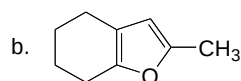
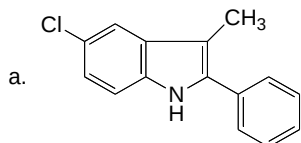


『有機化学』章末問題解答 16 章

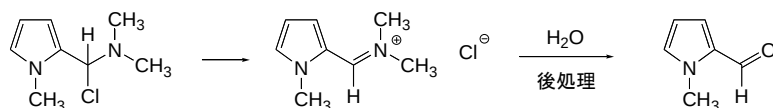
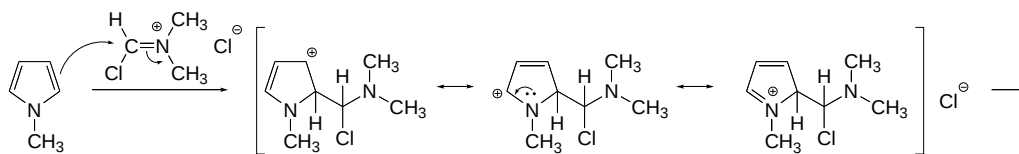
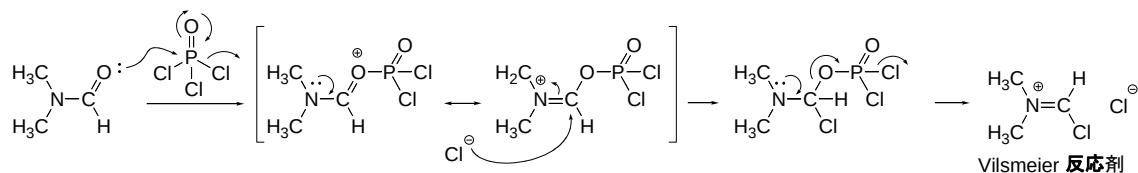
1. 次の反応の主生成物（ヘテロ環化合物）を書け。

【解答】

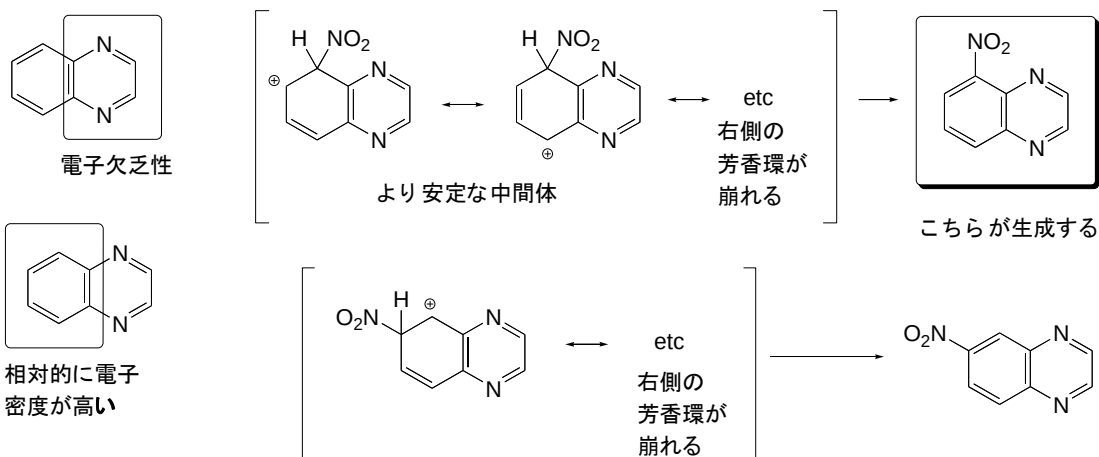
a. Fischer のインドール合成法 (p. 364) b. Paal-Knorr 法 (p. 364)



c. Vilsmeier-Haack 反応. 電子豊富な芳香環にホルミル基 ($-\text{CHO}$) を導入するよい反応である (ホルミル化の位置選択性については p.349 を参照).

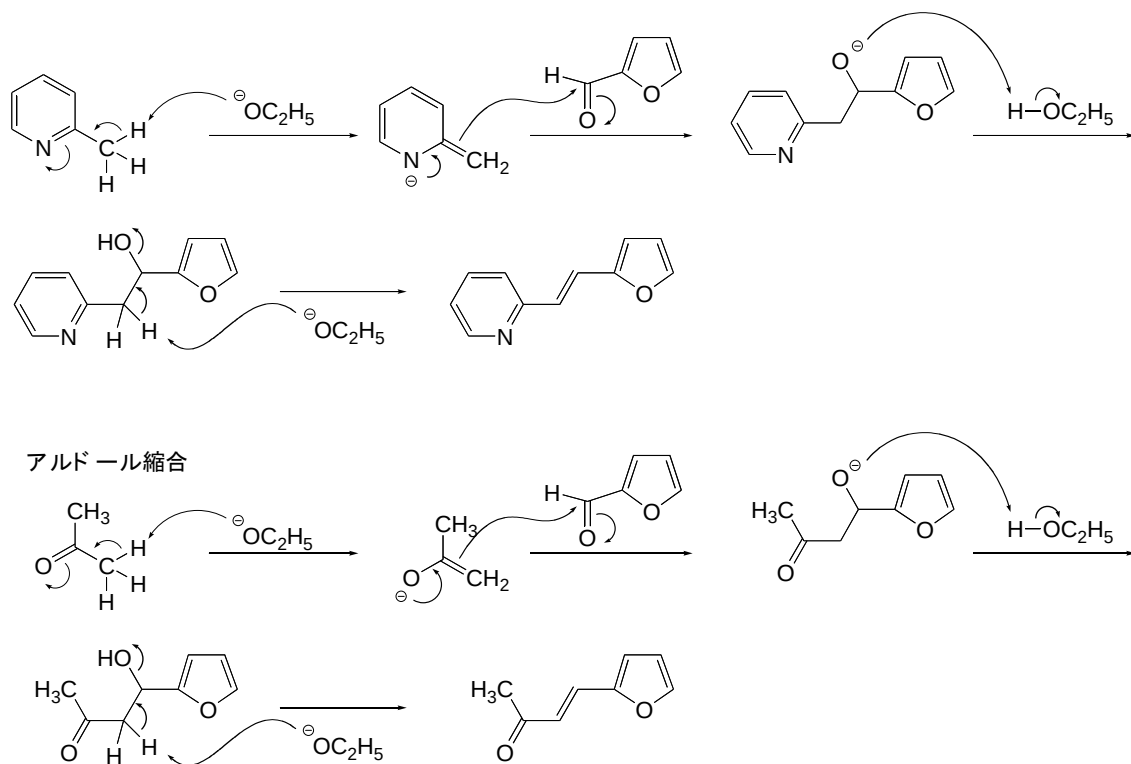


d. 右側の芳香環よりも左側のベンゼン環のほうが電子密度が高い. したがって, 左側のベンゼン環が反応する.



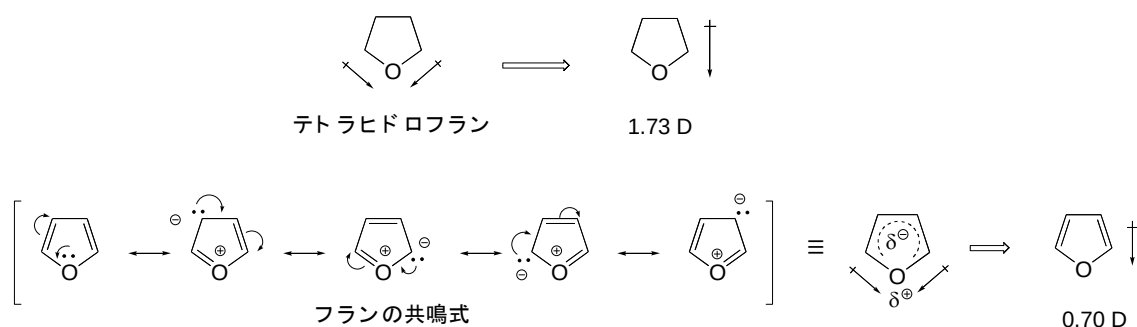
2. 次の反応の機構を考えよ；ピリジンの環内 C=N 結合を C=O 結合に見立てて，アルドール縮合のように考えよ．

【解答】下に反応機構を示した．アルドール縮合と比較すると，まったく同じ反応形式であることがわかる．



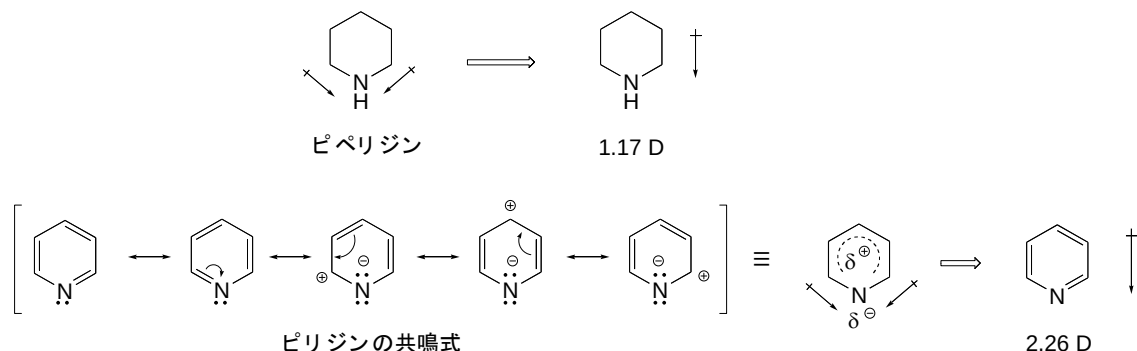
3. テトラヒドロフランの双極子モーメントに比べてフランの双極子モーメントは小さい．共鳴構造式を用いてこの事実を説明せよ．

【解答】テトラヒドロフランの双極子モーメントはおもに炭素-酸素 σ 結合の電気陰性度の差に由来する．一方，フランの場合には，炭素-酸素 σ 結合の電気陰性度の差に加えて，非共有電子対の共鳴による π 電子の偏りが生じる．この両者は逆向きに働くため相殺されて，フランの双極子モーメントはテトラヒドロフランのものよりも小さくなる．



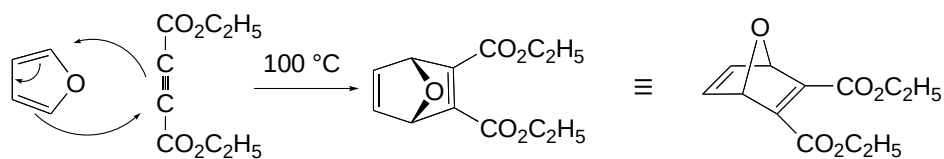
4. ピペリジンの双極子モーメントに比べてピリジンの双極子モーメントは大きい。共鳴構造式を用いてこの事実を説明せよ。

【解答】ピペリジンの双極子モーメントはおもに炭素-窒素 σ 結合の電気陰性度の差に由来する。一方、ピリジンの場合には、炭素-窒素 σ 結合の電気陰性度の差に加えて、非共有電子対の共鳴による π 電子の偏りが生じる。この両者の向きは同一方向であるため、 σ 電子の偏りに加えて π 電子の偏りが加えられ、ピリジンの双極子モーメントはピペリジンのものよりも大きくなる。



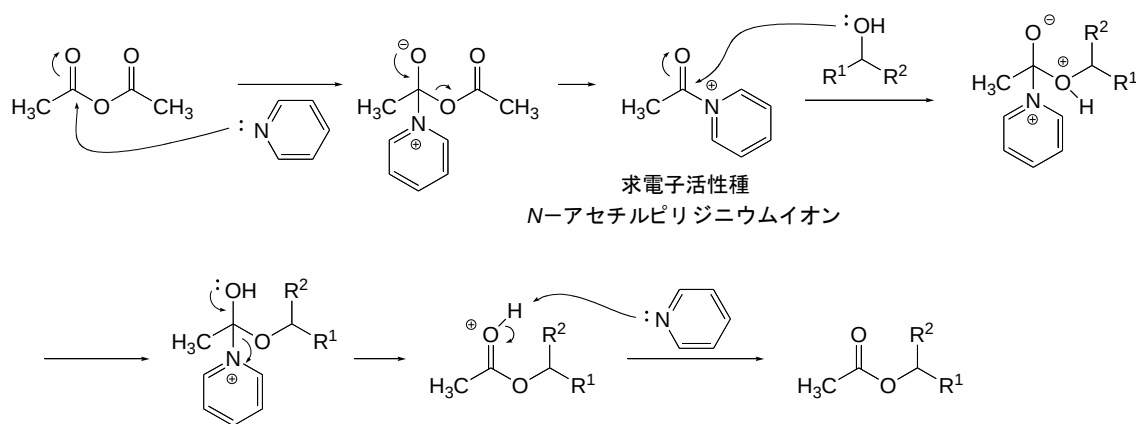
5. フランの共鳴エネルギーは五員環芳香族化合物のなかではそれほど大きくないため、ジエンとしての性質も残っている。次の反応の生成物を予測せよ。

【解答】フランの芳香族共鳴安定化は、ピロールのものと比較するとそれほど大きくないので、フランは共役ジエンの性質も示し、強力なジエノフィルと Diels-Alder 反応を起こして付加体を与える。17 章の p.370～373 を参照。17 章の章末問題 1a および 2a を見よ。



6. ピリジンの窒素原子はアシル基と反応しやすい。アルコールを無水酢酸でアセチル化するとき、ピリジンのほかに触媒量の 4-ジメチルアミノピリジンを加えると反応が加速する。この理由を考えよ。

【解答】無水酢酸とピリジンによるアルコールのアセチル化反応は、*N*-アセチルピリジニウムイオンを求電子活性種とする反応である。



ここに、4-ジメチルアミノピリジンを加えると、4-ジメチルアミノピリジンのピリジン窒素の求核性が上がり、かつ対応するピリジニウムイオンが共鳴安定化するため、たいへん生成しやすくなる。この活性種がアルコールと反応すると 4-ジメチルアミノピリジンは再生し、再び無水酢酸と反応する。

