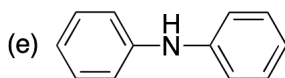
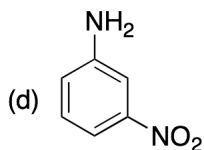
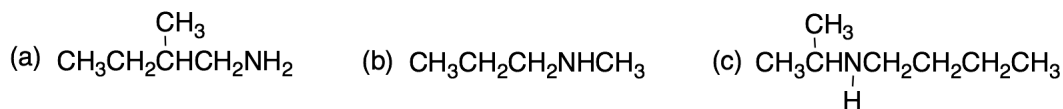


第 14 章 演習問題解答

14.1 p. 238 参照。

(a) 3-アミノヘキサン (b) ジエチルプロピルアミン (c) フェニルメタンアミン あるいは ベンジルアミン (d) *N*-メチル-*N*-(フェニルメチル)シクロヘキシルアミン あるいは ベンジルシクロヘキシルメチルアミン (e) 4-シクロペンチルブタンアミン

14.2

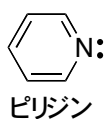
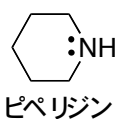


14.3 pp. 240-241 参照。

(a) *p*-メチルアニリン。メチル基は電子供与性基であるので、窒素の電子密度が増大する。

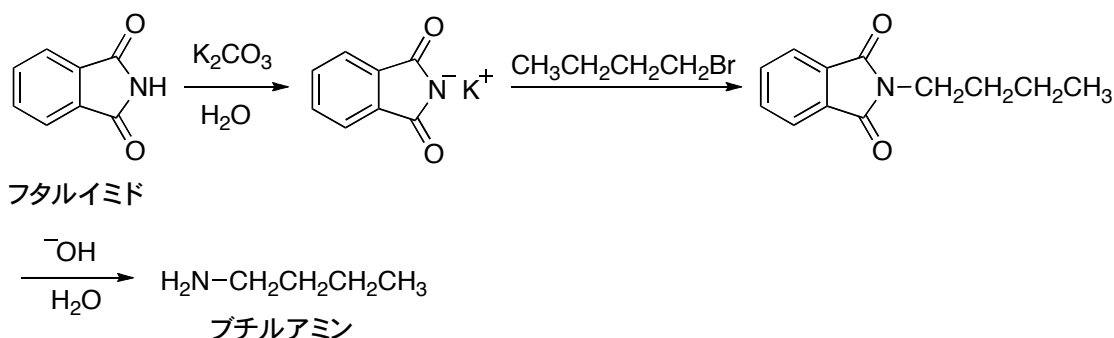
(b) シクロヘキシルアミン。アニリンでは、窒素上の非共有電子対がベンゼン環に非局在化するため、アニリンの塩基性 ($\text{p}K_b = 9.4$) はシクロヘキシルアミン ($\text{p}K_b = 2.8$) にくらべ弱い。また、アニリンの窒素原子は sp^2 炭素に結合、シクロヘキシルアミンでは sp^3 炭素に結合している。 s 性の大きな sp^2 炭素のほうが電気陰性度が大きいので、 sp^2 炭素に結合している窒素原子の電子密度が減少するため、アニリンの塩基性度はシクロヘキシルアミンより小さくなる。

(c) ピペリジン。ピペリジンの窒素原子の非共有電子対は sp^3 混成軌道にある。一方、ピリジンの窒素原子の非共有電子対は sp^2 混成軌道にある。 sp^2 混成軌道の方が s 性が大きいので (p. 97 参照)、ピリジンの非共有電子対のほうが、窒素の原子核に引きつけられている。したがって、ピペリジン ($\text{p}K_b = 3.9$) はピリジン ($\text{p}K_b = 8.8$) より塩基性が強い。

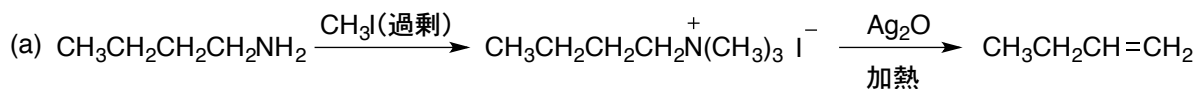


(d) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 。 *N*-メチルアニリンの非共有電子対はベンゼン環に非局在化するので、窒素上の電子密度が減少する。

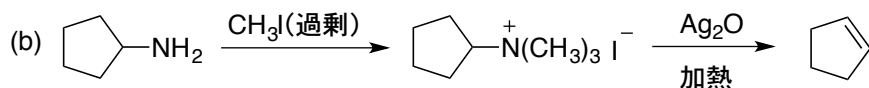
14.4 p. 242 14.3.1 を参照。



14.5 pp. 244-245 ホフマン脱離を参照。



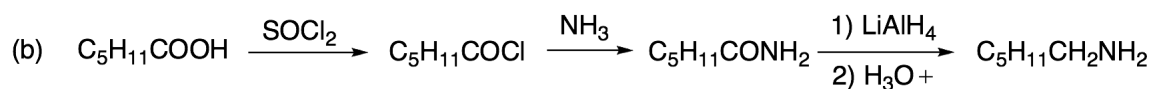
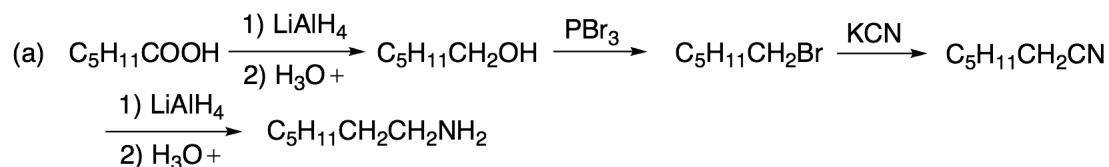
2-アミノペンタン



14.6 p. 242 14.3.2 を参照。

(a) 炭素が二つ増えているので、まずカルボン酸を還元し炭素6個のアルコールとした後、ニトリルの還元を利用する。

(b) 目的物は炭素が一つ増えたアミンであるので、アミドの還元を利用する。



14.7 いずれも、ジアゾニウム塩を経由する反応 (p. 246 参照) を利用する。したがって、アニリン誘導体に導くことが必要である。

