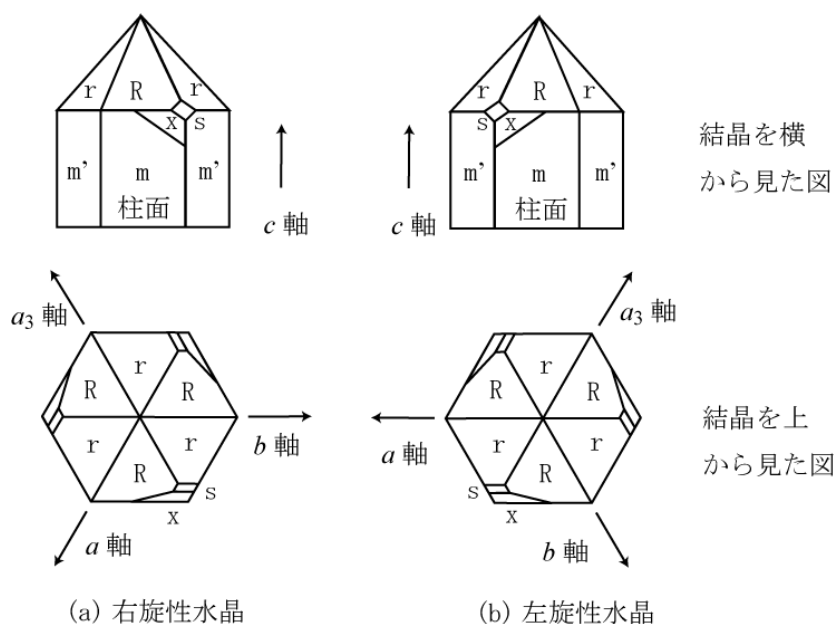


図3. 水晶の結晶外形

### 4. グルコースの変旋光

グルコースを水から再結晶すると、 $\alpha$ -D-グルコースの結晶が得られる。そのグルコースを水に溶解させると、 $\alpha$ 型から $\beta$ 型へ変化し、またその逆反応も起こり、最終的に平衡に達する。(このとき $\alpha$ 型が約36.4%、 $\beta$ 型が約63.6%である)。比旋光度は溶解直後の $+112.2^\circ$  から $52.7^\circ$ へ変わる。旋光度が変化するので、これを変旋光と呼ぶ。

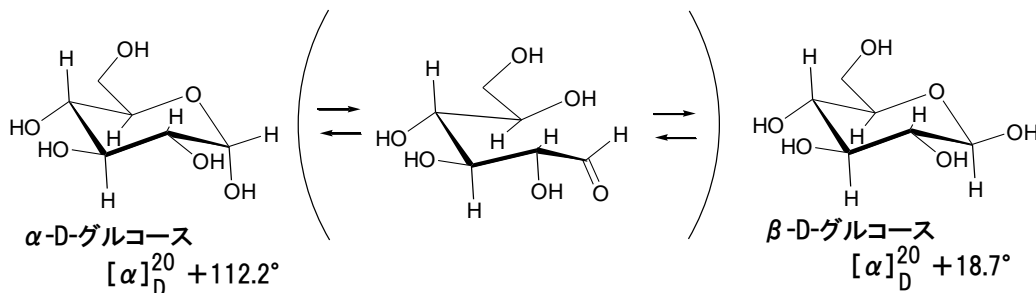


図4. グルコースの $\alpha$ 型と $\beta$ 型の化学平衡

グルコースのように環状の分子骨格をもち、その環に含まれている酸素の隣の炭素に水酸基が結合していれば、水中で開環反応が起こる(図5). その水酸基 **OH** を **OR** に変えると開環しなくなる.

(R はアルキル基など).

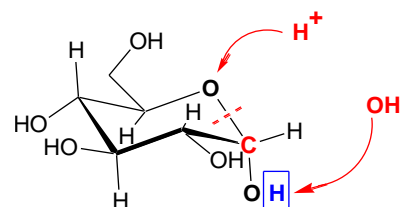


図5. 糖の開環反応の機構

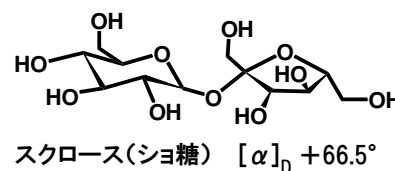
## 5. 糖度

光の屈折率を利用して、溶液の濃度を測定することができる. 濃度が高いほど屈折率も大きくなる. 溶液の屈折率はそれに含まれる各元素の屈折率の総和として近似できる. 糖度計の目盛の単位は Brix であるが、これは溶液中に含まれている成分がすべてショ糖と仮定したときに、屈折率から求めたショ糖の濃度 (%) を表す. つまり、ショ糖液 100 g 中に含まれるショ糖の質量(g)に相当する.

### [実験]

#### 1. 旋光度の測定

スクロース (ショ糖) 3 g (ぴったり 3g でなくてもよいが正確な質量をメモ) を小型ビーカーで約 20 ml の水に少しずつ入れて溶かす. 50 ml メスフラスコを水でよくゆすぎ、その中に溶液をうつす. ビーカーの側壁に残った液も少量の水で何回かゆすぎ、そのゆすいだ水もメスフラスコに入れる. メスフラスコに栓をして、液全体をよく振り混ぜる. 水を加えて標線に合わせ、最後にまた液をよく振り混ぜる. この溶液を観測管 (長さ 20 cm) に入れる. (もし、観測管の内側が濡れている場合は、共洗いする). 旋光計 (10 ページ参照) を用いて旋光度  $\alpha$  を測定し、比旋光度  $[\alpha]$  を計算する.



同様に、グルコース (ブドウ糖) 3 g を水に溶かし、メスフラスコに入れて正確に 50 ml にし、旋光度を測定する. ただし、グルコースは旋光度が変化するので、溶液は測定の直前に調製し、また旋光度は 5 分おきに 20 分間追跡する. また、1 時間後の旋光度も測定する. これとは別に、平衡に達した溶液も用意してあるので、その旋光度も測定して、比旋光度の時間変化のグラフを作成する.

#### 2. スクロースの旋光性

- ①小さいサンプルびんに蒸留水を 7 分目まで入れ、スクロース (ショ糖) を約 3g 加えて、よく振り混ぜて完全に溶かす. <sup>1)</sup>
- ②白い紙の上に小型ビーカーを伏せて置き、その上に偏光板 (5×5 cm) を 1 枚のせ、さらにその上にスクロース入りのサンプルびんをのせ、もう 1 枚の偏光板を上のにせる (図6).
- ③サンプルびんの中を真上から見ながら、上の偏光板を回す. 2 枚の偏光板が直交する向きになったときに、サンプルびんの外側はかなり黒くなるが、内側はまだ明るさが残っているはずである. 上の偏光板を右あるいは左に少しずつ回して、サンプルびんの中がさらに暗くなる角度をさがす. <sup>2)</sup>
- ④このときの 2 枚の偏光板の配置から、スクロースが右旋性か左旋性かを判定する. 下の偏光板に対して上の偏光板が右 (時計回り) に回転していれば右旋性、左に回転していれば左旋性である (図7).

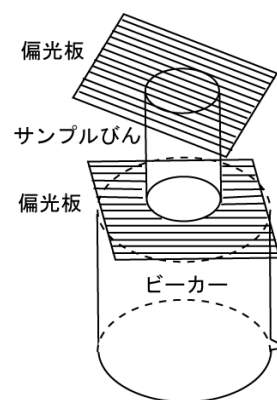


図6. 旋光性の観察

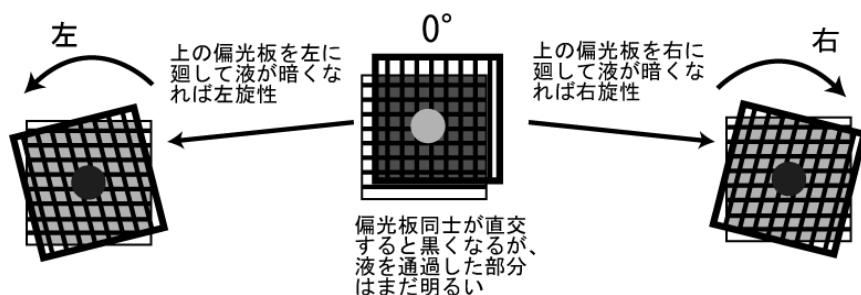


図7. 偏光板の回転方向と旋光性との関係

### 3. 糖度・香り・水晶

- (a) メスフラスコを使って調製したスクロース液の糖度を、ポケット糖度計 (14 ページ参照) を用いて測定し、計算値と比較する。
- (b) (+)-および(-)-リモネンの香りを嗅ぎ、違いを記録する。
- (c) 天然水晶のサンプルを1つ選び、それが右水晶か左水晶かを、結晶外形から判別する。<sup>3)</sup> このとき、決め手となった微小面をスケッチする。
- (d) きらりビューアー<sup>4)</sup> を用いて、水晶玉のエアリースパイラルを観察する。

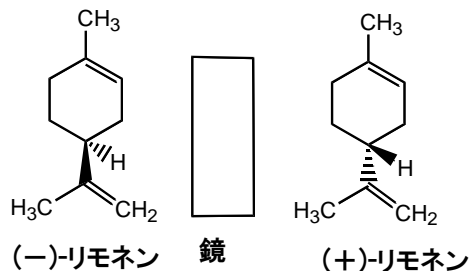


図8. リモネンの鏡像異性体

- ① 水晶玉を指でつまみ、きらりビューアーのA Bの間にもって行く (図10)。
- ② Bの方のレンズをのぞき、水晶玉に焦点が合うように水晶玉の位置を調整する。
- ③ 水晶玉の重心位置をかえずに回転させ、虹色の渦 (エアリースパイラル) が現れる方位をさがす。(AからBに向かう方向に水晶のc軸がぴったり一致したときだけ、渦巻き模様がみえる)。右水晶は右巻き、左水晶は左の渦巻きにみえるはずである。

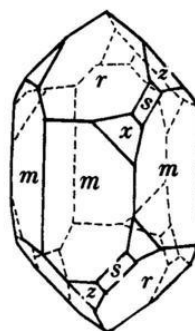


図9. 右水晶の外形

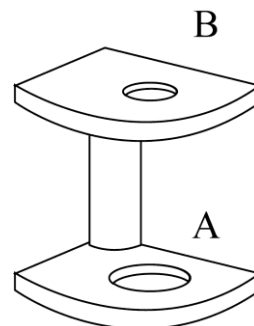


図10. きらりビューアー<sup>4)</sup>

#### [課題]

1. グルコースの結晶を水に溶かすと、その溶液の旋光度が時間とともに減少するのはどうしてか。
2. 同じ糖類なのに、グルコースでは変旋光が起こり、スクロースでは起こらない。それはなぜか。

1) 濃厚な砂糖水であり、かなり振り続けないと完全には溶けない。  
 2) この実験条件において、スクロース溶液の旋光度は約  $10^\circ$  と予想される。  
 3) 水晶のサンプルによっては、微小面が非常にわかりにくいものもある。  
 4) きらりビューアーは簡易型の偏光器である。図10でAには1枚目の偏光板 (偏光子)、Bには雲母板 (1/4 波長板) と2枚目の偏光板 (検光子) それにレンズが入っている。