# 高校化学 L01 第 163 講 幾何異性体

**この講でできるようになること**

- 二重結合をもつ分子で、なぜ異なる空間配置が生じるのかを説明できる。
- 二重結合の両側の炭素に付く基の種類から、幾何異性体が成立する条件を判断できる。
- 代表的な cis/trans 型の幾何異性体を構造で区別できる。

## 幾何異性体とは

同じ分子式をもち、原子どうしの結合順序も同じであるのに、原子や基の空間的な配置が異なる分子を立体異性体という。

異性体には、結合している原子のつながり方が異なる構造異性体と、つながり方は同じで空間配置が異なる立体異性体がある。幾何異性体は立体異性体の一種である。

幾何異性体では、分子中の二重結合による回転の制限が重要になる。

単結合では、結合軸を中心として原子の並び方が変化できる。しかし、二重結合では炭素原子どうしの結合が 1 本の結合だけではなく、回転しにくい構造になっている。そのため、結合のまわりで自由に向きを変えることができず、異なる配置が別々の分子として存在する。

ただし、二重結合をもつ分子がすべて幾何異性体をもつわけではない。成立には、二重結合の両側に付く原子や基の種類が関係する。

## 幾何異性体が成立する条件

典型的な鎖式アルケンの炭素–炭素二重結合では、次の条件を満たす必要がある。

- 二重結合の左側の炭素に付く 2 つの原子または基が異なる。
- 二重結合の右側の炭素に付く 2 つの原子または基が異なる。

ここで、H（水素）も 1 つの基として数える。

4 つの基がすべて異なる必要はない。例えば、左側と右側に同じ種類の比較基をもつ場合でも、両側の炭素それぞれに異なる 2 つの基が付いていれば幾何異性体が成立する。

一方で、炭素–炭素二重結合をもつだけでは不十分である。また、二重結合の片側だけで 2 つの基が異なっていても、幾何異性体は成立しない。

©ミライコーチング

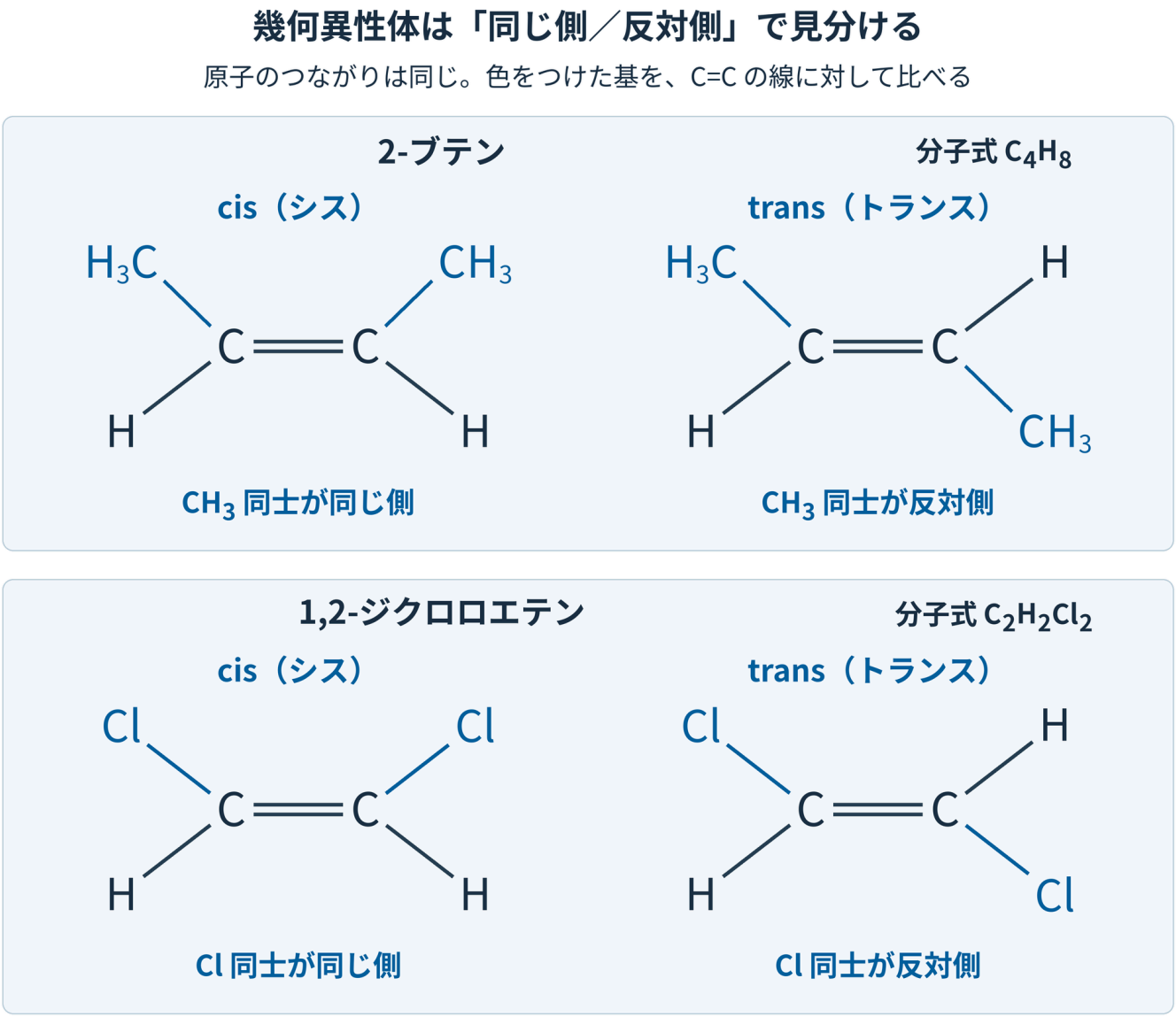


**図 1**　cis/trans 型の幾何異性体の配置

この図では、二重結合をはさんだ基の向きに注目する。二重結合の回転が制限されることで、同じ結合順序でも基の配置が異なる状態が生じる。

## cis 型と trans 型

幾何異性体のうち、二重結合に対して同じ比較基が同じ側にあるものを cis 型、反対側にあるものを trans 型と呼ぶ。

この呼び方は、比較する基が左右で同じ種類になる場合に使いやすい。すべての幾何異性体を無条件に cis/trans だけで表せるわけではないため、まずは典型的な例で考える。

## 2-ブテンの cis/trans

2-ブテンは分子式が $C_4H_8$ であり、構造式では次のような炭素–炭素二重結合をもつ。

$$CH_3CH=CHCH_3$$

二重結合の左側の炭素には $CH_3$ と H が付き、右側の炭素にも $CH_3$ と H が付いている。

左右の炭素それぞれで付く 2 つの基が異なるため、幾何異性体が成立する。

cis-2-ブテンでは、2 つの $CH_3$ が二重結合に対して同じ側にある。

trans-2-ブテンでは、2 つの $CH_3$ が二重結合に対して反対側にある。

つまり、同じ分子式・同じ結合順序であっても、二重結合のまわりの配置が異なることで別の分子として区別される。

## 1,2-ジクロロエテンの cis/trans

1,2-ジクロロエテンは分子式が $C_2H_2Cl_2$ であり、構造式では次のように表される。

$$\mathrm{CHCl} = \mathrm{CHCl}$$

二重結合の左右の炭素には、それぞれ Cl と H が付いている。

この場合も左右の炭素で 2 つの基が異なるため、幾何異性体が成立する。

cis-1,2-ジクロロエテンでは、2 つの Cl が二重結合に対して同じ側にある。

trans-1,2-ジクロロエテンでは、2 つの Cl が二重結合に対して反対側にある。

このように、縮合式だけを見るとどちらの配置かは分からない。幾何異性体を区別するには、二重結合に対する基の空間配置を図で確認する必要がある。

## 幾何異性体が成立しない例

二重結合があっても、いつも幾何異性体ができるわけではない。判定では、$\mathrm{C}=\mathrm{C}$ の左側の炭素と右側の炭素について、それぞれに付く二つの原子または基を数えることが重要である。

不成立になるのは、どちらか一方の炭素で二つの基が同じ場合である。このとき、その炭素の上と下を入れ替えて描いても、区別できる別の配置にはならない。

©ミライコーチング

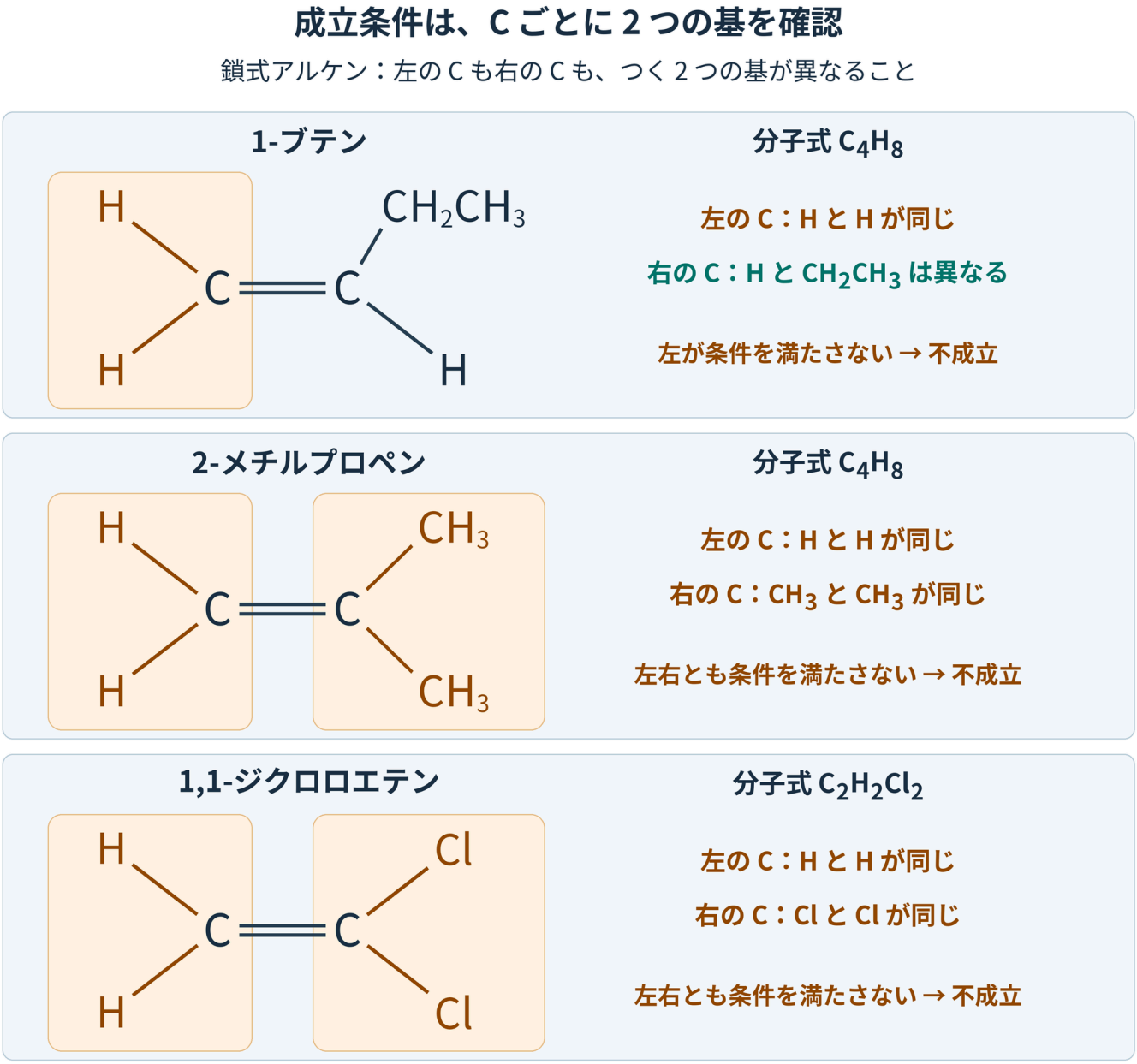


**図 2**　成立しない例と判定

### 1-ブテン

1-ブテンは $CH_2=CHCH_2CH_3$ である。

左側の炭素には H と H、右側の炭素には H と $CH_2CH_3$ が付いている。左側の炭素で二つの基が同じであるため、幾何異性体は成立しない。

左側では上にある H と下にある H を入れ替えても、もとの分子と区別できない。したがって、別の配置として数えることはできない。

### 2-メチルプロペン

2-メチルプロペンは $CH_2=C(CH_3)_2$ である。

左側の炭素には H と H、右側の炭素には $CH_3$ と $CH_3$ が付いている。左側も右側も、それぞれ同じ基が二つあるので、幾何異性体は成立しない。

©ミライコーチング

見た目だけで上下を変えて別の図のように描いても、同じ基どうしの入れ替えにすぎない。異性体の数を増やしてはいけない。

### 1,1-ジクロロエテン

1,1-ジクロロエテンは $CH_2=CCl_2$ である。

左側の炭素には H と H、右側の炭素には Cl と Cl が付いている。どちらの側でも二つの基が同じであるため、幾何異性体は成立しない。

この場合も、同じ基を入れ替えているだけなので、区別できる別配置にはならない。

## 判定の手順

幾何異性体を考えるときは、まず成立するかどうかを判定する。そのあとで、成立する場合にだけ二つの配置を描く。

1. C＝C を見つける。
2. 左側の炭素に付く二つの原子または基を確認する。H も必ず数える。
3. 右側の炭素に付く二つの原子または基を確認する。
4. 左右それぞれで二つの基が異なれば成立、どちらか一方でも同じなら不成立と判断する。
5. 成立する場合だけ、同じ比較基が同じ側にある配置と、反対側にある配置の二つを描く。

この手順で考えると、図 1 の 2-ブテンと 1,2-ジクロロエテンでは、どちらも左右の炭素に異なる二基ずつが付いているので、正しく二つの配置を描けることが分かる。

## 描くときの基本

配置を描くときは、二重結合 C＝C を水平に置き、左の炭素の上と下、右の炭素の上と下へ、それぞれ基を一つずつ結ぶと整理しやすい。

このとき、二重結合の炭素は結合次数の和が 4 になるように描く。H と Cl は結合を 1 本だけつくる。したがって、基の置き方は見た目だけでなく、原子価に合うように確認する必要がある。

また、図全体を紙の上で回しただけでは、同じ側か反対側かという関係は変わらない。したがって、図全体を回しただけのものを別種として数えない。

これと、二重結合の片側で基を入れ替えることは別である。特に、その側に同じ基が二つある場合は、入れ替えても新しい配置にはならない。

## 構造異性と幾何異性の区別

異性体という言葉だけでは、何が違うのかが分かりにくい。そこで、結合のつながり方が違うのか、配置だけが違うのかを区別する。

1-ブテンと 2-ブテンは、二重結合の位置が異なる。これは結合順序が異なるので、構造異性体である。

一方、cis-2-ブテンと trans-2-ブテンは、結合順序も結合次数も同じである。違うのは二重結合のまわりの配置だけである。したがって、これは幾何異性体である。

このように、まず結合のつながり方が同じかどうかを見て、そのうえで配置の違いを考えると整理しやすい。

©ミライコーチング

**例題 1**

1-ブテン $CH_2=CHCH_2CH_3$ と 2-ブテン $CH_3CH=CHCH_3$ について考える。

(1) それぞれの $C=C$ の左右の炭素に付く二つの基を示し、幾何異性体が成立するか答えよ。

(2) 幾何異性体が成立する分子について、cis/trans の 2 つの配置を描き、比較する基と配置の違いを説明せよ。

**解答・解説**

(1) 1-ブテンでは、左側の炭素に付く基は H、H であり、右側の炭素に付く基は H、$CH_2CH_3$である。左側の炭素に同じ基が二つあるため、幾何異性体は成立しない。

2-ブテンでは、左側の炭素に付く基は$CH_3$、H であり、右側の炭素に付く基も$CH_3$、H である。左右それぞれで二つの基が異なるため、幾何異性体が成立する。

(2) 成立する 2-ブテンでは、図 1 上段の cis/trans の 2 構造が正答例である。以下の括弧内は、二重結合 C=C を水平に置いたときの左上・左下・右上・右下の順に、各炭素へ単結合で結ぶ基を示す。

cis-2-ブテンの配置は、左上から順に $CH_3$、H、右上から順に $CH_3$、H となる。

つまり、配置は

$$(CH_3, H, CH_3, H)$$

であり、比較する二つの$CH_3$が同じ側にある。

trans-2-ブテンの配置は、

$$(CH_3, H, H, CH_3)$$

であり、二つの$CH_3$が反対側にある。

どちらも結合順序は同じであり、二重結合のまわりの配置だけが異なるため、幾何異性体である。

**例題 2**

1,1-ジクロロエテン $CH_2=CCl_2$ と 1,2-ジクロロエテン $CHCl=CHCl$ について考える。

(1) それぞれの $C=C$ の左右の炭素に付く二つの基を示し、幾何異性体が成立するか答えよ。

(2) 幾何異性体が成立する分子について、cis/trans の 2 つの配置を描き、Cl の配置の違いを説明せよ。

**解答・解説**

(1) 1,1-ジクロロエテンでは、左側の炭素に付く基は H、H であり、右側の炭素に付く基は Cl、Cl である。

左側と右側のどちらにも同じ基が二つあるため、幾何異性体は成立しない。

1,2-ジクロロエテンでは、左側の炭素に付く基は Cl、H であり、右側の炭素に付く基も Cl、H である。

左右それぞれで二つの基が異なるため、幾何異性体が成立する。

(2) 成立する 1,2-ジクロロエテンでは、図 1 下段の cis/trans の 2 構造が正答例である。以下の括弧内は、二重結合 C=C を水平に置いたときの左上・左下・右上・右下の順に、各炭素へ単結合で結ぶ基を示す。

cis-1,2-ジクロロエテンの配置は、

$$(\mathrm{Cl},\mathrm{H},\mathrm{Cl},\mathrm{H})$$

であり、二つの Cl が同じ側にある。

trans-1,2-ジクロロエテンの配置は、

$$(\mathrm{Cl},\mathrm{H},\mathrm{H},\mathrm{Cl})$$

であり、二つの Cl が反対側にある。

図 1 に示した 2 構造が正しい配置例であり、C=C を水平にしたとき、左上・左下・右上・右下へそれぞれ基を一つずつ配置することで比較できる。

©ミライコーチング

**例題 3**

2-メチルプロペン $CH_2=C(CH_3)_2$ と、cis-2-ブテンの図全体を紙面内で 180°回転した配置について考える。

(1) 2-メチルプロペンが幾何異性体をもたない理由を、左右の炭素に付く基から説明せよ。

(2) cis-2-ブテンの図全体を 180°回転したものを、新しい異性体として数えるか。また、片側の炭素の$CH_3$と H だけを交換する場合との違いを説明せよ。

**解答・解説**

(1) 2-メチルプロペンでは、左側の炭素に付く基は H、H であり、右側の炭素に付く基は$CH_3$、$CH_3$である。

左右どちらの炭素でも同じ基が二つ付いているため、上下を入れ替えても区別できる新しい配置にはならず、幾何異性体は成立しない。

(2) cis-2-ブテンの図全体を 180°回転しても、二つの$CH_3$が二重結合に対して同じ側にあるという関係は変わらない。そのため、新しい異性体として数えない。

一方、片側の炭素の$CH_3$と H だけを交換すると、二つの$CH_3$の位置関係が変化する。この操作は図全体の回転ではなく、二重結合の一方の炭素で基の配置を変える操作であり、cis/trans の違いにつながる。

## 演習問題

**演習 1**

典型的な鎖式 C=C をもつ分子について答えよ。

(1) 幾何異性体が成立する条件を、C＝Cの左右それぞれの炭素に付く二つの基に注目して説明せよ。

(2) 「幾何異性体が成立するには 4 つの基がすべて異なる必要がある」という説明は正しいか。2-ブテンを例に説明せよ。

**演習 2**

1-ブテン $CH_2=CHCH_2CH_3$ と 2-ブテン $CH_3CH=CHCH_3$ について答えよ。

(1) それぞれの幾何異性体の成立可否を答え、左右の炭素に付く基の組を示せ。

(2) 成立する分子について cis/trans の 2 構造を描き、比較する基の配置を説明せよ。

**演習 3**

(1) 2-メチルプロペン $CH_2=C(CH_3)_2$ について、幾何異性体が成立するか答えよ。

左右それぞれの炭素に付く二つの基を示し、理由を説明せよ。

©ミライコーチング

**演習 4**

(1) 1,1-ジクロロエテン $CH_2=CCl_2$ について、幾何異性体が成立するか答えよ。

左右それぞれの炭素に付く二つの基を示し、理由を説明せよ。

**演習 5**

1,2-ジクロロエテン $CHCl=CHCl$ について答えよ。

(1) 幾何異性体が成立するか答え、その理由を左右の炭素に付く基から説明せよ。

(2) cis/trans の 2 構造を描き、比較する Cl の配置が同側か反対側かを説明せよ。

**演習 6**

cis-2-ブテンと異性体の数え方について答えよ。

(1) cis-2-ブテンの図全体を紙面内で 180°回転した図を、別の異性体として数えるか。理由を説明せよ。

(2) 1-ブテンと 2-ブテンの関係、および cis-2-ブテンと trans-2-ブテンの関係を、構造異性または幾何異性から分類し、理由を説明せよ。

## 演習問題の解答・解説

### 解答 1

(1) 幾何異性体が成立する条件は、$C=C$ の左右それぞれの炭素に付く二つの基が異なることである。片側の炭素だけでも二つの基が同じ場合は、配置を変えても区別できる別の分子にならない。

(2) 「4 基すべてが異なる必要がある」は誤りである。2-ブテンでは、左側・右側の炭素にそれぞれ $CH_3$ と H が付いている。4 つの基の中には同じ $CH_3$ や H が含まれるが、左右の炭素それぞれで二つの基が異なるため、幾何異性体が成立する。

©ミライコーチング

## 解答 2

(1) 1-ブテンは左側の炭素に H、H、右側の炭素に H、$CH_2CH_3$が付く。左側の炭素で二つの基が同じため、幾何異性体は成立しない。

2-ブテンは左側・右側の炭素にそれぞれ$CH_3$、H が付く。左右の炭素それぞれで二つの基が異なるため、幾何異性体が成立する。

(2) 成立する 2-ブテンでは、図 1 上段の cis/trans の 2 構造が正答例である。二重結合を水平に置き、左上・左下・右上・右下の順に基を指定すると、cis-2-ブテンは

$$(\mathrm{CH_3}, \mathrm{H}, \mathrm{CH_3}, \mathrm{H})$$

となる。

2 つの$CH_3$が二重結合に対して同じ側にあるため cis 型である。

trans-2-ブテンは

$$(\mathrm{CH_3}, \mathrm{H}, \mathrm{H}, \mathrm{CH_3})$$

となる。

2 つの$CH_3$が二重結合に対して反対側にあるため trans 型である。結合順序は同じであり、基の空間配置だけが異なるため幾何異性体となる。

## 解答 3

(1) 2-メチルプロペンは幾何異性体をもたない。

左側の炭素に付く基は H、H であり、右側の炭素に付く基は$CH_3$、$CH_3$である。

左右のどちらの炭素でも同じ基が二つあるため、上下を入れ替えても区別できる別配置にならず、不成立である。

## 解答 4

(1) 1,1-ジクロロエテンは幾何異性体をもたない。

左側の炭素に付く基は H、H であり、右側の炭素に付く基は Cl、Cl である。

左右それぞれの炭素で同じ基が二つあるため、基を入れ替えても新しい配置として区別できず、不成立である。

## 解答 5

(1) 1,2-ジクロロエテンは幾何異性体が成立する。

左側の炭素に付く基は Cl、H、右側の炭素に付く基も Cl、H である。左右それぞれで二つの基が異なるため成立する。

(2) 成立する 1,2-ジクロロエテンでは、図 1 下段の cis/trans の 2 構造が正答例である。二重結合を水平に置き、左上・左下・右上・右下の順に基を指定すると、cis-1,2-ジクロロエテンは

$$(\mathrm{Cl}, \mathrm{H}, \mathrm{Cl}, \mathrm{H})$$

となる。

2 つの Cl が二重結合に対して同じ側にあるため cis 型である。

trans-1,2-ジクロロエテンは

$$(\mathrm{Cl}, \mathrm{H}, \mathrm{H}, \mathrm{Cl})$$

となる。

2 つの Cl が二重結合に対して反対側にあるため trans 型である。

## 解答 6

(1) cis-2-ブテンの図全体を紙面内で 180°回転しても、2 つの$CH_3$が同じ側にあるという関係は変化しない。そのため、別の異性体として数えない。

一方、片側の炭素に付く$CH_3$と H だけを交換する場合は、図全体を回転しただけではなく、一方の炭素で基の配置を変える操作である。そのため、cis/trans の違いにつながる。

(2) 1-ブテンと 2-ブテンは二重結合の位置が異なるため、構造異性体である。

一方、cis-2-ブテンと trans-2-ブテンは、原子の結合順序や結合次数は同じであり、二重結合のまわりの配置だけが異なるため、幾何異性体である。

©ミライコーチング