

第2章 異性 の解答

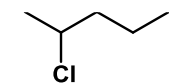
問題 2.1

この問いについては、最初に二重結合等価体の数を調べる必要がある。この分子は二重結合も環構造も含まないので、二重結合等価体の数は0である。結果として、この分子には二重結合や環を含む構造異性体はない。1.5節の計算式を用いると、

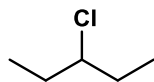
$$\text{二重結合等価体} = 5 - (12/2) + 0 + 1 = 0$$

となる。

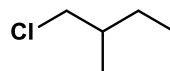
次に直線状5炭素分子骨格を書き、その鎖に沿って別べつの炭素原子上に塩素を置く。これで、分子式 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ をもつ二つの分子、2-クロロペンタンと3-クロロペンタンを特定できる。しかし、1-クロロペンタンの構造異性体はこの二つだけではない。炭素骨格が枝分かれをして、4炭素骨格上の2位に一つのメチル基をもつ炭素骨格が書ける。次に、この骨格に沿って四つの炭素原子のそれぞれに塩素を配置でき、1-クロロペンタンからさらに四つの構造異性体が得られる。



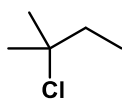
2-クロロペンタン



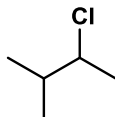
3-クロロペンタン



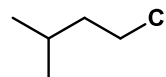
1-クロロ-2-メチルブタン



2-クロロ-2-メチルブタン



2-クロロ-3-メチルブタン



1-クロロ-3-メチルブタン

問題 2.2

(a) 二つの官能基が芳香環上の別べつの位置に配置されている。したがって、これらの分子は**位置異性体**である。

(b) これらの二つの分子は両者ともエーテル基を含むが、その炭素原子の配列が異なる。そのため、これらは**鎖状異性体**である。

(c) これら二つの分子のカルボニル基は炭素鎖上の位置が異なる。これは位置異性体といたく異なるかもしれない。しかし、カルボニルを炭素鎖の真ん中から端に動かすと官能基がケトンからアルデヒドに変わる。そのため、これら二つの分子は**官能基異性体**である。

(d) これら二つの分子はその炭素鎖のつながりが異なる。さらに、メチル基のアミン窒素への結合は第一級アミンから第二級アミンへと官能基が変化している。したがって、これらの分子は両者とも**鎖状異性体**と**官能基異性体**である。

問題 2.3

(a) この場合、優先順位は単に最初の結合でつながる原子の原子番号を使って決めればよい。これで、 $-\text{OH}$ (O : 8) $>$ $-\text{NH}_2$ (N : 7) $>$ $-\text{CH}_3$ (C : 6) $>$ $-\text{H}$ となる。

(b) ここで優先順位を決めるためには、立体中心から2結合分、離れた原子を調べなければならない。さらに、二重結合もしくは三重結合は、その原子がそれぞれ二つもしくは三つ結合しているとして計算することを覚えておかなければならない。これにより、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 三重結合は $\text{C}=\text{C}$ 二重結合よりも優先し、

C—C 単結合よりも C=C 二重結合が優先するとわかる。したがって、優先順位は、：

$-\text{C}\equiv\text{C} > -\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$ となる。

(c) 窒素の原子番号が最も大きいので、ここで優先順位の最も高い基はアミン ($-\text{NH}_2$) である。水素は最小の原子番号なので最も優先順位が低い。二つの基 ($-\text{Et}$ と $-\text{CH}_3$) が炭素原子と結合しているので、この場合は次の隣の原子を調べるべきである。エチル基の最初の炭素原子は一つの炭素と二つの水素原子が結合している一方で、メチル基は三つの水素原子と結合している。エチル基の 2 番目の炭素原子はメチル基よりも優先順位が高い。したがって、全体の優先順位は：

$-\text{NH}_2 > -\text{Et} > -\text{CH}_3 > -\text{H}$

(d) ここで、単結合の最初の原子を見ると、原子番号からニトリル基 ($-\text{CN}$) が最も優先順位が低くなる。次の原子を見ると：ニトロ基 ($-\text{NO}_2$) が、酸素原子に結合しているので最も優先順位が高い；その次は炭素原子に結合している第三級アミン [$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$] であり；二つの水素原子に結合している第一級アミン ($-\text{NH}_2$) が 3 番目である。

問題 2.4

(a) 二重結合のどちら側の基も互いに逆側にあるので、この分子は**トランス**である。

(b) 二重結合の両側の基が互いに隣接しているので、この分子は**シス**である。

(c) 五員環を紙面上に置くと、二つの OH 基は見る手側にある。これらの OH 基は互いに隣接しており、この分子は**シス**である。

(d) この環で二つのメチル基が互いに隣接していない場合 (1,2-ではなく 1,3-) でも、シス/トランス異性は生じ、1,2-二置換環と同様に扱う。六員環を紙面上で平面に置いて、メチル基の一つを見る側のほうに向けると、もう片方のメチル基は遠ざかるほうにある。メチル基は環の逆側にあるので、この分子は**トランス**異性体である。

問題 2.5

(a) 二重結合の片側にはチオール ($-\text{SH}$) とメチル基がある。チオール基の硫黄は、メチル基の炭素よりも原子番号が大きいので優先順位が高い。この分子のもう片側にはエチル基とメチル基がある。これらの基の最初の原子は炭素であるので、次の隣の原子を見なければならない。最初のエチル炭素は二つの水素原子と一つの炭素原子に隣接し、一方、メチル基は三つの水素原子に結合している。エチル基の炭素原子分だけ、より優位だということになる。ここでこの分子全体を見ると、二重結合の両側の優先順位の高い基は互いに隣り合っているので、これは *Z* 異性体である。

(b) 二重結合の一方の側ではアミン ($-\text{NH}_2$) とエチル基であり、原子番号が窒素より大きいので、アミンが高い優先順位をとる。二重結合のもう片側は、エチル基とカルボン酸である。この場合、両方の基とも直接炭素原子に結合している。しかし、立体中心から 1 結合さらに離れた酸素原子により、カルボン酸がメチル基よりも優先順位が高いことがわかる。したがって、二つの最高優先基が隣り合っているので、この分子は *Z* 異性体である。

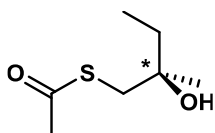
(c) イソプロピル基 [$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$] はエチニル基よりも優先順位が低い。エチンの最初の炭素が他の三つの炭素原子に結合しているように取り扱う一方、イソプロピル基の炭素は二つの炭素だけに結合しているとして扱うからである。一方、メチル基は、アルコールをもつ炭素鎖よりも優先順位が低い。それは、アルコールの前にある 2 炭素長鎖のためである。二つの最優先基が逆側にあるので、*E* 異性体である。

る。

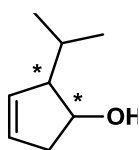
(d) この分子の右側の優先順位を決めるのは容易である。アミンの窒素はその原子番号から考えて優先順位が高い。左側はやや複雑である。上部の置換基の最初の炭素原子は酸素原子、炭素原子と水素原子に結合し、一方、下部の置換基は二つの炭素原子と一つの水素原子に結合している。酸素原子の原子番号のほうが大きいので、上部の置換基の優先順位が高くなる。二つの最高優先基が互いに隣り合っているので、この分子は *Z* である。

問題 2.6

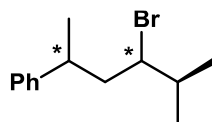
(a)



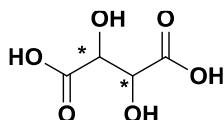
(b)



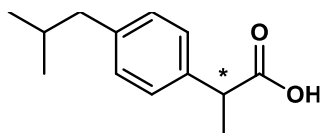
(c)



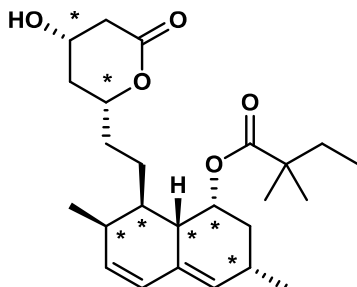
(d)



(e)

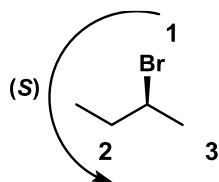


(f)

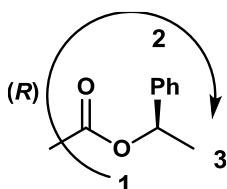


問題 2.7

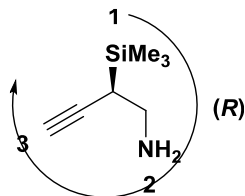
(a) 臭素が最も原子番号が大きいので、最も優先順位が高い。エチル基は 2 番目に炭素原子があるのでメチル基より優先順位が高い。そして水素が最も優先順位が低いので、この最も優先順位の低い基を背後におき、分子を回転させてその優先順位を調べると (*S*) 異性体となる。



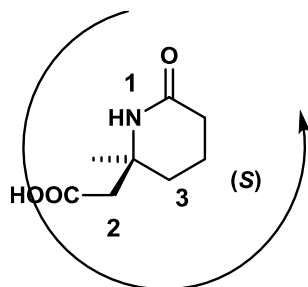
(b) 酸素は最も原子番号が大きいので最も優先順位が高い。フェニル基は、立体中心に結合した最初の炭素が三つの C-C 結合をもつものとして扱い、三つの C-H 結合をもつメチル基と比較して、優先順位が高い。水素が最も優先順位が低いので、この最も優先順位の低い基を背後において、この分子を回転させて優先順位を調べると (R) 異性体となる。



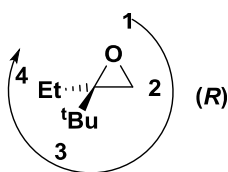
(c) ケイ素原子が最も原子番号が大きいので最も優先順位が高い。アミノ基に結合した炭素原子は、窒素原子が三つある炭素原子よりも原子番号が大きいので、エチニル基よりも優先順位が高い。水素原子は最も優先順位が低い。優先順位に従うと (R) 異性体となる。



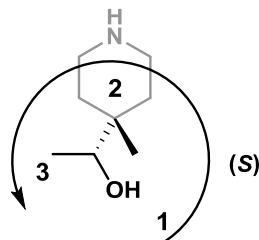
(d) 窒素原子が最も原子番号が大きいので最も優先順位が高い。カルボン酸基に結合した炭素原子は環に結合した炭素原子よりも優先順位が高い。それは三つある酸素原子が環の炭素原子よりもより大きな原子番号をもつからである。メチル基の炭素原子は、水素原子にしか結合していないので最も優先順位が低い。この最も優先順位が低いメチル基を背後において、この分子を回転させると優先順位に従い、(S) 異性体となる。



(e) 酸素原子の原子番号が最大であるため、最も優先順位が高い。エポキシド中の炭素原子は、それが他方の炭素原子より大きな原子番号をもつ酸素原子に結合しているため、*tert*-ブチルおよびエチル基よりも優先順位が高い。*tert*-ブチル基の炭素原子は、三つの炭素原子にのみ結合しているため、エチル炭素の炭素原子一つより優先順位が高い。最も優先順位の低いエチル基を背後において、この分子を回転させて優先順位に従って、(R) 異性体となる。



(f) ピペリジン環に結合しているエチルアルコールの1位が立体中心であり、環自体に立体中心があるというわけではないことに注意せよ。酸素原子は最も大きな原子番号であるので、最も優先順位が高い。環の炭素原子は、二つの炭素原子に結合していて、メチル基は三つの水素原子が結合しているので、メチル基よりも優先順位が高い。水素原子はもっとも優先順位が低い。優先順位に従えば(S)となる。



問題 2.8

(a) ジアステレオマーもしくはメソ化合物には複数の立体中心が必要なので、この場合は単純で、立体異性体間の関係を明らかにすることは容易である。二つの基が互いに入れ替わったことに気がつくはずである。二つの分子は立体が反転しており、エナンチオマーである。互いに鏡像体であるように分子を回転させることができるはずである。

(b) メチル基とヒドロキシ基はピロリジン環のまわりに別の位置についている。したがって、二つの化合物は**立体異性体ではなく構造異性体**である。

(c) まず、左側の二つのキラル中心があたかも反転した（二つの分子をエナンチオマーにする）ように見えるかもしれないが、ブタン鎖の C2 と C3 のあいだに対称線を引くとこれらの化合物が**メソ**であることを意味することがわかる。

(d) まず、互いの分子上の二つのキラル中心の立体化学配置を帰属せよ。左側から始めると、ヒドロキシ基とメチル基に隣接した1位と4位にそれぞれ(S)と(R)と帰属する。右側の分子は1位と4位がそれぞれ(R)と(S)である。二つの立体中心が反転しており、分子が二つのキラル中心間で対称性を示していないので、これらの化合物は**エナンチオマー**である。これらの分子が互いの鏡像体であることがわかるように、分子を回転させることができるはずである。

(e) 左側の分子の立体配置を帰属すると1位と2位（アルコールからの番号づけ）が(S, S)となる。右側の分子は同位置で(S, R)となる。したがって、これらの分子は**ジアステレオマー**である。互いの鏡像体になるようにこれらの分子を回転させることはできないはずである。

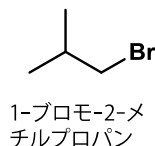
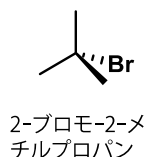
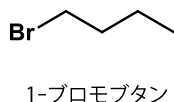
(f) 左側の分子の立体配置を帰属すると両方ともキラル中心は(R)である。右側の分子は(S)である。したがって、これらの分子は**エナンチオマー**である。互いが鏡像体であることがわかるように分子を回転させることができるはずである。

総合問題

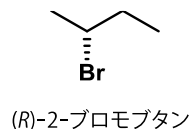
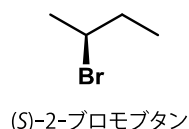
問題 2.9

(a) まず、2.2節の式を使用して二重結合等価体の数を計算せよ。これで二重結合等価体がないことがわかるはずである。まずは直鎖を書くことから始める。ブタン鎖を書き臭素を1位か2位に入れて、それぞれ**1-ブロモブタン**と**2-ブロモブタン**ができる。次に、分枝炭素鎖を考える。四つの炭素原子を分枝炭素鎖にするには**2-メチルプロパン**しか書くことができない。そして、臭素原子を1位と2位に入れたとさらに二つの構造異性体ができるので、**1-ブロモ-2-メチルプロパン**と**2-ブロモ-2-メチルプロパン**

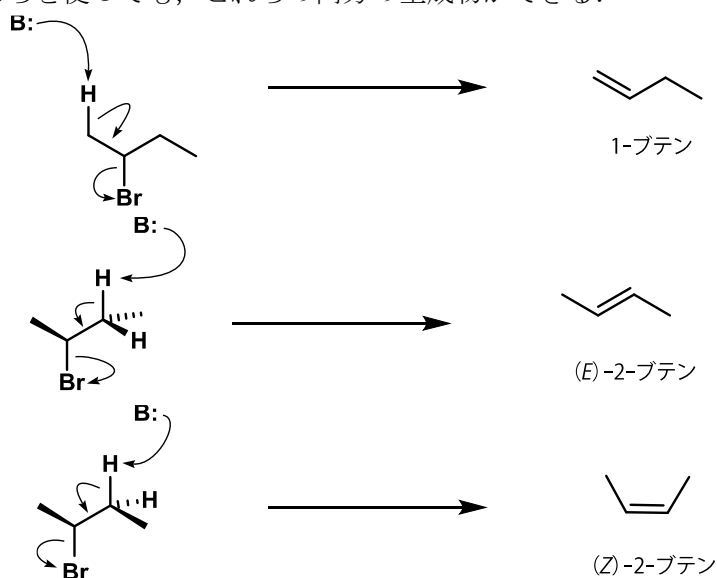
を書くことができる．全部で四つの構造異性体ができる．



(b) 平面偏光を回転させることができるということは、この化合物がキラルであることを意味する．四つの構造異性体のうち一つだけがキラルになるので 2-ブロモブタンとなる．そのほかは四つの異なった置換基をもつ炭素を含んでいない．しかし、平面偏光の回転方向からは (*R*) か (*S*) かは、わからないことに気をつけよ．この化合物はどちらの立体異性体でもありうるのである．したがって、これは (*R*)-2-ブロモブタンもしくは (*S*)-2-ブロモブタンである．



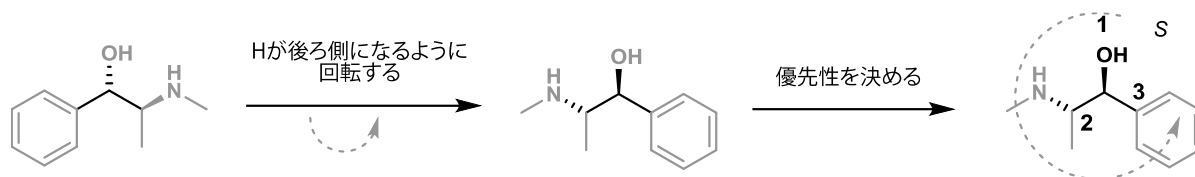
(c) この場合、E2 脱離は二重結合の形成ということになり、これは一つの水素と一つの臭素原子（訳者註：正確には「プロトン」と「臭素イオン」）の脱離を伴う．水素原子は C1 位もしくは C3 位からどちらからも脱離することができる．C1 位から三つのどの水素原子が脱離しても 1-ブテンが生成する．C3 位からは二つの水素原子が脱離できる．E2 脱離は脱離する水素が脱離基（この場合 Br）とアンチペリプラナーにあることが必要であることを覚えておくように．両水素原子で起こる E2 反応を書くと二つの生成物、(*E*)-2-ブテンと (*Z*)-2-ブテンができることがわかる．炭素-炭素二重結合が単に二置換であるので、トランス-2-ブテンとシス-2-ブテンと命名してもよい．(*R*)-2-ブロモブタンもしくは (*S*)-2-ブロモブタンのどちらを使っても、これらの両方の生成物ができる．



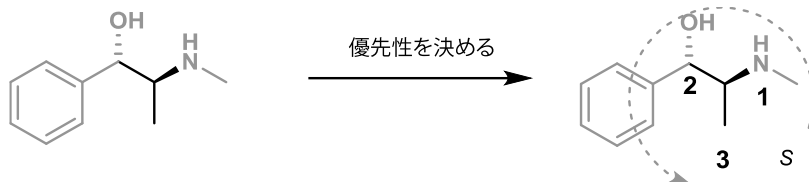
問題 2.10

(a) この問題を二つの別べつの立体中心に分けて考えよう．フェニル基が結合した C1 位から始めると、CIP 則を用いて優先順位を決める必要がある．その優先順位は O > C(N) > Ph > H である．この優

先順位に従うとこれは (S) となる.



もう一つの立体中心にも同じ操作をすると, 優先順位は $N > C(O) > CH_3 > H$ となる. この優先順位に従うと, これも (S) となる.



(b) シュードエフェドリンの新たな立体異性体は平面偏光を正反対に同じだけ回転させる. このため, X は(+)-シュードエフェドリンのエナンチオマーに違いはない. X がジアステレオマーであれば, 比旋光度は同じにはならないだろう.

(c) X が(+)-シュードエフェドリンのエナンチオマーとわかれば, (+)-シュードエフェドリンの鏡像体として構造式を書くことができる.

