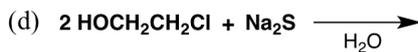
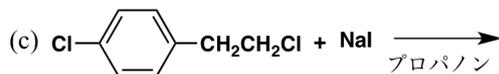
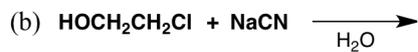
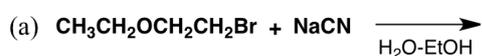
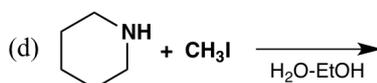
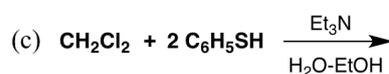
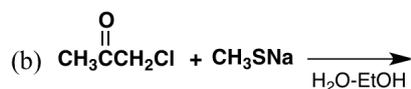


12 章 補充問題

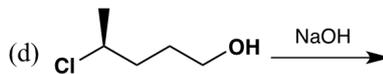
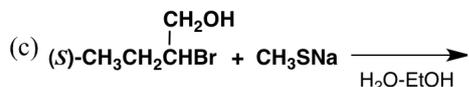
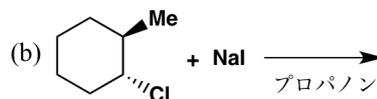
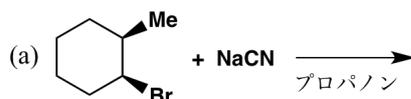
A12.01 次の反応の主生成物は何か.



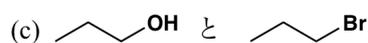
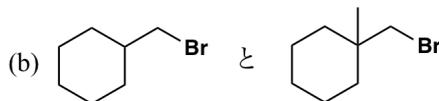
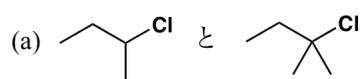
A12.02 次の反応の主生成物は何か.



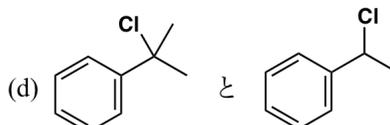
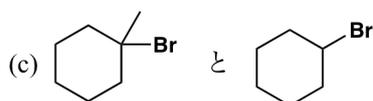
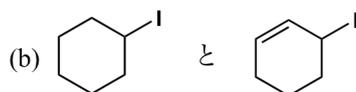
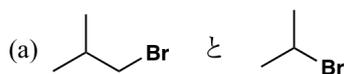
A12.03 次の反応の主生成物の構造を立体化学も含めて示せ.



A12.04 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応における反応性は、次の化合物の組合せのうちどちらが高いか説明せよ.



A12.05 $\text{S}_{\text{N}}1$ および $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応条件において、次のハロアルカンの組合せのうちどちらの反応性が高いか、それぞれ説明せよ.



A12.06 次の求核種を，水溶液中における反応性が低下する順に並べよ．

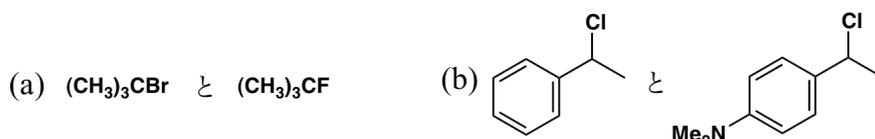


A12.07 2-ブロモブタン (RBr) の次の二つの反応における反応速度式を書け．

(a) エタン酸中における加溶媒分解

(b) DMSO 中におけるエタン酸ナトリウムとの反応

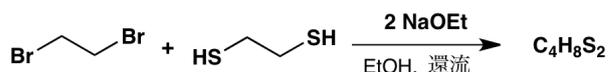
A12.08 エタン酸中における加溶媒分解において，次の化合物の組合せのうちどちらの反応性が高いか説明せよ．



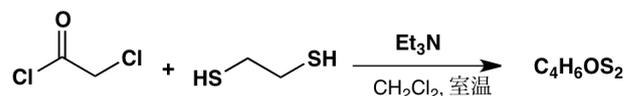
A12.09 臭化第一級アルキルと NaI とのプロパノン中における $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応において，1-ブロモ-2,2-ジメチルプロパンの反応速度定数は 1-ブロモプロパンの約 $1/10^4$ である．その理由を説明せよ．

A12.10 1,4-ジブロモブタンをプロパノン中でエタンアミンと反応させると，主生成物として分子式 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$ の化合物が得られた．反応がどのように進むか段階的な反応式を書いて，生成物の構造を示せ．

A12.11 次の反応がどのように進むか段階的な反応式で示せ．



A12.12 次の反応がどのように進むか段階的な反応式で示せ．



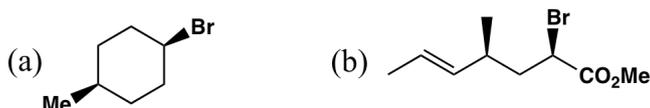
A12.13 エタノール-水溶液中における *cis*-1-ブロモ-4-*t*-ブチルシクロヘキサンと NaCN の反応はトランス異性体の反応よりも速い．二つの異性体の反応性の違いを説明せよ．

A12.14 光学活性な 2-ヨードオクタンをヨウ化ナトリウムのプロパノン溶液に溶かして放置すると、旋光度が徐々に失われていった。この結果を説明せよ。

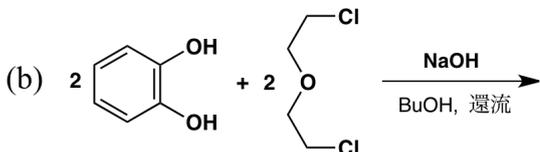
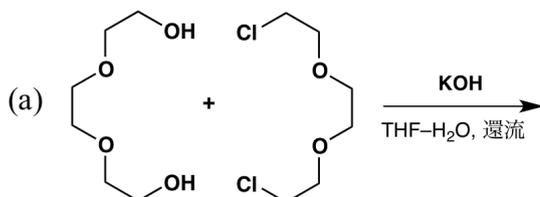
A12.15 アジドイオン (N_3^-) は優れた求核種であり、アルキルアジドは還元するとアルキルアミンになる。



次のハロアルカンと NaN_3 との反応生成物およびその還元生成物の構造を示せ。

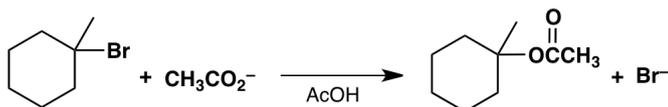


A12.16 次の反応の主生成物の構造を示せ。



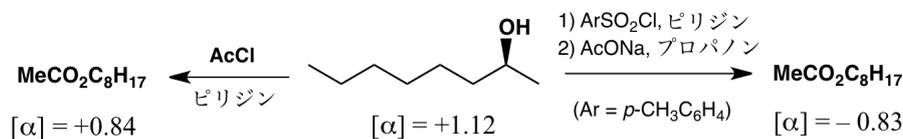
A12.17 カルボカチオン中間体の中心炭素にアルキル置換基が多いほど、ハロアルカンの $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応は起こりやすい。臭化 *t*-ブチルの $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応を例に用いて、軌道相互作用と立体効果の観点からこの事実を説明せよ。

A12.18 次の反応の速度は、エタン酸塩の濃度にはほとんど無関係である。その理由を説明せよ。

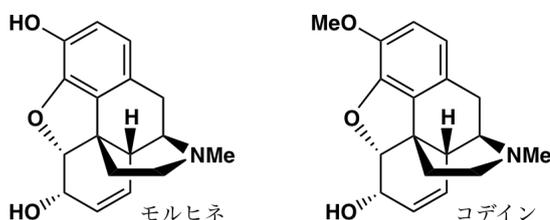


A12.19 (*E*)-1-ブロモ-2-ブテンのメタノール中における反応の生成物はナトリウムメトキシドが存在するか否かで異なる。それぞれの反応機構を書いてこの違いを説明せよ。

A12.20 光学活性な 2-オクタノールを次の二つの方法でエタン酸エステルに変換したところ、旋光度の符号が異なっていた。生成したエステルの立体構造を示し、これらの結果を説明せよ。



A12.21 モルヒネとコデインはいずれもアヘンに含まれる麻薬成分であり、ノート 6.3 で述べたようにコデインはモルヒネのメチル化体である。コデインはアヘンには少量（2%以下）しか含まれないので、主成分のモルヒネをメチル化して医薬に用いている。モルヒネの選択的メチル化の方法を示せ。

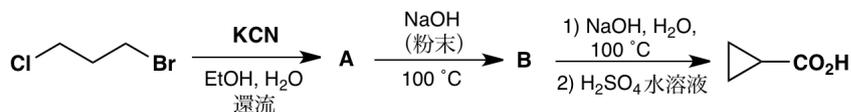


A12.22 (応用問題) アルカリ水溶液において、単純なアルデヒドのメタナールには水酸化物イオンが付加するが、クロロメタンは置換を起こす。

- 巻矢印で電子対の動きを示して二つの反応を書け。
- 反応の推進力と反応結果について、二つの反応の類似点と相違点を述べよ。
- 酸性水溶液中では、メタナールとクロロメタンはそれぞれどうなるか。

A12.23 アセチレン水素の酸性度は比較的高いので、 $\text{RC}\equiv\text{C}^-\text{Na}^+$ は $\text{RC}\equiv\text{CH}$ と NaNH_2 の反応で容易につくることができる。したがって、内部アセチレン $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ は一般的には $\text{RC}\equiv\text{C}^-\text{Na}^+$ による $\text{R}'\text{Cl}$ の求核置換反応によって合成される。2,2-ジメチル-3-ヘキシン $t\text{-BuC}\equiv\text{CEt}$ を合成するためには、 $t\text{-BuCl}$ と $\text{EtC}\equiv\text{C}^-\text{Na}^+$ を反応させればよいだろうか。問題点があれば、それを説明し、よりよい方法を提案せよ。

A12.24 次に示すのはシクロプロパンカルボン酸の合成反応である。この反応について下の問に答えよ。



- (a) 中間生成物 **A** と **B** の構造を示せ.
- (b) 第一段階の反応選択性を説明せよ.
- (c) 第二段階の反応機構を書け.

A12.25 1-アセトキシ-2-ブロモシクロヘキサンのシスおよびトランス異性体のエタン酸中における加溶媒分解について、次の間に答えよ。加溶媒分解はエタン酸銀を添加して促進している。

- (a) トランス異性体の加溶媒分解はアセトキシ基の隣接基関与によって進行する。この反応を段階的な反応式で表し、光学活性な基質を用いるとラセミ化することを説明せよ。
- (b) シス異性体はトランス体よりもずっとゆっくりと反応する。反応式を書いて、生成物の構造を示せ。
- (c) 光学活性な基質を用いて反応したとき、トランス体は一次反応速度則に従って速やかに旋光度を失っていくが、シス体の場合にはどうなると予想されるか説明せよ。