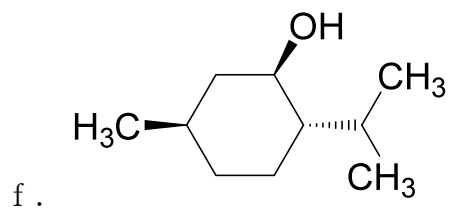
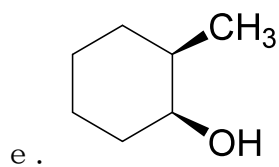
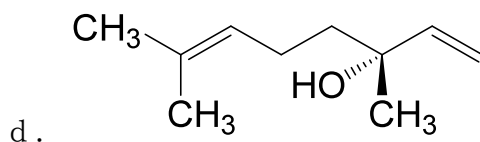
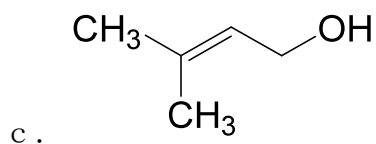
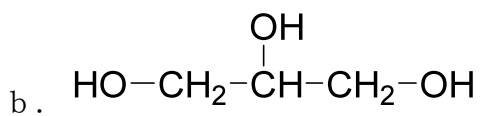
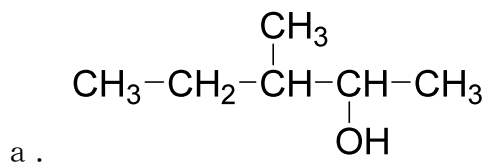


『有機化学』章末問題解答 10 章

1. 次の化合物の IUPAC 名を記せ.



【解答】

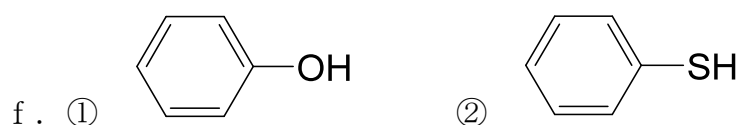
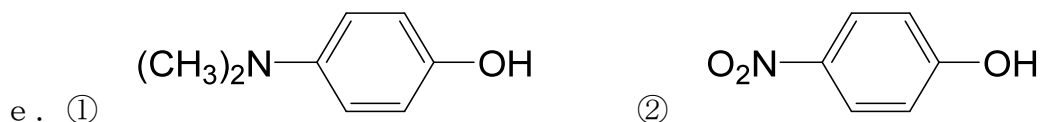
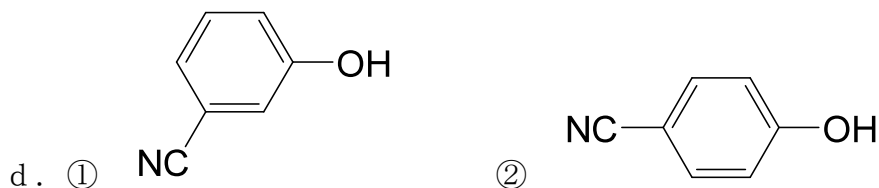
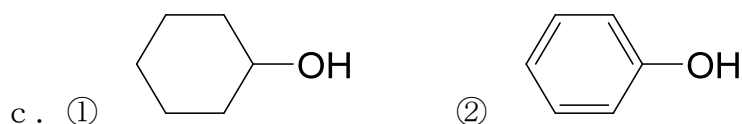
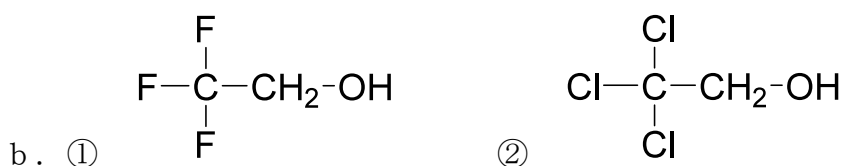
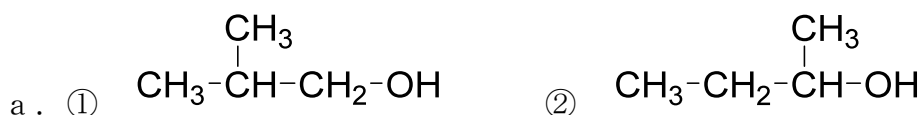
準備中

2. ジエチルエーテルと 1-ブタノールは同じ分子量をもつ化合物であるが、1-ブタノールの沸点の方がジエチルエーテルに比べて高い。この理由を説

明せよ。

【解答】沸点は、その化合物の分子量と化合物に含まれる官能基の種類によってきまる。分子間力が強いものほど沸点は高くなる。ジエチルエーテルと 1-ブタノールはともに $C_4H_{10}O$ の分子式で示される同一分子量の化合物であるが、前者にはエーテル構造、後者にはヒドロキシ基が含まれている。ヒドロキシ基は分子間で水素結合のネットワークを築くが、エーテル構造は疎水性の相互作用だけであり、前者の水素結合を切断する方がはるかに高いエネルギーを必要とする。このため、ヒドロキシ基を有する 1-ブタノールの方がエーテル構造を有するジエチルエーテルよりも沸点が高い。

3. 次の化合物のうち、どちらの化合物が水溶液中における酸性度が高いか、その理由とともに示せ。



【解答】a. ①と②のヒドロキシ基が結合した炭素の電子密度を比べると、アルキル置換基の数が少ない①の方がアルキル置換基の数が多い②よりも電子密度が低い。ヒドロキシ基が結合した炭素の電子密度が下がると、2 次的にヒドロキシ基の酸素上の電子密度も下がり、プロトンを放出しやすくなる。よって、①の方が②よりも酸性度が高い。

b. ①と②のヒドロキシ基が結合した炭素の電子密度を比べると、電気陰性度の大きなフッ素置換基がついた①の方が、塩素置換基がついた②よりも電子密度が低い。よって、①の方が②よりも酸性度が高い。

c. ①は電子供与性を示すアルキル基にヒドロキシ基が結合しているので、ヒドロキシ基の酸素上の電子密度は上昇し、水素を放出しにくくなっている。②はヒドロキシ基の酸素上の電子はベンゼン環と共役しているので、酸素上の電子密度は低下し、水素を放出しやすくなっている。よって、②の方が①よりも酸性度が高い。

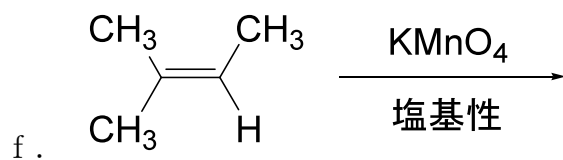
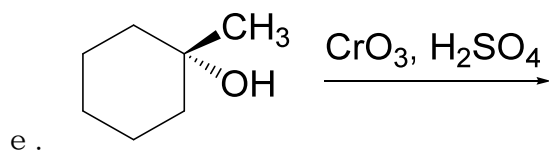
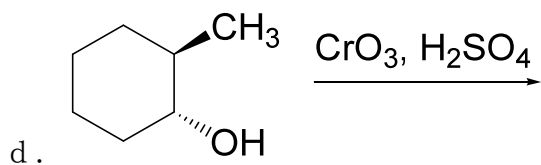
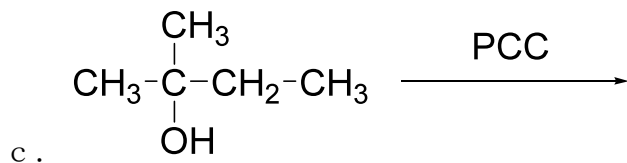
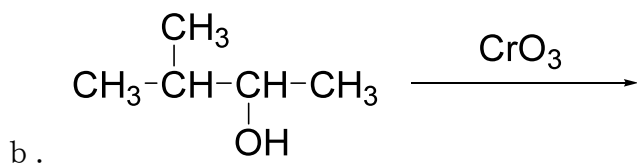
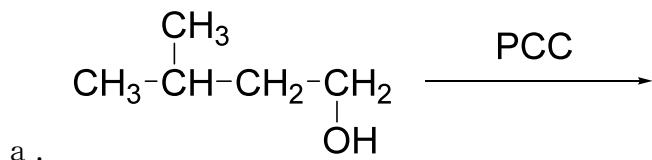
d. 電子求引性基であるシアノ基とベンゼン環、フェノール性ヒドロキシ基の位置関係を見てみると、シアノ基とヒドロキシ基がメタの位置関係にある①はシアノ基とベンゼン環、ヒドロキシ基とベンゼン環がそれぞれ共役しているが、シアノ基とヒドロキシ基がパラの位置関係にある②はシアノ基、ベンゼン環、ヒドロキシ基の 3 者が全て共役している。②におけるヒドロキシ基の酸素上の電子はベンゼン環を介してシアノ基にも流れることができるので、酸素上の電子密度は低下し、水素を放出しやすくなっている。よって、②の方が①よりも酸性度が高い。

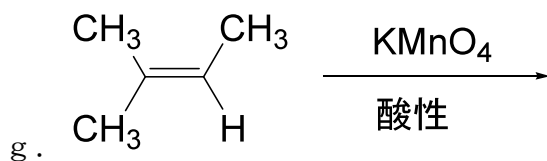
e. ①は電子供与性基であるジメチルアミノ基がヒドロキシ基のパラ位に結合していることから、ヒドロキシ基の酸素上の電子密度を押し上げている。一方、②は電子求引性基であるニトロ基がヒドロキシ基のパラ位に結合していることから、ヒドロキシ基の酸素上の電子密度を下げ、水素を放出しやすくなっている。よって、②の方が①よりも酸性度が高い。

f. 原子核は酸素よりも硫黄の方が大きく、それ故、硫黄上の電荷の方が酸素上

の電荷よりも安定に存在できる．プロトンが解離した後の負電荷は②の方が安定であり，②の方が①よりも酸性度が高い．

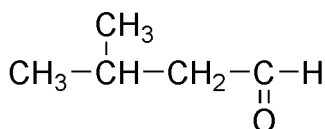
4. 次の反応における主生成物を示せ．



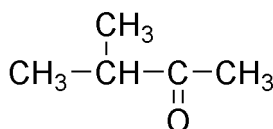


【解答】

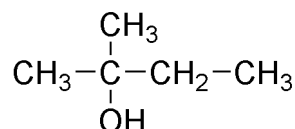
a.



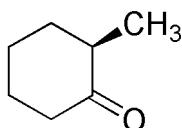
b.



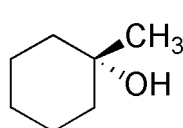
c. 未反応



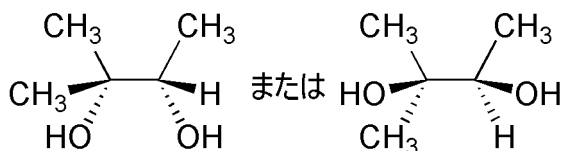
d.



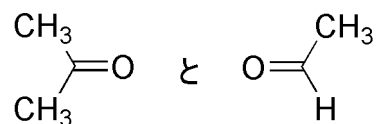
e. 未反応



f.

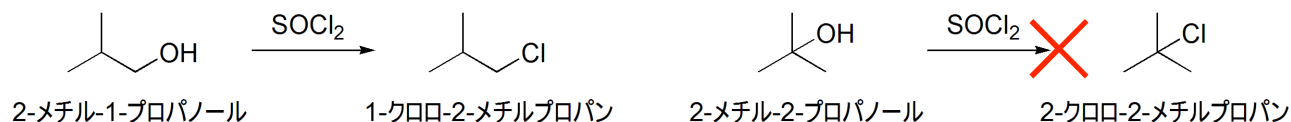


g.



5. 2-メチル-1-プロパノールを塩化チオニルと反応させると 1-クロロ-2-メチルプロパンが得られるが、2-メチル-2-プロパノールを同様に反応させると 2-クロロ-2-メチルプロパンは得られない。この理由を説明せよ。

【解答】 問題文に書かれた内容をスキームにすると次のようになる。



塩化チオニルを用いてアルコールを塩化物に変換する反応は、求核付加-脱離反応によるエステル生成過程と脱離した塩素イオンによる S_N2 反応の二段階で進行する。1 級ヒドロキシ基も 3 級ヒドロキシ基もともにエステル生成過程は反応が進行するが、1 級エステルの S_N2 反応は進行するものの、3 級エステルの S_N2

反応は進行せず，脱離が優先しておこり 2-メチルプロペンが生成するので，2-クロロ-2-メチルプロパンは得られない。