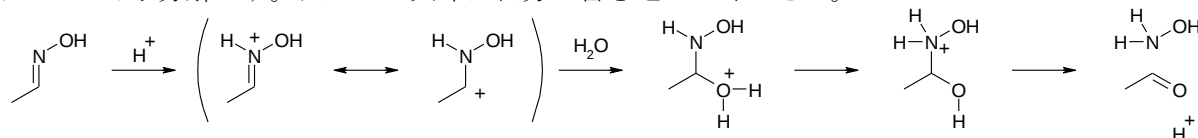


- オキシムがケトンになる反応の機構が知りたいです。

→ イミンの加水分解です。曲がった矢印は自分で書き込んでください。



- ビラジカルのところ、「三重項 4 位のラセミ化経路で原料を与えるとき」とは、このとき逆水素引き抜きが起こるのですか。

- 「ビラジカルを経由する反応において、三重項経路で原料を与えるとき、 γ 位のラセミ化がおこる」で合ってますか。立体保持、ラセミ化のところの話が速くて聞き取れませんでした。

→ 三重項を経由する反応（フェニルケトン類の場合）では、 $^3n\pi^*$ からの水素引き抜きにより生じた 1,4-ビラジカルは、スピンの反転（と引きつづいておきる 2 位－3 位間の結合開裂）に競争して 3 位－4 位間の結合の回転が十分に起こってしまいますので、結合開裂生成物の二重結合のシストランスは、出発物質であるケトンの立体を反映しません。また、量的にはわずかですが、1,4-ビラジカルからの逆水素引き抜きにより、原料の再生がありますが、この再生された原料では 4 位（カルボニルの γ 位）の炭素上のラセミ化が起きています。三重項経路ではない場合には、わずかに原料の再生があったとしても、このラセミ化は生じません。

- in cage がよくわかりません。どういうニュアンスで使っているのですか。

→ 油の小球が水中にあったとしましょう。この小球が互にくっつきあって 1 つの球を成した場合のほうが、水と油の接している表面積が小さくて済みます。油の小球の表面に表面張力が働いていると言ってもよいかもしれません。水と油の例はかなり極端ですが、これと似たイメージで考えてみましょう。溶媒分子間の相互作用がある程度大きいと、溶媒とは異質な分子が入り込んだとき、やはりその表面積がなるべく小さくなる方が有利となります。つまり A_2 という分子の解離によって生じる 2 つの $A\cdot$ が隣接したままでいようとします。これが、これらの間に溶媒分子が入りこんで拡散し、エントロピーが増大していこうとする方向と競合します。

AIBN では、1 分子から 2 分子のラジカル種が生じるわけですが、これらが反応の生じたときに周囲を取り囲んでいた溶媒分子の間にある場合、溶媒かご (solvent cage) の中にある、と言います。つまり、in cage である場合は、はじめに生じた 2 つのラジカル種が、生じたそのままの距離で隣接して存在しているイメージです。この 2 つのラジカル種の上に溶媒分子が割り込んで入ってきて、それぞれが別々に周囲の溶媒に取り囲まれているような状態は、もともとかごの中にいた分子種がかごを破って外に飛び出した状態ということです。いったんこうなると 2 つのラジカル種は別々に行動し、拡散してしまうことが可能となります。そうすると、これらが再び出会うまで反応が起こりません。

今、 A_2 という分子、 B_2 という分子がそれぞれ光により結合開裂を起こすとしましょう。 A_2 、 B_2 とを混ぜて、ある溶媒中で光を照射します。それぞれ、はじめに 2 $A\cdot$ や、2 $B\cdot$ が溶媒かごに取り囲まれています。かごから飛び出すことなしにこれらのラジカル種が再結合していけば、 A_2 や B_2 に戻りますが、 $A\cdot B$ のような交差分子は生じません。しかし、 $A\cdot$ や $B\cdot$ が溶媒かごを飛び出して拡散していくような場合は、そこで出会った $A\cdot$ と $B\cdot$ が $A\cdot B$ を与えることになります。

- $h\nu$ によって結合が開裂するとき、均一に開裂するものと不均一に開裂するものの違いがわからない。教科書 p89 では、「 $R-X \rightarrow R\cdot + \cdot X$ 」と「 $C-X \rightarrow [C\cdot + \cdot X] \rightarrow C^+ + X^-$ 」の違い。

→ どちらの反応でも、結合の開裂は、均一開裂です。後者では、均一結合開裂により生じた $[C\cdot + \cdot X]$ が酸化還元反応をしてイオン対になっていきます。