『有機化学』章末問題解答2章

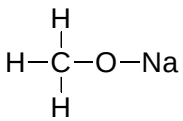
1．周期表の右上に位置する原子ほど電気陰性度が大きい理由を述べよ（希ガス元素を除く）．

【解答】電気陰性度は，原子核が結合電子対を引きつける強さの尺度である．結合電子対と原子核との距離が近いほど，また，原子核の正電荷が多い（＝陽子の数が多い）ほど，結合電子対と原子核は強く引き合う．したがって，同一周期（周期表の横の比較）では右，つまり原子核の陽子数が多いほうが電気陰性度が大きく，同一族（周期表の縦の比較）では上，つまり原子核と（最外殻にある）結合電子対との距離が短いほうが，電気陰性度が大きい．

2．次の分子に含まれる結合をそれぞれすべて書きだし，各結合が非極性共有結合か，極性共有結合か，イオン結合かを記せ（例：C-N，極性共有結合）．

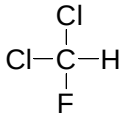
a．CH_3ONa　　b．$CHCl_2F$　　c．$HONH_2$

【解答】一つひとつの結合電子対に着目し，その電子対を介して結合している原子の電気陰性度の差が0.5未満であれば非極性共有結合，0.5～1.9であれば極性共有結合，1.9より大きければイオン結合として分類される．



a.　　ナトリウムメトキシド

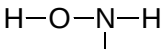
C-H　非極性共有結合（電気陰性度の差　2.5 － 2.1＝0.4）
O-C　極性共有結合（電気陰性度の差　3.5 － 2.5＝1.0）
O-Na　イオン結合（電気陰性度の差　3.5 － 0.9＝2.6）



b.　　ジクロロフルオロメタン

C-H　非極性共有結合（電気陰性度の差 2.5 - 2.1＝0.4）
F-C　極性共有結合（電気陰性度の差 4.0 - 2.5＝1.5）
Cl-C　極性共有結合（電気陰性度の差 3.0 - 2.5＝0.5）

c.



ヒドロキシルアミン
O-H　極性共有結合（電気陰性度の差 3.5 - 2.1＝1.4）
O-N　極性共有結合（電気陰性度の差 3.5 - 3.0＝0.5）
N-H　極性共有結合（電気陰性度の差 3.0 - 2.1＝0.9）

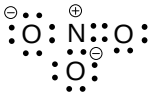
3. 次のイオンをルイス構造式で記せ．形式電荷をもつ原子に電荷を記すこと．

a. 硝酸イオン（$^{-}NO_3$）　　b. 亜硝酸イオン（$^{-}NO_2$）

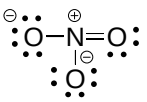
c. ニトロニウムイオン（$^{+}NO_2$）　　d. ニトロシルカチオン（^{+}NO）

【解答】

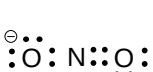
a.



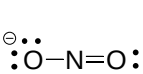
あるいは



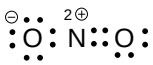
b.



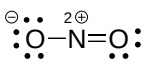
あるいは



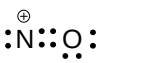
c.



あるいは



d.

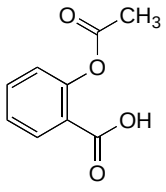


あるいは

4. 次のそれぞれの構造式において，sp^2混成をとっている原子を○，sp混成をとっている原子を□で囲め．

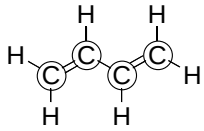
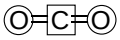
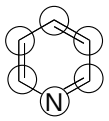
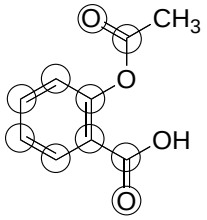
a. CH_2＝CH-CH＝CH_2　　b. O＝C＝O　　c.

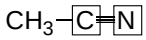
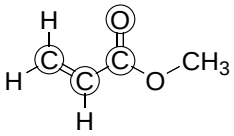
d.



e. CH_3CN　　f. $CH_2CHCOOCH_3$　　g. NH_3　　h. BH_3

【解答】

a.  b.  c.  d. 

e.  f.  g. NH_3（なし：NはSp^3） h.

5．次の化合物の組合せのうち，沸点が高いほうを記し，その理由を書け．

a. 水（H_2O）と硫化水素（H_2S）　　b. ブタノールとジエチルエーテル

c. 酢酸（CH_3COOH）とプロパノール（$CH_3CH_2CH_2OH$）

d. ペンタンと2,2-ジメチルプロパン

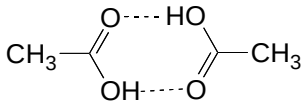
e. *cis*-1,2-ジクロロエチレンと *trans*-1,2-ジクロロエチレン

【解答】

a. 水．酸素と水素の電気陰性度の差（3.5 − 2.1＝1.4）が比較的大きいので，水分子中の酸素と水素の結合は大きく分極している（$O^{d-} - H^{d+}$）．このため，分子間に静電的な相互作用（d^-とd^+とが引きつけ合う作用）が働き（＝水素結合が形成され），分子どうしが強く結びついている．これに対し，硫化水素では硫黄と水素の電気陰性度の差（2.5 − 2.1＝0.4）が小さいので，硫化水素分子中の硫黄と水素の結合の分極は小さく，分子間に働く静電的相互作用は小さい．したがって，水のほうが沸点は高い．実際の（常圧での）沸点は，水 100 ℃，硫化水素 −61 ℃．

b. ブタノール．ブタノールはヒドロキシ基をもち，分子間で水素結合を形成しているため，分子どうしが強く結びついている．これに対しジエチルエーテルは分子間で相互作用をする官能基をもたない．したがって，ブタノールのほうが沸点は高い．実際の沸点は，ブタノール117 ℃，ジエチルエーテル35 ℃．

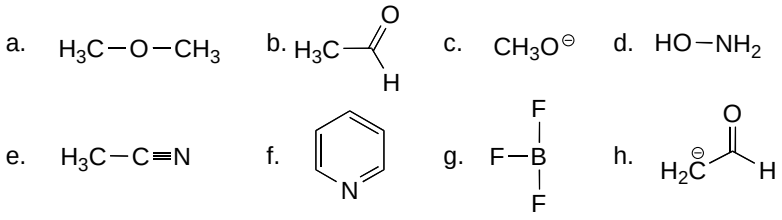
c. カルボキシ基に含まれるヒドロキシ基の水素原子は，隣接するカルボニル基の電子求引効果により，アルコール性ヒドロキシ基の水素原子よりも強く正に帯電している．このため，カルボン酸のほうが，分子間により強い静電的相互作用が働く．また，カルボン酸は下に示したように，二つの分子が2本の水素結合により会合した状態で存在するため，会合体を形成しない場合に比べて強い分子間力が働く．この会合体は分子量が2倍の分子のように振る舞うため，同程度の分子量の分子であれば，アルコールよりもカルボン酸のほうが沸点は高い．実際の沸点は，酢酸 118 ℃，プロパノール 97 ℃．



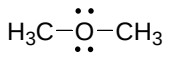
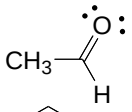
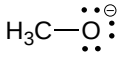
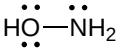
d. ペンタン（*n*-ペンタン）．同じ炭素数の炭化水素の場合，枝分れ構造よりも，直鎖の構造をもつ分子のほうが分子どうしの接触面積が大きく，より大きいファンデルワールス力が働く．したがって，直鎖の構造をもつほうの沸点が高い．実際の沸点は，ペンタン 36 ℃，2,2-ジメチルプロパン〔$C(CH_3)_4$〕，10 ℃．

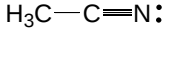
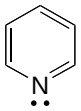
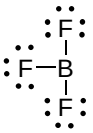
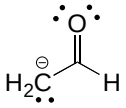
e. *cis*-1,2-ジクロロエチレン．*trans*体よりも*cis*体のほうが分子全体として極性が大きいため，より大きい分子間力が働く．したがって，*cis*-1,2-ジクロロエチレンのほうが沸点は高い．実際の沸点は，*cis*-1,2-ジクロロエチレン 60 ℃，*trans*-1,2-ジクロロエチレン 48 ℃．

6. 次の構造式に省略されている非共有電子対をすべて書き加えよ．

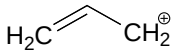
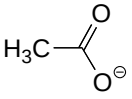
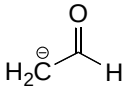
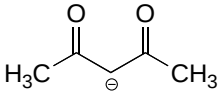


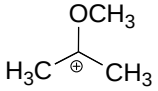
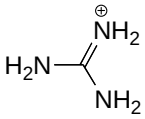
【解答】

a.  b.  c.  d. 

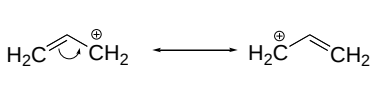
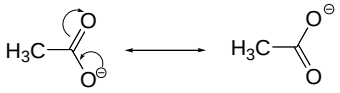
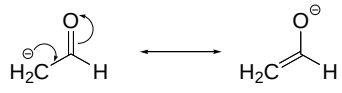
e.  f.  g.  h. 

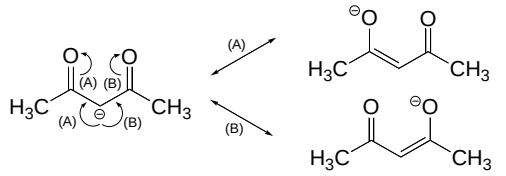
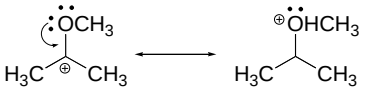
7. 次のイオンの共鳴形を書け．電子の動きは曲がった矢印で記すこと．

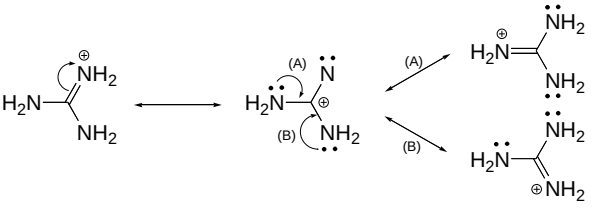
a.  b.  c.  d. 

e.  f. 

【解答】

a.  b.  c. 

d.  e. 

f. 

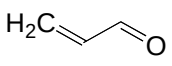
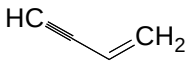
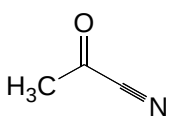
8. 次の分子のうち共役構造をもつものを選び，線角構造式で記せ．

a. CH_2＝CHCHO　　b. CH_2＝C＝CH_2　　c. CH_2＝$CHCH_2CH$＝CH_2

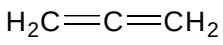
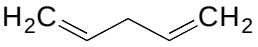
d. CH≡CCH＝CH_2　　e. CH_3COCN

【解答】

共役構造をもつもの

a.  d.  e. 

ちなみに，共役構造をもたないものは，

b.  c.  （詳細はp. 42〜43を参照）