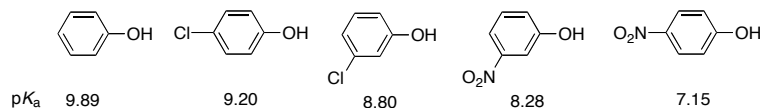


有機化学特論 I 中間試験

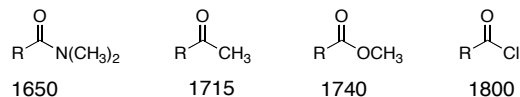
平成26年6月4日(水)

問題1. 電子効果に関して以下の問いに答えよ。(24点)

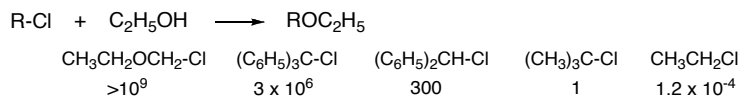
- (1) 代表的なフェノール誘導体の pK_a を下記に示す。このような順になる理由を説明せよ(8点)。



- (2) 代表的なカルボニル化合物の C=O 伸縮振動のおおよその値を下記に示す。このような順になる理由を説明せよ(8点)。



- (3) S_N1 反応の相対速度は下記ようになる。この実験結果を説明せよ(8点)。

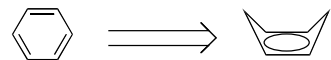


問題2. 芳香族性に関する以下の問いに答えよ。(24点)

- (1) Hückel 則以外に芳香族性の有無を実験的に調べる方法を述べよ。どうい結果になれば芳香族と見なせるか、についても言及すること(4点)。
 (2) 芳香族性の有無について調べたところ下記の結果が得られた。そのようになる理由を説明せよ(8点)。



- (3) ベンゼンが次のように歪んだ場合、縮退した最高被占軌道(HOMO)はどうなるか説明せよ(8点)。



- (4) ホモ芳香族性についてそれぞれ知るところを述べよ(4点)。

問題3. Hammett 則について以下の問いに答えよ。(34点)

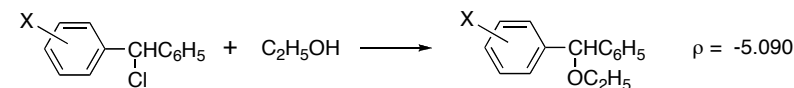
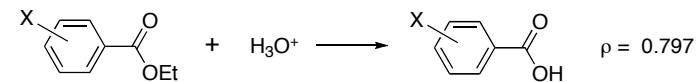
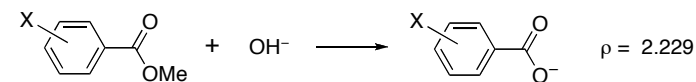
- (1) Hammett 式は下記の式で表される。反応定数 ρ 、置換基定数 σ について説明せよ。ただし、安息香酸の解離における ρ を 1 とする(4点)。

$\log(K/K_0) = \rho\sigma$ (K は平衡定数) または $\log(k/k_0) = \rho\sigma$ (k 反応速度定数)

- (2) 代表的な置換基定数を下記に示す。

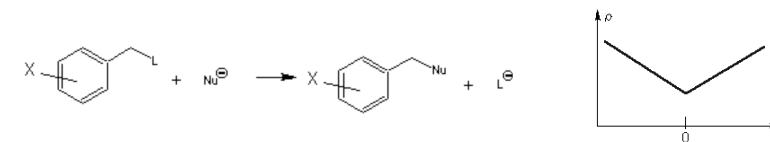
置換基	H	CH ₃	NO ₂	OCH ₃	NH ₂	F	Cl
σ (para)	0.00	-0.170	0.778	-0.268	-0.60	0.062	0.227
σ (meta)	0.00	-0.069	0.710	0.115	-0.16	0.337	0.373

- ① σ 値の正負、絶対値の大小から置換基の特性についてどのような知見が得られるか?(4点)
 ② メトキシ基が para と meta で符号が異なる理由を説明せよ。(4点)
 ③ F と Cl の σ (para) 値は F の方がかなり負側になっている。その理由を説明せよ。(4点)
 (3) 代表的な置換基定数を下記に示す。 ρ 値の正負、絶対値の大小から反応機構に関してどのような知見が得られるか?(各2点) また、一番上の反応について ρ 値の正負、絶対値が説明できる反応機構を提案し、律速段階を示せ(6点)。



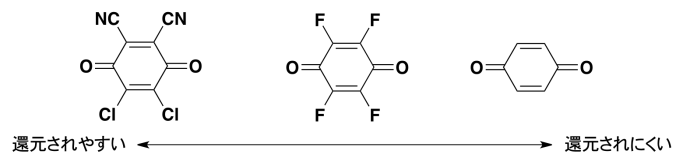
- (4) para 位にニトロ基が置換したフェノール誘導体のプロトン解離に関しては Hammett 則が成立しない。その理由を説明せよ(4点)。

- (5) 下記の反応では、 $\sigma = 0$ を境に ρ 値の正負が逆転する。このことから反応機構に関してどのような知見が得られるか?(4点)

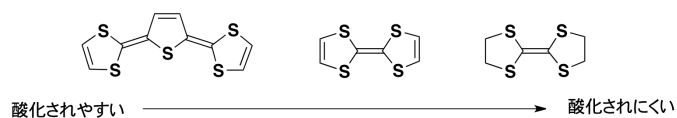


問題4. π 電子化合物が示す酸化還元特性について次の問題に答えよ。(46 点)

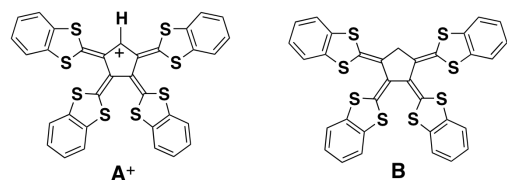
(1) 次の化合物群は左にいくほど還元されやすい。そうなる理由を述べよ(6 点)。



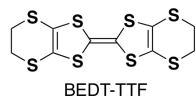
(2) 次の化合物群は左にいくほど酸化されやすい。このような順になる理由を述べよ(6 点)。



(3) 次のカチオン種 A^+ は分子内に正電荷を有しているにもかかわらず容易に 2 電子酸化をうけ A^{3+} が生成する。また化合物 B を 4 電子酸化したところ、 B^{4+} は全く得られず代わりに A^{3+} が得られた。これらの実験結果を説明せよ(6 点)。



(4) BEDT-TTF は溶液中で 2 波の一電子酸化還元波を示す。BEDT-TTF の固体における酸化還元電位測定を行ったところ、3 対の酸化還元波が観測され、酸化還元に関与する電子数は 1 分子あたり 0.5, 0.5, 1.0 であった。



- ① 固体中において BEDT-TTF がこのような酸化還元挙動を示す理由について考察せよ(4 点)。
- ② 形式上 $(BEDT-TTF)^{0.5+}$ と描ける化学種とジカチオン塩 $(BEDT-TTF)^{2+}$ の溶解度を比較するとジカチオン塩の方が溶解度は高い。分子間相互作用を考慮してこのような結果が得られる理由を説明せよ。(6 点)

(5) ビアントロン(1)は二つの配座異性体 $1A$ (バタフライ構造, 黄色), $1B$ (アントラセン平面をもつビラジカル構造, 緑色)が存在し、室温では $1A$ 構造を、高温では $1B$ 構造をとることが知られている。 $1A$ の酸化還元電位を測定すると還元過程で生成したジアニオン種の酸化過程は観測されず、高電位側で $1B^{2-}$ の酸化に対応する二段階の一電子酸化過程が観測された。2 回目の掃引を高速で行うと 1 回目には見られなかった $1B$ の二段階一電子還元過程が見られ、低速では 1 回目と同じように A の還元過程のみが観測される。

- ① 実験データから $1A$ と $1B$, どちらが一電子還元されやすいと言えるか(2 点), 根拠を示して答えよ(2 点)。また、そのようになる理由を分子構造・共役様式を考慮して答えよ(6 点)。
- ② この実験で観測された酸化還元過程を示し、どのような現象が観測されたと考えるのが妥当か、理由を付して述べよ(8 点)。

