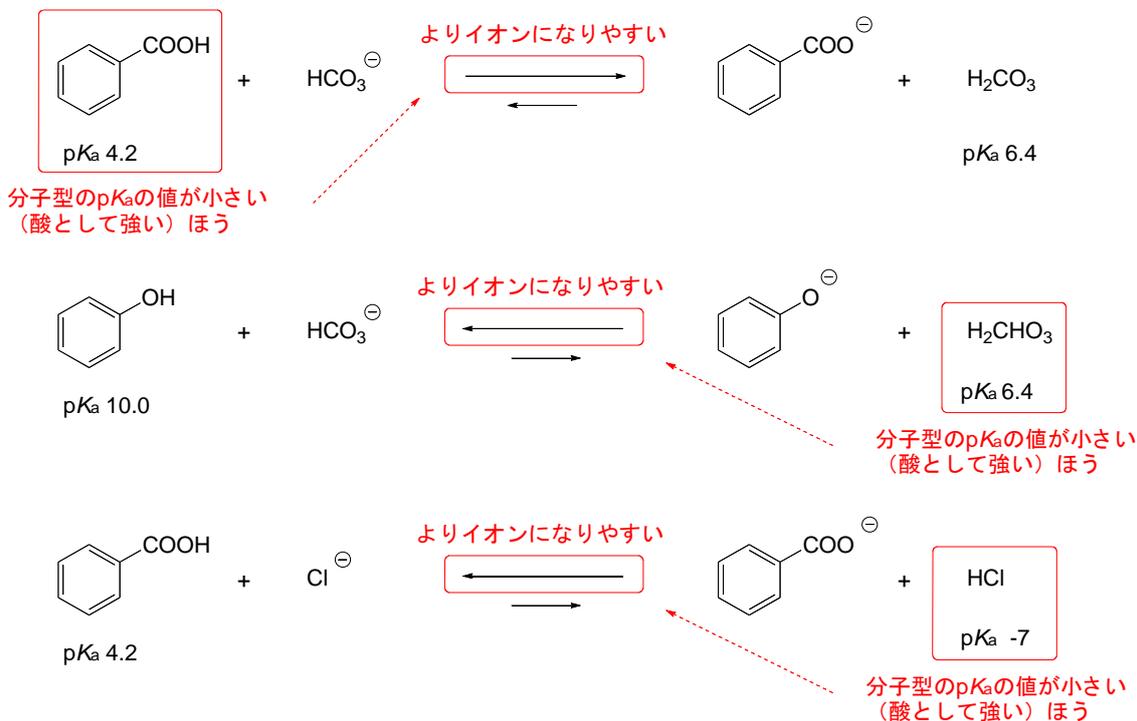


『有機化学』章末問題解答 5章

1. 次の実験操作に含まれる酸塩基反応の式を書き、それぞれ反応の平衡がどちらに偏るかを説明せよ。ただし、塩酸、安息香酸、炭酸、フェノール、水の pK_a をそれぞれ -7, 4.2, 6.4, 10.0, 15.7 とする。

安息香酸とフェノールの混合物をクロロホルムに溶かして分液ロートに入れ、炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液を加えてよく振り、静置した。これを水層とクロロホルム層に分け、得られた水層に塩酸を加えると、白色の結晶が析出した。

【解答】ある酸の塩と別の酸を混合したときの平衡は、「それぞれの酸の pK_a の比較したとき、 pK_a の小さいほう（酸として強いほう）がイオンになる方向に偏る。まず平衡式を書いたのちに、左右の酸（分子型）の pK_a を比べ、左右の平衡が偏る方向を判断し、その偏りを矢印の長さで表現する。

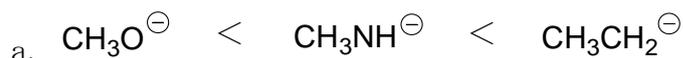


2. 次の分子（またはイオン）の塩基性度の高さを比較し、その理由を述べよ。

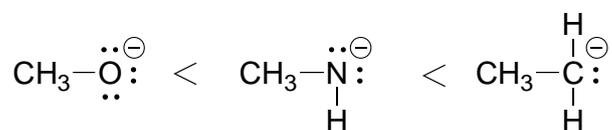
- a. CH_3O^- , CH_3NH^- , $CH_3CH_2^-$ b. HO^- , HS^- , HSe^-



【解答】塩基性を示すのは非共有電子対であり，その非共有電子対が安定化を受けているとプロトンを結合しにくく，塩基性は低い．すなわち，塩基性（度）を比較するときは非共有電子対に着目し，それがどのような状態にあるかを考えればよい．



非共有電子対をもつ原子をルイス式で表すと，



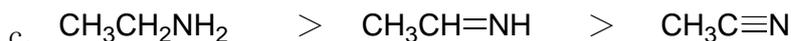
塩基性度の同一周期（周期表の横の並び）の比較．塩基性を示す非共有電子対をもつ原子の電荷は同じ（-1）．周期表の右へ行くほど原子核の陽子数（=プラスの電荷）が多くなり（C → N → O），最外殻にある非共有電子対をより核に近づける．原子核に近づいた非共有電子対は安定化され， H^+ （プロトン）を引きつけにくくなるため，塩基性は弱くなる．



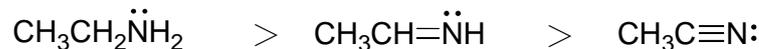
非共有電子対をもつ原子をルイス式で表すと，



塩基性度の同一族（周期表の縦の並び）の比較．塩基性を示す非共有電子対をもつ原子の電荷は同じ（-1）．周期表の下へ行くほど軌道は大きくなり（O → S → Se），最外殻軌道にある非共有電子対（あるいは負電荷）は非極在化する．電子（電荷）が非極在化すると安定化するため，非共有電子対は H^+ （プロトン）を引きつけにくくなり，塩基性は弱くなる．



非共有電子対をもつ原子をルイス式で表すと，



塩基性度の混成軌道の違いによる比較． sp 混成軌道 $>$ sp^2 混成軌道 $>$ sp^3 混成軌道の順で s 性が高く（ p 性が低く），塩基性を示す非共有電子対と原子核との距

離は短くなる（軌道の広がりには大きな差はないと考える）。原子核に近づいた非共有電子対は H^+ （プロトン）を引きつけにくくなるため、 s 性が高いほど塩基性は弱くなる。

3. 次の各組の下線で記した水素の酸性度の高さを比較し、その理由を述べよ（問題2の結果を用いてよい）。

- a. CH_3OH , CH_3NH_2 , CH_3CH_3 b. H_2O , H_2S , H_2Se
 c. $CH_3CH_2NH_3^+$, $CH_3CH=NH_2^+$, $CH_3C\equiv NH^+$
 d. CF_3CH_2COOH , CF_3COOH , CH_2FCH_2COOH

【解答】 H^+ （プロトン）を放出したあとのアニオンの安定性を比較する。アニオンが安定であれば、 H^+ を放出する前の分子は H^+ を放出しやすい、つまり酸性度は高いということになる。また、不安定であれば、 H^+ をだしにくい、つまり酸性度は低いということになる（＝アニオンの安定性の順と対応する酸の酸性度の高さの順は同じ）。言い方を変えると、 H^+ を放出したあとのアニオン（または分子）の塩基性が高いほど、 H^+ を放出する前の酸の酸性度は低く、また H^+ を放出したあとのアニオン（または分子）の塩基性が低いほど、 H^+ を放出する前の酸の酸性度が高い（＝アニオンの塩基性と対応する酸の酸性度の高さの順は逆）

a. アニオンの安定性は、 $CH_3O^- > CH_3NH^- > CH_3CH_2^-$
 （あるいは塩基性度は、 $CH_3O^- < CH_3NH^- < CH_3CH_2^-$ ）
 したがって、酸性度は $CH_3OH > CH_3NH_2 > CH_3CH_3$

b. アニオンの安定性は、 $HO^- < HS^- < HSe^-$
 （あるいは塩基性度は、 $HO^- > HS^- > HSe^-$ ）
 したがって、酸性度は $H_2O < H_2S < H_2Se$

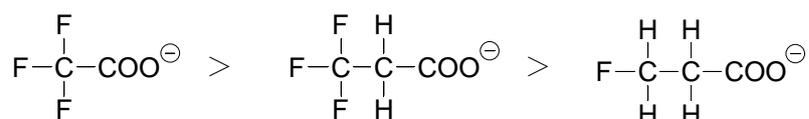
c. 塩基性度は $CH_3CH_2NH_2 > CH_3CH=NH > CH_3C\equiv N$
 したがって、酸性度は、 $CH_3CH_2NH_3^+ < CH_3CH=NH_2^+ < CH_3C\equiv NH^+$

d. フッ素は電気陰性度が大きく、誘起効果により負電荷（非共有電子対）を非局在化し、安定化する。また誘起効果は σ 結合を介して伝播し、原子を経るご

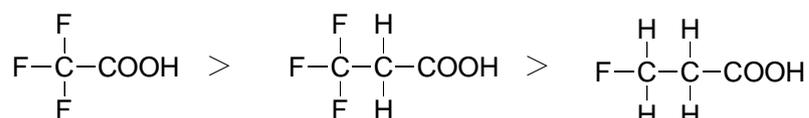
とに減衰する。

CF_3COOH と $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ を比較すると、 H^+ を放出した際にカルボキシル基上に生じた負電荷とフッ素の位置は、前者の方がより近いため、負電荷がより強く非局在化され、安定化される。 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ と $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{COOH}$ を比較すると、同じ β 位 (カルボニル炭素から二つ目の炭素原子) に結合した F の数は前者の方が多く、 H^+ を放出した際に生じる負電荷がより強く非局在化され、安定化される。

したがって、アニオンの安定性の順は、



となり、酸性度の順は、



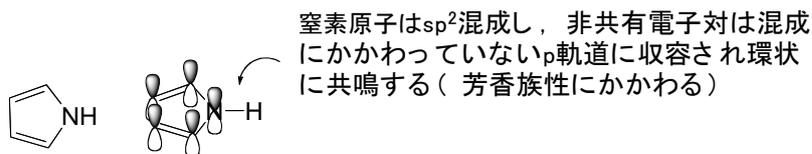
となる。

4. 次の化合物に含まれる窒素の非共有電子対が塩基性を示さない (化合物として中性である) 理由をそれぞれ述べよ。

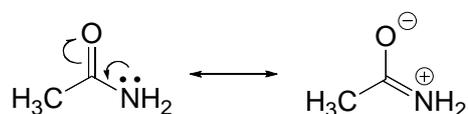
a. ピロロール b. アセトアミド c. アセトニトリル

【解答】窒素のもつ非共有電子対が大きく安定化されていると、その非共有電子対はもはや H^+ を引きつける能力をもたず塩基性を示さない。そのような安定化要因として、芳香族の安定化、カルボニル基による共鳴、 sp 混成などがある。

a. ピロロールでは、非共有電子対が環状に共鳴して芳香族性にかかわることにより、大きく安定化する。その芳香族性による安定化を獲得するために、窒素原子は sp^2 混成をとる。混成せずに残った p 軌道に非共有電子対 (つまり電子 2 個) を入れると、もともとあった二つの二重結合の π 電子 4 個と合わせて 6 個の電子が環状に共鳴して芳香族性を示す。この非共有電子対は、もし H^+ と結合すると環状の共鳴にかかわることができなくなり、芳香族性が失われて大きく不安定化するため、 H^+ を結合しない。すなわち塩基性を示さない。



b. アミド窒素の非共有電子対の電子は、その隣に結合したカルボニル基と下記のように共鳴している。このように非共有電子対が非局在化していることのほかに、N上に正電荷を持ち非共有電子対を持たない右の構造の寄与のため、アミド窒素の非共有電子対は H^+ を結合することができない。したがって塩基性を示さない。

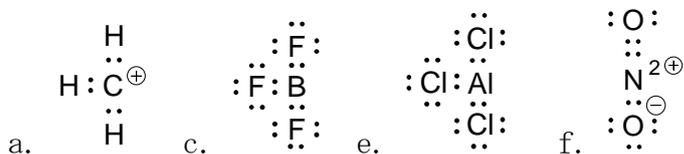


c. $C\equiv N$ 三重結合におけるC, N原子は sp 混成をとっており、N上の非共有電子対は sp 混成軌道に収容されている。 sp 混成軌道はs性が高く、原子核に近いいため、その軌道に収容された非共有電子対は H^+ を引きつける能力が小さく、塩基性を示さない(非共有電子対が原子核と近い位置にあるため安定化されているので H^+ を引きつける能力が小さいと考えてもよい)。

5. 次の分子種のうち(中心原子が)ルイス酸として働くものを選び、ルイス構造式で記せ。

- a. CH_3^+ b. NH_4^+ c. BH_3 d. H_2S e. $AlCl_3$ f. ${}^+NO_2$

【解答】中心原子が最外殻に空の軌道をもつもの(最外殻に電子を6個しかもたないもの)を選べばよい。



正解以外の分子(イオン)種のルイス式は以下の通り。

