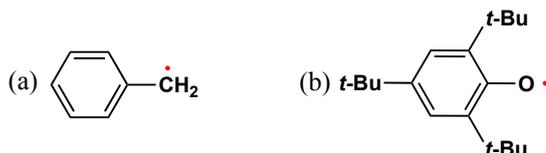


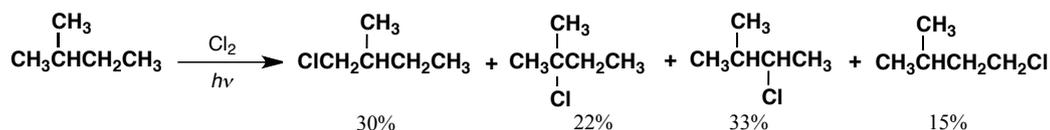
20章 補充問題

A20.01 メチルシクロヘキサンから水素引抜きで生成するラジカルをすべて示し、最も安定なものと最も不安定なものはどれか予想せよ。

A20.02 ベンジルラジカル (a) とフェノキシルラジカル (b) を共鳴で表せ。

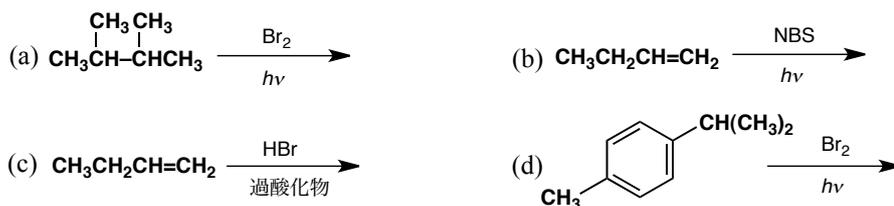


A20.03 2-メチルブタンの光照射下に塩素化すると、次に示すような比率でモノクロロ生成物が得られる。この結果から、異なる水素の相対的反応性を計算せよ。

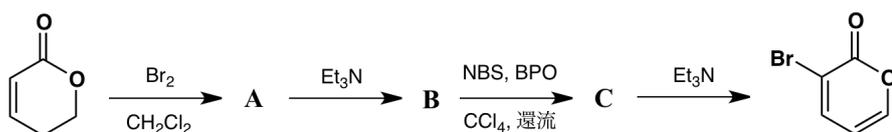


A20.04 1,2-ジメチルシクロペンテンの光照射下に臭素化すると、選択的に第三級のモノブロモ体のみが得られる。(a) 1*S*,2*S* 異性体および (b) メソ異性体から生成するすべての生成物の構造を書き、キラル中心の立体配置を帰属せよ。

A20.05 次のラジカル反応のおもなモノブロモ生成物の構造を示し、それが主生成物になる理由を書け。

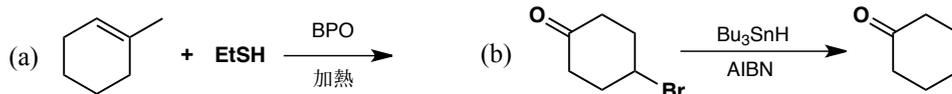


A20.06 (応用問題) 次の反応の中間生成物 A ~ C の構造を示せ。



A20.07 過酸化物存在下におけるアルケンへの HBr の付加の速度定数は、エテン < プロペン < メチルプロペンの順に大きくなる。この反応性を説明せよ。

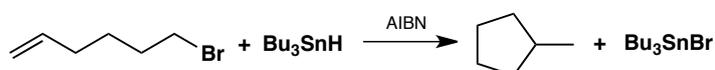
A20.08 次の反応の機構を書け.



A20.09 AIBN 存在下に次の化合物を Bu_3SnH と反応させたときに得られる主生成物の構造を示し, 反応選択性について説明せよ.



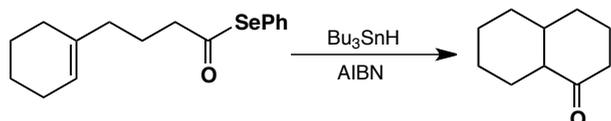
A20.10 次の環化反応のラジカル連鎖成長過程を書け.



A20.11 問題 **A20.10** の環化反応について次の間に答えよ.

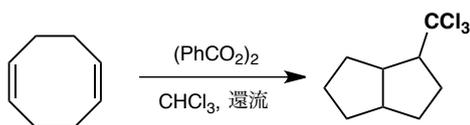
- (a) 環化生成物として六員環でなく五員環が得られる理由を説明せよ.
 (b) この環化反応には, 副生成物としてもう一つの異性体, 1-ヘキセン, が得られる可能性がある. この副反応を反応式で示し, Bu_3SnH の濃度が 1-ヘキセンの生成に及ぼす影響を説明せよ.

A20.12 次の反応のラジカル連鎖成長過程を書け.

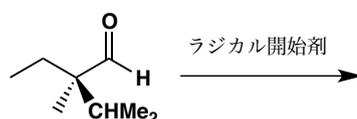


A20.13 過酸化ベンゾイルを開始剤に用いた塩化ビニルの重合のラジカル連鎖機構を書け.

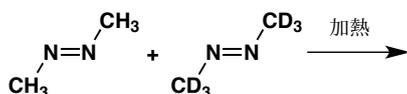
A20.14 次の反応のラジカル連鎖機構を書け.



A20.15 アルデヒド水素はラジカルによって容易に引き抜かれ, 脱カルボニルを起こす. 次の光学活性なアルデヒドのラジカル的な脱カルボニル反応を反応式で示せ.

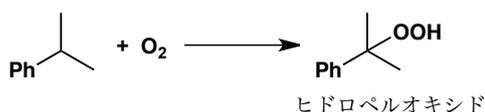


A20.16 アゾメタンの非標識体と標識体の等量混合物を加熱すると3種類のC₂生成物が得られた。



- (a) 3種類の生成物の構造を書き、気相で反応したときに得られる生成物比を予想せよ。
- (b) 溶液中で反応すると、生成物の一つの比率が気相の場合よりも小さくなる。それは何か、理由をつけて答えよ。

A20.17 イソプロピルベンゼン（クメン）の空気酸化によるヒドロペルオキシドの生成機構を書け。

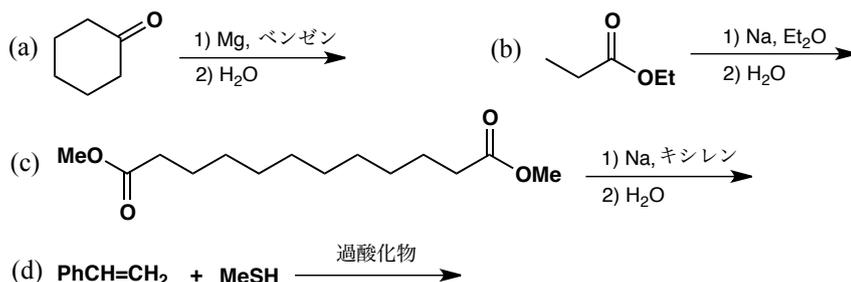


A20.18 ラジカル開始剤を用いてブタンを空気酸化するとエタン酸が得られる。この反応はかつて工業的プロセスとしても用いられた。この反応の機構を書け。

A20.19 反応中にラジカルが生成したことを証明する一方法として、シクロプロピル化合物の転位が用いられる。反応溶液に2-シクロプロピルプロパンを加えておいた場合、反応中にラジカルが発生するとどうなると予想されるか。

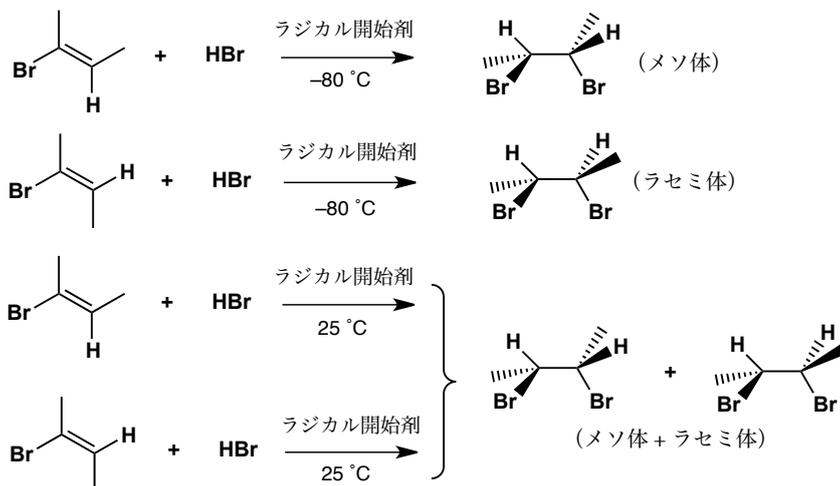
A20.20 ベンゼンや THF のような溶媒を蒸留する際に、ナトリウム金属とともに少量のベンゾフェノンを加えておくと、そのうちに溶液が青色になり溶媒が水分を含まないことを示す。すなわち、ベンゾフェノンが溶媒の乾燥状態を示す指示薬になるが、その理由を説明せよ。

A20.21 次の反応の主生成物は何か。

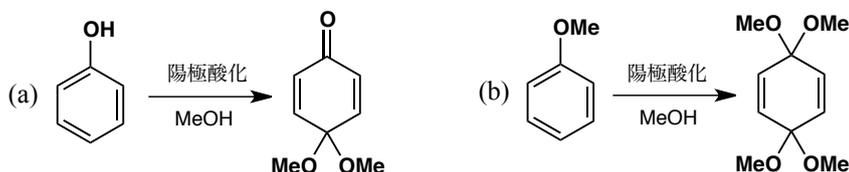


A20.22 液体アンモニア中で内部アルキン ($RC\equiv CR'$) をナトリウム (またはリチウム) 金属と反応させると、アルケンのトランス体が得られる。この還元反応がどのように起こるか示せ。

A20.23* 2-ブロモ-2-ブテンへの HBr のラジカル付加の立体化学は反応温度によって下に示すように変化する。これらの結果を説明せよ。



A20.24* メタノール中におけるフェノール (a) とメトキシベンゼン (アニソール) (b) の陽極酸化は次に示すような生成物を与える。それぞれの反応がどのように進むか反応式で示せ。



A20.25 メトキシベンゼンの陽極酸化を混合溶媒 $CH_2Cl_2-CF_3CO_2H$ 中に行うと次に示すような二量化が起こる。この反応がどのように起こるか反応式で示し、問題 **A20.24 (b)** のメタノール中での反応と異なる結果になる理由を説明せよ。

