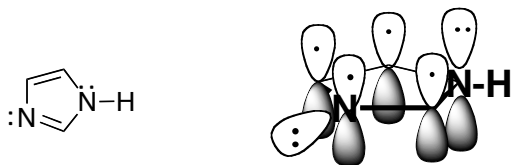


第 15 章 演習問題解答

15.1 イミダゾールはピリジン型窒素とピロール型窒素をもつ。



15.2 (a)～(d)の構造式は p. 251 表 15.1 を参照。

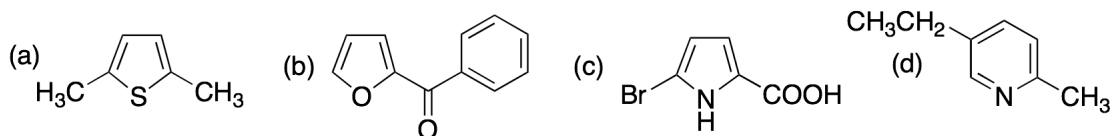
(a) ピリミジンの 2 つの窒素は、いずれもピリジンの窒素と同じ sp^2 混成軌道をとる。N 上の非共有電子対は芳香環形成には用いられず、分子平面の方向に突き出しているので、塩基性を示す。

(b) インドールの窒素原子は、ピロールと同様な窒素原子である。したがって、塩基性を示さない。

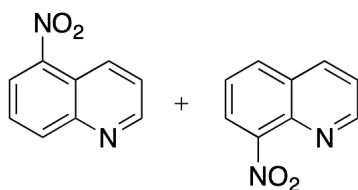
(c) イミダゾールは[15.1]のような軌道をしており、ピリジン型窒素とピロール型窒素をもつ。したがって、塩基性を示す。

(d) キノリンはピリジン型窒素原子をもつ。したがって、塩基性を示す。

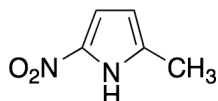
15.3



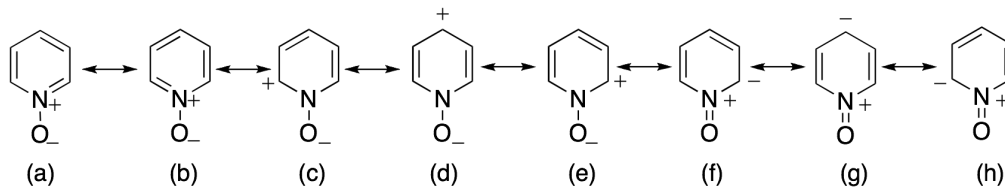
15.4 ピリジン環はベンゼン環より電子が不足している (p. 252 図 15.3 を参照)。したがって、キノリンの求電子置換反応はベンゼン環で起こる。



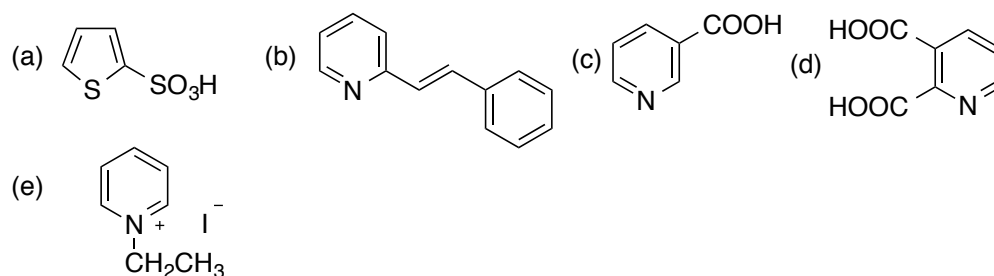
15.5 ピロールでは、2 位で求電子置換反応が起こる (p. 255 図 15.9 参照)。



15.6 共鳴構造式 (a) から (e) ではピリジンと同様、環の電子密度がベンゼンより減少する寄与がある。しかし、(f) から (h) のようにピリジンにはみられない、環の電子密度が増加する寄与構造もある。したがって、ピリジン *N*-オキsidはピリジンより温和な条件でニトロ化を受ける。

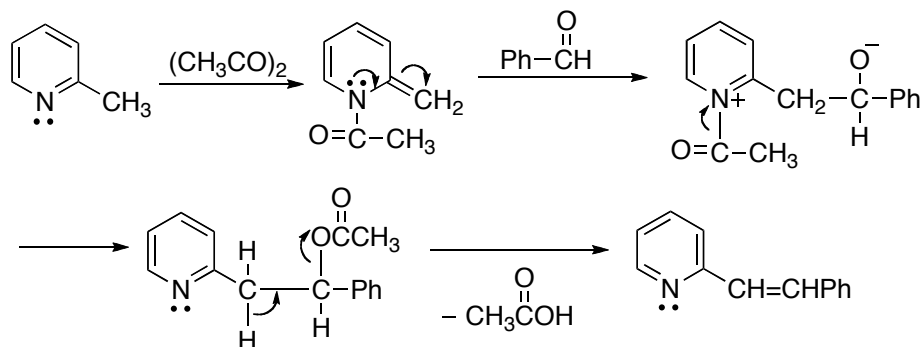


15.7



(a) チオフェンでは、ピロールと同様 2 位で求電子置換反応が起こる (p. 255 図 15.9 参照)。

(b) ピリジン窒素が電子求引性であるため、ピリジン環の 2 位および 4 位の電子密度が低く (p. 252 図 15.3 参照)、2 位および 4 位に結合しているアルキル基の α 水素は、酸性を示す。ピリジン窒素に無水酢酸が反応し、メチル基からプロトンが脱離し、これがカルボニル基の炭素を攻撃する以下のような経路で縮合反応が起こると考えられている。



(c) ピリジン窒素が電子求引性であるため、ピリジン環の炭素の電子密度はベンゼンより低い (p. 252 図 15.3 参照)。そのため、ピリジン環は酸化されにくく、側鎖のメチル基が酸化されカルボン酸になる。

(d) 上の (c) と同様、ピリジン環は酸化されにくく、より電子密度の高いベンゼン環が酸化される。

(e) p. 254 15.3.1 を参照。