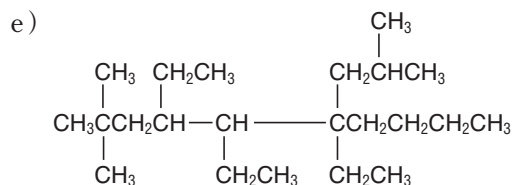
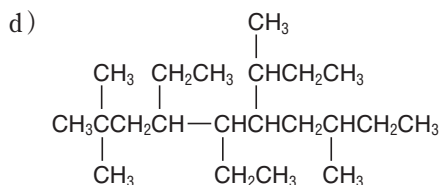
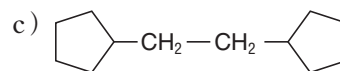
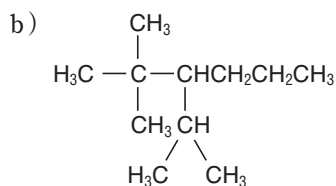
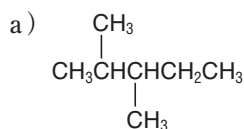


第 3 章 解 答

3・1



3・2

a) IUPAC: 1,1-dimethylethyl-
慣用名: *tert*-butyl-

b) IUPAC: 3-methylbutyl-
慣用名: isopentyl-

3・3

- a) 3-ethyl-2-methylpentane
- b) 3-ethyl-5-methylheptane
- c) 5-(1,1-dimethylpropyl)-5,7-diethyl-2-methylnonane
- d) 3-ethyl-6-methyl-4-propyloctane

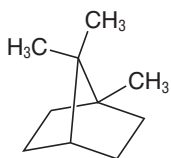
3・4

- a) 5-(3,3-dimethylbutyl)-4-ethenyl-3-(1-ethylpropyl)-7-methyl-4,6-octadien-1-yne
- b) 1-(2,2-dimethylpropyl)-3-(1-methylpropyl)cyclohexane または 1-*s*-butyl-3-neopentylcyclohexane
- c) 2-ethyl-1,1-dimethyl-6-(1-methylethyl)cyclohexane または 2-ethyl-6-isopropyl-1,1-dimethylcyclohexane
- d) 1-ethyl-4-isopropyl-1,3-dimethylcyclohexane または 1-ethyl-1,3-dimethyl-4-(1-methylethyl)cyclohexane

3・5

bicyclo [2.2.1] heptane ビシクロ [2.2.1] ヘプタン

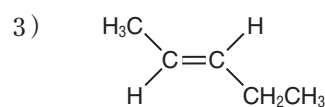
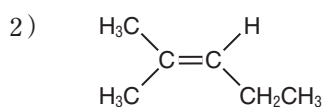
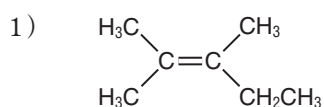
3・6



3・7

- a) 9-ethyl-5-hexyl-2,3,6-trimethyl-3,6-undecadiene
- b) 6-ethyl-2-methyl-1,3-cyclohexadiene
- c) 3-(2-cyclopentenyl)-1,4-cyclohexadiene
- d) 3-bromo-2-chloro-3-ethyl-4-fluoro-5-iodo-1-methylcyclopentene

3・8

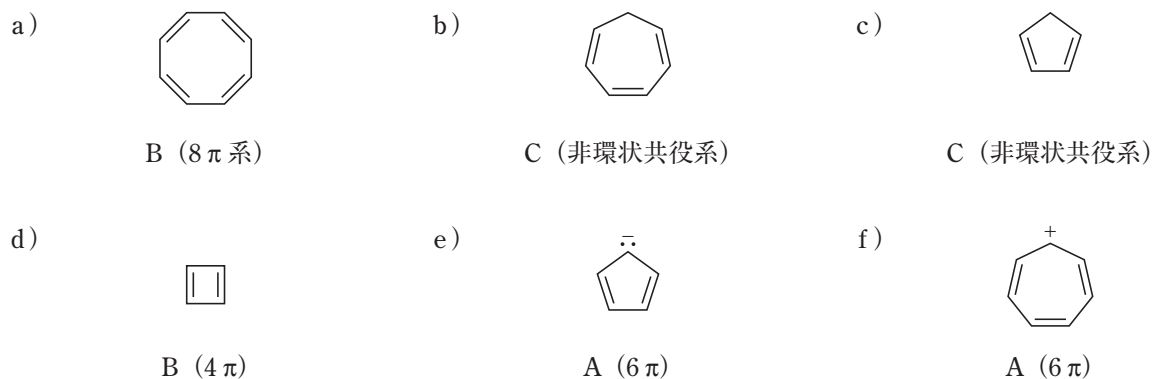




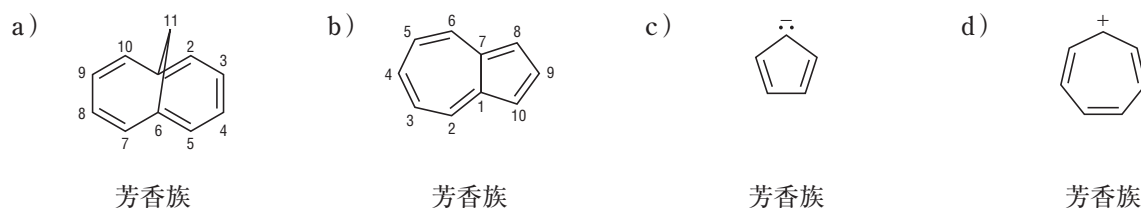
3・9

- a) 4-ethyl-5-(1-methylethenyl)-6-propyl-5,7-decadien-2-yne
 b) 6-(1-propenyl)-4,8-decadien-2-yne
 c) 5-(cyclopentylmethyl)-5-ethynyl-1,6-heptadien-3-yne
 d) 4-cyclohexyl-4-ethenyl-5-ethynyl-2,6-octadiene

3・10



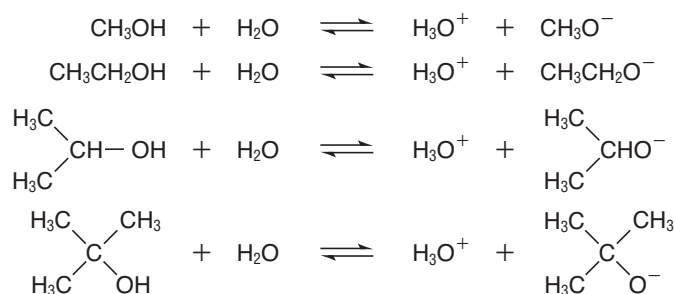
3・11



3・12

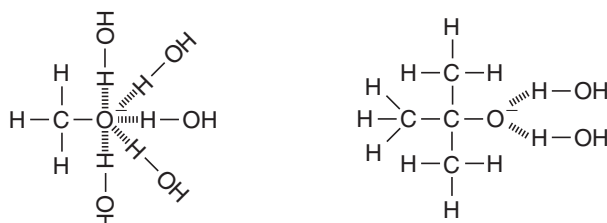
2-isopropyl-5-methylcyclohexanol または 5-methyl-2-(1-methylethyl)cyclohexanol

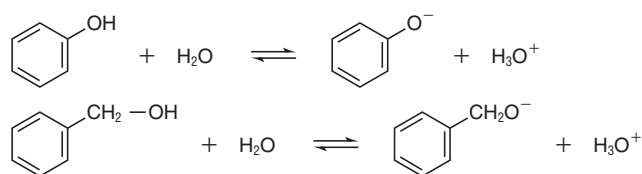
3・13



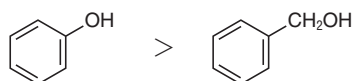
水中での共役塩基の安定性は水和による安定化の有無に依存する。

メトキシドイオンは水和で大きく安定化するが、*t*-ブトキシドイオンは立体障害によって水和が妨げられて安定化が少ない。このため共役酸であるアルコールの酸性度は、 CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ の順となる。

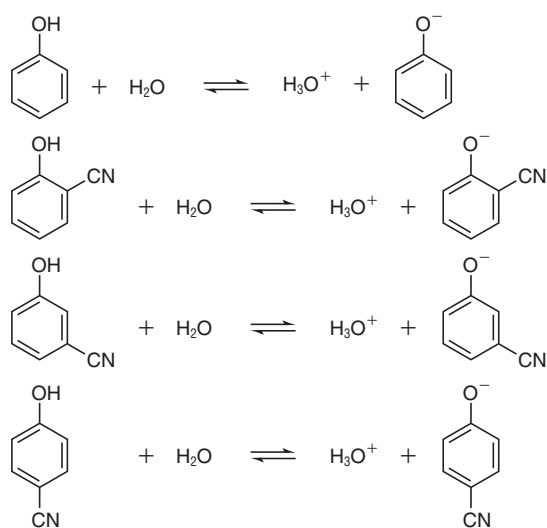
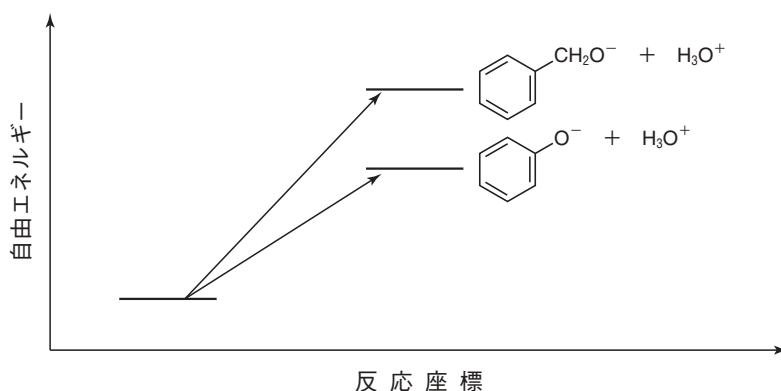




フェノキシドは共鳴により、大きく安定化する。一方、ベンジルアルコキシドの負電荷は共鳴に関与することができず、ベンジル基による弱い電子供与性誘起効果を受けてやや不安定化する。よってフェノキシドの方が弱塩基で、その共役酸は強酸となる。以上より、酸性の強い順は、

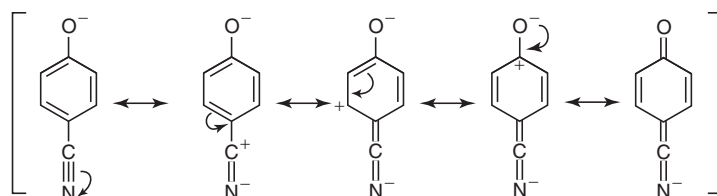


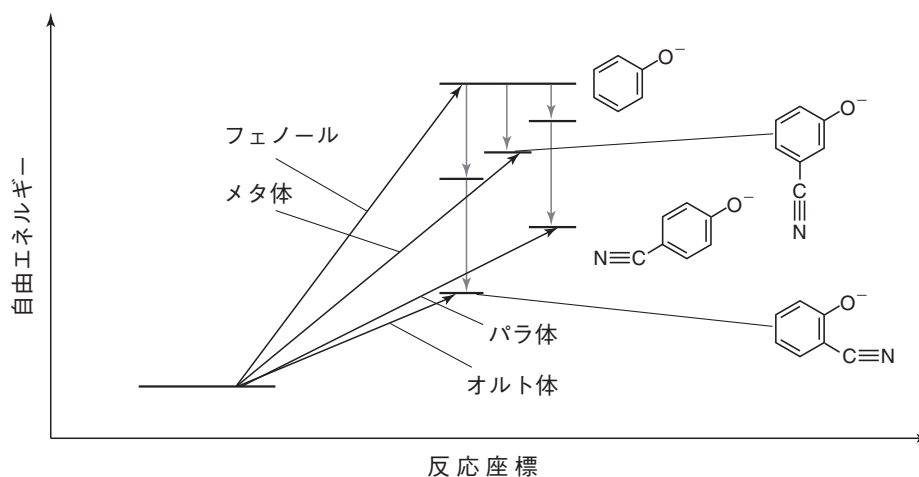
となる。



共役塩基は-CN基による電子求引性誘起効果と電子求引性共鳴効果で安定化する。共鳴効果はオルト位とパラ位では有効であるが、メタ位では効果を示さない。誘起効果は距離に反比例するので、オルト>メタ>パラの順となる。以上より共役塩基の酸素原子上の負電荷の安定化はオルト体（共鳴効果+強い誘起効果）が最大で、パラ体（共鳴効果+弱い誘起効果）、メタ体（中位の誘起効果のみ）の順に安定化を受け、塩基性はオルト体が最も低く、パラ体、メタ体の順となる。したがって酸性度は、オルト体>パラ体>メタ体となる。

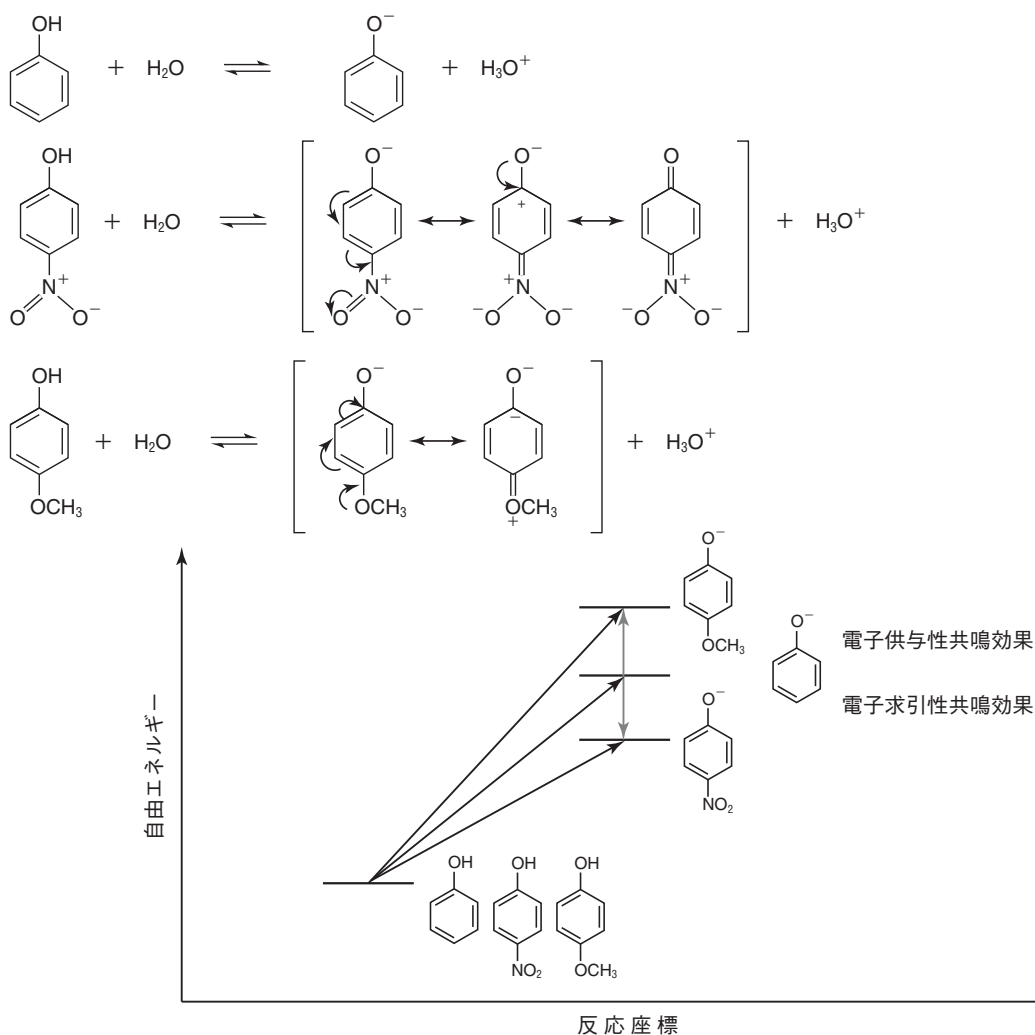
パラ体共役塩基の共鳴構造を示す。

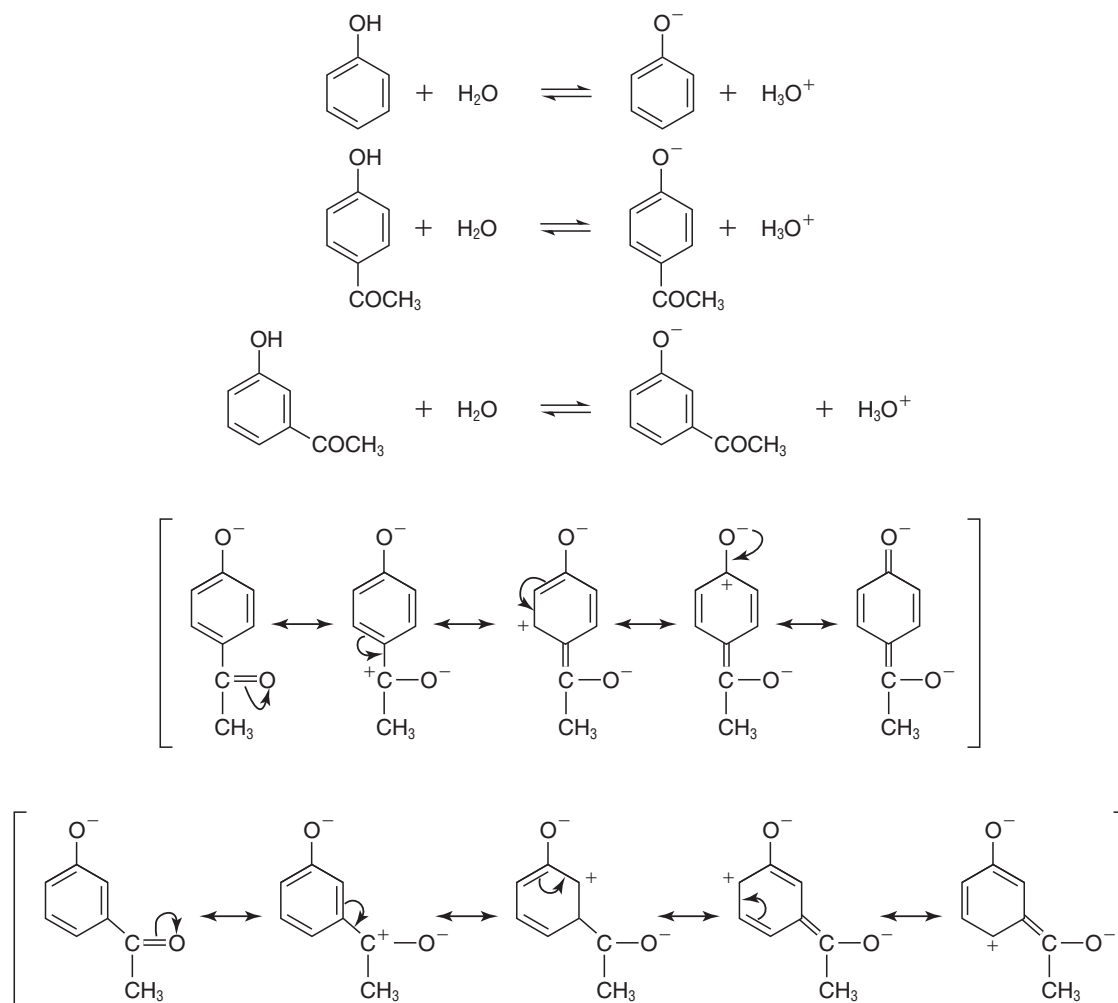




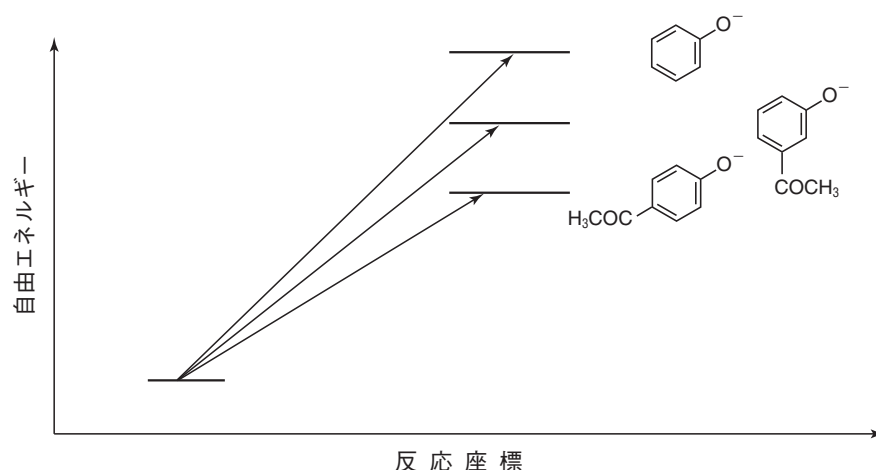
3・16

置換フェノールである *p*-ニトロフェノール、*p*-メトキシフェノールの酸性度をフェノールと比較するときにはそれぞれの共役塩基の塩基性を比較する。共役塩基のフェノキシドイオンがもつ負電荷を *p*-ニトロ基と *p*-メトキシ基が安定化をするか、不安定化するかが重要なポイントである。ニトロ基は電子求引性誘起効果により、フェノキシドの負電荷を弱く分散するが、電子求引性共鳴効果ではフェノキシドイオンの負電荷を強く分散して大きく安定化し、フェノキシドイオンよりも弱塩基となる。一方メトキシ基は電子求引性誘起効果と電子供与性共鳴効果をもつ。電子求引性誘起効果ではフェノキシドの負電荷を弱く分散するが、電子供与性共鳴効果によりフェノキシドイオンの根元の炭素に部分的負電荷を帯びる共鳴構造をつくる。このためフェノキシドイオンの負電荷は集中するために大きく不安定化してフェノキシドイオンよりも強塩基となる。この結果、酸性度は *p*-ニトロフェノール > フェノール > *p*-メトキシフェノールとなる。実際に、*p*-ニトロフェノール、フェノール、*p*-メトキシフェノールの pK_a 値は、それぞれ 7.02, 9.87, 10.20 である。





共役塩基の共鳴構造を考えると、パラ体はアセチル基を含む分子全体にフェノキシドの負電荷が広がる共鳴構造が描けて大きく安定化するが、メタ体はアセチル基による共鳴効果はなく、安定化は電子求引性誘起効果だけで、安定化の度合いは小さい。したがって共役酸の酸性は、パラ体、メタ体、フェノールの順となる。



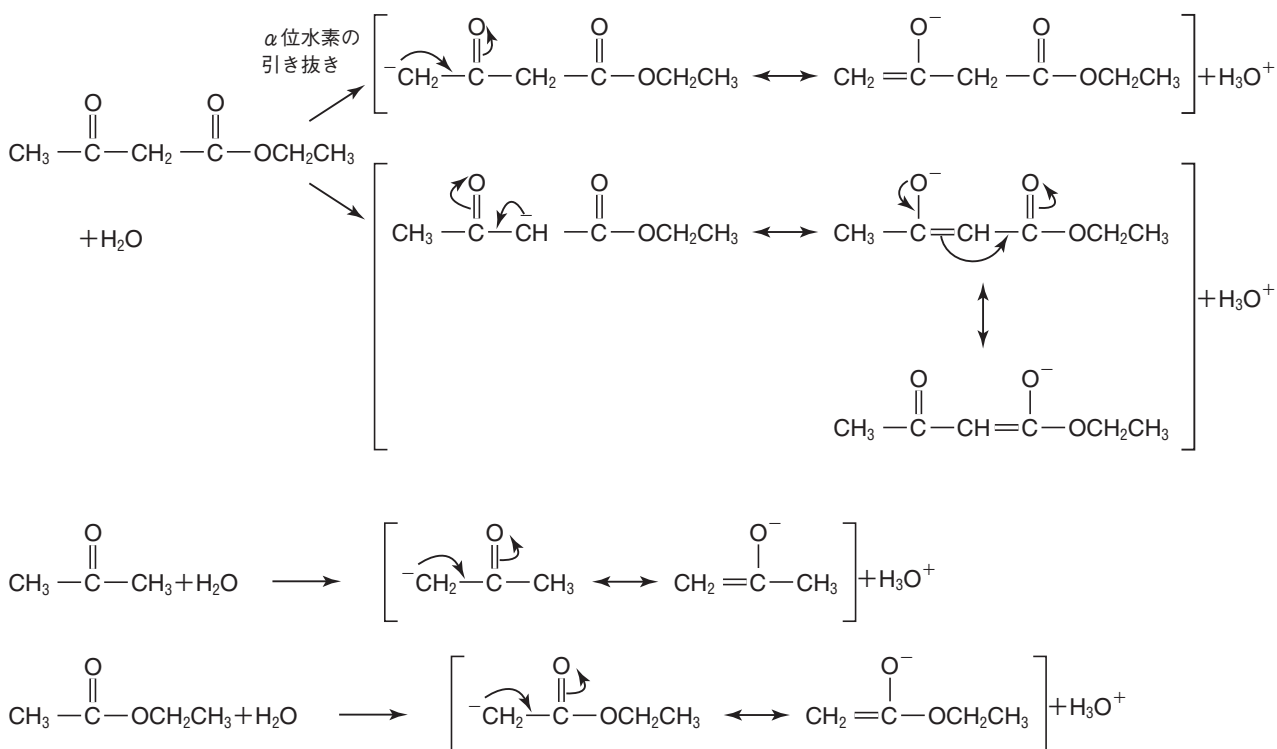
3・18

この種の問題でどこから手をつけてよいのかわからないという質問がある。有機化学ではいつも決まっているように、とりあえずどこからでも手をつけてみる。酸はどれかというのであるからすべての水素を一つずつとって、できあがった共役塩基の負電荷の安定性を比べてみる。負電荷が分散すれば安定化であり、弱塩基となるから、その共役酸は強酸となる。逆に、負電荷が集中しすれば不安定化になり、強塩基となるから、その共役酸は弱酸である。アセト酢酸エチル CH3-CO-CH2-CO-OCH2CH3 では4種類のC-Hがある。そのうち、2個のカルボニル基の間のC-Hは、水素がプロトンとして抜けたときにできるカルボアニオンが隣のカルボニルと共

鳴でき、安定化がある。それに対してエチルエステルのエチル基の C-H では、いずれも負電荷を安定化させる理由は何もなく、隣接するアルキル基の電子供与性のためにむしろ不安定化につながる。ここから、この問題はカルボニル基 α 位の C-H の酸性を比較する問題であるとわかる。

プロトンが取れた後の共役塩基であるカルボアニオンの安定性を比較する。エトキシ基のエチルとメチルからプロトンが取れてできたカルボアニオンは安定化の要因がなく、強塩基で不安定である。カルボニルの隣のカルボアニオンはカルボニル基と共役できるので大きく安定化する。その安定化の度合いは 1 個のカルボニルよりも 2 個のカルボニルの方が当然大きくなる。

アセトアルデヒドも加えて考えると、エステルとケトンとアルデヒドの α 位水素の酸性度はアルデヒド > ケトン > エステルとなる。共役塩基のカルボアニオンとカルボニル基との間の共鳴混成体にアセトアルデヒドの水素、アセトンのメチル基、および酢酸エチルのエトキシ基が及ぼす効果を考える。電子供与性のメチル基は共鳴混成体へ電子を送り込むために負電荷が集中して不安定化する。エトキシ基は電子供与性の共鳴効果によってさらに強く共鳴混成体に電子を送り込むために、負電荷の集中が大きくなり、さらに不安定化している。これらの結果、 pK_a 値はアセトアルデヒド 16.7、アセトン 19.3、酢酸エチル 25.6 となる。



3・19

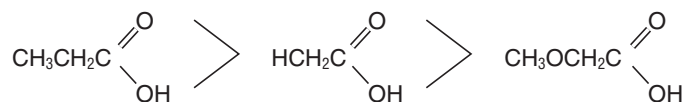
2,4-ジニトロフェノールを水層に、3-ニトロフェノールを有機層に移動させるような塩基水溶液を分離に使う。つまり、塩基の共役酸の pK_a が、2,4-ジニトロフェノールの pK_a の 3.93 よりも大きく、3-ニトロフェノールの pK_a の 7.02 よりも小さいものを用いればよい。 pK_a が 6.35 の H_2CO_3 、つまり、その共役塩基である NaHCO_3 を用いればよい。

2,4-ジニトロフェノールと 3-ニトロフェノールをジクロロメタンに溶解し、飽和の NaHCO_3 水溶液を用いて分液ロートで分液すると、3-ニトロフェノールはジクロロメタン層に、2,4-ジニトロフェノキッドは水層に移るため二つの化合物を分離できる。

3・20

- a) 正 b) 正 c) 誤（電子求引性の大きいフッ素原子を含むトリフルオロ酢酸の方が強酸）
 d) 正 e) 誤（プロパン酸では電子供与性のメチル基がカルボキシラートを不安定化して弱酸となる。）

カルボキシラートの負電荷を誘起効果で安定化するか，不安定化するかを考える．



酸の解離でカルボキシラートの負電荷はメチレン一つを隔てて水素，メチル基，およびメトキシ基と結合している．誘起効果を考えるか，共鳴効果を考えるかは置換基に隣接する炭素の混成軌道による．*p*-軌道をもつ炭素では共鳴効果の可能性を考える必要があるが，この問題では sp^3 混成であるため，誘起効果しか作用できない．電子供与性のメチル基はカルボキシラートの負電荷に電子を送り込もうとするので負電荷が集中して不安定化する．その結果，強塩基となるので元の酸は酢酸よりも弱酸である．これに対して電子求引性の誘起効果をもつメトキシ基はカルボキシラートの負電荷を分散させて安定化させるため弱塩基となる．この結果，元の酸は酢酸よりも強酸である．実際 $\text{p}K_{\text{a}}$ 値は酢酸では 4.56 であるのに対し，プロピオン酸は 4.62，メトキシ酢酸は 3.6 である．

