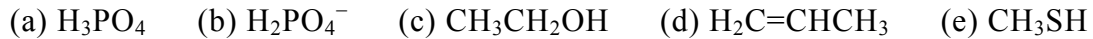
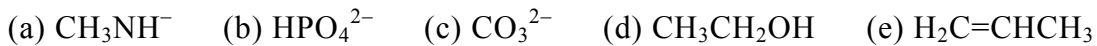


6章 補充問題

A06.01 次の化合物の共役塩基の構造を示せ.



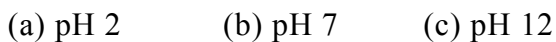
A06.02 次の化合物の共役酸の構造を示せ.



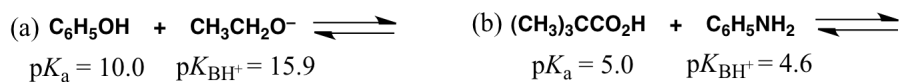
A06.03 ヒドロキシルアミン HONH_2 について、次の間に答えよ.

- (a) 二つの共役酸の構造を示し、どちらが生成しやすいか説明せよ.
 (b) 二つの共役塩基の構造を示し、どちらが生成しやすいか説明せよ.

A06.04 4-ヒドロキシ安息香酸は次の pH の緩衝液中でおもにどのような形で存在するか、予想した $\text{p}K_a$ に基づいて構造を示せ



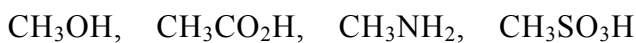
A06.05 次の酸塩基反応を完結し、それぞれ平衡定数を計算せよ. $\text{p}K_a$ と $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ 値は式の中に示してある.



A06.06 次の Lewis 酸塩基反応を完成せよ. 反応にかかわる原子の非共有電子対をすべて示し、電子対の流れを巻矢印で示せ.



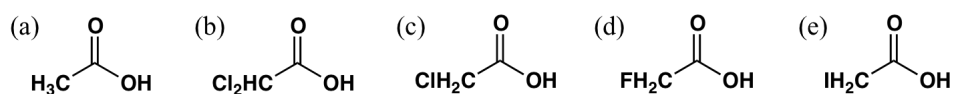
A06.07 次の化合物を酸性度の順に並べよ.



A06.08 次のカルボン酸の酸性度の順を説明せよ.

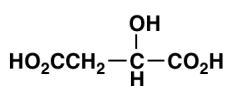


A06.09 次の五つの酸のおよその $\text{p}K_a$ 値はそれぞれ 4.76, 3.12, 2.86, 2.66, 1.29 である. どの酸がどの $\text{p}K_a$ をもつか説明せよ.

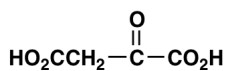


A06.10 ジプロトン酸である 2-ヒドロキシブタン二酸 (リンゴ酸) と 2-オキソブタン二酸 (オキサロ酢酸) の $\text{p}K_a$ 値は、それぞれ 2.27, 3.89 と 3.24, 4.71 である.

二つのジカルボン酸の各カルボキシ基の pK_a を帰属せよ.



リンゴ酸

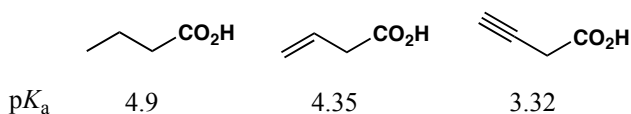


オキサロ酢酸

A06.11 次の組合せの化合物の酸性度の違いを説明せよ.

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (pK_a 15.9) と $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (pK_a 17.1)
 (b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (pK_a 10.0) と $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ (pK_a 15.4)
 (c) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (pK_a 14.3) と $\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ (pK_a 12.9)

A06.12 次のカルボン酸の酸性度の序列を説明せよ.

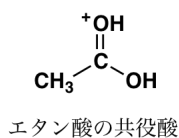
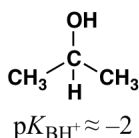
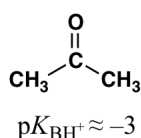


A06.13 アニリン (pK_{BH^+} 4.6) の塩基性が単純なアルキルアミン RNH_2 (pK_{BH^+} 約 10) よりもずっと低いのはなぜか説明せよ.

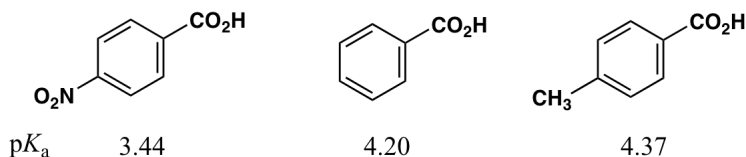
A06.14 ケトン RC(O)R およびエステル RCO_2R の共役酸の構造を共鳴で表せ.

A06.15 酸素原子は有機化合物中で弱塩基性を示すことに関して、次の間に答えよ.

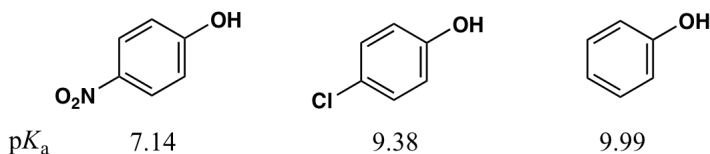
- (a) プロパノンが 2-プロパノールよりもやや塩基性が低いのはなぜか.
 (b) エタン酸の共役酸は主としてカルボニル酸素がプロトン化された形になるのはなぜか.



A06.16 次の安息香酸の酸性度の違いを説明せよ.

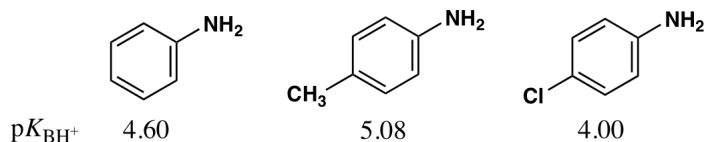


A06.17 次のフェノールの酸性度の違いを説明せよ.

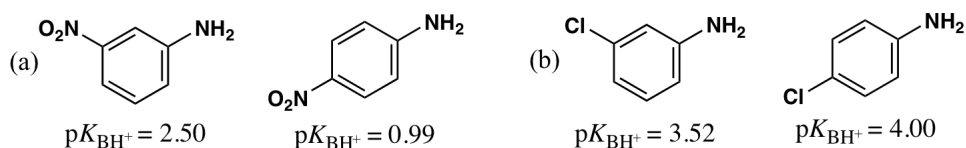


A06.18 *p*-ニトロフェノキシドイオンの共鳴寄与式をできるだけたくさん書け.

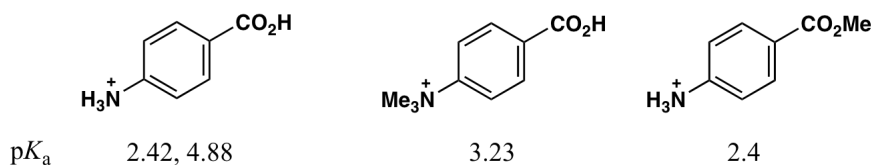
A06.19 次のアニリンの塩基性の違いを説明せよ.



A06.20 次のアニリンの組合せについて塩基性の違いを説明せよ.



A06.21 *p*-アミノ安息香酸の二つの pK_a 値 2.42 と 4.88 について, 下の関連データと比較して説明せよ.



A06.22 *o*-アミノ安息香酸の二つの pK_a 値は 2.05 と 4.95 である. 問題 **A06.21** でみたパラ異性体の pK_a 値と比べて, 一つ目の pK_a は 2.42 から 2.05 へと小さくなっているのに対して, 二つ目の pK_a 値は 4.88 から 4.95 へと逆に大きくなっている. この理由を説明せよ.

A06.23 メタンの pK_a は約 50 と推定されているが, ニトロ基あるいはシアノ基で順次置換して行くと pK_a は次のようになる. この変化の特徴を指摘し, その理由を説明せよ.

	H_3CNO_2	$H_2C(NO_2)_2$	$HC(NO_2)_3$
pK_a	10.2	3.6	0.2
	H_3CCN	$H_2C(CN)_2$	$HC(CN)_3$
pK_a	28.9	11.2	-5.1

A06.24 2-ブテナールの α 水素は酸性度をもたないが, γ 水素は酸性を示す. この事実を説明せよ.