

工藤一秋・渡辺正 著
『化学はじめの一步シリーズ 有機化学』
章末問題の詳細解答

【第1章】

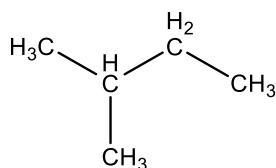
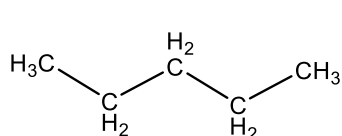
1. 炭素，酸素，窒素の原子量はすべて偶数で水素だけ奇数なので，分子量の偶奇は水素数の偶奇で決まる．

炭素と水素だけで構成される炭化水素 C_mH_n は，少なくとも $(m - 1)$ 本の $C-C$ 結合をもつ．その場合， $C-H$ 結合の数は， $4m - 2 \times (m - 1) = 2m + 2$ となって，これは偶数．環や多重結合があれば，その分だけ $C-C$ 結合の数が増えるが，それに伴って $C-H$ 結合の数が二つずつ減る．つまり，いつも水素数は偶数なので，炭化水素の分子量も偶数となる．

酸素は手が2本なので， $C-H$ や $C-C$ のあいだに入り込むか， CH_2 を $C=O$ に置き換える形で入る．前者では水素数は不変だし，後者では2減るので，いずれにしても酸素を含む有機化合物の分子量は偶数になる．

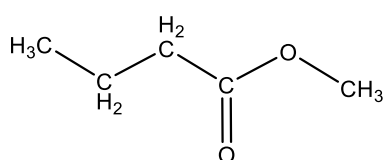
一方，窒素は結合の手が3本あるので，上記の酸素と同様に $C-H$ や $C-C$ に入り込んだとしても，手が1本余る．この手が水素と結合すれば全体の水素数は奇数となる．また，余った手が水素ではなく，たとえば CH_3 のようなアルキル基と結合した場合，アルキル基は一般に C_nH_{2n+1} と書けることから，この場合もやはり分子量は奇数となる．

2. (1) $5 + 1 - 12/2 = 0$

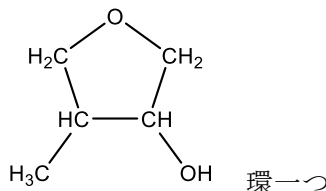


いずれも環も多重結合もない

(2) $5 + 1 - 10/2 = 1$

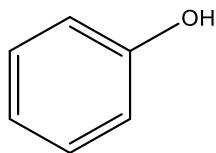


二重結合一つ

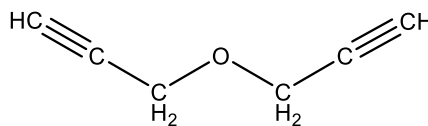


環一つ

(3) $6 + 1 - 6/2 = 4$



二重結合三つと環一つ

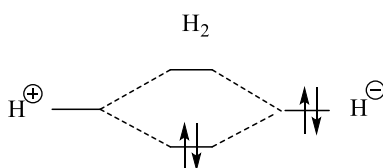


三重結合二つ

3. (省略)

【第2章】

1.



(共有結合の電子対は二つともヒドリドから供給される)

2. それぞれについて，[結合性軌道の電子数，反結合性軌道の電子数] は，

(1) [0, 0] , (2) [1, 0] , (3) [2, 1] , (4) [2, 2] , (5) [2, 1]

となる．これより，結合ができるのは (2) , (3) , (5) .

3. 1) $\Psi(2) = 1/2\{\phi(2s) + \phi(2p_x) - \phi(2p_y) - \phi(2p_z)\}$ を例にとって確かめる．

$$\begin{aligned}\int \Psi(2)\Psi(2)dxdydz &= \frac{1}{4}\int \{\phi(2s) + \phi(2p_x) - \phi(2p_y) - \phi(2p_z)\}\{\phi(2s) + \phi(2p_x) - \phi(2p_y) - \phi(2p_z)\}dxdydz \\ &= \frac{1}{4}\int \{\phi(2s)\phi(2s) + \phi(2s)\phi(2p_x) - \phi(2s)\phi(2p_y) - \phi(2s)\phi(2p_z) + \cdots + \phi(2p_y)\phi(2p_z) + \phi(2p_z)\phi(2p_z)\}dxdydz\end{aligned}$$

上式の積分は同じ原子軌道の積の項についてのみ 1 , 他は 0 だから，

$$= \frac{1}{4}(1+1+1+1) = 1$$

(2) $\Psi(1) = 1/2\{\phi(2s) + \phi(2p_x) + \phi(2p_y) + \phi(2p_z)\}$ と $\Psi(2) = 1/2\{\phi(2s) + \phi(2p_x) - \phi(2p_y) - \phi(2p_z)\}$ を例にとって確かめる．

$$\begin{aligned}\int \Psi(1)\Psi(2)dxdydz &= \frac{1}{4}\int \{\phi(2s) + \phi(2p_x) + \phi(2p_y) + \phi(2p_z)\}\{\phi(2s) + \phi(2p_x) - \phi(2p_y) - \phi(2p_z)\}dxdydz \\ &= \frac{1}{4}\int \{\phi(2s)\phi(2s) + \phi(2s)\phi(2p_x) - \phi(2s)\phi(2p_y) - \phi(2s)\phi(2p_z) + \cdots - \phi(2p_y)\phi(2p_z) - \phi(2p_z)\phi(2p_z)\}dxdydz\end{aligned}$$

(1) と同様に，

$$= \frac{1}{4}(1+1-1-1) = 0$$

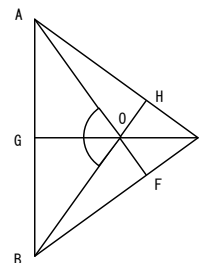
4. 正四面体 ABCD の重心を O , 点 A, B, O を通る平面と CD との交点を E とする．

さらに，直線 AO が線分 BE と交わる点を F , 直線 EO が線分 AB と交わる点を G とする．

AB = a と置くと， $AE = BE = \frac{\sqrt{3}}{2}a$, $EG = \frac{a}{\sqrt{2}}$ となり，これより $AF = \frac{\sqrt{6}a}{3}$ と

求まる．さらに $AO : OF = 3 : 1$ なので $AO = \frac{\sqrt{6}a}{4}$ となる．求める角度を θ とすると

$$\sin(\theta/2) = \frac{AG}{AO} = \left(\frac{a}{2}\right) / \left(\frac{\sqrt{6}a}{4}\right) = \frac{\sqrt{6}}{3} \text{ が成り立つ．これを解いて } \theta = 109.47^\circ \text{ となる．}$$

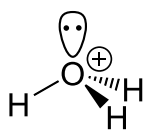


(別解) 直線 BO が線分 AE と交わる点を H とすると， $AF \perp BE$, $BH \perp AE$ が成り立つ． $\triangle AFE \sim \triangle AHO$ より， $\angle AOB = \theta$ としたとき $\angle AEB = 180^\circ - \theta$ となる．ところで H は $\triangle ACD$ の重心なので $AH :$

$HE = 2 : 1$. 同様に， $BF : FE = 2 : 1$. これらより， $\cos(180^\circ - \theta) = \frac{FE}{AE} = \frac{1}{3}$. これを解いて $\cos \theta = -\frac{1}{3}$,

$\theta = 109.47^\circ$ となる．

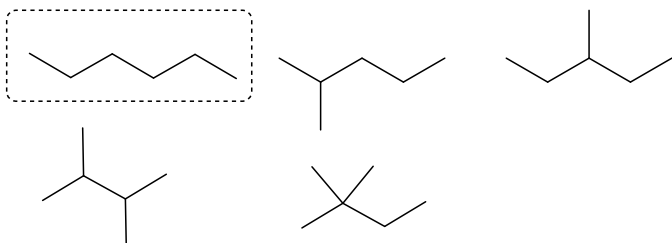
5.



アンモニア分子と同様の三角錐構造をとる．

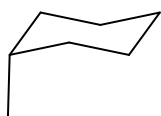
【第3章】

1. 異性体は下記の5種類. 点線で囲んだものがもっとも沸点が高い.



2. $\Delta E = -RT \ln K$ に $\Delta E = 3.8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$, $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T = 373 \text{ K}$ を代入すると, $K = 3.41$ となる. 360° 回転するあいだにゴーシュ形が二度現れることを考慮すると, 求める比率はトランス形 : ゴーシュ形 = $3.41 : (1 \times 2) = 63 : 37$ となる.

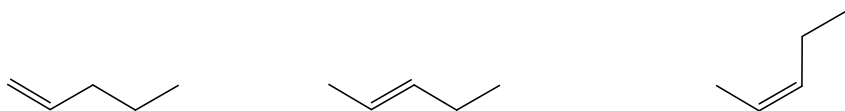
3.



4. 表 2.3 より, C-C, C-H の結合解離エネルギーはそれぞれ $351, 408 \text{ kJ mol}^{-1}$. O=O, C=O (二酸化炭素), O-H については, p.48 にそれぞれ $498, 803, 463 \text{ kJ mol}^{-1}$ と示されている. これらを用いて計算すると, 熱として取り出すことができるのは, $(14 \times 2 \times 803 + 15 \times 2 \times 463) - (13 \times 351 + 30 \times 408 + 43/2 \times 498) = 8864 \text{ kJ mol}^{-1} = 44.8 \text{ kJ g}^{-1} = 8.03 \text{ kcal cm}^{-3}$ となる. 一方で題意の水の温度上昇に必要な熱量は $250 \times 10^3 \times (42 - 25) = 4.25 \times 10^6 \text{ cal}$. 熱効率 80% を勘案すると, 必要な灯油の量は $(4.25 \times 10^6) \div (8.03 \times 10^3 \times 0.8) = 0.66 \text{ L}$ となる.

【第4章】

1.



1-ペンテン

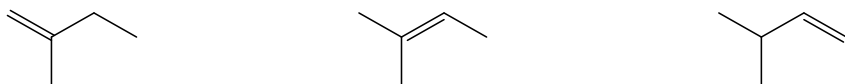
trans-2-ペンテン

cis-2-ペンテン

ペンタ-1-エン

trans-ペンタ-2-エン

cis-ペンタ-2-エン



2-メチル-1-ブテン

2-メチル-2-ブテン

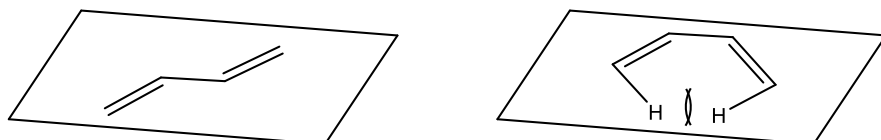
3-メチル-1-ブテン

2-メチルブタ-1-エン

2-メチルブタ-2-エン

3-メチルブタ-1-エン

2. トランソイド形のほうが安定



トランスイド(*s-trans*)形

シソイド(*s-cis*)形

3. 二重結合ではさまれた炭素は sp 混成軌道を取っており、左右の炭素原子とのあいだで互いに 90° ねじれた π 結合を形成し、これが分子構造に反映されている。また、これらの π 結合には重なりはないため、共鳴安定化を受けない。
4. エチレンの重合は $C-C$ 間の π 結合が切れて新しく σ 結合ができる反応と見なすことができる。反応熱は $C-C$ の σ 結合と π 結合のエネルギー差、つまり $378 - 350 = 28 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。

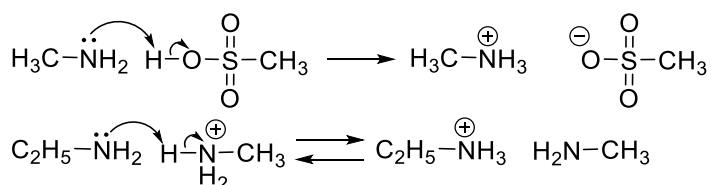
【第5章】

1. 2-アミノプロパン酸 または 2-アミノプロピオン酸

2,3-ジヒドロキシプロパナール

2. プロピオール酸（カルボキシ基の隣接炭素の s 性が高い）[pK_a 値：アクリル酸 4.35, プロピオール酸 1.89]

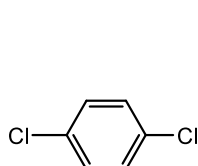
3.



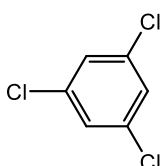
4. ① $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ （酸素原子の電子求引性が窒素原子の塩基性を弱めるため）
 ② $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ （エチル基の電子供与性が窒素原子の塩基性を強めるため）

【第6章】

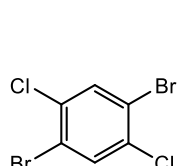
1. ①



②

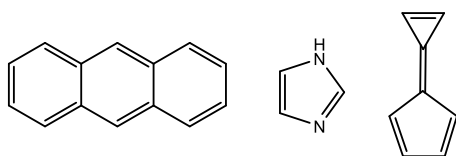


③



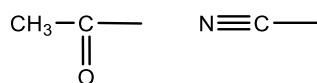
いずれも結合モーメントが打ち消しあっている。

2.

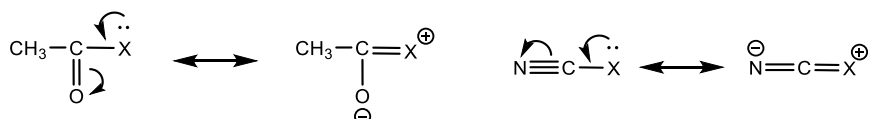


左から順に 14π 系, 6π 系, $(2\pi + 6\pi)$ 系で、いずれも $(4n + 2)\pi$ を満たす。

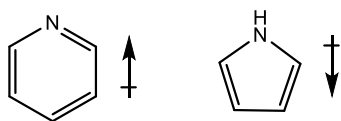
3.



下記のような共鳴構造が描ける。



4.



ピリジンは、環を構成するそれぞれの原子が均等に π 電子を供出しているので、単純に窒素は電気陰性度が炭素よりも大きいという理由で窒素側に電子が偏る。これに対してピロールでは、 6π 系形成のために窒素が $2p_z$ 軌道の電子を二つ供出するため、全体としては窒素原子から環の方向に電子の偏りがある。

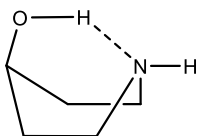
5. シクロペンタジエンからプロトンがはずれてできたシクロペンタジエニルアニオンはピロールと等電子構造をしており、環状 6π 電子系をもっていて芳香族性がある。この芳香族安定化エネルギーが大きいために、アニオンが著しく安定化されるので pK_a が小さい。

【第7章】

1. 非極性溶媒：②、⑤ 低極性溶媒：①、③ 極性溶媒：④

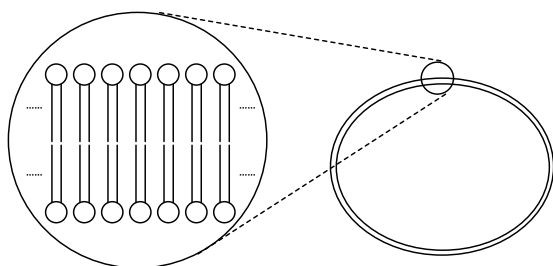
2. ① さほどサイズの大きくない分子中にヒドロキシ基が五つもあり、これらが同時に水和を受けるので、全体として親水性が高い。

②

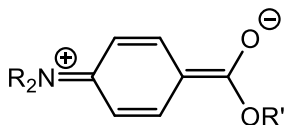


O—H $\cdots$ N の組合せは水素結合のなかでも最も強い部類に属する。

3. 二分子膜が二次元的に広がり、それが適当な曲率で曲がって行って最後に閉じることで「うち」と「そと」をもつ構造体になる。

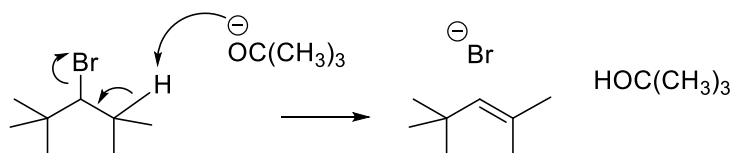
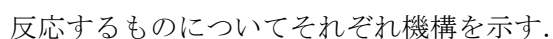


4. この極限構造があるので、一つしか置換基をもたない芳香族化合物よりも長い波長の光を吸収できる。

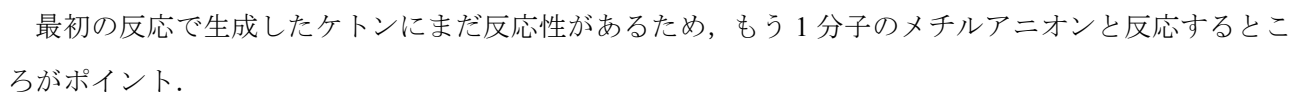


【第8章】

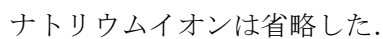
1. (a) (b) (c) (d) 進まず



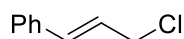
かさ高い化合物なので，置換反応は進まない.



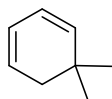
2.



4.

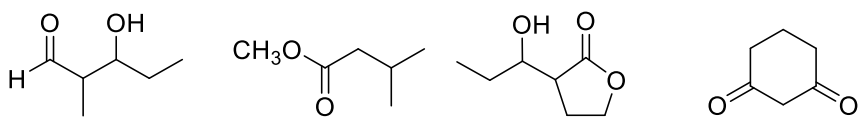


(b)

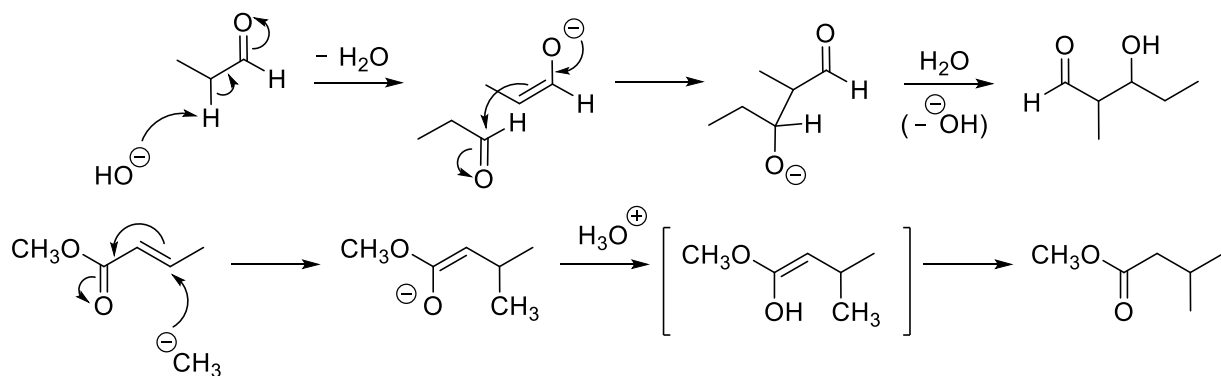


【第9章】

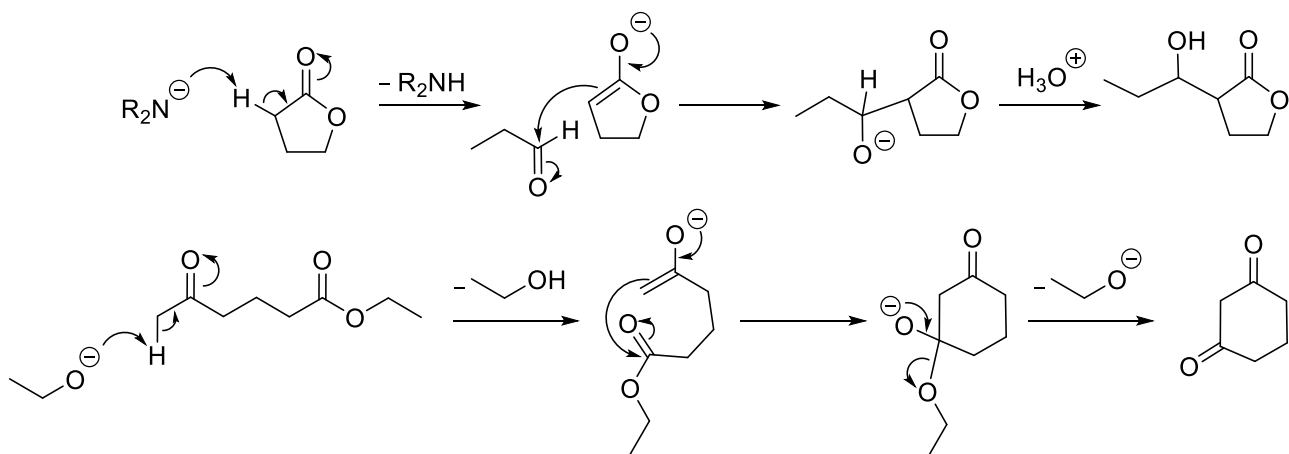
1. (a) (b) (c) (d)



反応機構を以下に示す.

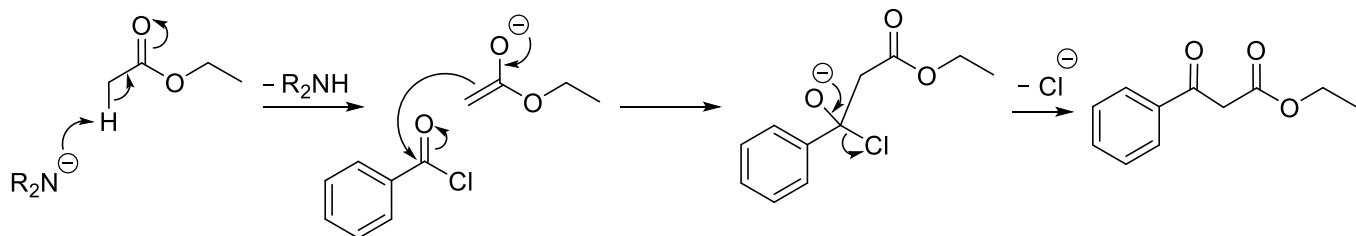


銅化合物の役割はメチルアニオンを供出することなので, 簡略化してメチルアニオンで表した.

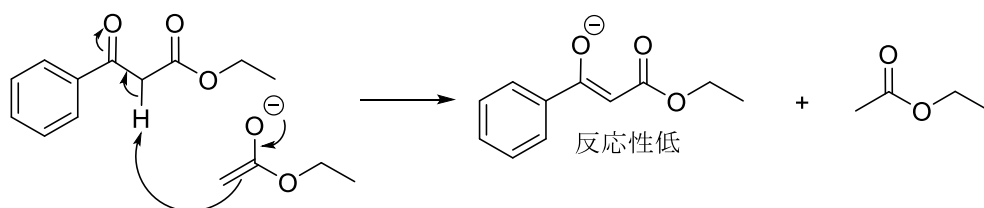


2.

(a)



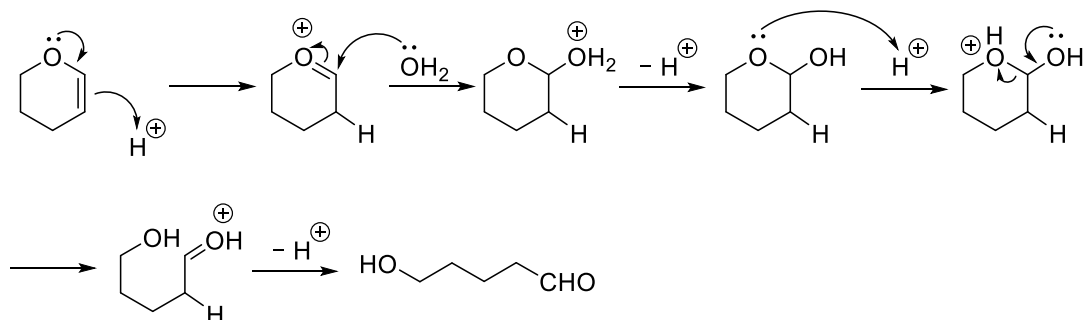
(b)



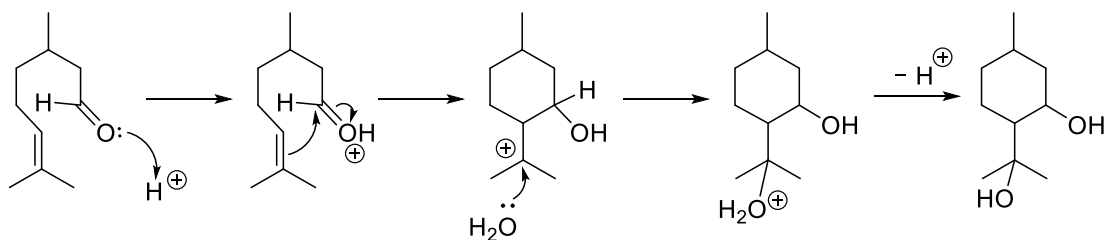
生成物は酢酸エチルよりも酸性が高いので、酢酸エチル由来のエノラートアニオンとのあいだでプロトンの授受が起こる．新しくできたエノラートは反応性が低いいためそのままの姿で反応液中にとどまり，最終的に希酸で処理をすることで元のケトンに戻る．

このようにして，生成物が1分子できる毎に酢酸エチル由来のエノラートアニオンが1分子消費されてしまうので，生成物が50%できたところで見かけ上反応はとまる．LDAを2当量用いていれば，生成物は酢酸エチル由来のエノラートアニオンのかわりに（より強い塩基の）LDAとのあいだでプロトンの授受を行うため，反応活性種が消費されずに済み，反応は最後まで進行する．

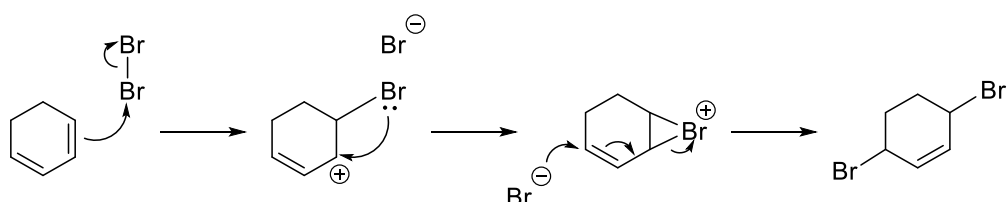
3.



4.

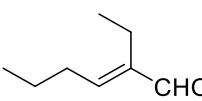


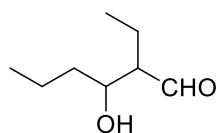
5.



6. 酸化反応… (b) , (c) 還元反応… (d) 酸化でも還元でもない… (a) , (e)

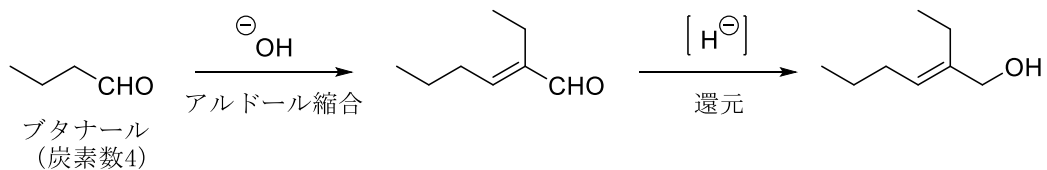
7. アルドール縮合とはアルデヒドまたはケトンの反応を指すが，問題の化合物はアルコールであって，アルデヒドやケトンではない．このアルコールを，アルデヒドを還元してできたものとする．すると，

還元前は  という化合物だったと推定される．ところで，アルドール縮合とはアルドール反応とそれに続く脱水反応によって α,β -不飽和カルボニル化合物ができる反応を指すので，この化合物はアルドール縮合によってできたとみなしてよいだろう．すると，この化合物ができる前の段階は，



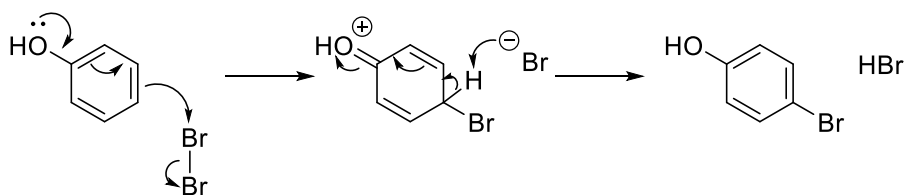
だったと思われる．この化合物をよく見てみると，ブチルアルデヒド（ブタナール）2

分子のアldol反応生成物だとわかる．よって解答は次のようになる．

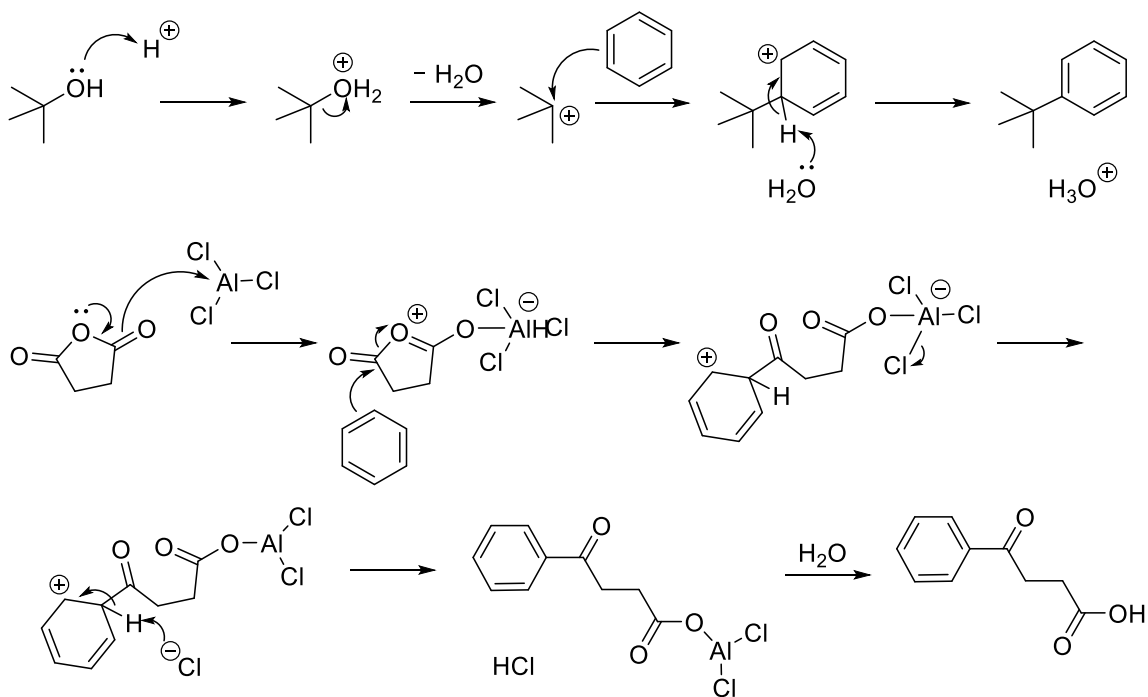


【第10章】

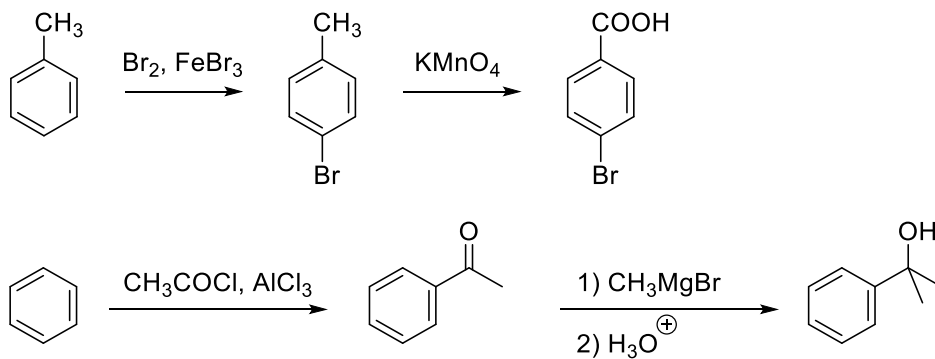
1.



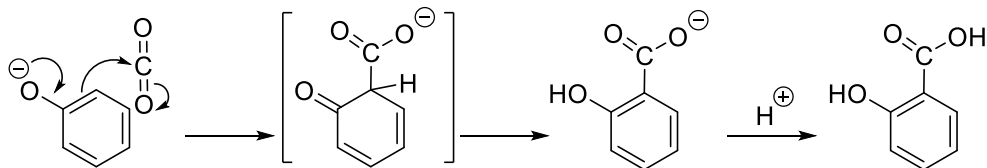
2.



3.



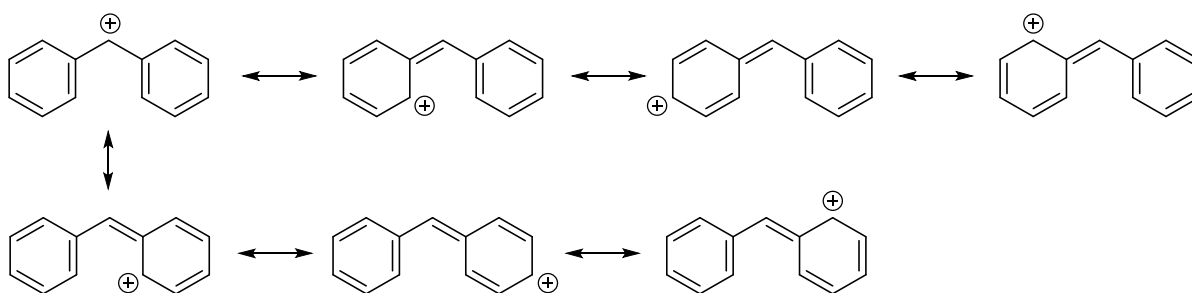
4.



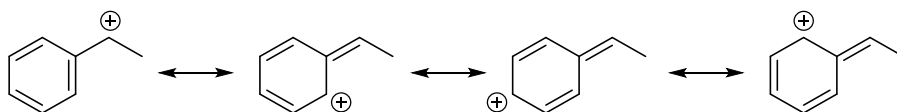
ケト-エノール互変異性は通常ケト型が優位だが、この場合はエノール体（＝フェノール）が芳香族安定化を受けるので、エノールのほうが優位となる。

5. 中間体カチオンの寄与構造を描きあげると、次のようになる。

左の化合物



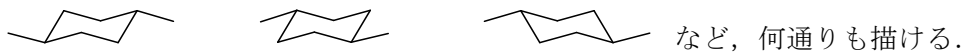
右の化合物



このように、明らかに左の化合物に由来する中間体カチオンのほうが寄与構造の数が多く、反応中間体がより安定、つまり反応が起こりやすいことがわかる。

【第 11 章】

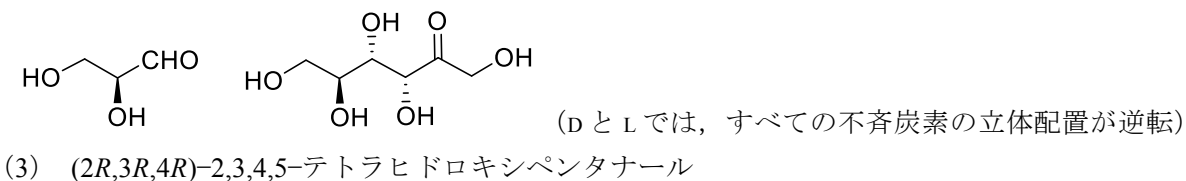
1. トランス体



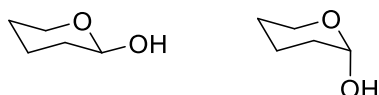
シス体



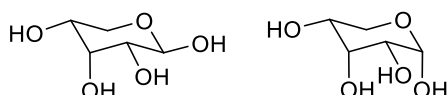
2.



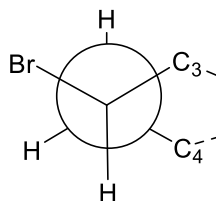
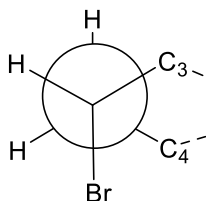
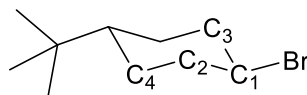
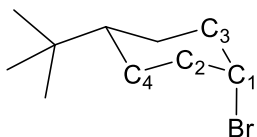
3. (1)



(2)

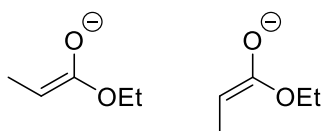


4.

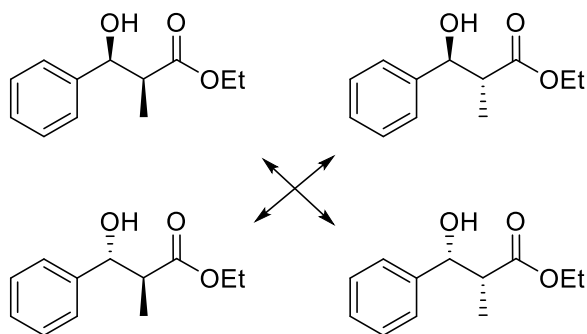


それぞれの分子は図の上側に描かれた立体構造をもつ。C₁–C₂についてニューマン投影を描くと図の下側のようになるが、左のものではC₁–Br結合ととなりの炭素上のC₂–H結合がちょうど反対を向いているのに対し、右ではC₁–Br結合の反対側にあるのはC₂–C₄結合になっている。脱離反応は、抜けていくプロトンのC–H結合と脱離基Xを含むC–X結合がちょうど反対向きになっているときにだけ起こるので、最初からそうになっている左の化合物が有利。右の化合物から脱離反応が起こるためには、まずシクロヘキサン環の熱運動によってC₁–Br結合とC₂–H結合が反対側を向く必要があるので、起こりにくい。

5. (1)



(2)



↔ は互いにエナンチオマー、他の組合せはすべて互いにジアステレオマー