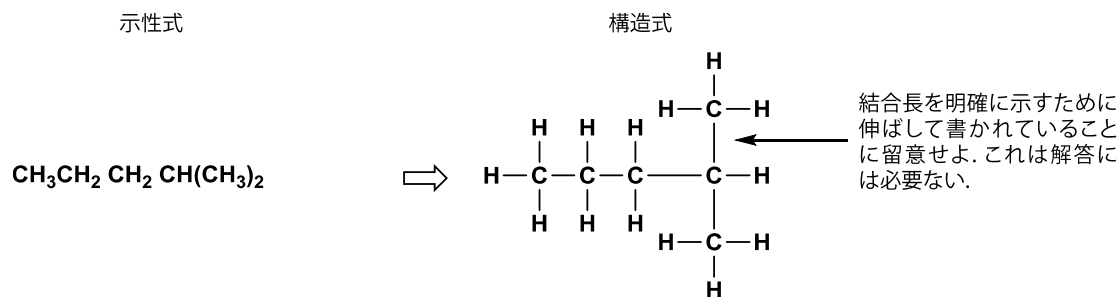


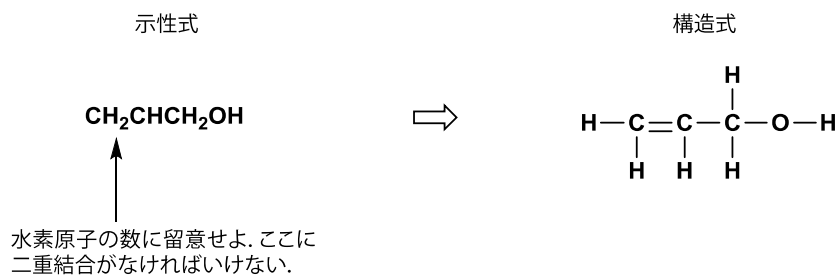
第1章 有機化学の基礎 の解答

問題 1.1

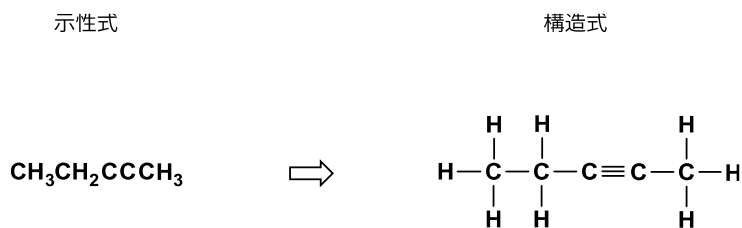
(a)



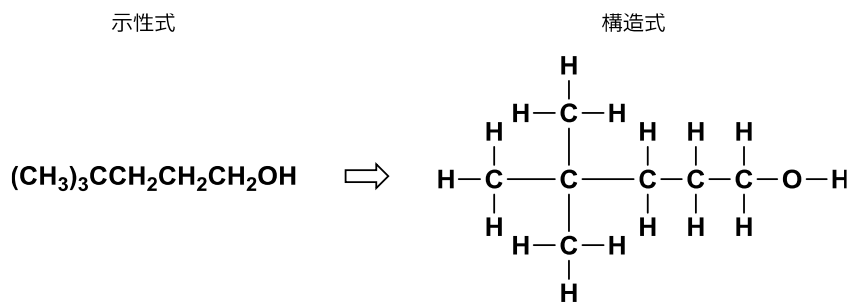
(b)



(c)



(d)



問題 1.2

(a)



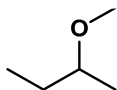
これは確かに、シス-2-ブテンであるが、演習のために次の配置も考える。



トランス-2-ブテン

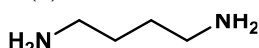
二重結合に関して水素原子の位置が異なることがわかる。本書では、このシス／トランス異性に関して、のちほど触れる。

(b)



2-メトキシブタン

(c)



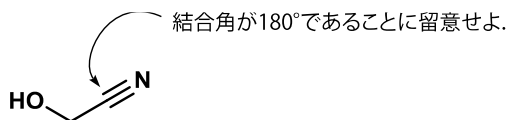
1,4-ブタンジアミン

(d)



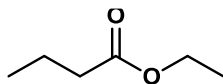
1,3,5-シクロヘキサトリエン
(もしくはベンゼン)

(e)



2-ヒドロキシアセトニトリル

(f)



ブタン酸エチル

問題 1.3

(a) 3-メチルペンタン；最も長い連続する炭素鎖は 5 炭素長で、この分子は基本名として「ペンタ pent」をもつ。この炭素鎖に沿って番号づけすると、 -CH_3 もしくは「メチル」基が C3 位につき、3-メチルという接頭語ができる。官能基はないので、これはアルカンとなり、最後に「-アン (-ane)」となる。

(b) 4-エチル-5-メチル-1-ヘプテン；最長の連続した炭素鎖は 7 原子長で、この分子の骨格名は「hept」となる。存在する唯一の官能基はビニル基（アルケン）であり、これを C1 位とする。これに-1-ene（訳者註：日本語では-1-…エン）という接尾語をつけ加える。親炭化水素鎖に沿って番号づけするとエチル基は C4 位、そしてメチル基は C5 位になる。これで接頭語が 4-エチル-5-メチルとなる。接頭語はつねにアルファベット順に並べることを覚えておくように。

(c) プロパン酸：親炭化水素鎖に三つの炭素原子があり、基本名が「プロパン propan」になる。官能基 COOH はカルボン酸であり、接尾語に-oic acid（訳者註：日本語では酸）がつく。

(d) 3-メチル-1-シクロヘキサノール；最長の連続する炭素鎖は 6 原子長の環状であり、基本名として

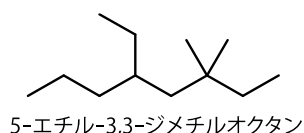
「シクロヘキサン cyclohexan」がつく．アルコール官能基はメチル基よりも優先順位が高く，位置番号づけはそこから始まりシクロヘキサン環をたどる．シクロヘキサン環の周りを反時計回りに番号づけするとメチル基は C3 位となり，時計回りにすると C4 になる．このような状況では常に最も低い番号になるようにしなければならないので，接頭語は 3-メチルとなる．

(e) 4-ブromo-2-ペンタノール (4-bromopentan-2-ol)；最長の連続する炭素鎖は 5 原子長であり，この分子の基本名は「ペンタン pentan」となる．ここで使う番号づけでは，アルコール基を C2 位でブロミド基を C4 位とするか，もしくはその逆とするか決めなければならない．アルコールはブromo基よりも優先順位が高いので，より小さな位置番号にならなければならない．

(f) 1,2-ジクロロベンゼンもしくはオルトジクロロベンゼン．ここでの六員環には「ベンゼン」という慣用名がある．IUPAC はシクロヘキサ-1,3,5-トリエンよりむしろこれをその命名に使うことを認めている．ここでの二つの置換基は両方ともクロロ基で，C1 位と C2 位で，接頭語の 1,2-ジクロロがつく．このようなベンゼン誘導体では 1,2 の代わりに接頭語のオルトを使ってもよいことに注意せよ．

問題 1.4

(a)



分子の名前の最後の「オクタン」は最長の炭素鎖が 8 原子長のアルカンであることを示している．この鎖上にあるのは，4 番目の炭素のエチル基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) と 6 番目の炭素の二つのメチル基 ($-\text{CH}_3$) である．

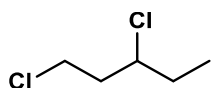
(b)



1,1-ジメチルシクロプロパン

分子名の最後にある「プロパン」は最長炭素鎖が 3 原子長のアルカンであることを示している．「シクロ」が頭にあり，環であることを示している．二つのメチル基 ($-\text{CH}_3$) がこの鎖上にある．他には官能基がないので，同じ炭素原子上にこの二つの基があり，それは 1 位となる．

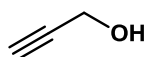
(c)



1,3-ジクロロペンタン

分子の名前の最後の「ペンタン」は最長炭素鎖が 5 原子長のアルカンであることを示している．二つのクロロ基 ($-\text{Cl}$) がこの炭素鎖の 1 位と 3 位の炭素にある．

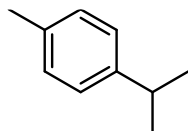
(d)



2-プロピン-1-オール

分子の名前の最後にある「1-オール」はこの分子が第一級アルコールであることを示している。その前の2-プロピンは、この分子が3炭素長であることを示し、アルキニル基が炭素鎖の2位と3位炭素のあいだにあることを示している。アルキンがアルコールと同じ原子にあれば、これは1-プロピン-1-オールとなる。

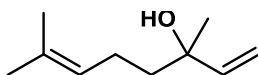
(e)



1-メチル-4-(1-メチルエチル)ベンゼン

分子の名前の最後にある「ベンゼン」は芳香族の六員環があることを示している。これは慣用名だが、まだ普通に使われている。1位の炭素にメチル基、4位に1-メチルエチル基がある。1-メチルエチル基は通常「イソプロピル基」とよばれる。

(f)

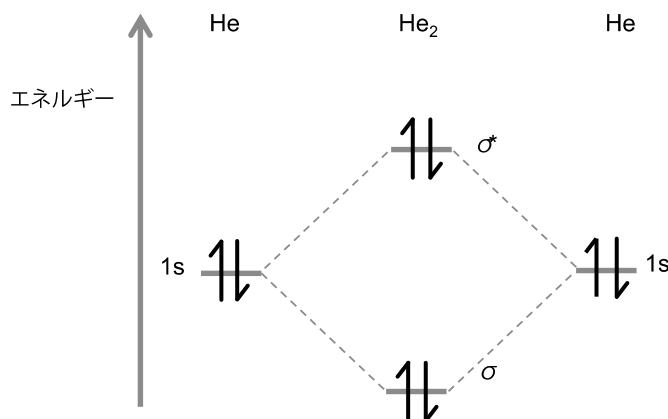


3,7-ジメチルオクタ-1,6-ジエン-3-オール

名称のなかほどにある「オクタ-1,6-ジエン」は8炭素鎖の1位と6位にアルケンがあることを物語っている。名称の最後の「3-オール」はこの分子が最長炭素鎖の3位にアルコールがあることを意味する。最後に3,7-ジメチルは3位と7位の炭素原子にメチル基があることを示している。

問題 1.5

まず、二つのヘリウム原子の価電子が属している原子軌道を認識せよ。ヘリウムは電子配置が $1s^2$ であるので二つの価電子が $1s$ 軌道にある。もし二つのヘリウム原子の $1s$ 原子軌道が合わさるとしたら、二つの新たな分子軌道をつくることになる。 s 軌道は π 結合性分子軌道を形成することができないので、それらの分子軌道は σ 結合性分子軌道と σ^* 反結合性分子軌道である。そこでこれらの分子軌道を二つのヘリウム原子由来の四つの電子で埋める。これを分子軌道図に書くと次のようになるはずである。



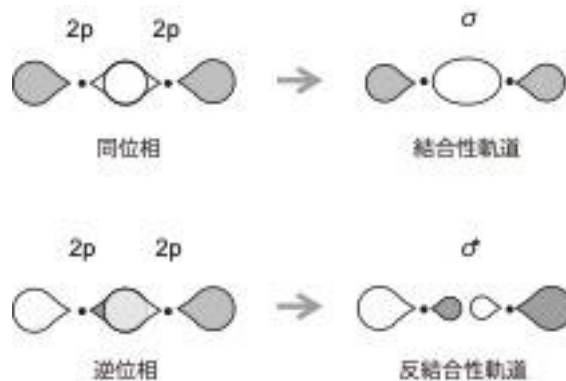
σ 結合性分子軌道と σ^* 反結合性分子軌道の両者とも電子で満たされることがわかる——このことは、この場合では σ 結合が切断され、結合次数がゼロになることを意味する。しかし、再度確認するために結合次数式を使う：

$$\text{結合次数} = (\text{結合性軌道上の電子の数} - \text{反結合性軌道上の電子の数}) / 2$$

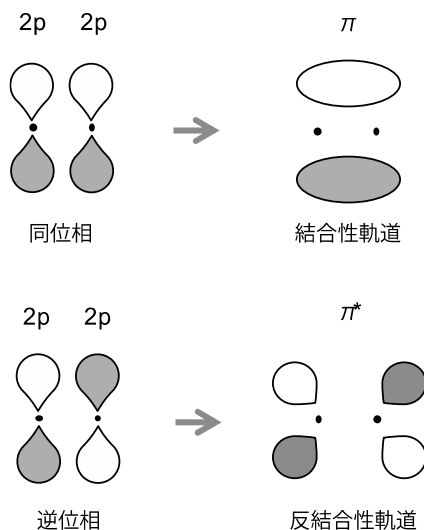
$$= (2 - 2) / 2 = 0$$

問題 1.6

(a) 二つの 2p 軌道を正面から向き合うようにおくと軌道の重なりがよく、二つの軌道が同位相であるかぎり、 σ 結合が形成される。しかし、 σ^* 反結合性軌道もまた二つの 2p 軌道の逆位相の重なりで形成されることも覚えておかなければならない。これらのどちらの様子も図で書くことができる。

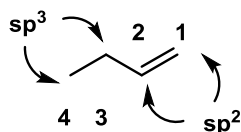


(b) 二つの 2p 軌道が「側面から」向き合うようにすると、軌道の重なりは悪くなり、 π 結合が形成される。 σ^* 反結合性軌道もまた二つの 2p 軌道の逆位相での側面の重なりから形成されるであろう。これらのどちらの様子も図で書くことができる。



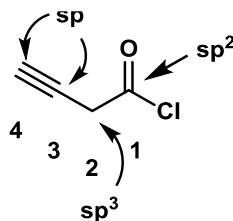
問題 1.7

(a) 3 位と 4 位の炭素原子には σ 結合しかないので、 sp^3 混成である。しかし、1 位と 2 位の炭素原子は互いに π 結合で結合しているので、 sp^2 混成である。

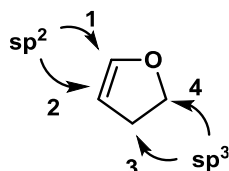


(b) 1 位の炭素には酸塩化物の酸素原子とで一つの π 結合があるので、 sp^2 混成である。2 位の炭素原子には σ 結合だけあるので、 sp^3 混成である。3 位と 4 位の炭素原子は互いに三重結合で結合しているので

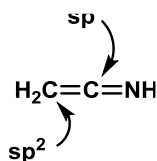
で、互いに二つの π 結合をもち sp 混成である。



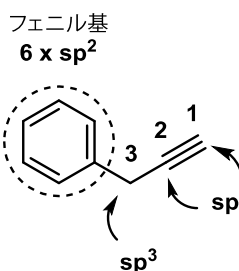
(c) 1 位と 2 位の炭素原子は互いに π 結合で結合しているので、 sp^2 混成である。3 位と 4 位の炭素原子には σ 結合だけあるので、 sp^3 混成である。



(d) この分子 (エテンイミン) 中、C1 原子には二つの π 結合があるので、 sp 混成である。 sp 混成炭素は多くの場合、三重結合を含むので、これは普通でないが、 $2p$ 軌道が二つの二重結合を形成するには、この C1 原子が sp 混成でなければならないことになる。さらに、エテンイミンのこの C1 炭素の周辺で直線状であり、これは sp 混成炭素原子に特徴的である。C2 炭素は一つの π 結合しかもたないので、 sp^2 混成である。



(e) わかりやすくするため、この例では、分子を二つの部分に分けよう：プロピン (C1 と C2 間の三重結合を含む) とプロピンの C3 位に結合しているフェニル基に分ける。フェニル基は六つの sp^2 混成炭素原子からなり、それぞれは一つの π 結合を含むものとして扱われる。プロピン基の C1 と C2 にはそれぞれ二つの π 結合がある (三重結合を形成している) ので、 sp 混成である。この sp 混成はその直線的な形状に反映されている。C3 は sp^3 混成であり、 σ 結合のみ含む。



(f) この分子のすべての炭素原子が一つの π 結合を含んでいる。それは二つのカルボニル基とアルケンの二つの炭素である。このことはすべての炭素原子が sp^2 混成であることを意味する。

問題 1.8

(a) ここの酸素原子はまったく π 結合をもっていないので、価電子のエネルギーを最小化するために、三つのすべての $2p$ 軌道が s 軌道と混成するであろう。このことから酸素原子が sp^3 混成し、その四つの sp^3 軌道のうち、二つが炭素および水素と σ 結合を形成し、残りの sp^3 軌道が二つの非結合性電子対を含

むことになる。

(b) この酸素原子は二重結合をもち、これは sp^2 混成であることの明確な印である。アミドの窒素原子は、3本の単結合と1組の孤立電子対を含んでいるので sp^3 混成のように最初は思えるかもしれないが、窒素の孤立電子対はカルボニルの π 結合と共役しているため p 軌道上にある。このことにより窒素原子は sp^2 混成となっている。

(c) ニトリル基には2本の π 結合が炭素と窒素とのあいだにある。したがって、二つの $2p$ 軌道がなければならない。窒素原子の残りの $2s$ 軌道と $2p$ 軌道は混成してそのエネルギー差が最小となるように二つの sp 軌道が形成される。その二つの sp 軌道のうち、一つは炭素と σ 結合を形成し、もう一つは非結合性電子対をなす。これは窒素原子が sp 混成であることを意味している。

(d) この化合物はピロールといい、芳香族である。その芳香族性は、窒素原子の非結合性電子対が隣接する二つの π 結合と共役していると生じる。そうなるには、非結合性電子が $2p$ 軌道で π 結合と同一平面になければならない。残りの二つの $2p$ 軌道は $2s$ 軌道と混成し、この窒素原子を sp^2 混成としている。

問題 1.9

(a) $C = 4$; $H = 8, N = 0$; O は式に含まれない。

$$\text{二重結合等価体} = 4 - \frac{8}{2} + \frac{0}{2} + 1 = 4 - 4 + 0 + 1 = 1$$

(b) $C = 6$; $H = 12, N = 0$; O は式に含まれない。

$$\text{二重結合等価体} = 6 - \frac{12}{2} + \frac{0}{2} + 1 = 6 - 6 + 0 + 1 = 1$$

(c) $C = 4$; $H = 7, N = 1$; O は式に含まれない。

$$\text{二重結合等価体} = 4 - \frac{7}{2} + \frac{1}{2} + 1 = 4 - 3.5 + 0.5 + 1 = 2$$

(d) $C = 6$; $H = 6 (4H + 2Cl)$, $N = 0$;

$$\text{二重結合等価体} = 6 - \frac{6}{2} + \frac{0}{2} + 1 = 6 - 3 + 0 + 1 = 4$$

(e) $C = 20$; $H = 12, N = 0$; O は式に含まれない。

$$\text{二重結合等価体} = 20 - \frac{12}{2} + \frac{0}{2} + 1 = 20 - 6 + 0 + 1 = 15$$

(f) $C = 5$; $H = 14 (13H + 1Cl)$, $N = 2$; O は式に含まれない

$$\text{二重結合等価体} = 5 - \frac{14}{2} + \frac{2}{2} + 1 = 5 - 7 + 1 + 1 = 0$$

(g) $C = 2$; $H = 4 (1H + 3F)$, $N = 0$; O は式に含まれない。

$$\text{二重結合等価体} = 2 - \frac{4}{2} + \frac{0}{2} + 1 = 2 - 2 + 0 + 1 = 1$$

(h) $C = 20$; $H = 14, N = 4$;

$$\text{二重結合等価体} = 20 - \frac{14}{2} + \frac{4}{2} + 1 = 20 - 7 + 2 + 1 = 16$$

問題 1.10

二重結合等価体 (DBE) の数は 6 が正しい。見間違いがない限り、目に見える二重結合の数はいつも正しい。序章でも述べたように、二重結合等価体を計算する式は完全ではなく、高酸化状態の原子には当てはまらない。塩化トシルでは硫黄が +6 の酸化状態にあるので DBE 式は無効である。

問題 1.11

(i) CF_4 には、極性をもつ C-F 結合を含む。炭素とフッ素の電気陰性度 (χ : それぞれ 2.5 と 4.0) に大きな違いがあるためである。しかし VSEPR より、この炭素原子が四面体構造をもつことから、この分子は炭素原子に関して対称で、極性結合が互いに相殺して CF_4 は**非極性**になる。

(ii) HCN には、非極性と考えられる C-H 結合、および CN 三重結合がある。電気陰性度の違い (χ : C と N, それぞれ 2.5 と 3.0) はこの CN 結合を極性にするに十分である。この分子は、sp 混成炭素原子が直線状であり、CN 結合によりこの分子は**極性**になる。

(iii) BCl_3 には極性をもつ (χ : B と Cl はそれぞれ 2.0 と 3.2) ための十分に大きな電気陰性度の違いがある。3 本の B-Cl 結合がある。しかし、VSEPR では、この分子は平面三角形でありホウ素原子の周りは対称であり**非極性**となることが示されている。

(iv) SO_2 には、電気陰性度に十分大きな違いのある二つの S-O 結合があるため、極性をもつ (χ : S と O がそれぞれ 2.6 と 3.4)。VSEPR では硫黄上の孤立電子対のために SO_2 は折れ曲がり構造をもち、**極性**をもつことが示されている。

(v) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ もしくはジメチルスルホキシドは S-C, C-H, S-O 結合を含む (χ : S と O がそれぞれ 2.6 と 3.4)。S-O 結合には、電気陰性度に十分大きな違いがあるため、ジメチルスルホキシドは**極性**をもつ。

問題 1.12

(a) 塩素はその電気陰性度のため $-I$ 効果を示す。それゆえ、カルボン酸イオンの酸素アニオンからいくらかの負電荷を求引し、安定化する。誘起効果は、その効果の要因となるところから離れるほど弱くなる。このような理由から、 $-I$ 効果を示す塩素原子が荷電した酸素原子により近いので、B のほうが安定である。

(b) アルキル基は $+I$ 効果を示し、電子を押しだすことで正電荷を安定化する。A のカルボカチオンは $+I$ の基により隣接しているので、より安定である。

(c) B のメチル基は A の水素原子よりもより大きな $+I$ 効果を示す。この $+I$ 効果は、負電荷をもつ酸素原子にさらに電子を押しだすので、不安定化をもたらす。したがって A がより安定である。

(d) アルキル置換基の $+I$ 効果はアニオンを不安定化する。それゆえ、アルキル置換基の数が少ない B が、より安定である。

問題 1.13

(a) トルエン中の環はベンゼンとわかる。これは平面で共役しており 6π 電子でヒュッケル則 ($n=2$) を満たしている。したがって**芳香族**である。

(b) シクロヘプタトリエンは sp^3 炭素を環内に含んでいる。この炭素原子は π 電子と連続した共役環を形成することはできない。したがって**非芳香族**である。

(c) シクロプロペンは 2π 電子 ($n = 0$) を含み環状である。しかし、 sp^3 混成炭素を含む。この炭素原子は π 電子と連続した共役環を形成できないので、シクロプロペンは**非芳香族**である。しかしシクロプロペニルカチオンは sp^2 混成で p 軌道が π 結合に平行に並んでいるので芳香族である点に注意せよ。

(d) スチレンの環はすべて共役しており平面状である。環には 6π 電子がありヒュッケル則に従っている。スチレンはそれゆえ、**芳香族**である。置換基のビニル基はヒュッケル則を適用するときには勘定されないことを覚えておくように。

(e) ナフタレンの二環系は sp^2 混成して共役し 10π 電子を含むのでヒュッケル則 ($n=4$) を満たしている。 sp^2 混成炭素原子は六員環に配置されており、結合歪みはなさそうである。これらの理由から、ナフタレンは**芳香族**である。

(f) シクロブタジエンは平面性で完全に共役しているようである。しかし、 4π 電子しか含まずヒュッケル則に従っていない。しかし反芳香族の $4n$ 則 ($n=1$) に従っている。したがってシクロブタジエンは**反芳香族**である。

(g) シクロデカペンタエンは sp^2 混成炭素原子のみ含み、共役している。 10π 電子を含み、ヒュッケル則 ($n=4$) に従う。しかし、 10 角形上の内角は 144° であり、 sp^2 混成炭素原子は結合歪みが強すぎる。これはシクロデカペンタエンが平面状でなく、そのため**非芳香族**であることを意味する。

(h) ビフェニルは芳香族性を決めるには複雑である。各環は sp^2 炭素原子しか含まず、すべて共役している。しかし、全体としてこの分子は 12π 電子を含むのでヒュッケル則には従わない。注意すべき重要な点は、ビフェニルは、ベンゼン環が互いに垂直に位置していて平面上にないことである。しかし、それでもこれらのベンゼン環は両者とも平面で共役していてヒュッケル則に従うので芳香族である。この理由から、ビフェニルは**芳香族**と考えられる。

問題 1.14

(a) ピロールの窒素原子は sp^2 混成であり、平面性で完全に共役した環をもつ。窒素上の孤立電子対はこの p 軌道上にありピロールを 6π 電子としているので、ヒュッケル則 ($n=2$) に従っている。したがってピロールは**芳香族**である。

(b) ピランの環は sp^3 混成炭素原子を含む。このことは、ピランでは連続した π 系はないことを意味しているので**非芳香族**である。

(c) トリアゾールの 1 位の窒素原子 (NH) は、その孤立電子対を連続した π 系に入れ込むために sp^2 混成状態をとっている。これはトリアゾールがすべて共役しており平面となっている。 6π 電子をもっておりヒュッケル則 ($n=2$) に従う。したがって 1,2,3-トリアゾールは**芳香族**である。

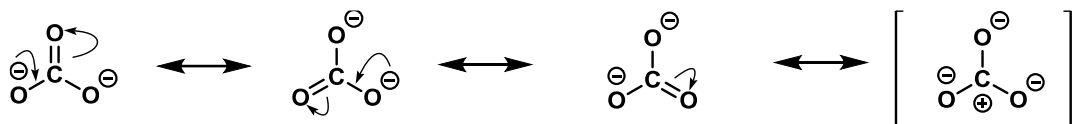
(d) ピリリウムカチオン (pyrylium cation) はベンゼンと類似していることがわかる。完全に共役した環はピリリウムが平面性であることを意味し、 6π 電子を含むので、ヒュッケル則 ($n=2$) に従う。したがってピリリウムは**芳香族**である。

(e) ジヒドロ-1,3-オキサジン (dihydro-1,3-oxazine) は sp^3 混成原子 (C が 2 個、O が 1 個) を含むので、完全に共役した π 系をとることができない。したがって、**非芳香族**と考えられる。

(f) チアゾールの硫黄原子は sp^2 混成状態をとることによって連続した π 系を完全に満たすことができる。すべての原子が sp^2 混成であり五員環に大きな環歪みがないので、この分子はまた平面状である。硫黄原子の p 軌道は孤立電子対をもち、これはヒュッケル則に従う 6π 電子を含む π 系ということとなる。したがってチアゾールは**芳香族**である。

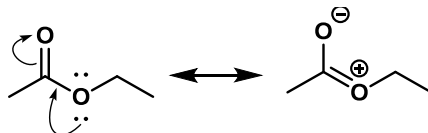
問題 1.15

(a)

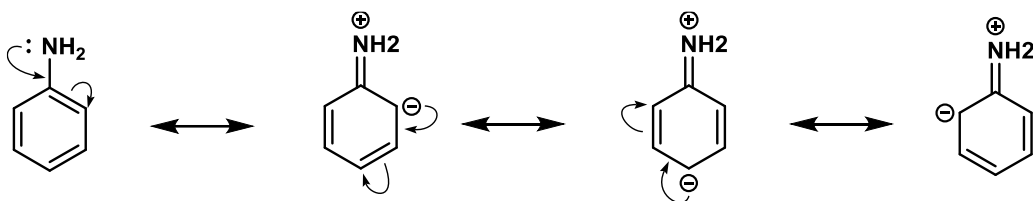


オクテット則を満たさないの
で, おもな共鳴構造体でない.

(b)



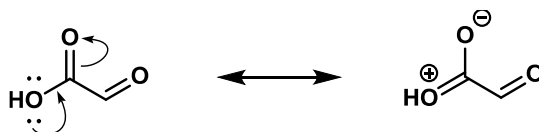
(c)



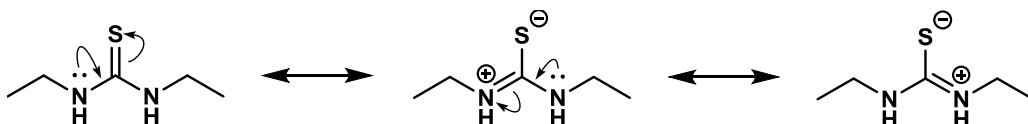
(d)



(e)



(f)



問題 1.16

(a) i は電荷をもつものを含まない一方で, ii は両方の酸素原子に電荷がある. このため, i は最も安定な共鳴構造体である.

(b) ii はオクテット則を満たしていない亜リン酸カチオン (phosphorous cation) をもつ. さらに, i は電荷をもつ原子が ii よりも少ないので, i がより安定な共鳴構造体である.

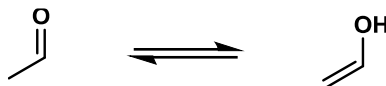
(c) ii のカルボカチオンは, i のカルボカチオンよりも電荷を安定化する +I 効果基の数が多いので, より安定である.

(d) 酸素は窒素よりも電気陰性度が大きいので, より負電荷を安定化することができる. このために, ii はより安定な共鳴構造体である.

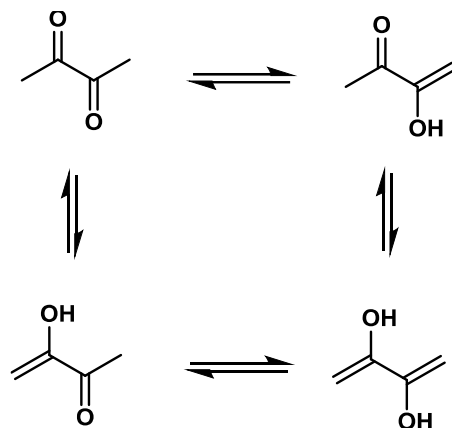
問題 1.17

(a) アセトアルデヒドには α -水素原子は 1 か所しかない. このことは, 1 種類のエノールしか形成す

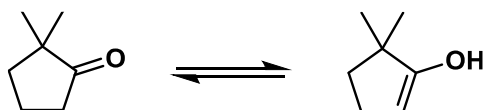
る可能性がないことを意味している。



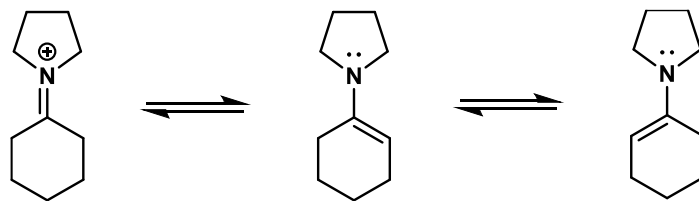
(b) ビアセチルは少々厄介である．というのも二つの隣接したケトン基をもっているからである．どちらのケトン基もう片方のケトンの一つの α 位を占めているので，2-3 位がアルケンのエノールは形成することができない．したがって，引き抜ける水素原子は，1 位と 4 位にあるものだけであり，その結果，1-2 位，3-4 位もしくは両方のケトンのエノール形ができる．



(c) この環状化合物はただ単に鎖状化合物でやるように扱えばよい．二つのメチル置換基がないほうの隣接炭素原子上にのみ，ケトンの α -水素はある．これらの水素原子が脱離してエノールを形成する．

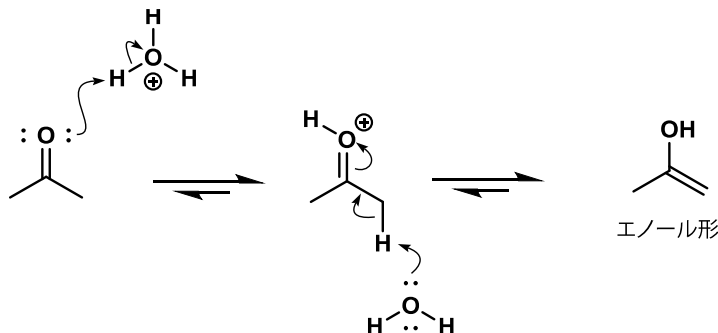


(d) この化合物は他とは異なり，イミン（正確にはイミニウムイオン）である．これらの分子は，エナミンを形成することで，ケト化合物と同じように互変異することができる．繰り返しになるが，脱離できる α -水素原子を探し，エナミンを書け．



問題 1.18

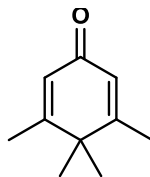
酸触媒のエノール形成はカルボニル酸素原子のプロトン化を経由して進行し，引き続き α -水素原子の脱離によってエノールが生成する．



総合問題

問題 1.19

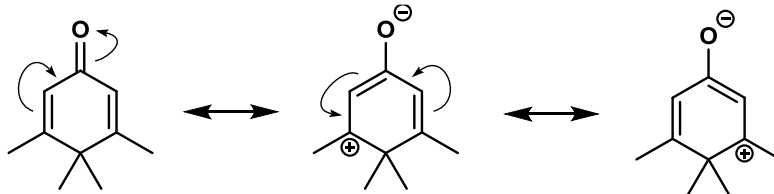
(a)



3,4,4,5-テトラメチルシクロヘキサ-2,5-ジエン-1-オン
「ペンギノン(penguinone)」として知られる。

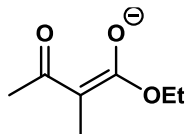
(b) ペンギノンは環が完全には共役していないので、非芳香族である。

(c)



問題 1.20

エノラートは、この章の初めに説明した塩基触媒機構によって生成する。これは 2 位が反応点となる求核剤である。



この分子は合理的な共鳴構造が三つ書ける。OEt の孤立電子対を使えばさらに共鳴構造を書くことができるが、これらの構造は非常に不安定で共鳴混成体にあまり大きな寄与はしないだろう。

