

第 2 章

2.1

s 軌道電子: 1 種類のみで、対称な球形の電子分布をもつ。

p 軌道電子: 3 種類あり、互いに直交する方向性をもった電子分布をもつ。

2.2

	Li ⁺	B	Mg	Al ³⁺	S ²⁻	Cl ⁻	Ca
陽子数:	3	5	12	13	16	17	20
電子数:	2	5	12	10	18	18	20

2.3

水素化物イオンは最外殻(K殻)に2個電子をもち、ヘリウム原子と同様に満たされた状態であるため。

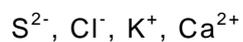
2.4

原子やイオンは最外殻がすべて満たされた状態で安定になる性質がある。L殻では最大収容電子数が8個のため、この最外殻電子数8個の安定化された状態をオクテット構造という。

2.5

フッ化物イオン、ナトリウムイオンともにネオン原子と同じ電子構造をもつ安定なイオンである。

2.6



2.7

周期表の1族元素はすべて最外殻に1個の価電子をもち、それを放出することによって安定なカチオン(一つ内側の殻が閉殻構造)となるため電氣的に陽性な性質がある。17族元素は逆に最外殻が閉殻構造の希ガス元素(18族)より1個少ないため、電子を受け取って安定なアニオンになりやすく、電氣的に陰性である。

2.8

炭素は電氣的に中性で、電子の偏りのない共有結合をつくり、原子間の電氣的反発が少ないため。

第 3 章

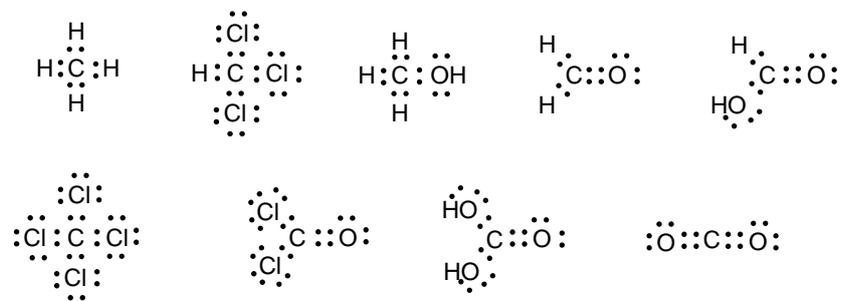
3.1

イオン結合 : カチオンの正電荷とアニオンの負電荷の間の静電引力による結合。

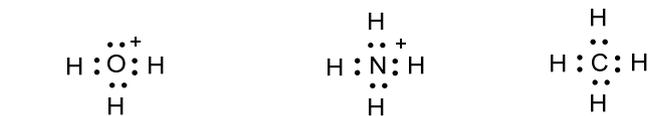
共有結合 : 2つの原子が電子を1個ずつ出し合い、2個の電子を両側の原子が共有することによる結合。

配位結合 : 一方の原子が2個の電子を相手の原子にあたえてつくる結合。

3.2



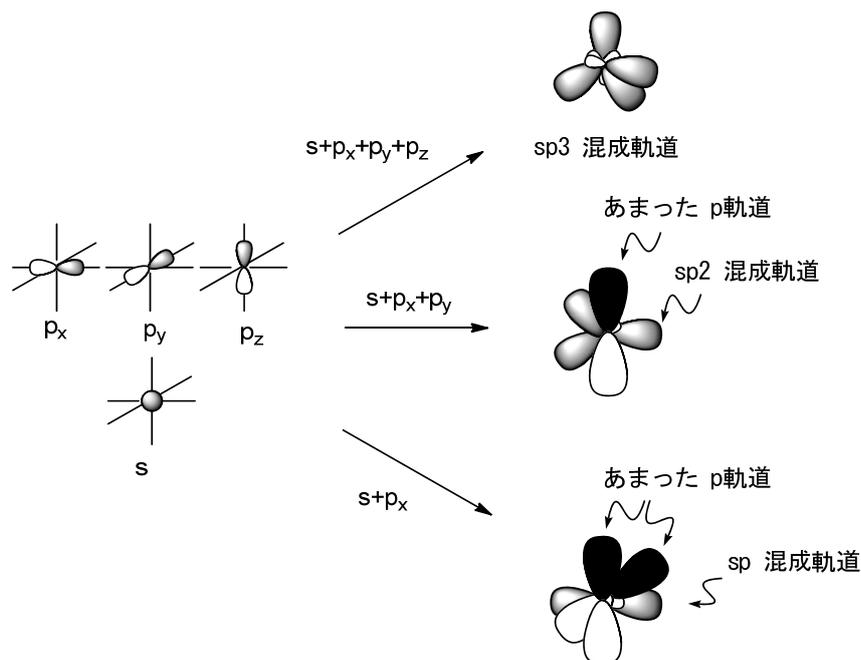
3.3



オキシニウムイオン アンモニウムイオン メタン

オキシニウムイオンは水の酸素原子のローンペアに水素イオンが配位結合してできたカチオンで、アンモニアとアンモニウムイオンの関係と同じである。

3.4



sp^3 混成軌道は $s+p_x+p_y+p_z$ の 4 電子、 sp^2 混成軌道は $s+p_x+p_y$ の 3 電子、 sp 混成軌道は $s+p_x$ の 2 電子による混成軌道である。

3.5

p 軌道電子は互いに直交する 3 種類があり、そのうち 2 個がエチレンの炭素の sp^2 混成軌道に使われている。 sp^2 炭素の σ 結合はこの 2 個の p 軌道電子で決定される平面方向に延びており、残った p 電子でつくられる π 結合はこの平面に直交する方向に立つことになる。

3.6

エチレンやアセチレンは π 結合をもち、その結合電子が広がりをもっているため、種々の電氣的に陽性な反応剤の攻撃を受けやすいため。

3.7

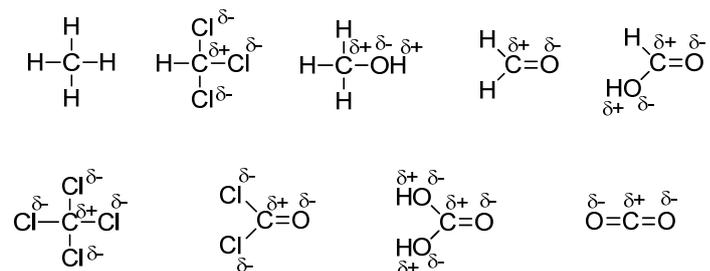
二酸化炭素の炭素は両側の酸素と二重結合で結合しており、2 本の π 結合をもつ。またシアン化水素の炭素は窒素と三重結合で結合しており、同様に 2 本の π 結合をもつ。すなわち両者とも 2 本の π 結合を形成できる sp 混成軌道をとっている。

3.8

σ 結合は結合の方向と電子の軌道の方向が一致しており、軌道の重なりが大きいのに対し、 π 結合は軌道の向きと結合方向が直交しており、軌道の重なりが弱いため。

第 4 章

4.1



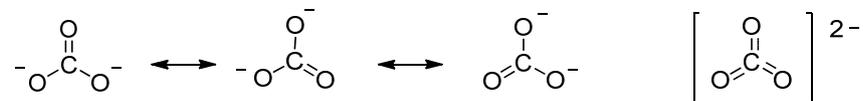
4.2

エタノールのヒドロキシ基の O-H 結合は分極しており、水のように分子間で水素結合を形成することができるのに対し、ジメチルエーテルではこのような寄与がないため。

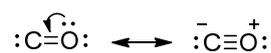
4.3

酢酸イオンの 2 つの C-O 結合は形式的には一方が二重結合、他方が単結合であるが、実際には共鳴によって電子が非局在化しており、完全に対称な構造をとっているため。

4.4



4.5



一酸化炭素はの炭素-酸素間結合が二酸化炭素のそれより短いことは、この結合が三重結合性を帯びているためであり、図のような共鳴構造の寄与が考えられる。

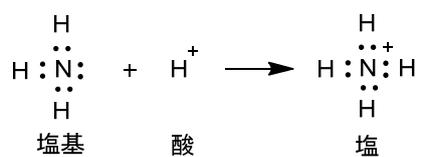
4.6

1,3-ブタジエンでは 2 個のエチレンユニットの π 結合が平行に配置することによって共役安定化している。エチレンユニットの炭素、水素は π 結合と直交する平面上にあるため、すべての炭素、水素は同一平面上に配置することになる。

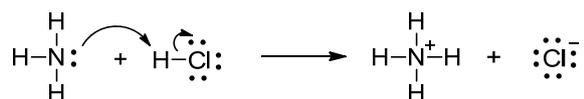
4.7

酸：電子対の受容体。

塩基：電子対の供与体。



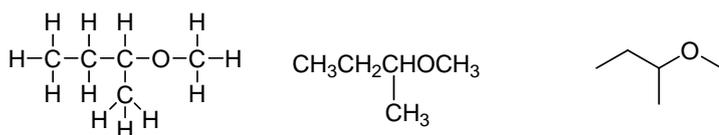
4.8



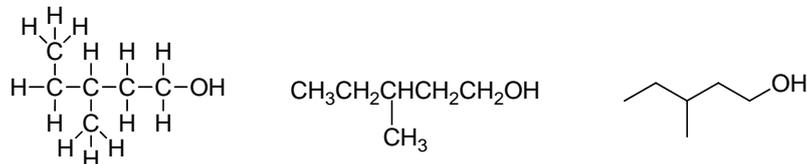
第 5 章

5.1

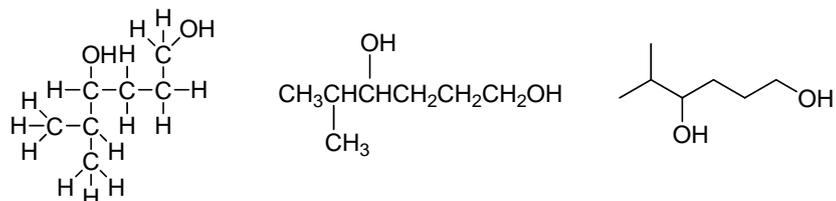
(i)



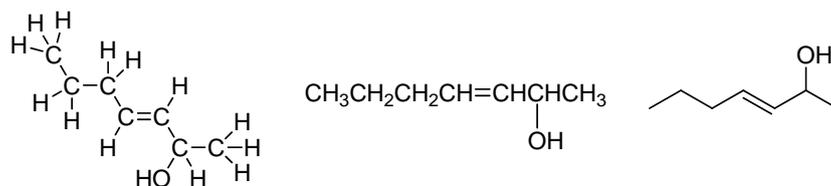
(ii)



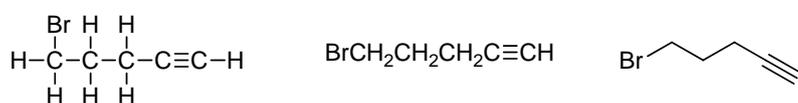
(iii)



(iv)



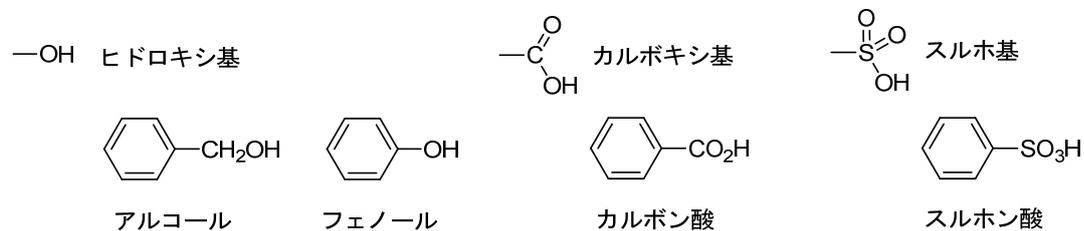
(v)



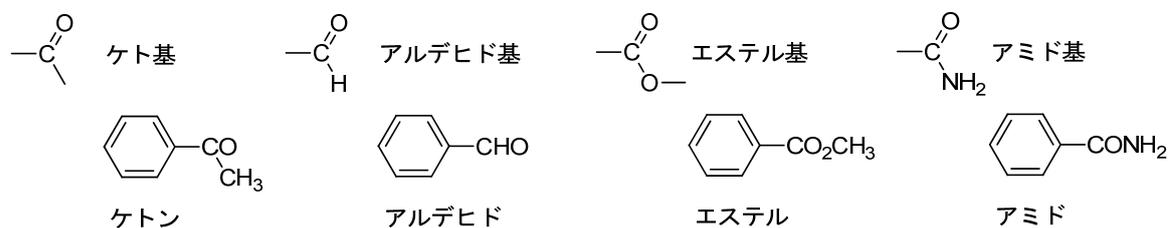
5.2

i) C_9H_{20} ii) C_7H_8 iii) $C_6H_{12}O_5$ iv) $C_6H_{10}O_2$ v) $C_{15}H_{22}O$

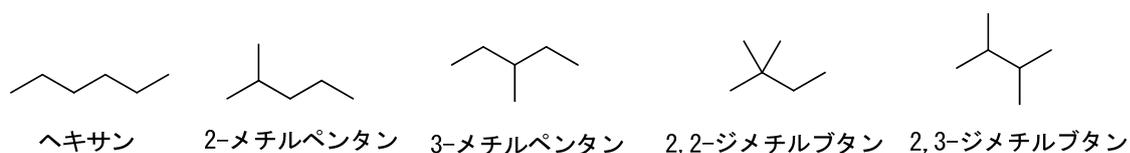
5.3



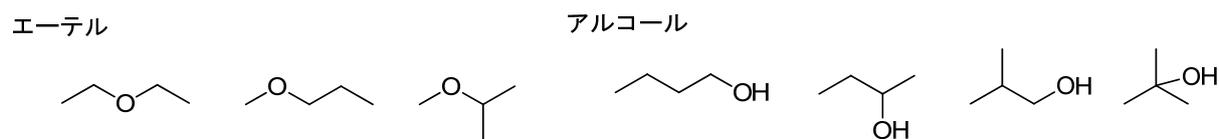
C=O



5.4



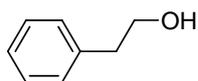
5.5



5.6



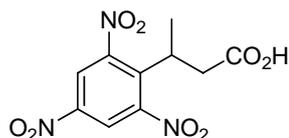
5.7



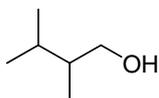
2-フェニルエタノール



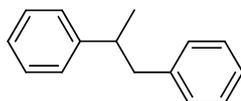
3,3-ジメチルペンタン



3-(2,4,6-トリニトロフェニル)ブタン酸



2,3-ジメチル-1-ブタノール



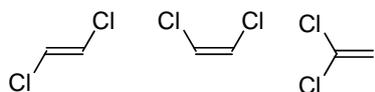
1,2-ジフェニルプロパン

5.8

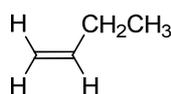
IUPAC 命名法では最も長い炭素鎖を基本骨格として命名するので、枝分れのある炭化水素では全炭素数よりも短い炭化水素が骨格となるため。

第 6 章

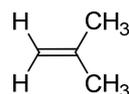
6.1



6.2



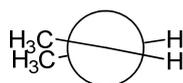
1-ブテン



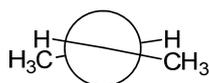
2-メチルプロペン

1-ブテンや 2-メチルプロペンでは、二重結合の片方の炭素に結合している置換基が同一であり、他方の炭素上の置換基との相対的位置関係に差が出ないため。

6.3



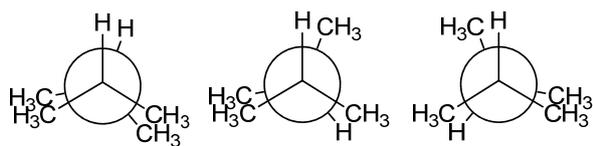
シス-2-ブテン



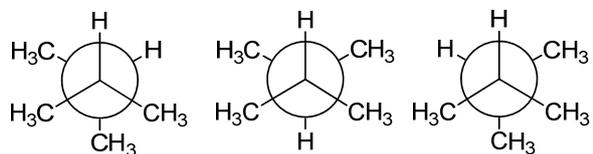
トランス-2-ブテン

アルケンは sp^2 炭素同士の結合であり、すべての置換基は同一平面上にあるため、ニューマン投影図では重なり形になる。ねじれ形になるということは π 結合の切断を意味する。

6.4



“重なり形”



“ねじれ形”

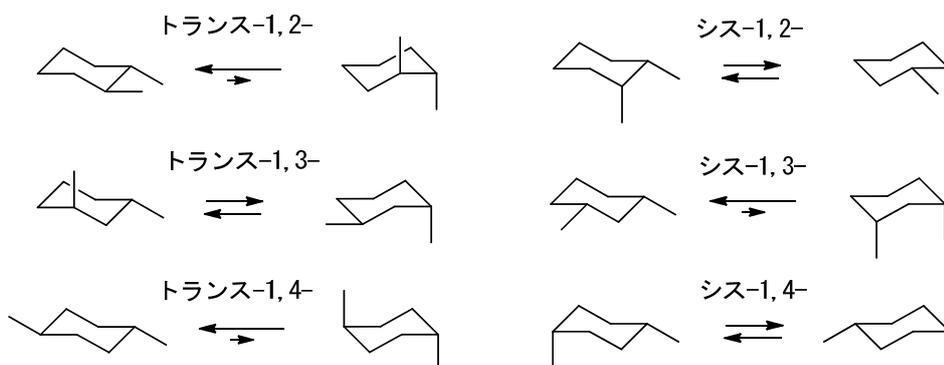
6.5

安定なコンホメーションでは、すべての炭素-炭素結合についてブタンの C2-C3 間のように最安定なアンチ形をとるのでジグザグ形になる。

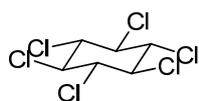
6.6

シクロヘキサンはいす形コンホメーションをとることによってすべての炭素間結合がねじれ形に配置し、結合角がひずみのない 109° の角度をとることができるため。

6.7



6.8



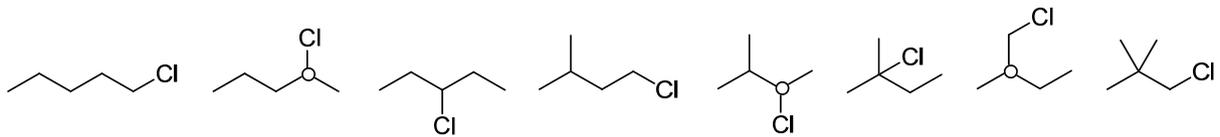
第 7 章

7.1

キラル: グローブ、ゴルフクラブ、ハサミ、ネジ、ワイシャツ、など。

アキラル: バット、ボール、鉛筆、クギ、T シャツ、など。

7.2



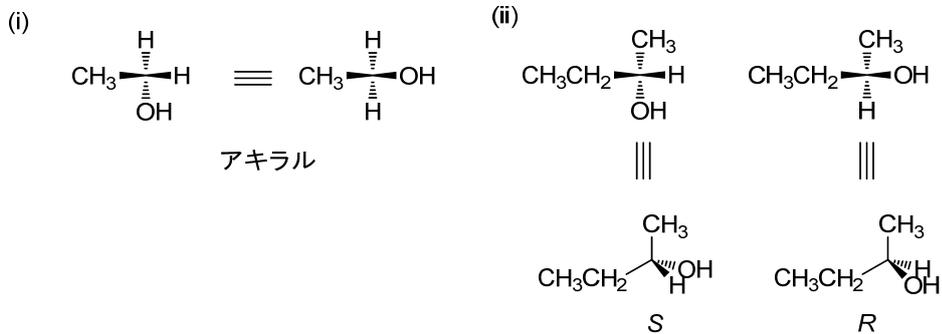
7.3

+/-、*d/l*: 平面偏光を右に回転させるもの(+,*d*)と左に回転させるもの(-,*l*)。

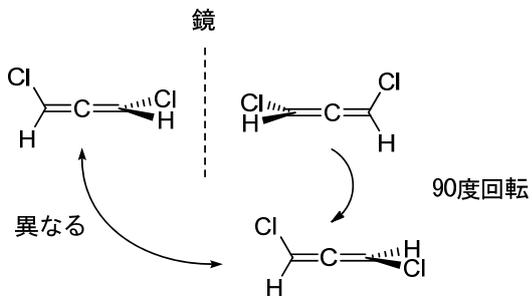
D/L: 右旋性のグリセルアルデヒドに対応する置換基配置のもの(*D*)とその鏡像体(*L*)。

R/S: 順位則により最低順位置換基の裏側から分子を見たときに他の 3 置換基の配置を高順位のものからたどって時計回りのもの(*R*)と反時計回りのもの(*S*)。

7.4



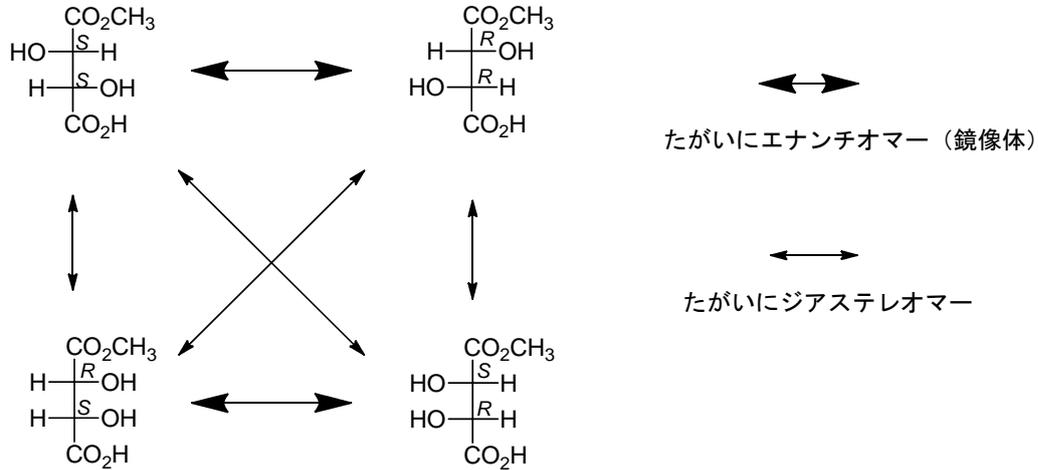
7.5



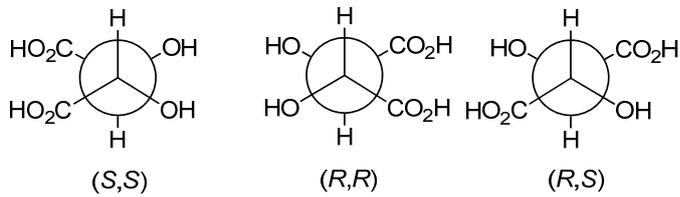
7.6

(R)-乳酸と(R)-アミンの塩は(R,R)体、(S)-乳酸と(R)-アミンの塩は(S,R)体となり、両者はジアステレオマーの関係にあるので、溶解度等の物理的性質が異なるため容易に分離できる。

7.7



7.8

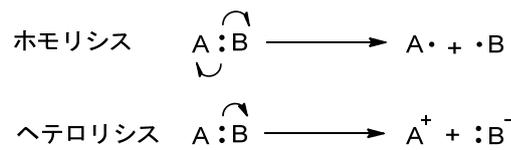


第 8 章

8.1

ラジカル反応は 1 電子移動、イオン反応は 2 電子移動による結合の切断、生成をとまう反応。

8.2



8.3

求電子反応は電子不足化学種が電子対を求めて反応が起きる。すなわちルイス酸がルイス塩基を攻撃する。

求核反応は電子豊富化学種が電子不足種を求めて反応が起きる。すなわちルイス塩基がルイス酸を攻撃する。

8.4

出発物から生成物へのエネルギー変化のうち、途中に通る過渡的なエネルギー極大状態を遷移状態、そこに達するのに必要なエネルギーを活性化エネルギーという。

活性化エネルギーの山を2回越す二段階反応において、活性化エネルギーが大きい方の段階を律速段階、2つの遷移状態にはさまれたエネルギー極小の準安定状態を中間体という。

8.5

発熱反応は出発物と生成物間の熱収支は発熱になるが、途中で高エネルギーの遷移状態を経ねばならないため、加熱によって反応速度が増大する。

8.6

濃度：反応チャンス(反応分子の出会い)が変化する。

温度：活性化エネルギーを越えるに足る潜在エネルギーをもつ分子数が増える。

触媒：より活性化エネルギーの小さい別経路の反応をあたえる。

8.7

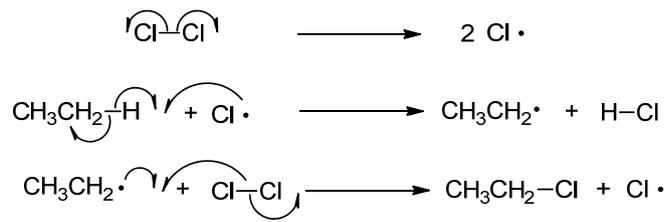
一分子反応、すなわち反応物が他の影響を受けずに自発的に分解する段階が律速段階になっている反応。

8.8

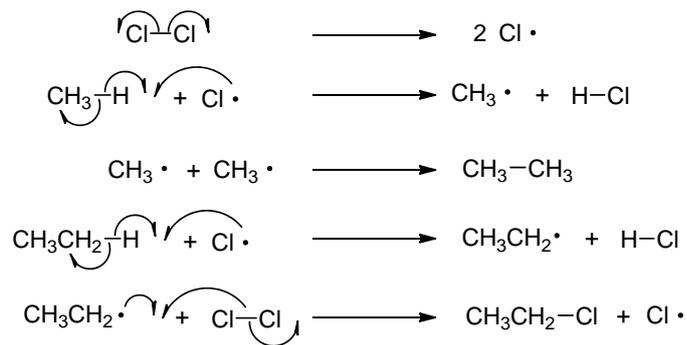
速度論生成物を得るにはより反応が平衡状態に達しないようにより低い温度でおだやかに反応を行ない、熱力学生成物を得るには十分にエネルギーを与えた状態で反応を行なう。

第 9 章

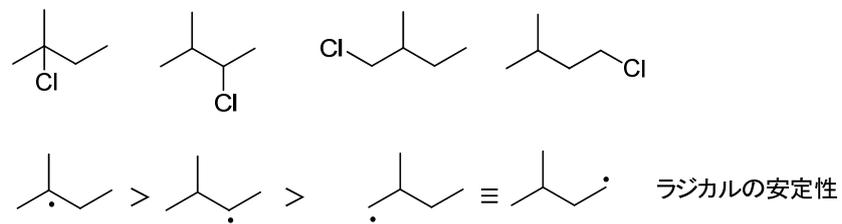
9.1



9.2



9.3



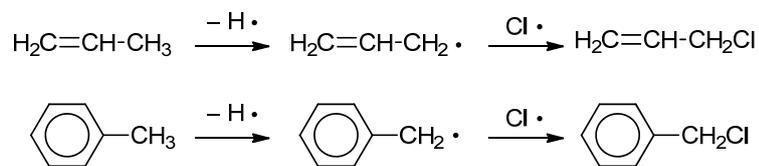
9.4

塩素（塩素分子のホモリシスが律速段階）。

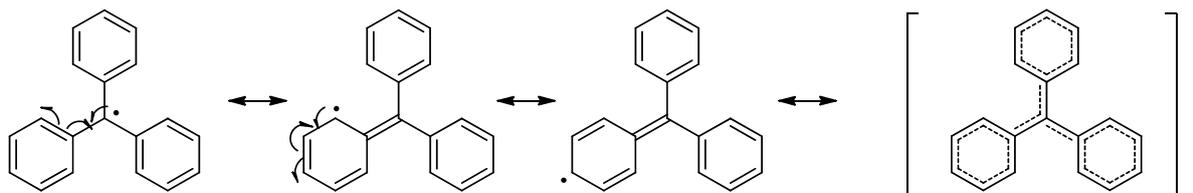
9.5

臭素化反応は吸熱反応であるため。

9.6



9.7



ラジカルが共鳴によって3個のベンゼン環に均等に非局在化できるため。

9.8

リノール酸の11位のメチレンは両側を二重結合にはさまれているため安定なラジカルとなりうるが、オレイン酸は二重結合が1個のみであり、このような安定ラジカルができないため。

第10章

10.1

S_N2 反応は脱離するハロゲンの裏側から求核試剤の攻撃が起きるため、攻撃される炭素に結合している残り3個の置換基の立体障害が大きく反応性を左右する。このため立体的に小さい水素を多くもつ級数の低いハロゲン化物が有利になる。

S_N1 反応では、ハロゲン化物イオンの脱離によるカルボカチオン生成が律速段階であるため、安定なカルボカチオンすなわち級数の高いカルボカチオンを生成しうるハロゲン化物が有利になる。

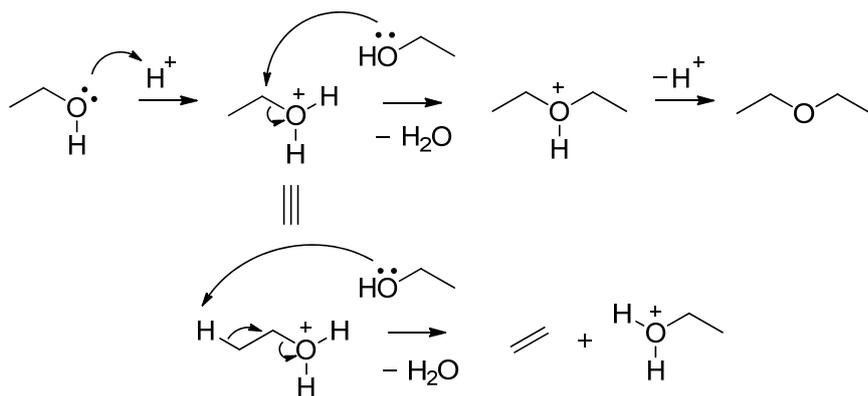
10.2

S_N1 反応はカルボカチオン中間体を経るため、より安定なカチオンに変化する場合は、骨格転位を起こす余地があるが、 S_N2 反応は求核試剤の攻撃とハロゲンの脱離が同時に進行し、カチオン中間体を経由しないため転位反応は起こらない。

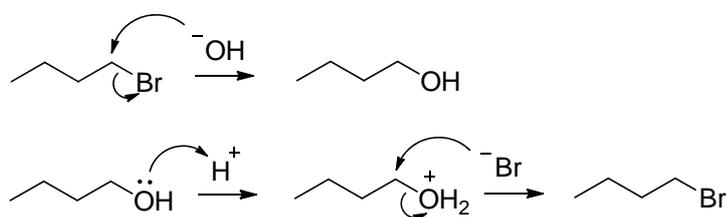
10.3

キラルな出発物質を用いれば、そのキラリティが生成物では反転していることを旋光性で確かめることができる。

10.4

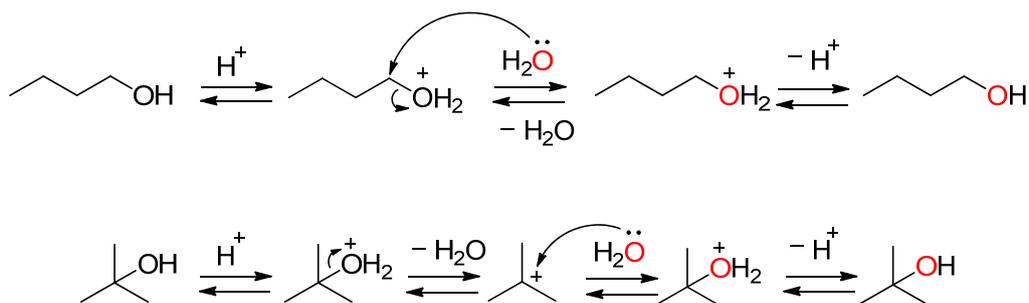


10.5



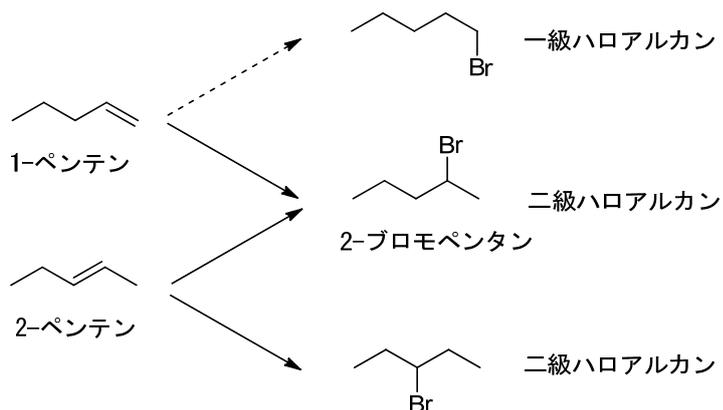
1-ブロモブタンでは脱離能の高い臭化物イオンが脱離する反応であり、強い求核剤である塩基性の水酸化物イオンの攻撃で置換反応が起こるのに対し、1-ブタノールでは水酸化物イオンの脱離能が低いため酸性条件でプロトン化してオキソニウムイオンとした後に水分子を脱離させる必要があるため。

10.6



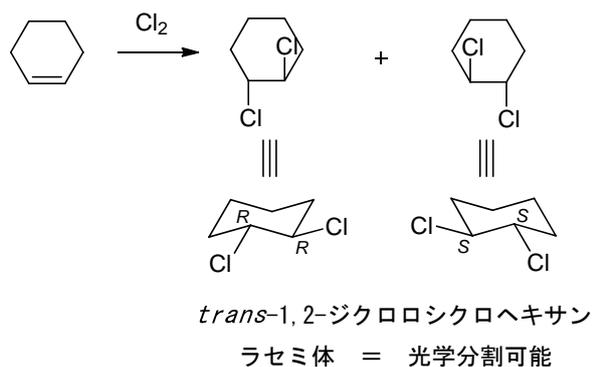
いずれも過剰の重酸素水と酸触媒を用いて求核置換反応を起こさせればよい。反応系は平衡状態になるので、用いたアルコールと重酸素水のモル比に応じた生成物が得られる。

11.3



1-ペンテン、2-ペンテンのいずれからも生成するが、2-ペンテンからは同じ二級ハロアルカンである 2-ブロモペンタンが同程度生成すると考えられるため、1-ペンテンの方が望ましい。

11.4



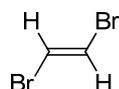
11.5

中間に生成した環状ブロモニウムカチオンを水分子が攻撃して開環反応を起こした。

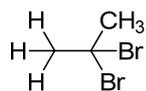
11.6

アセチレンに 1 分子目の塩化水素が付加して生成したクロロエチレンは非対称アルケンであるため、マルコフニコフ則により水素の多い側の炭素にさらに水素が付加したため。

11.7



11.8



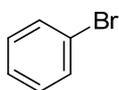
第 12 章

12.1

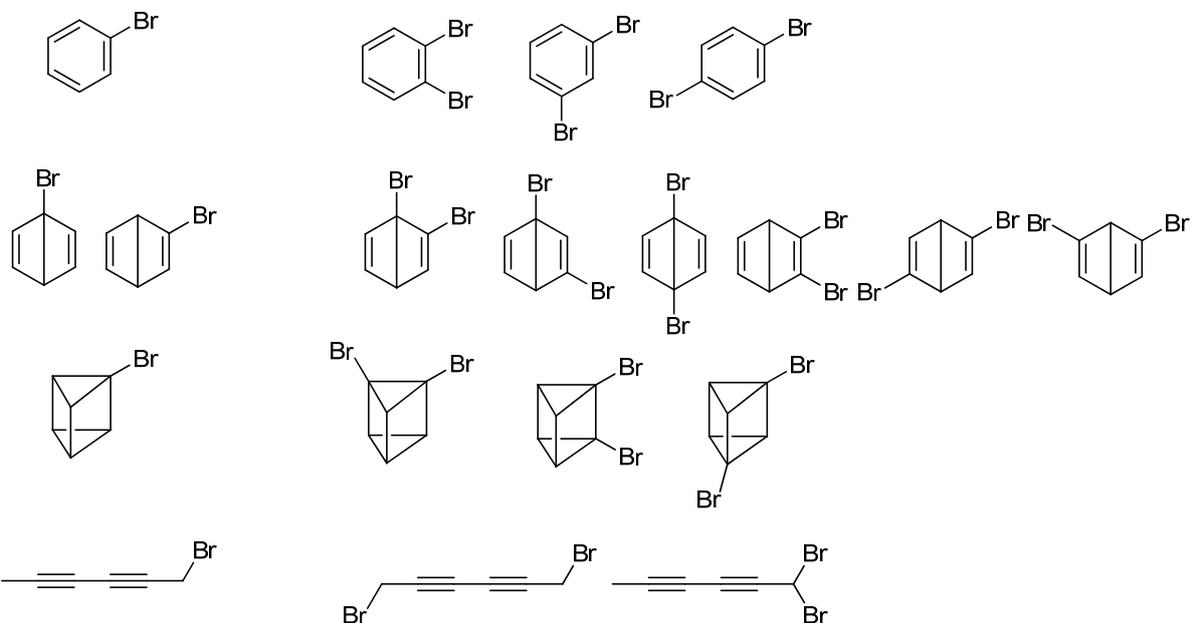
古典的には一群のベンゼン誘導体のように芳香を有すること、現在では環状共鳴構造をもちヒュッケル則により安定化する。

12.2

一置換体

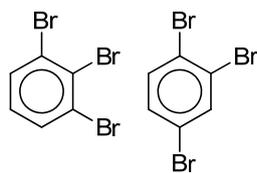


二置換体

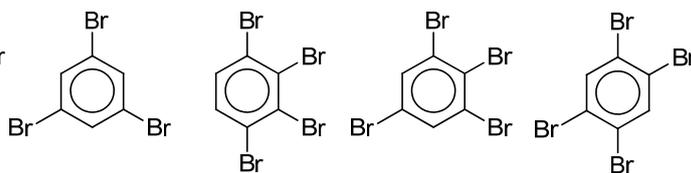


12.3

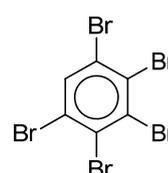
三置換体



四置換体



五置換体



12.4

ケクレ構造は六角形に二重結合が 3 個はいる、その位置がきわめて速く連続的に移動している構造。環状共鳴構造は 6 個の π 電子が環状に一様につながった構造。

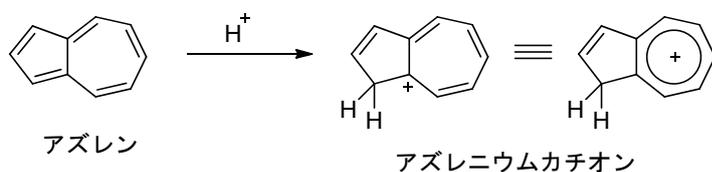
12.5

ベンゼンの各炭素間には通常の σ 結合の他に π 電子6個からなる π 結合が存在するが、環状共鳴構造により6本の結合上に6個の電子が一樣に分布している。そのため結合1ヶ所あたり0.5本分となり、 σ 結合とあわせて1.5本分、すなわち二重結合よりは弱く単結合より強い。

12.6

ベンゼンは形式的にはシクロヘキサンに二重結合が3個はいつて構造であるが、環状共鳴構造により大きくエネルギーが低下しているため。

12.7

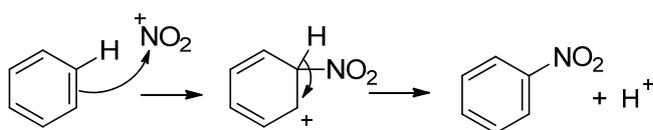


12.8

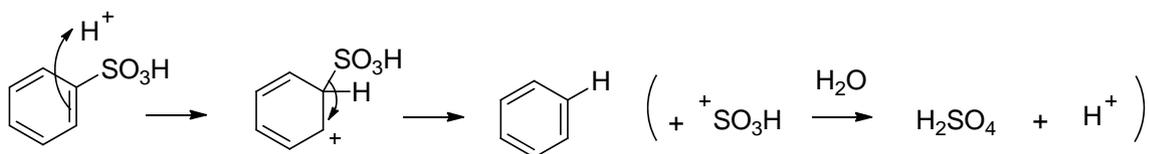
ピロールの窒素のローンペアは環状共鳴構造に組み込まれているため、他の原子に塩基として供与することができにくい。イミダゾールでは2個の窒素のうち1個のローンペアは環状共鳴構造に参加していないため塩基性を示す。

第13章

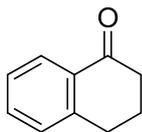
13.1



13.2



13.3



13.4

フェノールのヒドロキシ基はオルト-パラ配向性基であると同時に電子供与性のベンゼン環活性化基であるため、強い条件のニトロ化反応ではすべてのオルト、パラ位に置換反応が進行するため。

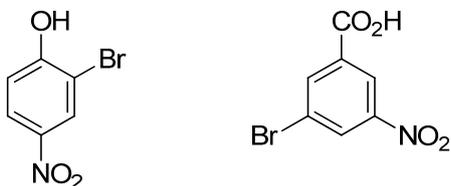
13.5

オルト-パラ配向性： $-\text{NHCOCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 メタ配向性： $-\text{COCH}_3$ 、 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CF}_3$

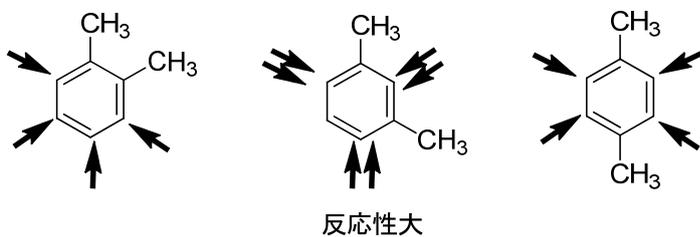
13.6

アミノ基の窒素上のローンペアの共鳴効果によるベンゼン環への電子供給力が、メチル基の電子を押し出す力よりはるかに強いため。

13.7



13.8



第 14 章

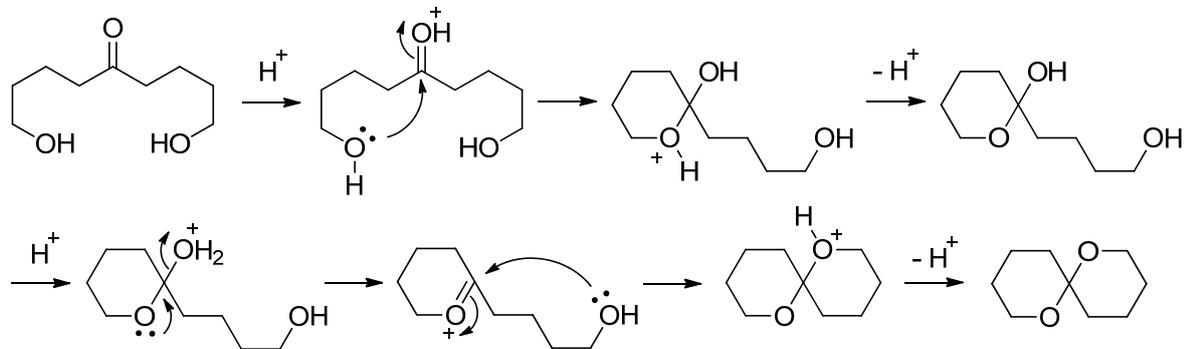
14.1

アルキル基の電子供与性が炭素の負電荷を強めるので安定性は逆になる。

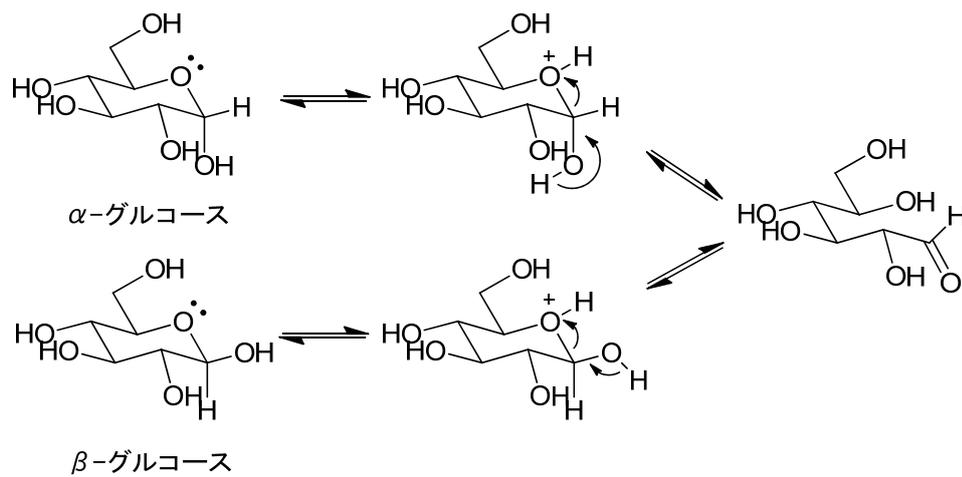
14.2

カルボニルの炭素-酸素間二重結合は酸素の電気陰性度の高さのために分極しており、相対的に炭素の電子密度が下がっているため。

14.3



14.4

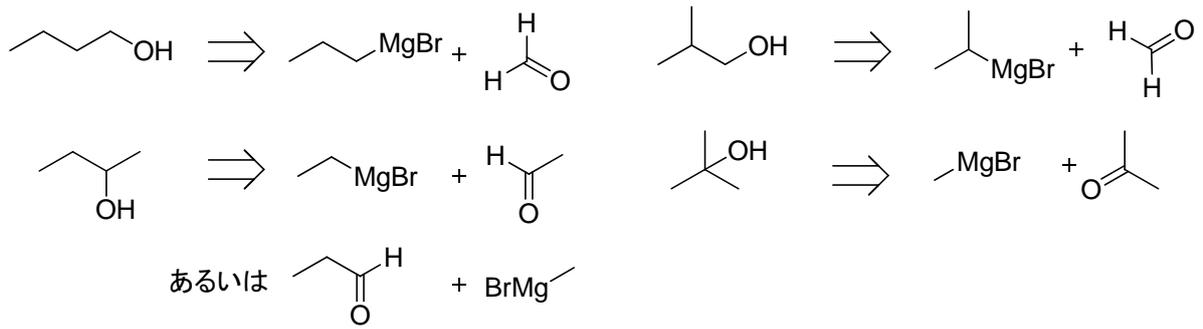


α 体が $a\%$ 、 β 体が $(100-a)\%$ とすると

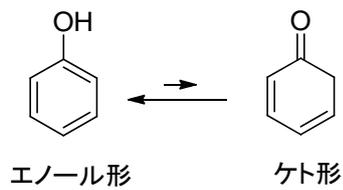
$$112.2 \cdot a / 100 + 18.7 \cdot (100 - a) / 100 = 52.7 \text{ より}$$

$$a = 36.4 \quad \alpha : \beta = 36.4 : 63.6$$

14.5

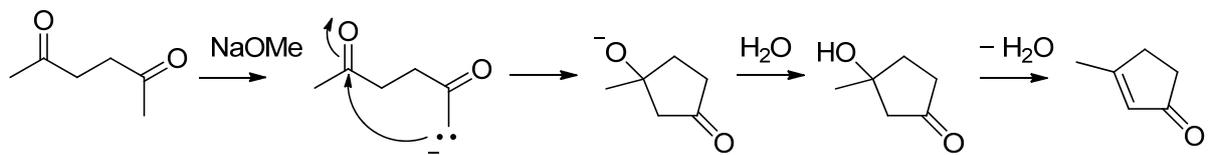


14.6

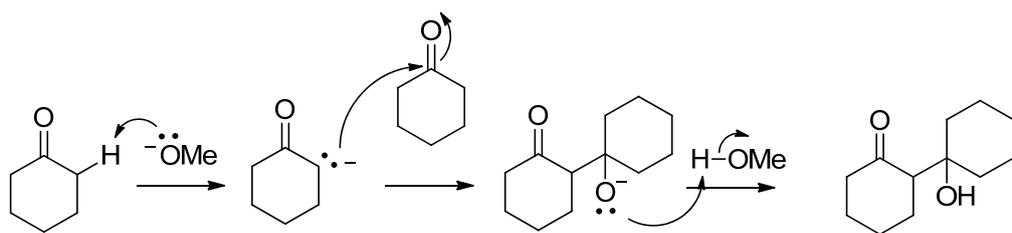


エノール形はベンゼン環共鳴安定化構造をもっているのに対し、ケト形にはそれがないため。

14.7

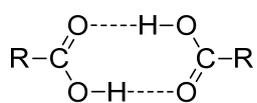


14.8

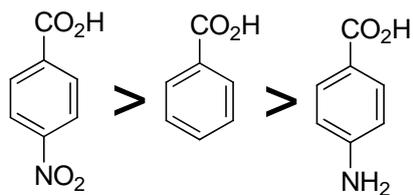


第 15 章

15.1

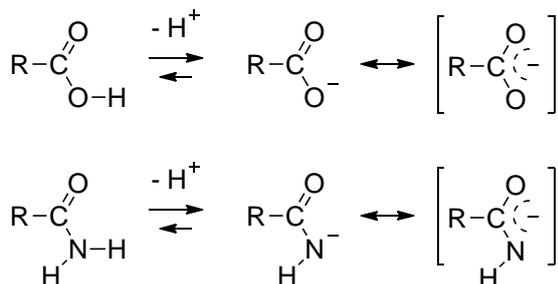


15.2



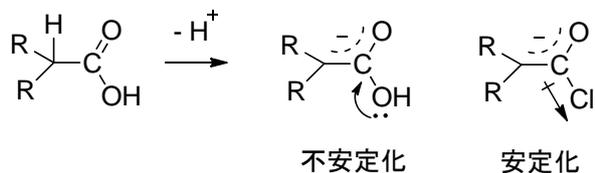
それぞれが解離したカルボキシレートアニオンの安定性を考えたとき、電子求引性のニトロ基は負電荷を非局在化して安定化するのに対し、電子供与性のアミノ基は逆に不安定化するため。

15.3



アミドはカルボン酸の OH の酸素を窒素で置換した形に相当するので、カルボン酸が OH からプロトンを放出して共鳴安定化できるカルボキシレートアニオンになるのと同様に、NH からプロトンを放出して安定なアニオンとなれるため。

15.4



カルボン酸の OH 基は共鳴効果により電子供与性を示し、ハロゲンは誘起効果により電子求引性を示す。したがって、エノラートイオンの安定性は負電荷を非局在化できる酸ハロゲン化物の方が高く、 α 水素の酸性度が高い。

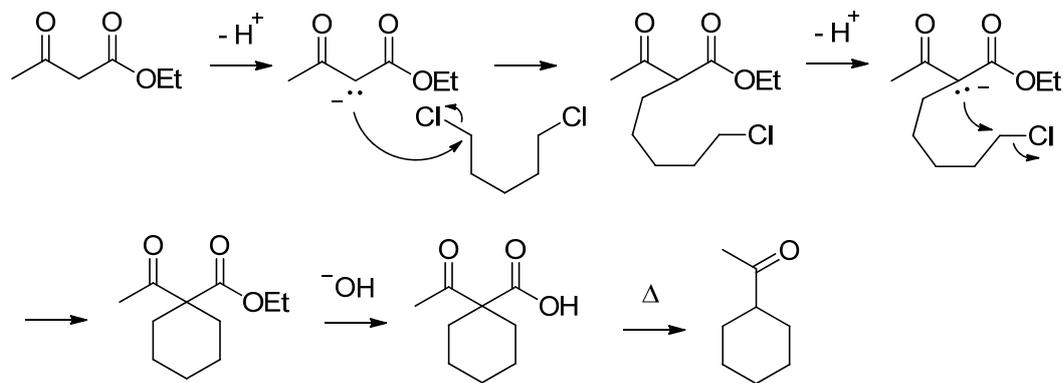
15.5

エステルの塩基性条件での加水分解反応では、生成物であるカルボン酸を中和して安定なカルボキシレートイオン(カルボン酸塩)の形に導くことによって、全体の平衡を生成物よりに偏らせることができる。そのために最低でも一当量の塩基が必要となる。

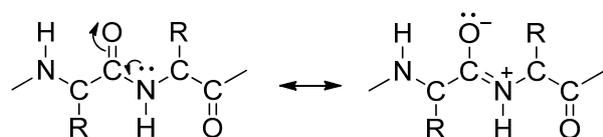
15.6

マロン酸エステルは2つのカルボキシ基にはさまれたメチレンをもち、その水素が塩基によって引き抜かれてできるエノラートアニオンは両側のカルボニルと共鳴することができるため安定で生成しやすいため。

15.7



15.8



アミド結合は窒素の非共有電子対の移動による共鳴効果によってC-N結合が部分的に二重結合性をおびている。そのため結合の自由回転が束縛されており、構造が変化しにくい。