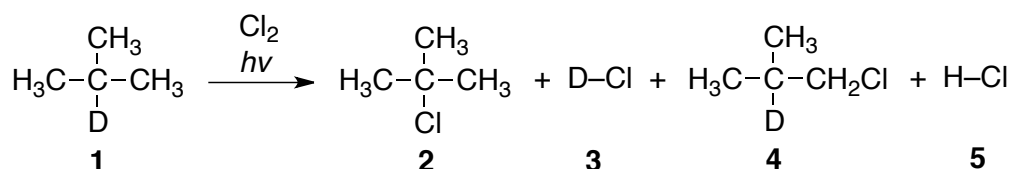


2019 年度前期 有機化学演習 第 12 回 ラジカル反応・ペリ環状反応

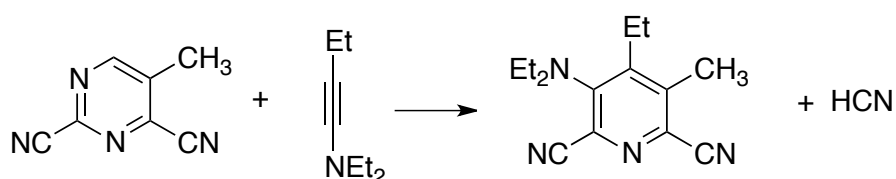
1. 2-デューテリオ-2-メチルプロパン **1** をラジカル反応で塩素化すると、4 つの生成物 **2**～**5** が得られた。(1) 生成物の量を調べたところ、**2** と **3** はほぼ同量、**4** と **5** もほぼ同量生成していた。この結果から、イソブチルラジカルから *t*-ブチルラジカルへの転位反応について、どのようなことが言えるか。(2) **1** の合成法を述べなさい。D を含む化合物として D₂O のみを用いること。



2. 1-ブテンに過酸化物の存在下で HBr を反応させると、1-ブロモブタンが得られる。この反応はラジカル連鎖反応である。(1) この反応で、2-ブロモブタンよりも 1-ブロモブタンが優先的に得られる理由を説明しなさい。(教科書の「過酸化物効果」を参照すること) (2) この反応を利用して、エチルベンゼンから 1-ブロモ-2-フェニルエタンを合成する方法を示しなさい。
3. 酸素分子はジラジカル・O-O・の性質を持つ。(1) ラジカル開始剤の存在下で起きる下の反応（自動酸化）の反応機構を書きなさい。(2) 自動酸化は位置選択性が低いことが多いが、イソプロピルベンゼンの自動酸化はある生成物を高い選択性で与える。その生成物を書き、選択性が高い理由を説明しなさい。



4. 下の反応の機構を説明しなさい。



5. 下の反応スキームは、ある天然物合成の一部である。(1) A, B の構造を書き、各ステップの反応について説明しなさい。(2) A と CH₂=C=O の反応で直接最終生成物を得ることはできないのだろうか？

