

有機化学 I

I-a

以下の問いに答えなさい。

(a) ブレンステッド-ローリーの酸-塩基理論による酸と塩基の定義を答えなさい。

酸とは である。塩基とは である。

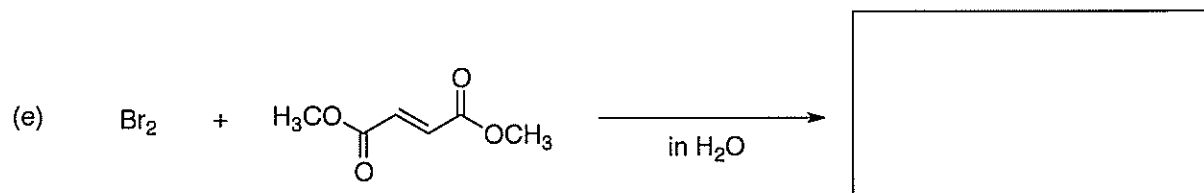
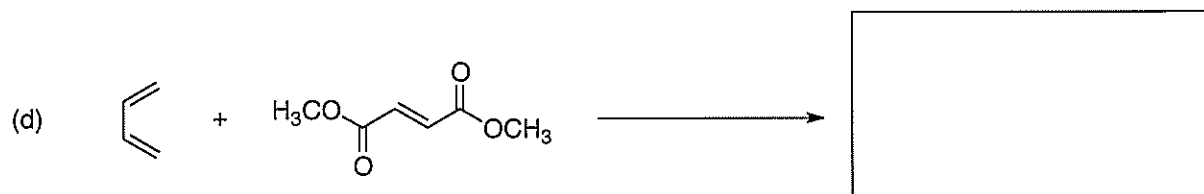
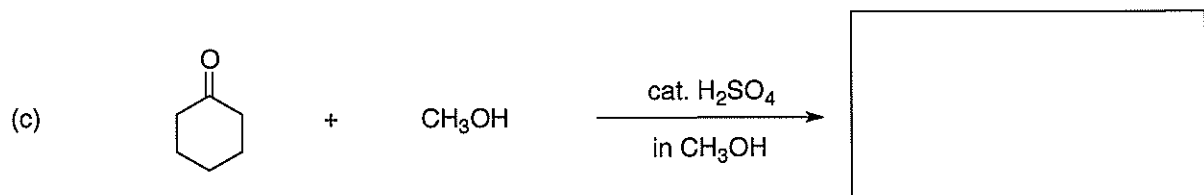
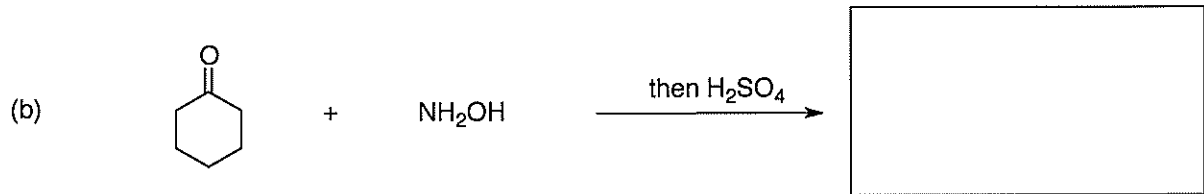
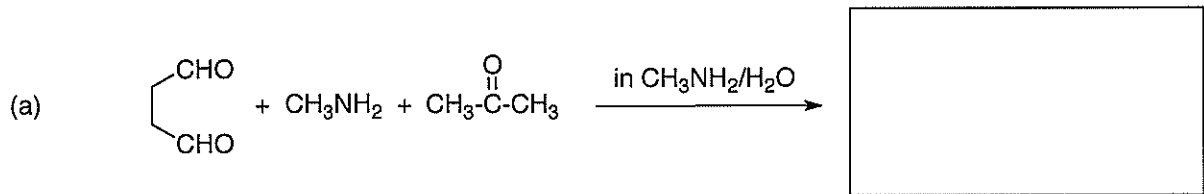
(b) 水中での酢酸の解離について、解離平衡を書きなさい。

(c) 酸の希薄溶液において、水の濃度は平衡の位置によらず事実上一定である。酢酸の水中での酸解離定数 K_a を定義しなさい。尚、平衡において、反応に含まれる各成分の濃度を [] で表すこと。(d) 酸解離定数 K_a を用いて pK_a 値を定義しなさい。また、酸の強さと pK_a の関係を説明しなさい。

(e) クロロ酢酸と酢酸では、どちらが強い酸か、理由とともに答えなさい。

I-b

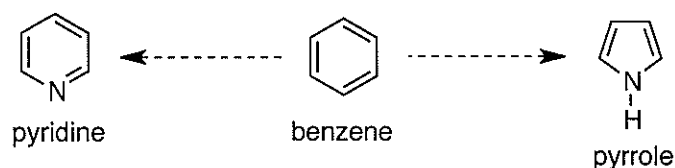
以下のそれぞれの反応によって得られる生成物の構造を答えなさい。



有機化学 II

II-a

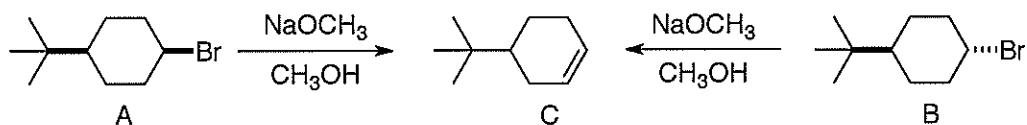
- (1) ベンゼンの炭素を窒素に置換すると、ピリジンおよびピロールを与える。これらの窒素化合物の π 電子の数と芳香族性を示すかどうか答えなさい。



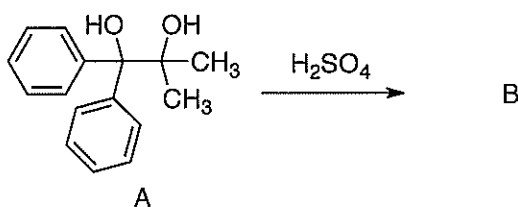
- (2) ピリジンおよびピロールを ^1H NMR あるいは ^{13}C NMR で測定した場合、それぞれ何種類の水素あるいは炭素のシグナルを与えるか答えなさい。
- (3) ピリジンは塩基として働き、安定なピリジニウムイオンを与える。この構造を描き、 π 電子の数と芳香族性を示すかどうか答えなさい。
- (4) ピロールはピリジンと比較して極めて弱い塩基である。ピロールをプロトン化した場合の構造を描き、この理由について答えなさい。
- (5) ピロールは $\text{p}K_a$ が 17 と比較的高い酸性度を示す。ピロールの脱プロトン化によって生じたアニオンの構造を描き、 π 電子の数と芳香族性を示すかどうか答えなさい。

II-b

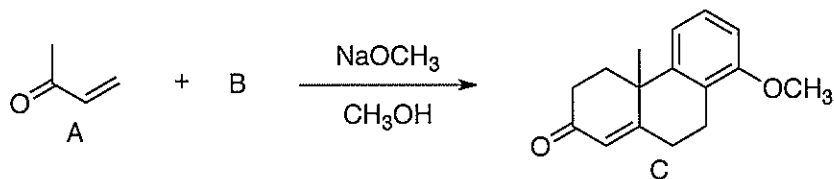
- (1) 化合物 A、B は、脱離反応によって化合物 C を与える。A からの反応と B からの反応のどちらの反応がより速く進行するか、理由と共に答えなさい。



- (2) 化合物 A はピナコール転位によって化合物 B を与える。化合物 B の構造を答えなさい。



- (3) 化合物 B はケトン A との Robinson 環化によって化合物 C を与える。化合物 B の構造と反応機構を答えなさい。



- (4) 化合物 A は *m*CPBA を用いた Baeyer-Villiger 酸化によって化合物 B を与える。化合物 B の構造と反応機構を答えなさい。

