

ラジカル反応

ラジカルの構造と安定性

ラジカルの基本的な反応

メタンの塩素化：連鎖反応

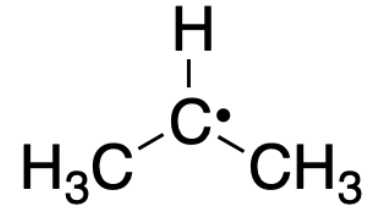
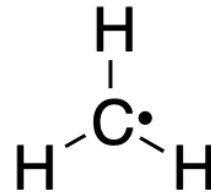
アルカンの塩素化と臭素化

ベンジル位・アリル位のラジカル臭素化

ラジカルの構造と安定性

ラジカル反応

ラジカル = 不対電子を持つ化学種



水素ラジカル

塩素ラジカル

メチルラジカル

イソプロピルラジカル

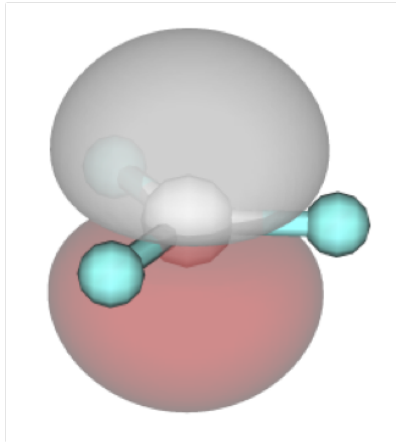
水素原子、塩素原子と全く同じ
(反応の中間体として現れる時に
「ラジカル」と呼ぶ)

・ラジカルは一般に反応性が高い

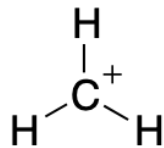
(他の物質と反応して、電子対 = 共有結合を作ろうとするため)

ラジカルの電子配置

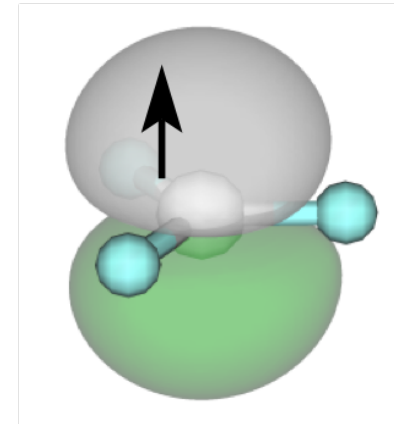
メチルラジカルの電子配置



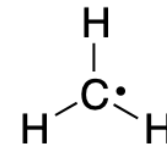
メチルカチオン



電子を1つ加える



メチルラジカル

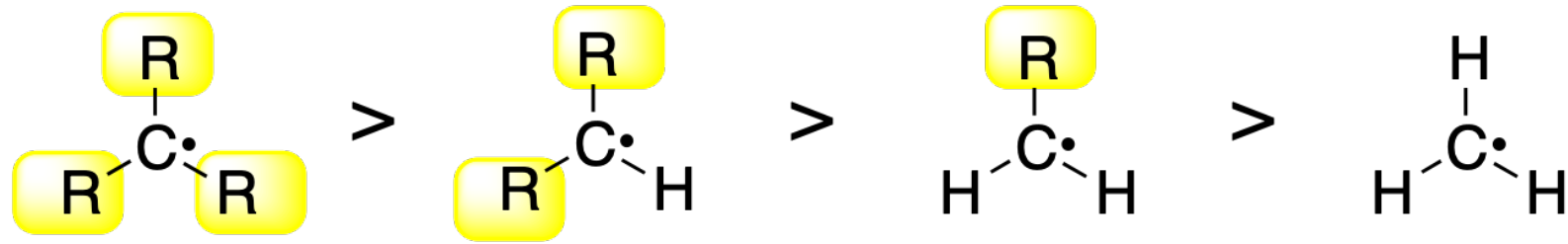


炭素は sp^2 混成

不対電子は p 軌道に入る

ラジカルの構造と安定性

超共役による安定化



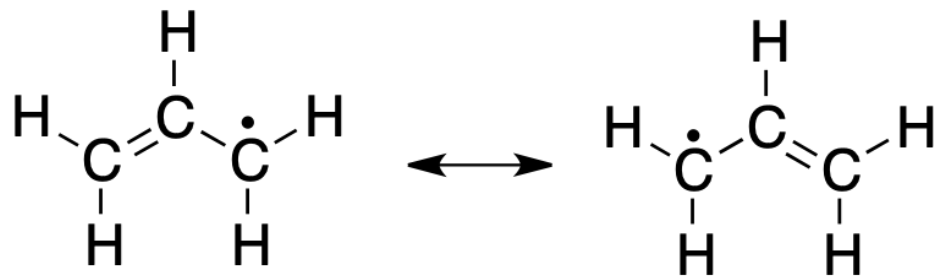
三級ラジカル

二級ラジカル

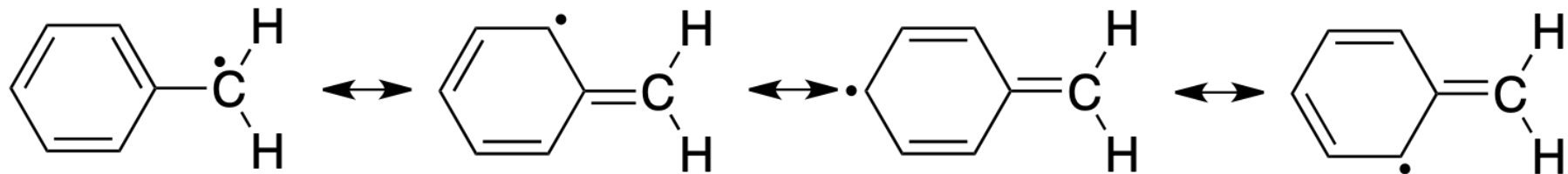
一級ラジカル

メチルラジカル

共鳴による安定化



アリルラジカル



ベンジルラジカル

ラジカル反応の分類

「共有結合」 → 「2個の不对電子」



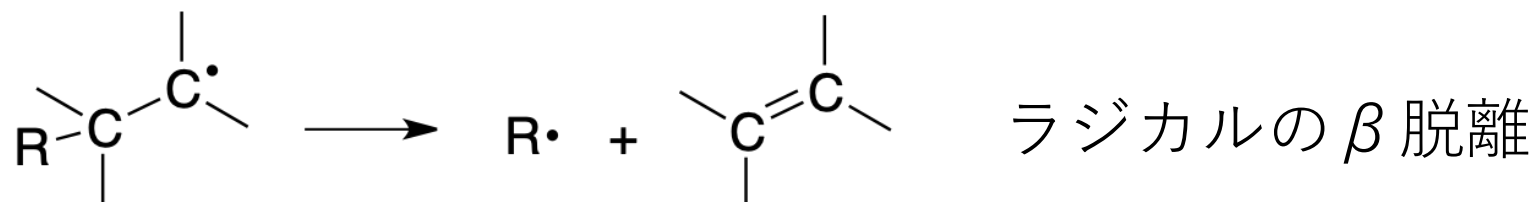
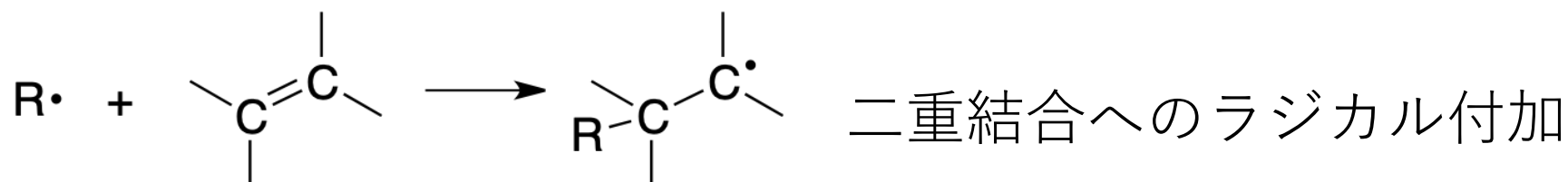
ホモリシス

「2個の不对電子」 → 「共有結合」

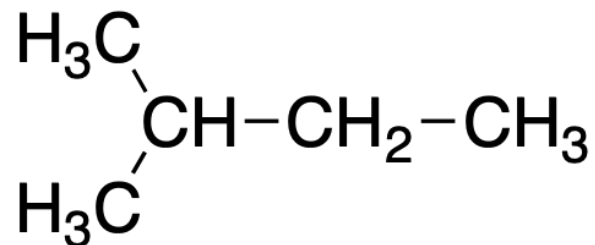


ラジカルカップリング

「1個の不对電子 + 共有結合」 → 「別の共有結合 + 1個の不对電子」



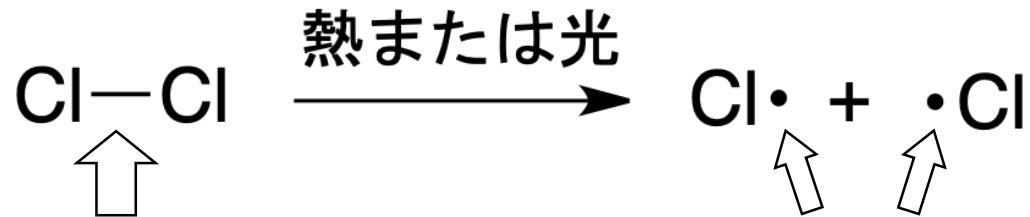
【練習問題】 次の化合物から水素原子を1個引き抜いてラジカルを生成する。得られる可能性のあるラジカルをすべて書きなさい。また、その中で最も安定なものはどれか。



ラジカルの基本的な反応

(「片カギ矢印」の使い方を含む)

ホモリシス



この共有結合を作っている
2個の電子が…

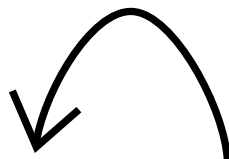
結合の両側の原子に
1個ずつ残る

片カギ矢印：電子1個の移動を表す

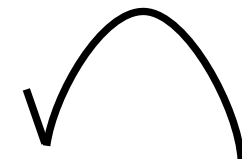


手書きでの書き方

巻き矢印

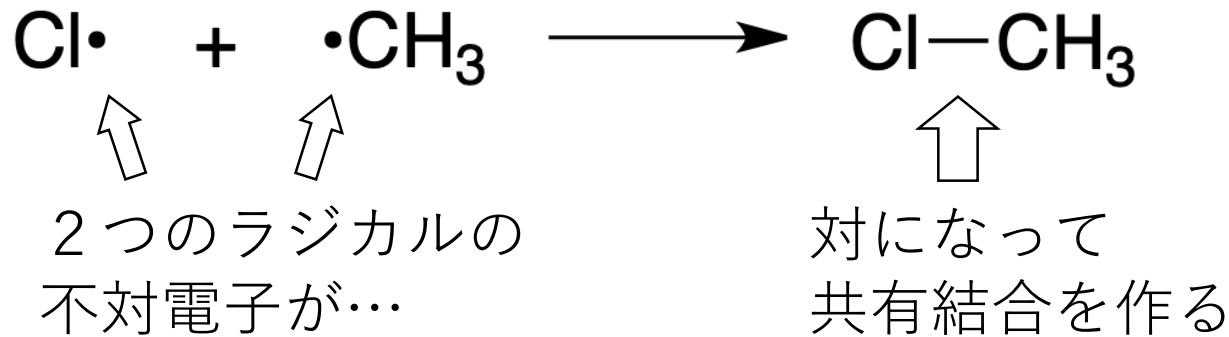


片カギ矢印

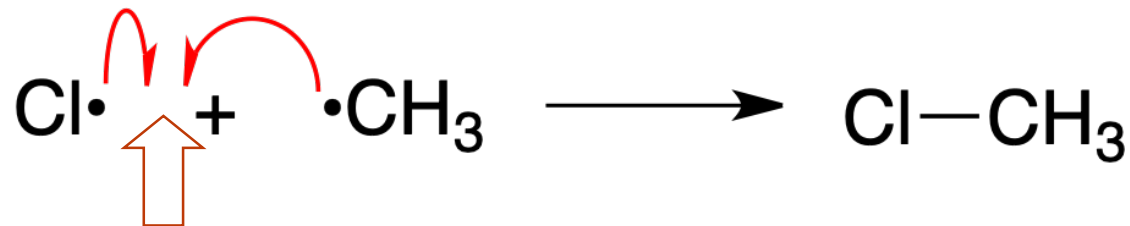


ラジカルカップリング

ラジカルカップリング = ホモリシスの逆反応



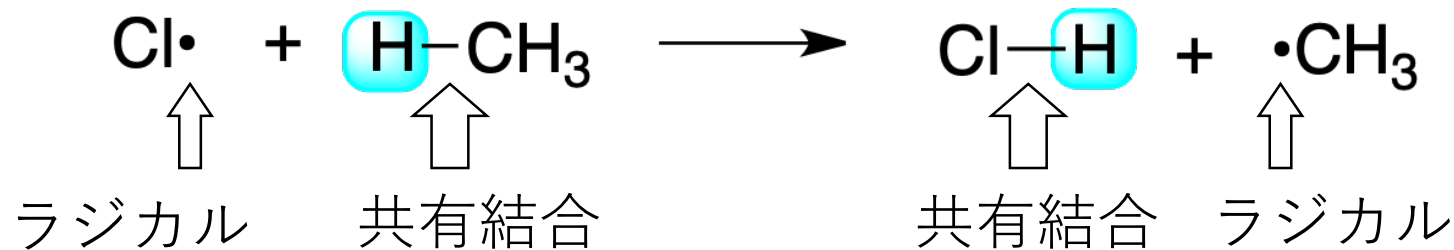
片カギ矢印による表記



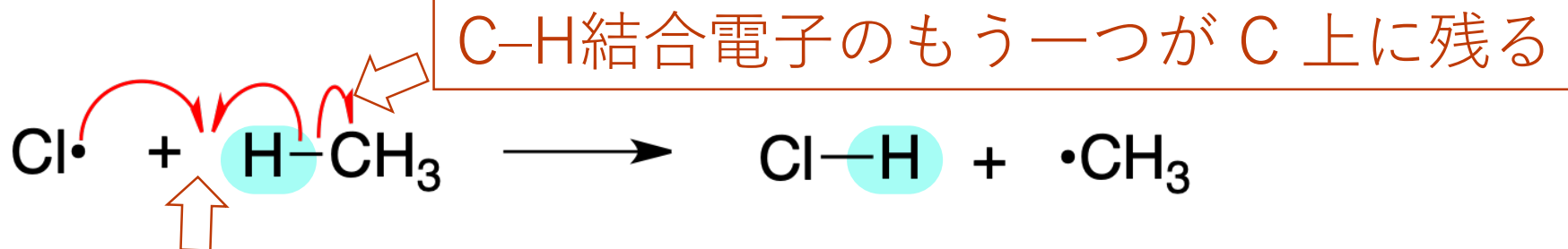
2本の片カギ矢印が、何もない空間で出会う
= 2つの電子がペアで新しい結合を作る

原子引き抜き

ラジカルが他の分子中の原子を「奪い取る」
(水素原子またはハロゲン原子)
原子を奪い取られた分子はラジカルになる



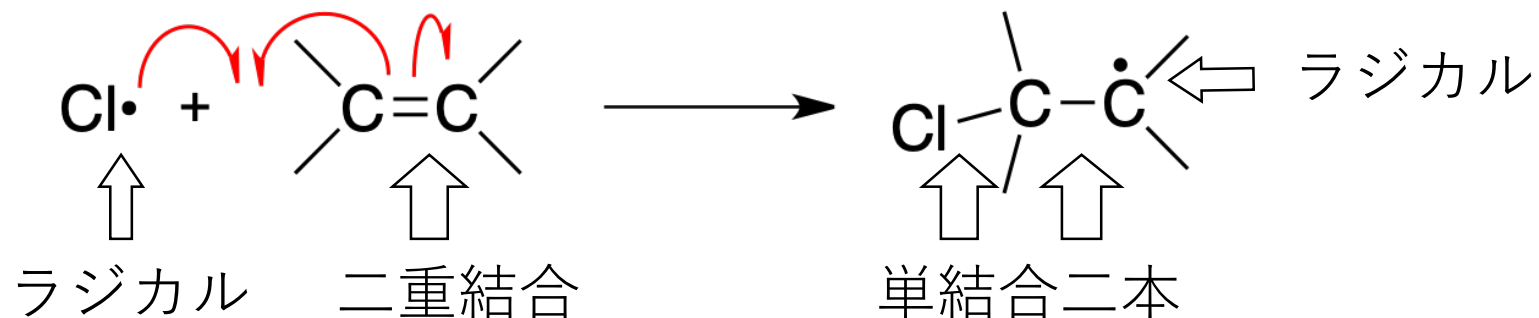
片カギ矢印による表記



Cl上の不対電子とC-H結合電子の一つが
対を作って新しい結合を作る

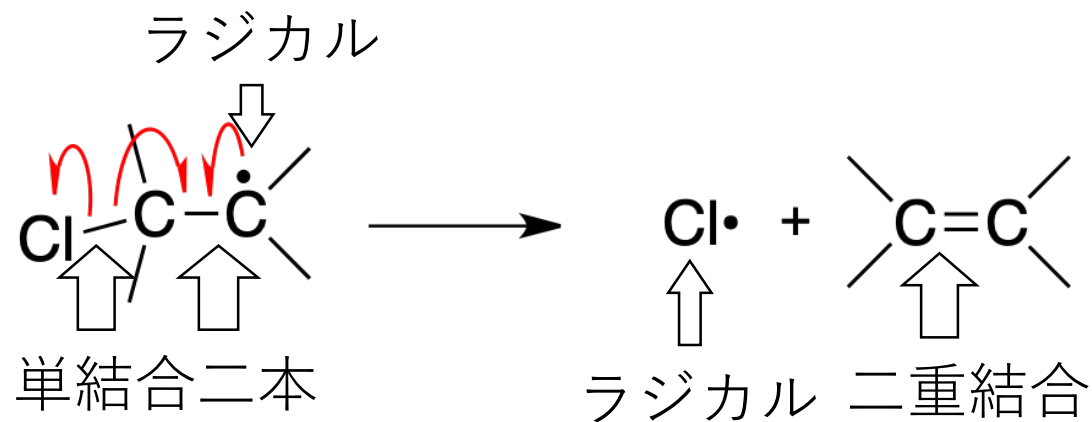
二重結合へのラジカルの付加・ β 開裂

【二重結合へのラジカルの付加】



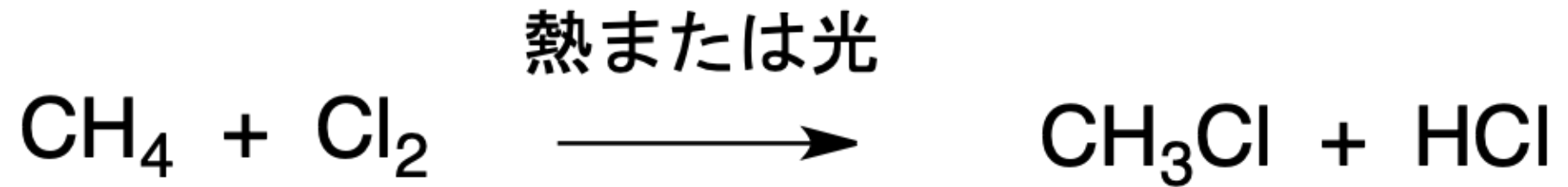
付加したのと反対側の原子上にラジカルができる

【 β 開裂】



「二重結合へのラジカルの付加」の逆反応

メタンの塩素化：連鎖反応



連鎖反応

反応性の高い中間体（連鎖担体）が目的物を生成しながら、同時に連鎖担体を再生し続ける反応

連鎖反応の三段階

開始段階

連鎖担体を生成する

成長段階

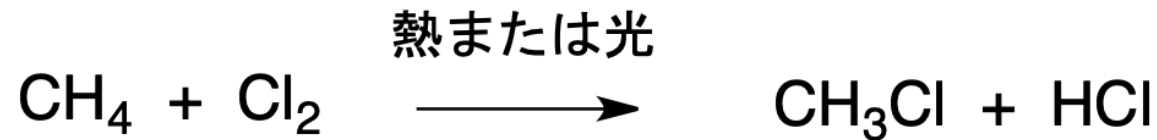
連鎖担体が反応して、生成物を作り、同時に次の連鎖担体を生成する

※ 生成物ができる主要な段階

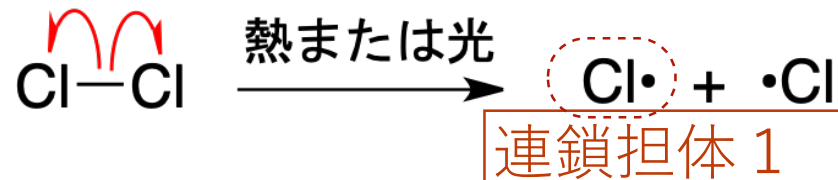
停止段階

連鎖担体が反応して失われる

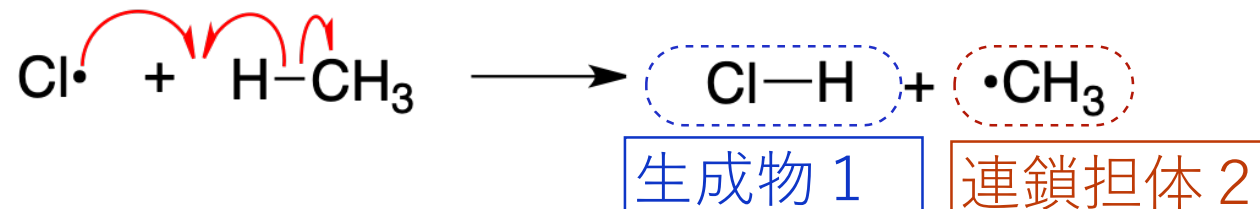
ラジカル連鎖反応の例：メタンの塩素化



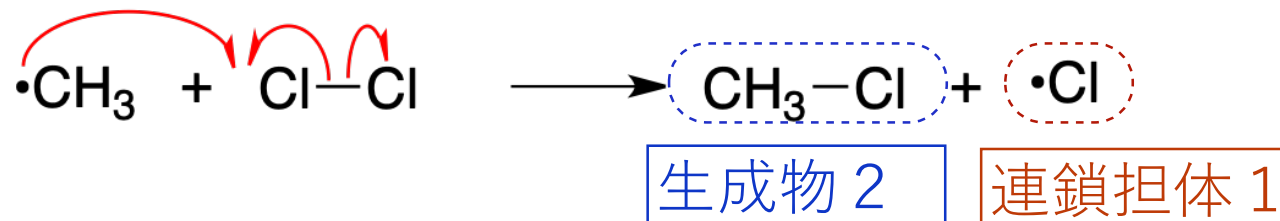
開始段階



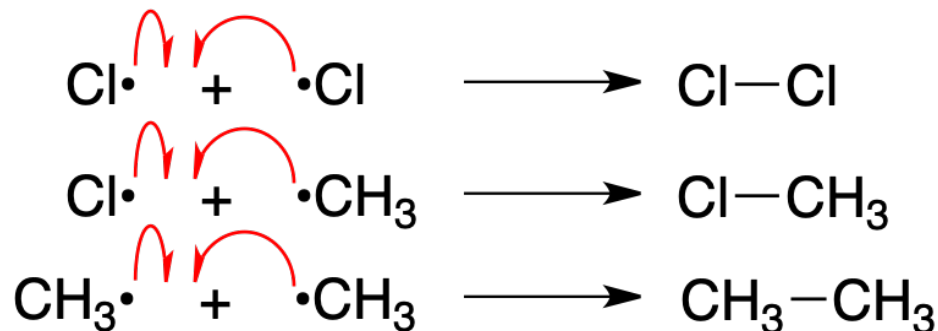
成長段階 1



成長段階 2



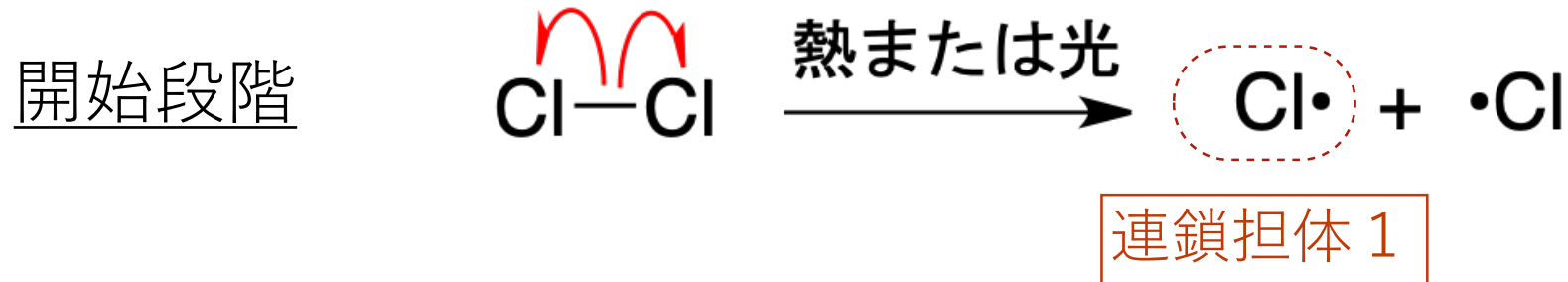
停止段階



連鎖担体が失われる

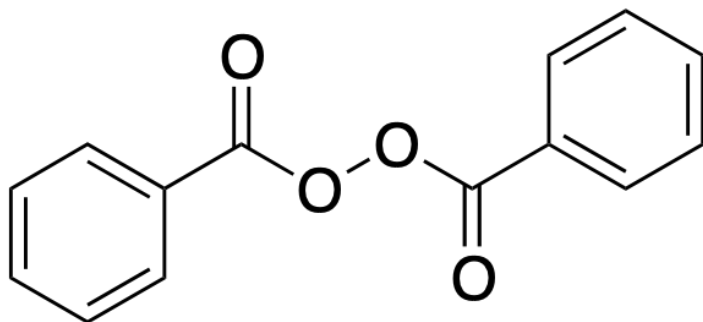
ラジカル連鎖反応：開始段階

ホモリシスによって連鎖担体ラジカルを生成する

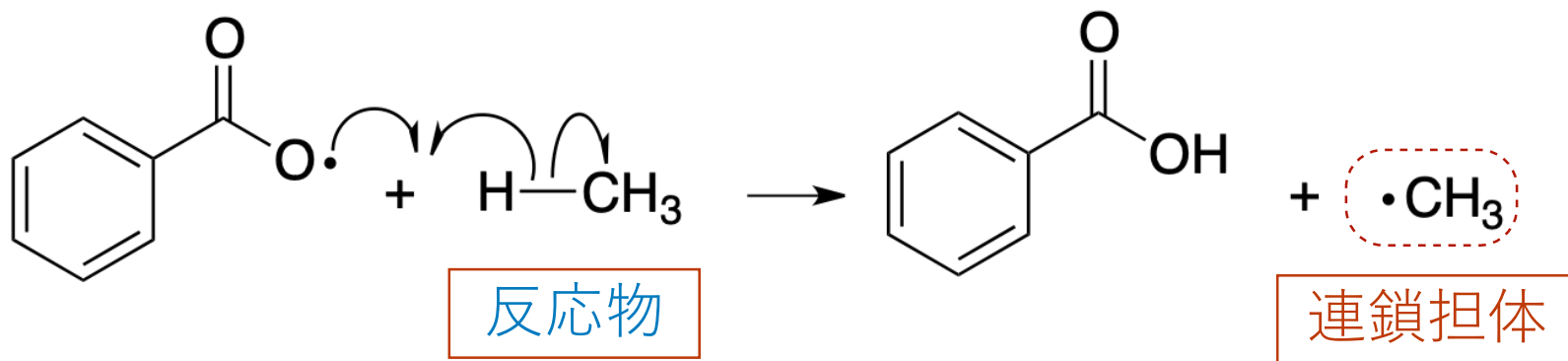
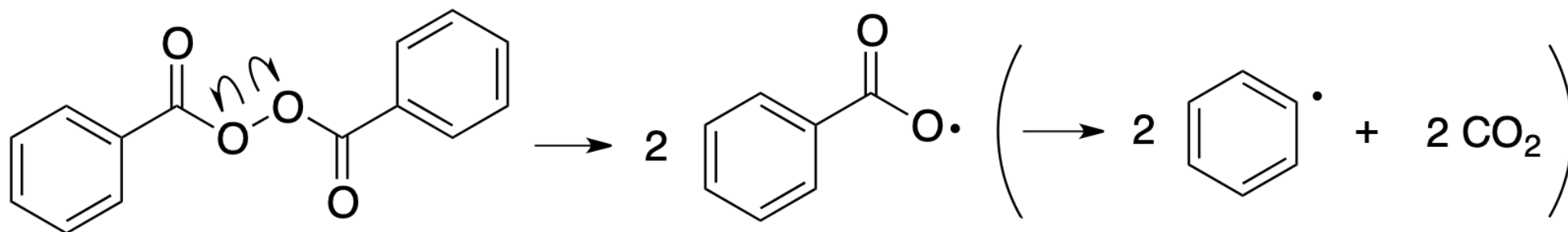


- ・ホモリシスを起こしやすい物質を少量添加して、連鎖担体の原料にすることもある（ラジカル開始剤）

ラジカル開始剤の例

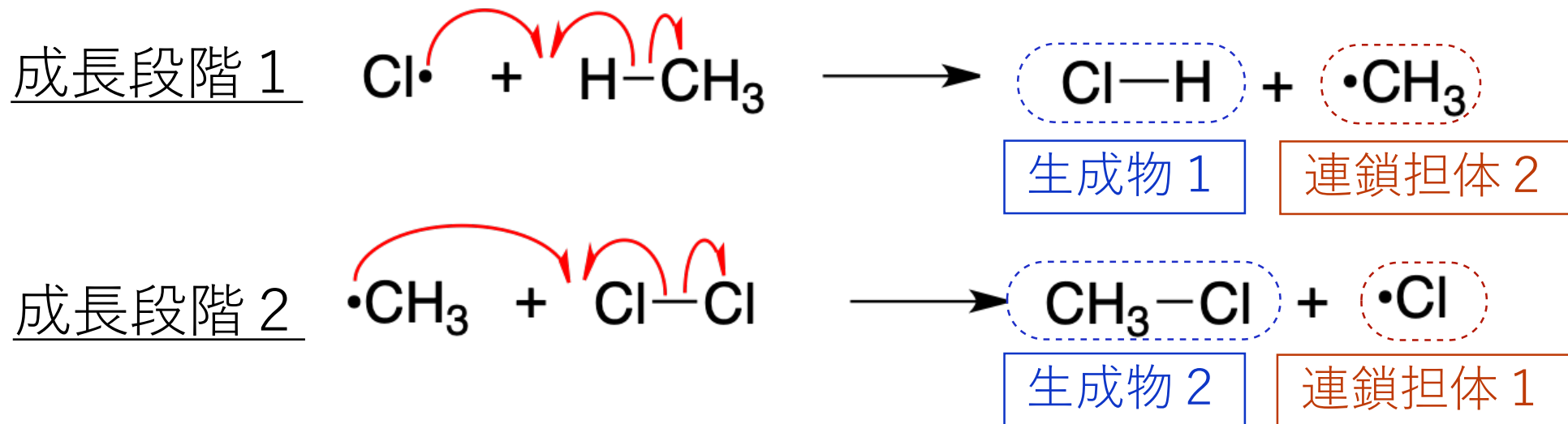


過酸化ベンゾイル
benzoyl peroxide (BPO)



ラジカル連鎖反応：成長段階

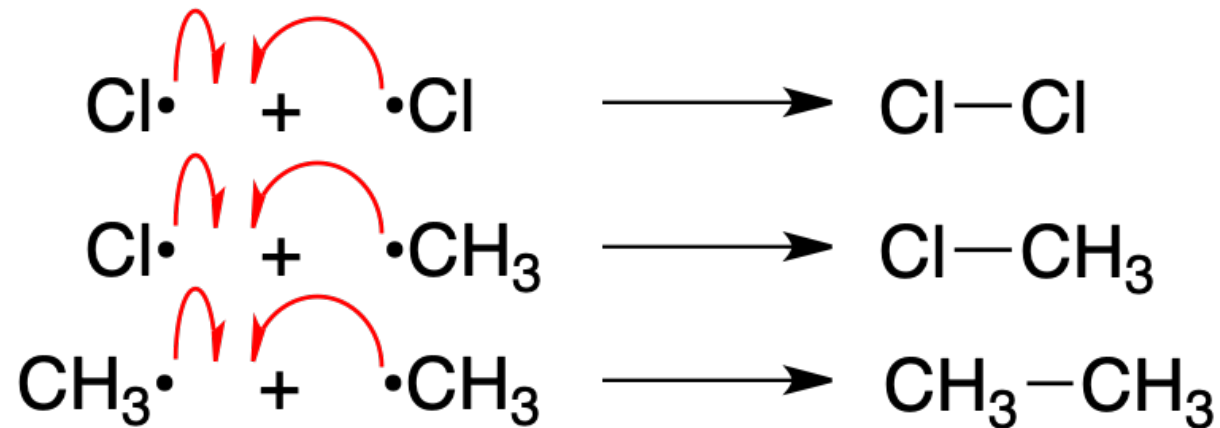
連鎖担体が反応して、生成物と連鎖担体を作る



- 原子引き抜き反応、またはラジカル付加反応
- 生成物を生産する「最も重要な」段階

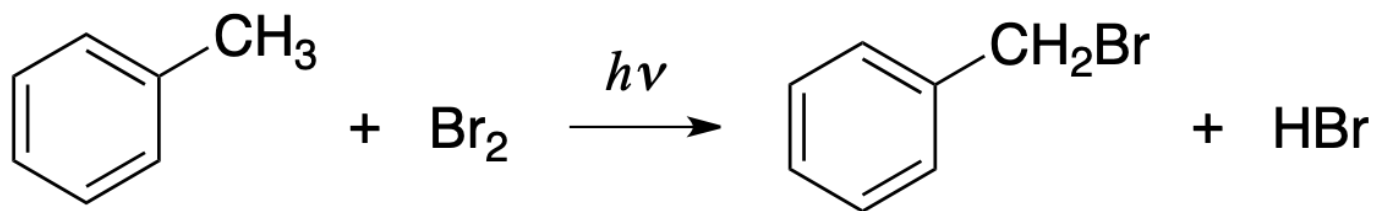
ラジカル連鎖反応：停止段階

停止段階



- 連鎖担体同士が反応して、ラジカルでない生成物を与える
- 連鎖担体は濃度が低いため、停止段階が起きる確率は低い
(連鎖担体以外の反応物と出会う確率の方が圧倒的に高い)

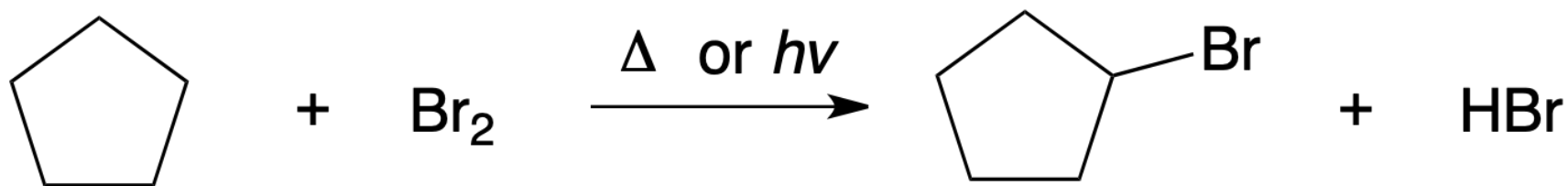
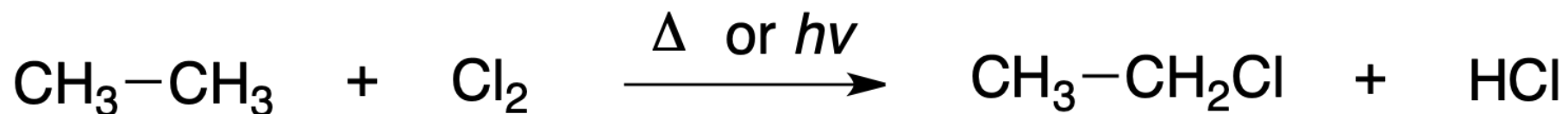
【練習問題】 次の反応について、連鎖反応の開始段階・成長段階を書きなさい。（「 $h\nu$ 」は「光照射」を表す）



アルカンの塩素化・臭素化

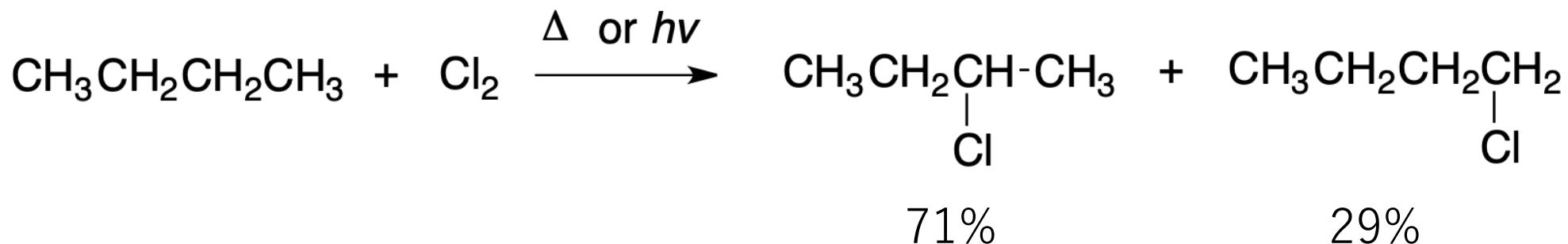
アルカンの塩素化・臭素化

炭化水素に官能基を導入するのに有用

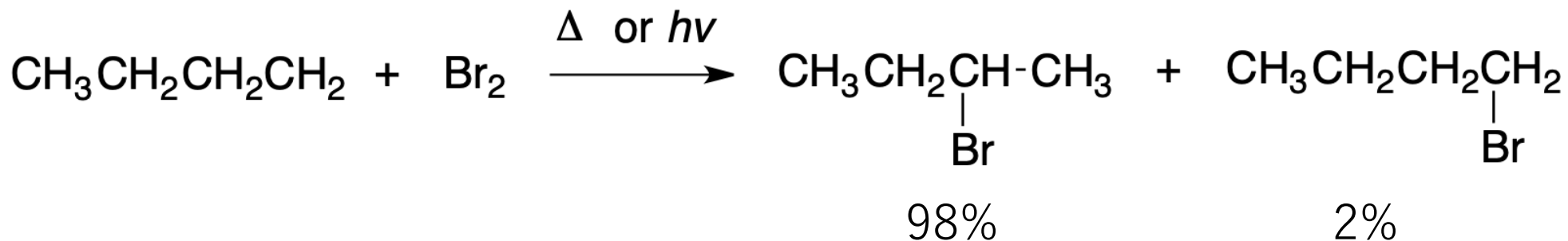


(アルカン・シクロアルカンは大過剰に使う
=ハロゲンを1個に限定するため)

ラジカル塩素化・臭素化の位置選択性

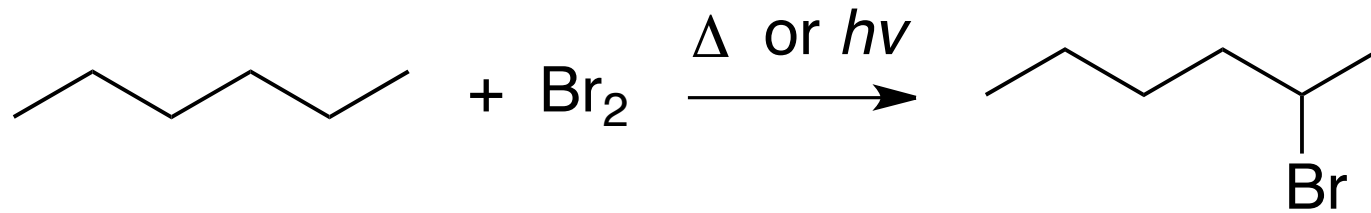


- ・より安定なラジカルを経由するものが主生成物

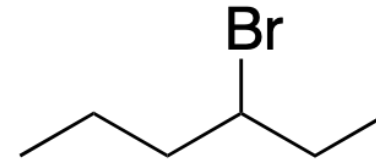


- ・塩素化よりも臭素化の方が選択性が高い
(反応性が低い = 選択性が高い)

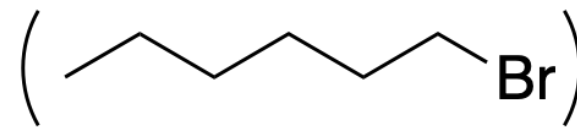
ラジカル塩素化・臭素化の位置選択性：無理なケース



選択的に作れる??

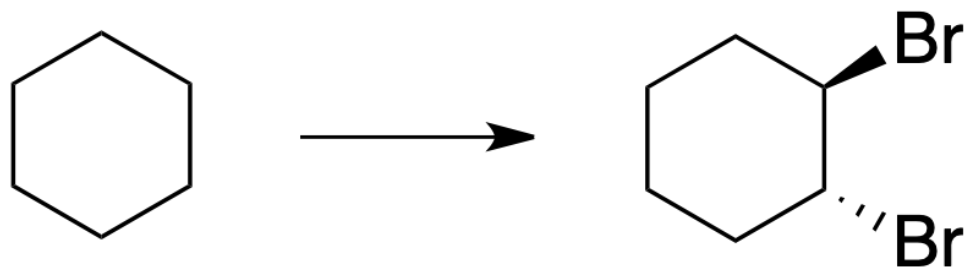


これも副生する



これは抑制できる

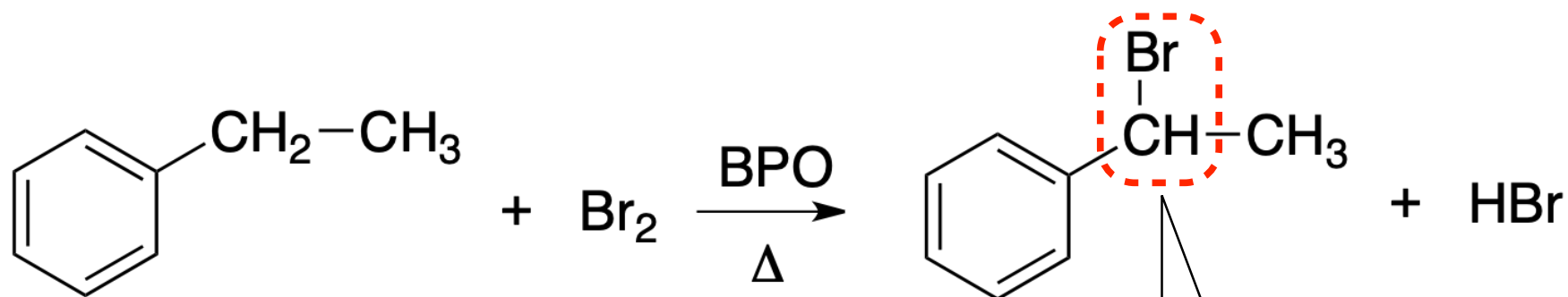
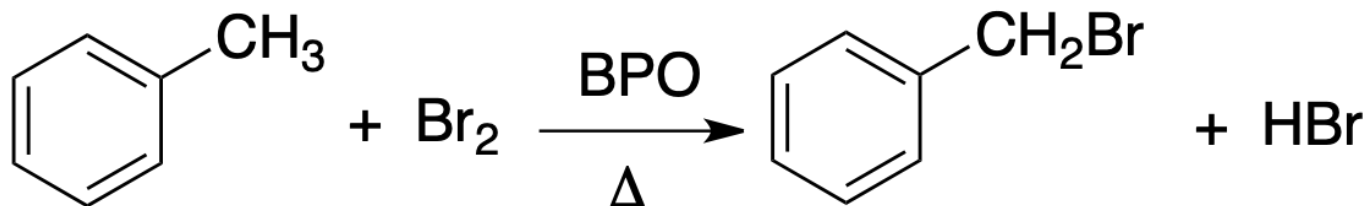
【練習問題】 次の変換を行う合成経路を示しなさい。



ベンジル位・アリル位のラジカル臭素化

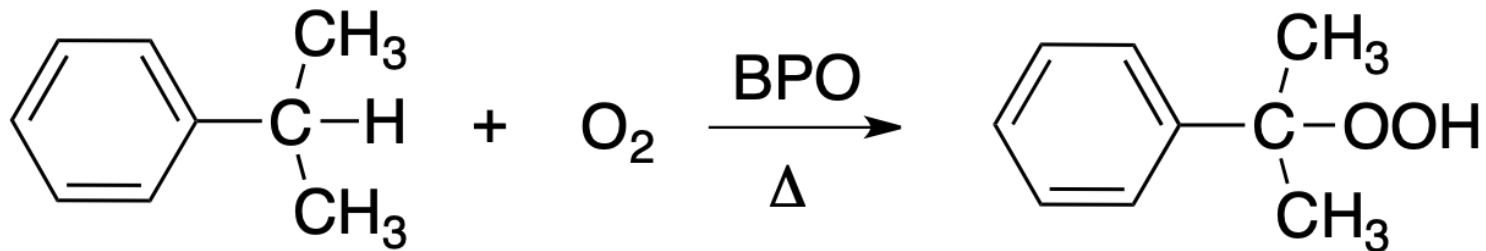
ベンジル位の臭素化

ベンジル位の臭素化は実用性が高い



ベンジル位が優先的に反応

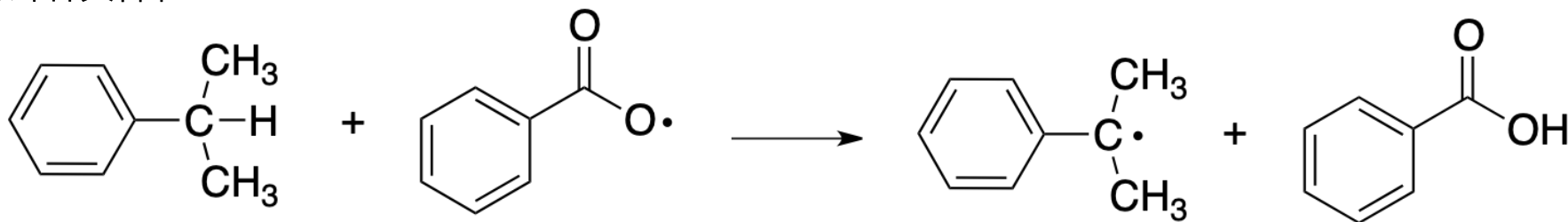
ベンジル位のラジカル反応



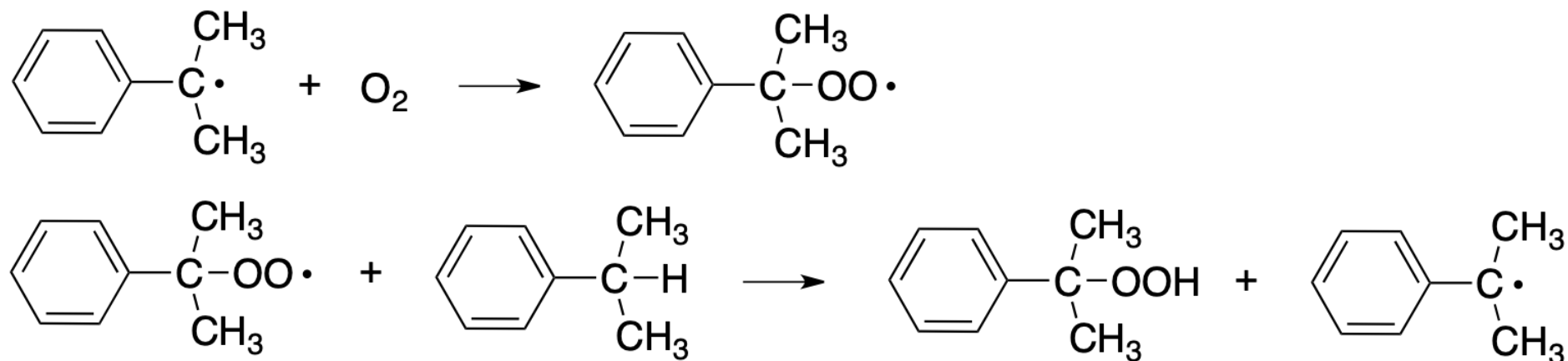
イソプロピルベンゼン
(クメン)

クメンヒドロペルオキシド

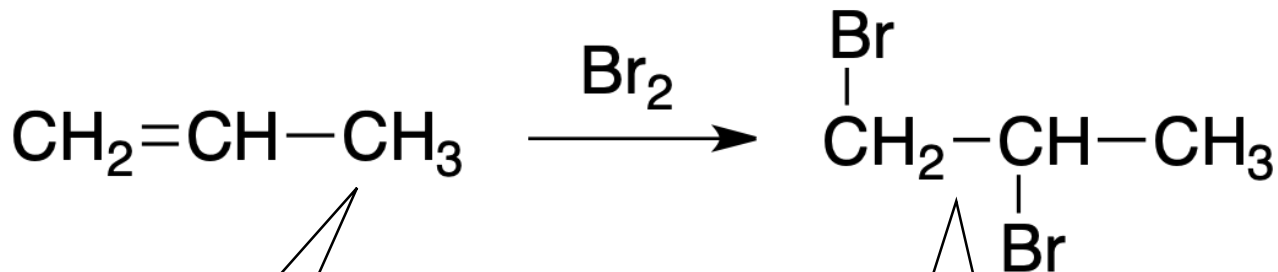
開始段階：



成長段階：



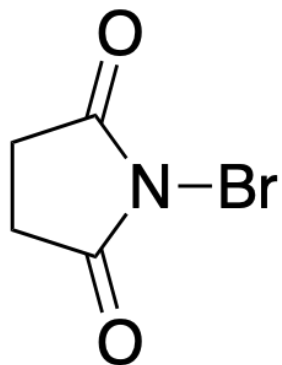
アリル位の臭素化



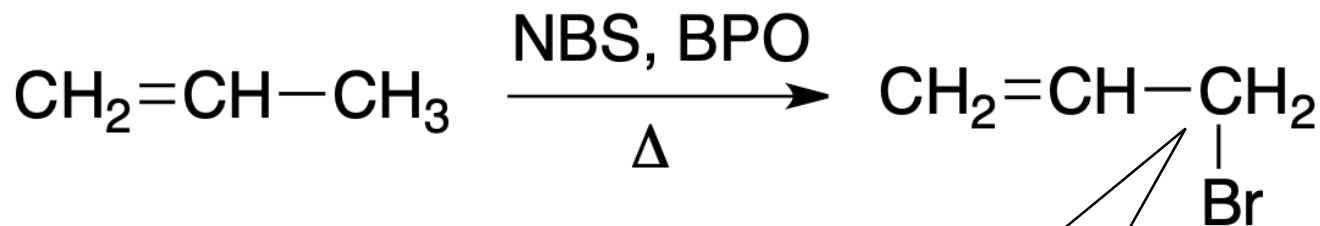
アリル位
= 反応性高い (はず)

付加反応が
優先してしまう！

Wohl-Ziegler 臭素化

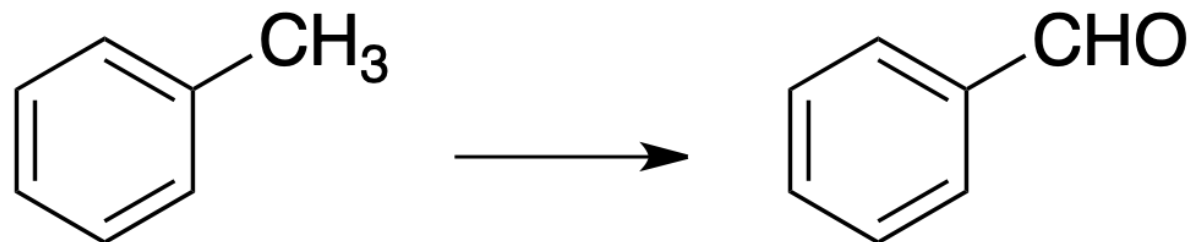


NBS
(N-ブロモ
こはく酸イミド)



アリル位の臭素化が
選択的に起きる

【練習問題】 次の変換を行う合成経路を示しなさい。



【練習問題】 次の変換を行う合成経路を示しなさい。

