

『有機化学』章末問題解答 14 章

1. 次の各群の化合物を塩基性の増大する順に並べよ.

- a. エチルアミン, アニリン, アンモニア
- b. ジフェニルアミン, イソプロピルアミン, アニリン
- c. 水酸化ナトリウム, アンモニア, ヒドロキシルアミン
- d. ジメチルアミン, アンモニア, メチルアミン
- e. 水, アンモニア, ベンジルアミン
- f. アニリン, *p*-ニトロアニリン, *m*-ニトロアニリン

【解答】

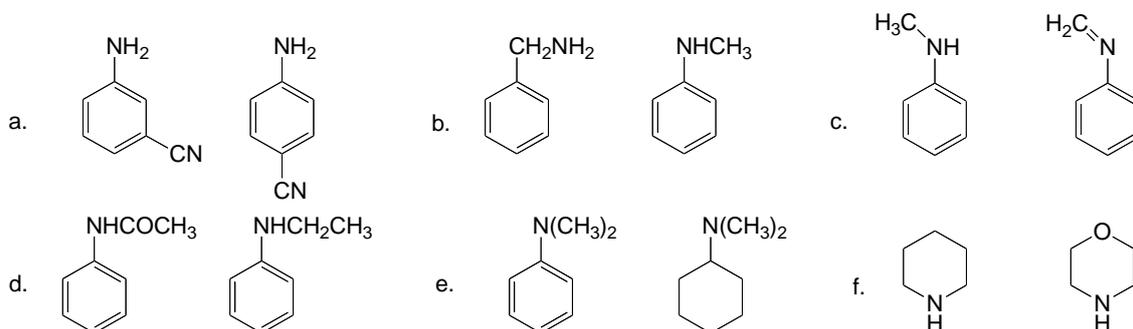
- a. アニリン < アンモニア < エチルアミン
- b. ジフェニルアミン < アニリン < イソプロピルアミン
- c. ヒドロキシルアミン < アンモニア < 水酸化ナトリウム
- d. アンモニア < メチルアミン < ジメチルアミン
- e. 水 < アンモニア < ベンジルアミン
- f. *p*-ニトロアニリン < *m*-ニトロアニリン < アニリン

【考え方】

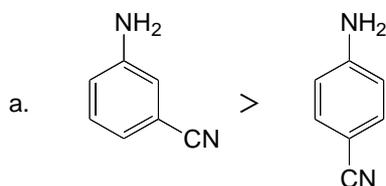
アミン窒素に直結する置換基の電子供与性が大きいほど、アミンの塩基性は増大する。一般に電子供与性は、アルキル基 > 水素原子 > アリール基である（アリール基が置換すると窒素の非共有電子対が共鳴によって芳香環側に流れ込ん

でしまうため、塩基性が減少する。一方、芳香環側は電子密度が上昇して求電子置換反応に対する反応性が増大する、ということも関連づけて記憶を補強しておいてほしい。8.4 節を参照されたい)。

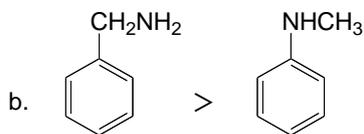
2. 次の2種類の化合物を水に溶解したとき、どちらがより強い塩基性を示すか。



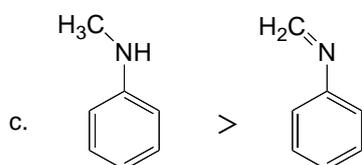
【解答】



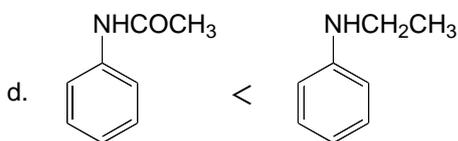
電子求引基であるシアノ基の効果がベンゼン環との共鳴を通じて窒素の電子を引きつける。その影響は *p*-体のほうが大きく現れる。



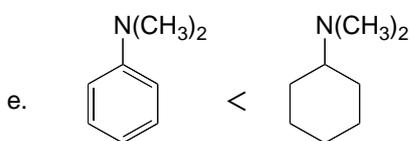
ベンゼン環にアミンが直結しているほうは、窒素の非共有電子対がベンゼン環に流れ込むため、塩基としての働きが減弱する。



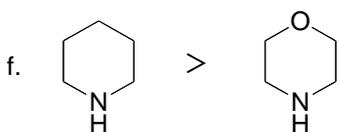
sp^3 混成した窒素をもつアミンのほうが、 sp^2 混成した窒素をもつイミン (Schiff 塩基) よりも塩基性が強い。教科書 p. 289 を参照されたい。



アミドでは窒素上の電子対が電子求引性のカルボニル基に流れ込むため、塩基性が著しく減少している。



アリール基が置換すると窒素の非共有電子対が共鳴によって芳香環側に流れ込んでしまうため、塩基性が減少する。



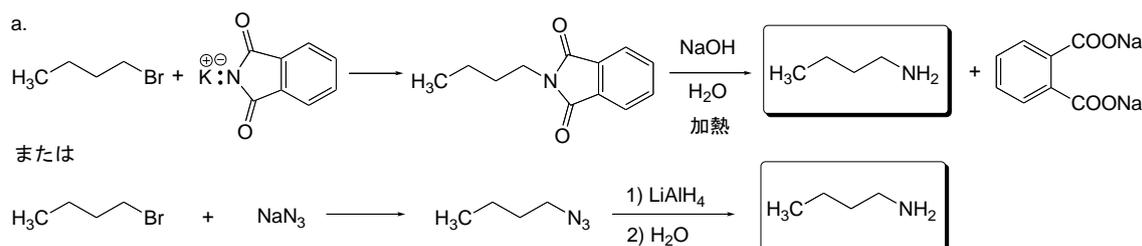
環内に電気陰性度の大きい酸素原子が存在しており、誘起効果 (p. 89, 図 5.5) によって窒素の電子密度が低下している。

3. 次の各化合物から *n*-ブチルアミンを合成する反応式を書け。

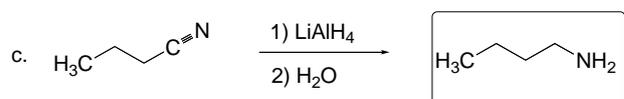
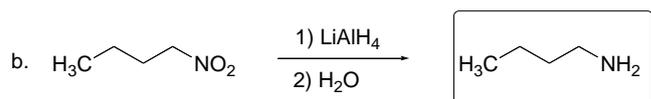
a. 臭化 *n*-ブチル b. 1-ニトロブタン c. ブチロニトリル

d. ブタン酸 e. アセトニトリル f. ペンタン酸

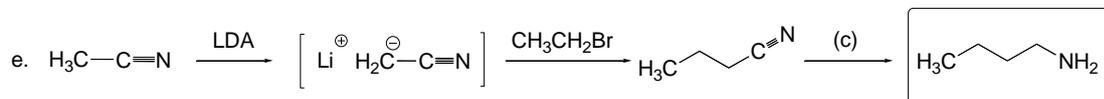
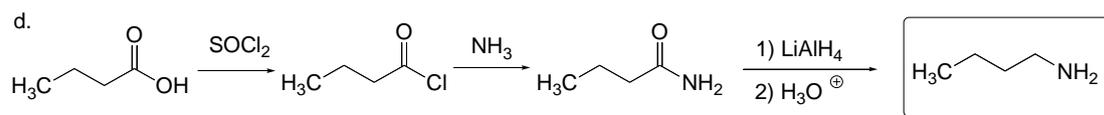
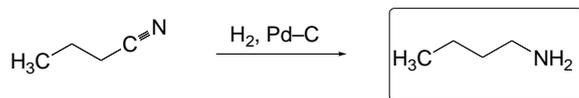
【解答】



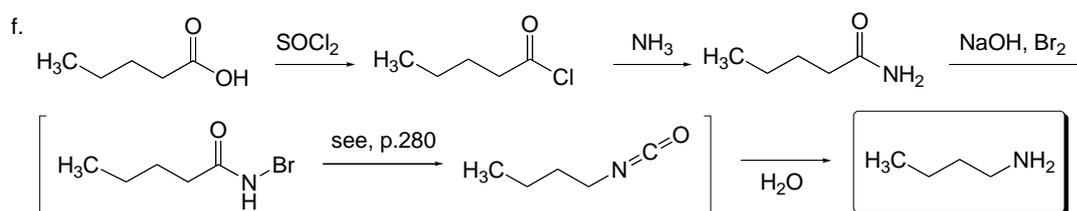
アンモニアの直接アルキル化は、過アルキル化体がかかり生成してしまう。



または



ニトリルの α 位水素は強塩基で引き抜くことができる。生成した炭素アニオンをアルキル化してブチロニトリルとした後にニトリルを還元すればよい。



4. 次に示した原料からそれぞれの化合物を合成する方法を示せ。

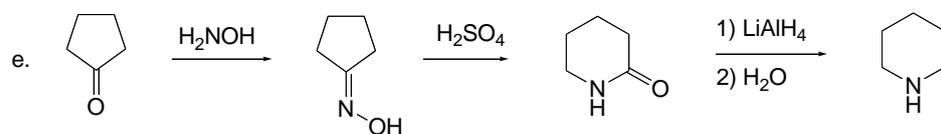
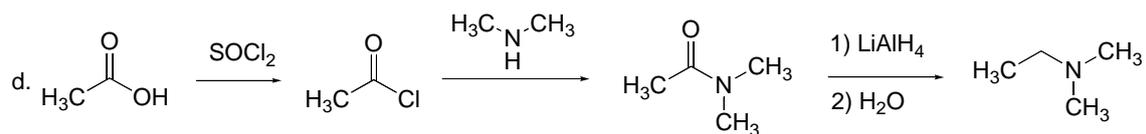
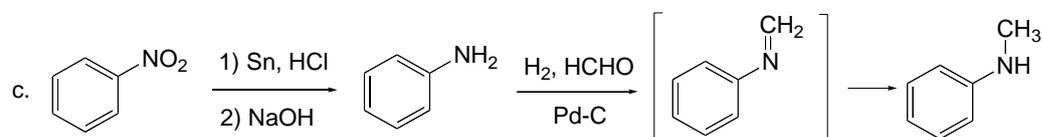
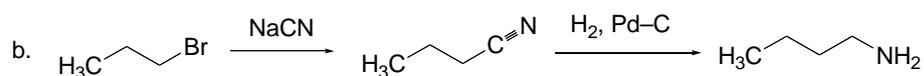
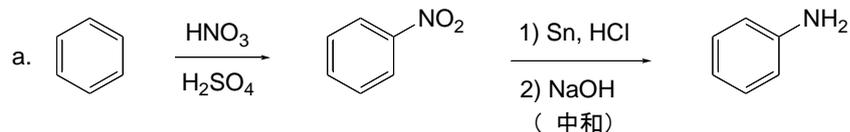
a. ベンゼンからアニリン b. 臭化 *n*-プロピルから *n*-ブチルアミン

c. ニトロベンゼンから *N*-メチルアニリン d. 酢酸からジメチルエチルアミン

e. シクロペンタノンからピペリジン

f. エチルアミンから臭化テトラエチルアンモニウム

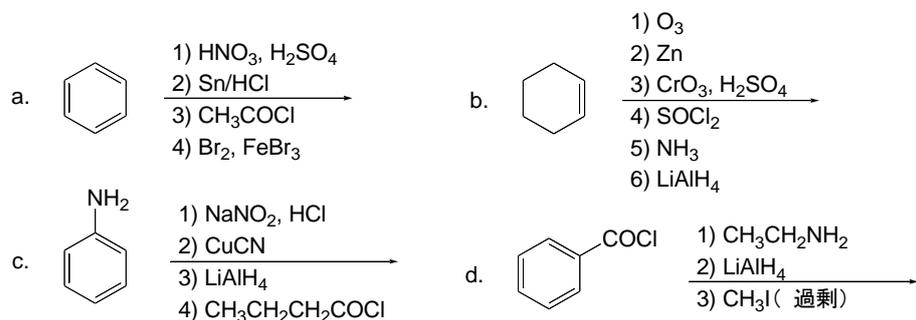
【解答】



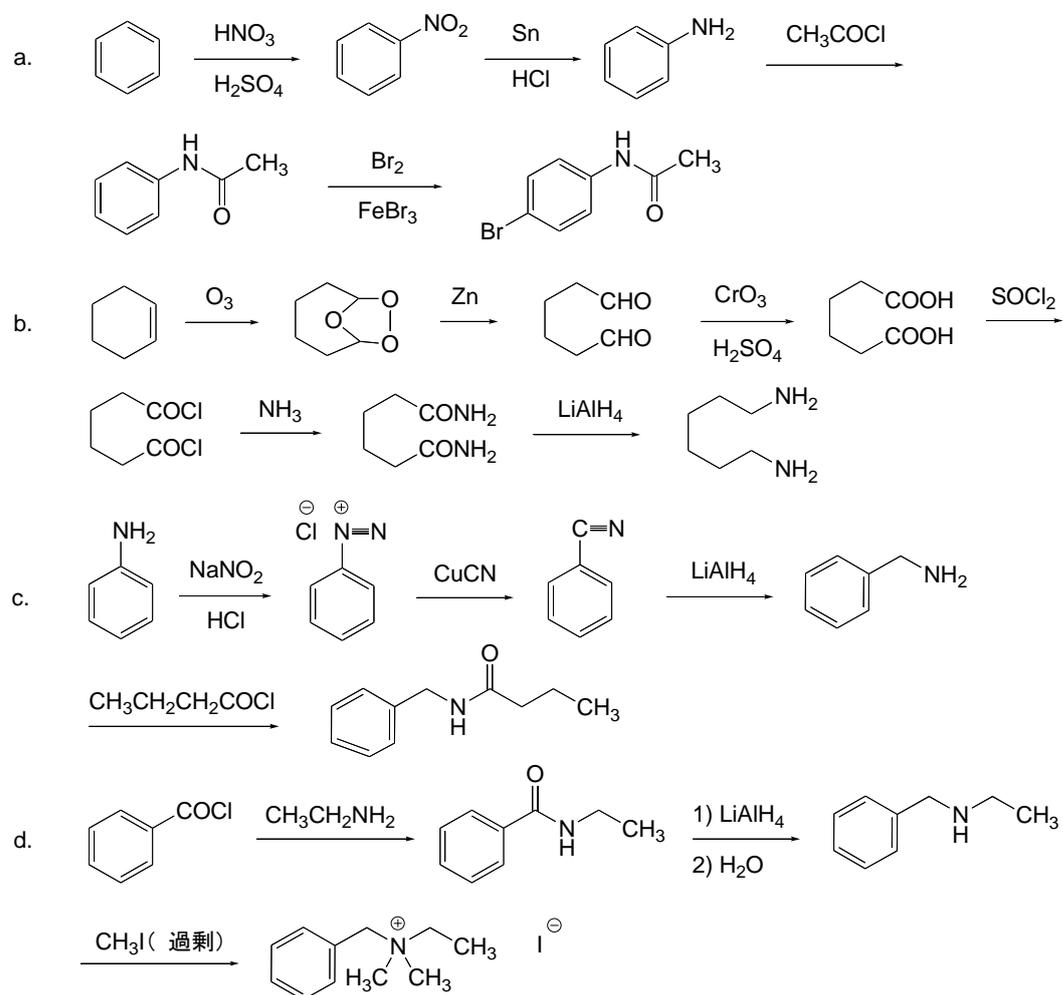
Beckmann 転位反応 (p. 387 参照) を活用する.



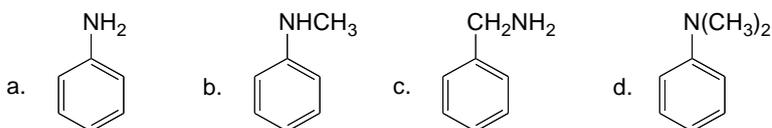
5. 次の反応の生成物を書け.



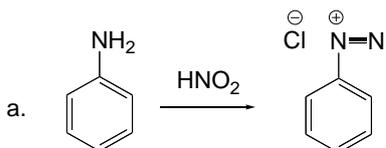
【解答】



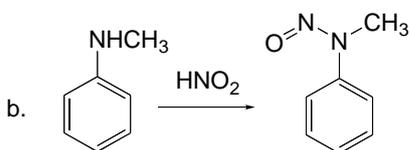
6. 次の化合物を亜硝酸水溶液で処理したとき、どのような変化が観察されるか。



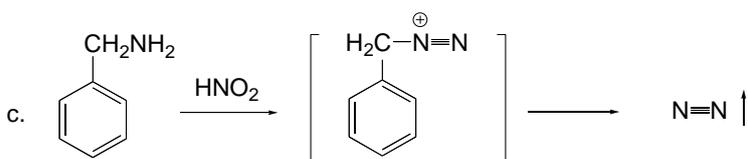
【解答】



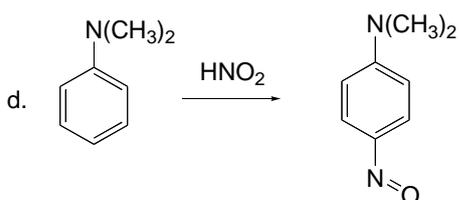
安定なジアゾニウム塩が生成する。



黄色の *N*-ニトロソアミンが生成する。



不安定なアルキルジアゾニウムイオンを経て窒素ガスが生成する。



芳香族求電子置換反応が進行して *C*-ニトロソ体が生成する。