高校化学 L01 第 162 講 構造異性体

この講でできるようになること

- 同じ分子式でも、原子の結合順序が異なると構造異性体が成立することを説明できる。
- 炭素骨格の違いから、基本的な構造異性体を区別できる。
- 官能基の位置や種類の違いに注目して、基本的な構造異性体を列挙できる。

構造異性体とは何か

分子式が同じでも構造が異なる物質を、互いに異性体という。有機化合物では、その例として原子同士のつながり方が異なる場合がある。

そのうち、原子の結合順序が異なるものを**構造異性体**という。

構造異性体が成立するためには、次の 2 つの条件が必要である。

- 分子式が同じであること
- 原子の結合順序が異なること

分子式は、それぞれの元素の原子数を表す。一方、構造式は、どの原子同士がどのようにつながっているかを表す。したがって、分子式だけでは物質のつながり方の違いまで判断できない。

例えば、炭素原子 4 個と水素原子 10 個からなる化合物では、同じ分子式 C_4H_{10} でも、炭素のつながり方が異なる 2 種類の構造が存在する。

同じ物質の描き替えと異なる構造の違い

ここで比べるブタンの構造式は、紙面上の向きや炭素鎖の曲げ方だけを変えても、原子同士の結合相手は変わらず、同じ物質を表す。

例えば、炭素 4 個が順番につながった構造は、横向きに描いても折れ曲がった形で描いても同じ物質である。

一方で、炭素同士の結合相手が変わり、枝分かれした骨格になると別の構造になる。このように、見た目の向きではなく、どの原子とどの原子が結合しているかを見ることが重要である。

また、炭素鎖の番号を左右逆に読むだけでは、新しい異性体は増えない。番号や紙面上の向きではなく、結合順序そのものが異なるかを確認する。

©ミライコーチング

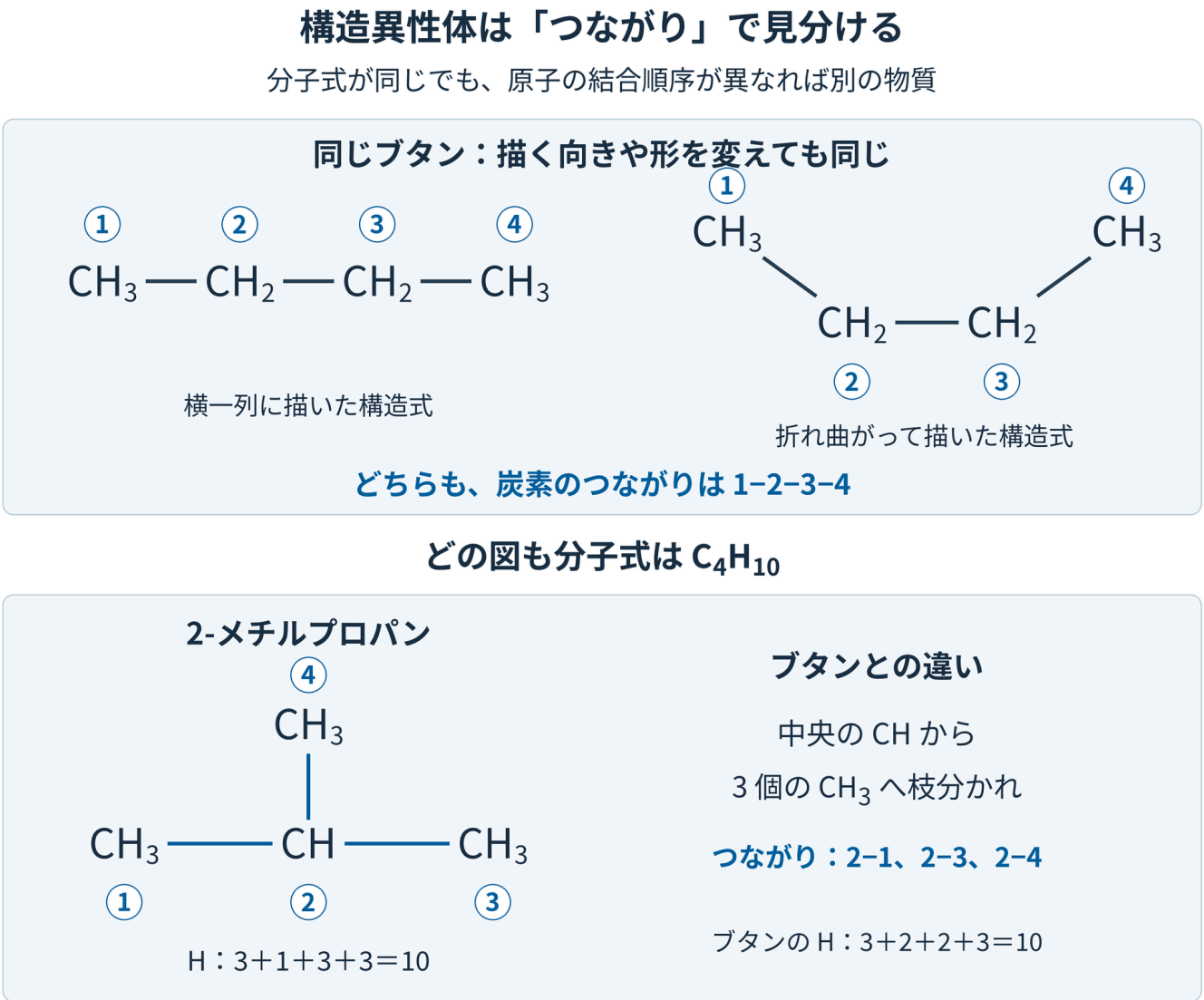

図 1　C4H10 の同一構造の描き方と異なる炭素骨格の比較

C4H10 に見る炭素骨格の違い

構造異性体の基本例として、分子式 C_4H_{10} を考える。

炭素原子は 4 本の結合をつくることができ、水素原子は 1 本の結合をつくる。C_4H_{10} では、炭素 4 個のつながり方によって 2 種類の炭素骨格が考えられる。

1 つ目は、4 個の炭素が枝分かれせずにつながった構造である。

$$CH_3CH_2CH_2CH_3$$

これはブタンである。「直鎖」と表現することがあるが、これは炭素骨格に枝分かれがないという意味であり、実際の分子が完全な一直線の形をしているという意味ではない。

2 つ目は、炭素が枝分かれした構造である。

$$CH_3CH(CH_3)CH_3$$

これは 2-メチルプロパン（イソブタン）である。中央の炭素は 3 個の炭素と結合しているため CH となり、3 個の末端炭素はそれぞれ CH_3 となる。

どちらも炭素 4 個、水素 10 個からできているため分子式は C_4H_{10} で同じである。しかし、炭素同士の結合順序が異なるため、構造異性体の関係にある。

構造式から構造異性体を判断する流れ

構造異性体を見分けるときは、名前だけで判断せず、原子のつながりを見る。

確認する流れは次の通りである。

- まず分子式が同じか確認する。
- 次に炭素骨格、官能基の位置や種類を確認する。
- 酸素なども含む原子全体の結合順序が異なれば、構造異性体である。

分子式が同じでも、原子の結合順序が異なる場合は別の物質である。ここで扱う構造式の紙面上の向きや炭素鎖の曲げ方だけの違いを、結合順序の違いと取り違えない。

構造異性体では、同じ分子式をもつ物質でも性質が異なる場合がある。ただし、すべての性質が必ず異なるわけではない。違いの原因は、分子をつくる原子の結合順序にある。

位置や官能基の違いによる構造異性

構造異性体は、炭素骨格だけでなく、官能基の位置や官能基の種類の違いからも生じる。

整理するときは、次の 3 つの観点で考える。

- 炭素骨格が異なるか
- 同じ官能基でも、その位置が異なるか
- 官能基の種類が異なるか

ただし、これらは構造を考えるための整理であり、必ず別々の種類として機械的に分けられるわけではない。最終的には、すべて「同じ分子式であり、原子の結合順序が異なるか」で判断する。

C3H8O の構造異性体

分子式 C_3H_8O をもつ、鎖式・飽和・中性のアルコールとエーテルを考える。

まずアルコールだけに限定すると、ヒドロキシ基 $-OH$ の位置の違いによって 2 種類がある。

1 つ目は、炭素 3 個の鎖の端に $-OH$ がついたプロパン-1-オール（1-プロパノール）である。

$$CH_3CH_2CH_2OH$$

2 つ目は、中央の炭素に $-OH$ がついたプロパン-2-オール（2-プロパノール）である。

$$CH_3CH(OH)CH_3$$

どちらも炭素 3 個、水素 8 個、酸素 1 個からなるため、分子式は C_3H_8O で同じである。しかし、$-OH$ が結合している炭素の位置が異なるため、構造異性体である。

ただし、炭素 3 個の鎖では左右の端は番号の向きを変えて読んだだけであり、新しい異性体にはならない。例えば、反対側から番号を付け直してもプロパン-1-オールは同じ構造である。

また、酸素のつながり方を変えるとエーテルも考えられる。

$$CH_3OCH_2CH_3$$

これはメトキシエタンである。エーテルでは酸素が 2 個の炭素と単結合しており、$C-O-C$ の形になる。一方、アルコールでは酸素が炭素と水素に結合し、$C-O-H$ の形になる。

したがって、C_3H_8O では次の 3 種類を考えることができる。

- プロパン-1-オール：$CH_3CH_2CH_2OH$
- プロパン-2-オール：$CH_3CH(OH)CH_3$
- メトキシエタン：$CH_3OCH_2CH_3$

3 つとも炭素 3 個、水素 8 個、酸素 1 個をもつが、原子の結合順序が異なるため構造異性体である。

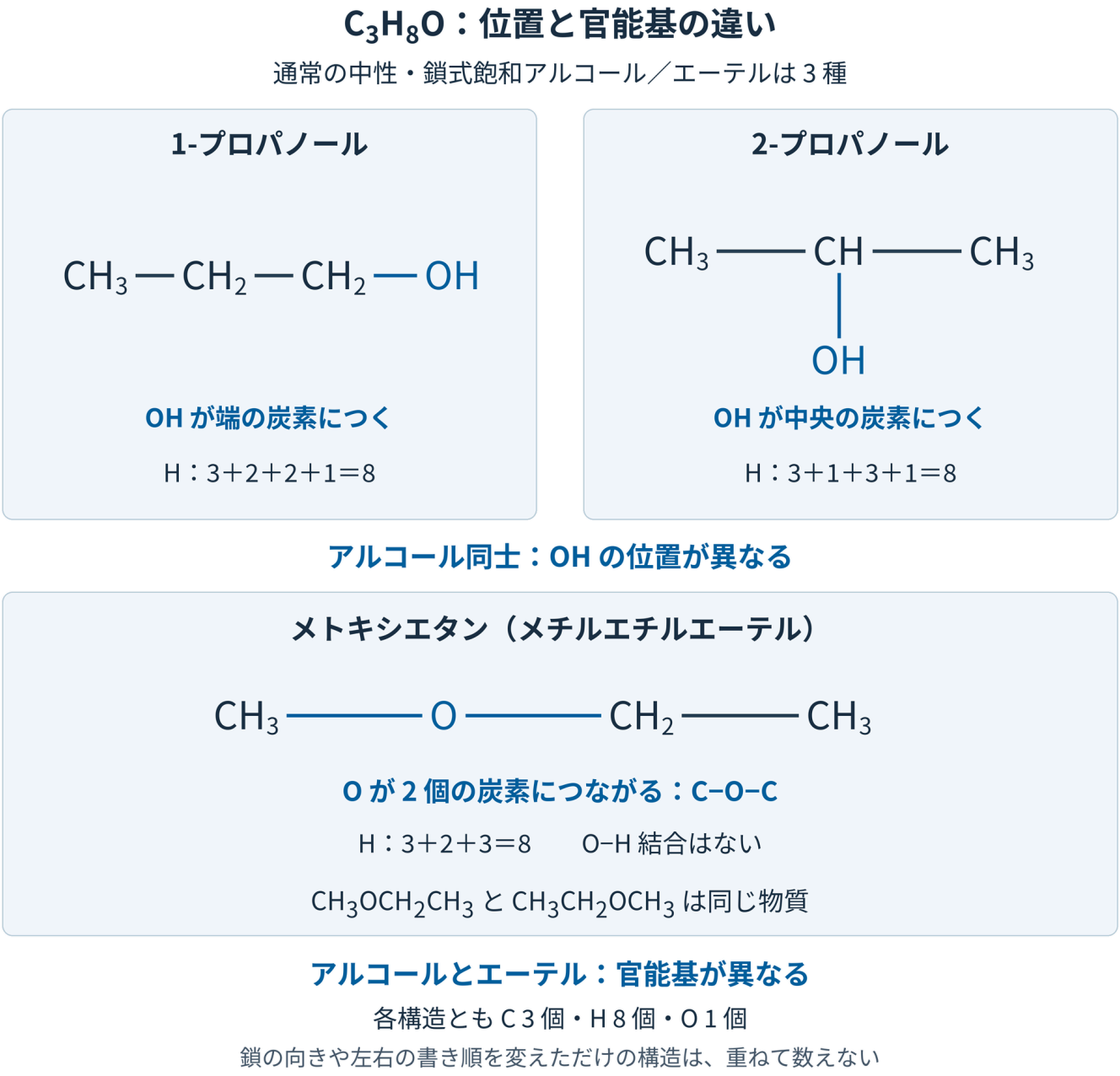

図 2　C3H8O の位置と官能基の違いによる比較

官能基の種類が異なる構造異性体

構造異性体を数えるときは、条件を確認することが重要である。

例えば「アルコールだけを考える」という条件なら、C_3H_8O ではプロパン-1-オールとプロパン-2-オールの 2 種類になる。

一方、「アルコールとエーテルを両方考える」という条件なら、酸素の結合相手にも注目する必要がある。アルコールでは酸素が水素と炭素につながるが、エーテルでは酸素が 2 個の炭素につながる。

名称を覚えるだけではなく、酸素が何と結合しているかを見ることで構造の違いを判断できる。

©ミライコーチング

C2H6O の基本例

より小さい分子式 C_2H_6O でも、アルコールとエーテルの構造異性体が存在する。

アルコールではエタノールがある。

$$CH_3CH_2OH$$

一方、エーテルではジメチルエーテルがある。

$$CH_3OCH_3$$

どちらも炭素 2 個、水素 6 個、酸素 1 個をもつため分子式は C_2H_6O で同じである。しかし、酸素の結合相手が異なるため、結合順序が違う構造異性体である。

この条件で考える構造は、この 2 種類である。

構造異性体を重複なく数える方法

構造異性体を考えるときは、思いついた構造を並べるのではなく、順番を決めて確認する。

1. まず炭素骨格を整理する。
2. 次に指定された官能基がある場合、その位置を変えて考える。
3. 条件に含まれる官能基の種類が複数ある場合は、官能基そのものの違いも調べる。
4. それぞれの構造について、原子価と分子式を確認する。
5. 左右を反転しただけの構造や、紙面上の描き替えによる重複を除く。

例えば、問題文が「アルコールのみ」を求めているのか、「アルコールとエーテルを含める」のかによって、数える対象は変わる。

構造異性体の数を求めるときに大切なのは、名称を増やすことではなく、同じ分子式をもち、結合順序が異なる構造を一つずつ確認することである。

例題 1：構造式の同一性と構造異性体

次の 3 つの構造式について考える。

$CH_3CH_2CH_2CH_3$

$CH_3CH_2CH_2CH_3$（炭素鎖を反対向きに書いたもの）

$CH_3CH(CH_3)CH_3$

(1) 1 つ目と 2 つ目の構造式が同じ物質を表す理由を、炭素のつながりに注目して説明せよ。

(2) 1 つ目と 3 つ目の構造式が構造異性体になる理由を、「同じ分子式」と「結合順序が異なる」という 2 つの条件を用いて説明せよ。

解答・解説

(1) 1 つ目と 2 つ目は、炭素原子 4 個が順番につながった同じ炭素骨格を表している。

紙面上で左右の向きを変えて描いても、炭素同士の結合相手は変化していない。そのため、どちらもブタン $CH_3CH_2CH_2CH_3$ を表し、別の物質ではない。

(2) 1 つ目の構造式は炭素 4 個が枝分かれせずにつながった構造であり、3 つ目の構造式は炭素が枝分かれした構造である。

どちらも炭素 4 個、水素 10 個からなるため、分子式は C_4H_{10} で同じである。

一方で、炭素同士の結合順序が異なるため、構造異性体の関係になる。

©ミライコーチング

例題 2：C3H8O のアルコールの構造異性体

通常の中性・鎖式・飽和一価アルコール C_3H_8O について考える。

(1) 構造異性体を縮合構造式で 2 種類すべて示せ。

(2) 2 種類の違いを $-OH$ の位置に注目して説明し、炭素鎖の端を左右逆に数えた場合を別種として数えない理由を説明せよ。

解答・解説

(1) アルコールでは酸素が水素と炭素に結合する $C-O-H$ の形になる。

考えられる構造は次の 2 種類である。

$CH_3CH_2CH_2OH$

$CH_3CH(OH)CH_3$

1 つ目は炭素鎖の端に $-OH$ がついた構造であり、2 つ目は中央の炭素に $-OH$ がついた構造である。

(2) 2 つの構造は、分子式が C_3H_8O で同じである。しかし、酸素を含む $-OH$ の結合する位置が異なるため、結合順序が異なり構造異性体になる。

炭素鎖全体の向きや番号を付ける向きを変えても、酸素を含む原子同士の結合相手は変わらない。端に $-OH$ がついた構造を反対向きに描いたものも同じ構造なので、新しい構造異性体として数えない。

例題 3：C2H6O のアルコールとエーテル

通常の中性・鎖式・飽和のアルコールとエーテル C_2H_6O について考える。

(1) 構造異性体を縮合構造式で 2 種類示し、それぞれの官能基を分類せよ。

(2) 酸素の結合相手と分子式に注目して、2 つの構造が構造異性体になる理由を説明せよ。

解答・解説

(1) 考えられる構造は次の 2 種類である。

CH_3CH_2OH

CH_3OCH_3

CH_3CH_2OH は酸素が炭素と水素に結合したアルコールである。

CH_3OCH_3 は酸素が 2 個の炭素に結合したエーテルである。

(2) どちらも炭素 2 個、水素 6 個、酸素 1 個からなるため、分子式は C_2H_6O で同じである。

しかし、酸素の結合相手が異なり、アルコールでは $C-O-H$、エーテルでは $C-O-C$ の結合になっている。そのため、原子の結合順序が異なり、構造異性体になる。

©ミライコーチング

演習問題

演習 1

(1) 構造異性体が成立する 2 つの条件を答えよ。

(2) 分子式が同じという情報だけでは構造が一意に決まらない理由を、具体的な構造の対を用いて説明せよ。

演習 2

ブタン $\mathrm{CH_3CH_2CH_2CH_3}$ と、その左右を逆向きに書いた構造式について考える。

(1) 2 つの構造式は同じ物質か、構造異性体か。理由を説明せよ。

(2) 炭素鎖を紙面上で曲げて描いても、結合を切ったりつなぎ替えたりしない限り別の構造異性体にならない理由を説明せよ。

演習 3

分子式 $\mathrm{C_4H_{10}}$ の構造異性体について考える。

(1) 構造異性体を縮合構造式ですべて列挙せよ。

(2) 枝分かれの有無と、それぞれの構造式に含まれる炭素数・水素数から、2 種類が異なる構造である理由を説明せよ。

演習 4

通常の中性・鎖式・飽和一価アルコール $\mathrm{C_3H_8O}$ について考える。

(1) 構造異性体を縮合構造式ですべて示せ。

(2) $-\mathrm{OH}$ の位置の違いと、炭素鎖の端を反対側から番号付けした構造を重複して数えない理由を説明せよ。

演習 5

通常の中性・鎖式・飽和のアルコールとエーテル $\mathrm{C_2H_6O}$ について考える。

(1) 構造異性体を縮合構造式ですべて示せ。

(2) それぞれの酸素原子の結合相手を示し、官能基の違いを説明せよ。

©ミライコーチング

演習 6

通常の中性・鎖式・飽和のアルコールとエーテル C_3H_8O について考える。

(1) 構造異性体を縮合構造式ですべて列挙せよ。

(2) $CH_3OCH_2CH_3$ と $CH_3CH_2OCH_3$ を別々の構造異性体として数えない理由を説明し、アルコールだけに限定した場合の種類数を答えよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

(1) 構造異性体が成立する条件は、分子式が同じであり、原子の結合順序が異なることである。

同じ種類・同じ数の原子をもっていても、原子同士のつながり方が変わると別の構造になるため、構造異性体となる。

(2) 分子式は元素の種類と数を表すが、原子同士がどのようにつながっているかまでは表さないためである。

例えば C_4H_{10} では、ブタン $CH_3CH_2CH_2CH_3$ と 2-メチルプロパン $CH_3CH(CH_3)CH_3$ があり、どちらも炭素 4 個、水素 10 個である。しかし、炭素の結合順序が異なるため、異なる構造をもつ。

解答 2

(1) 2 つの構造式は同じ物質であり、構造異性体ではない。

左右を逆向きに書いても、炭素同士のつながり方は変化していない。$CH_3CH_2CH_2CH_3$ では 4 個の炭素が順番につながっており、どちらの向きから見ても同じ構造を表している。

(2) 炭素鎖を紙面上で曲げても、炭素同士の結合相手が変化しなければ新しい構造にはならない。

構造異性体かどうかは、紙面上の形ではなく原子の結合順序で判断する。この講で扱う鎖式単結合の構造では、描き方を変えただけでは別の構造異性体として数えない。

解答 3

(1) C_4H_{10} の構造異性体は次の 2 種類である。

$CH_3CH_2CH_2CH_3$

$CH_3CH(CH_3)CH_3$

(2) 1 つ目は炭素 4 個が枝分かれせずにつながった骨格であり、2 つ目は炭素が枝分かれした骨格である。

どちらも炭素 4 個、水素 10 個からなるため分子式は C_4H_{10} で同じである。しかし、炭素同士の結合順序が異なるため構造異性体になる。

また、炭素は 4 本の結合をつくり、水素は 1 本の結合をつくることから、どちらの構造式も炭素 4 個・水素 10 個を満たしている。

©ミライコーチング

解答 4

(1) 通常の中性・鎖式・飽和一価アルコール C_3H_8O の構造異性体は次の 2 種類である。

$CH_3CH_2CH_2OH$

$CH_3CH(OH)CH_3$

(2) 2 種類の違いは、$-OH$ が結合する炭素の位置である。

$CH_3CH_2CH_2OH$ では端の炭素に $-OH$ が結合し、$CH_3CH(OH)CH_3$ では中央の炭素に $-OH$ が結合している。

一方で、端の炭素を左右逆から数えただけの構造は同じである。炭素同士や酸素との結合相手は変化していないため、重複して数えない。

解答 5

(1) 通常の中性・鎖式・飽和のアルコールとエーテル C_2H_6O の構造異性体は次の 2 種類である。

CH_3CH_2OH

CH_3OCH_3

(2) CH_3CH_2OH では酸素が炭素と水素に結合しており、アルコールの $C-O-H$ の構造である。

CH_3OCH_3 では酸素が 2 個の炭素に結合しており、エーテルの $C-O-C$ の構造である。

どちらも分子式は C_2H_6O で同じだが、酸素の結合相手が異なり、原子の結合順序が異なるため構造異性体になる。

解答 6

(1) 通常の中性・鎖式・飽和のアルコールとエーテル C_3H_8O の構造異性体は次の 3 種類である。

$CH_3CH_2CH_2OH$

$CH_3CH(OH)CH_3$

$CH_3OCH_2CH_3$

1 つ目と 2 つ目はアルコールであり、$-OH$ の位置が異なる。3 つ目は酸素が 2 個の炭素に結合したエーテルである。

(2) $CH_3OCH_2CH_3$ と $CH_3CH_2OCH_3$ は、酸素を中心に見る向きが違うだけで、酸素が 2 個の炭素につながった同じ結合順序を表している。

そのため、別々の構造異性体として数えない。

また、アルコールだけに限定する条件では、エーテルを含めないため $CH_3CH_2CH_2OH$ と $CH_3CH(OH)CH_3$ の 2 種類になる。

©ミライコーチング