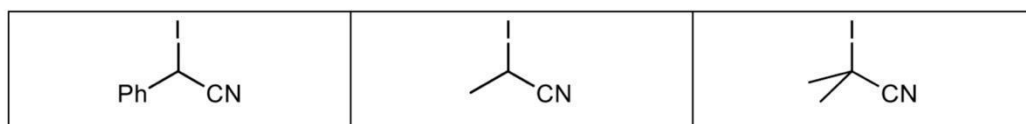


問題21. とてもラジカル

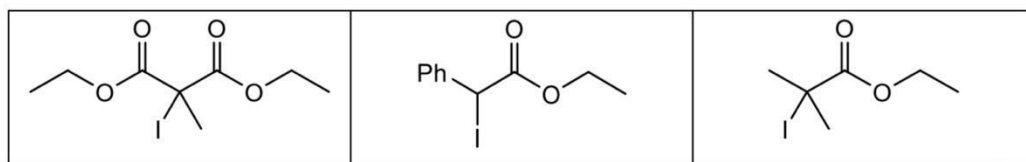
以下に示す化合物は炭素-ヨウ素結合ホモリシス (均等開裂) によって、ヨウ素原子と炭素ラジカルを生成する。

21.1 以下の化合物を、ラジカルの生成速度順に (遅い方から速い方へ) 並び替えてよ。

a)

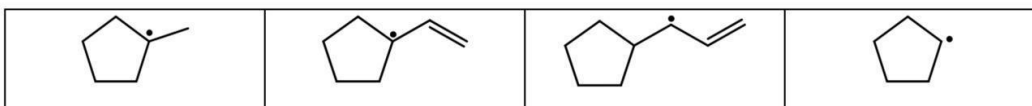


b)

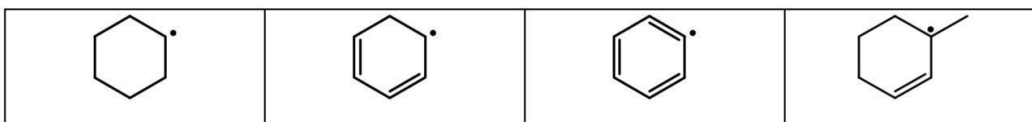


21.2 以下のラジカルを安定性の順に (不安定なものから安定なものへ) 並び替えてよ。

a)



b)



2-メチルブタンを当量の Cl_2 と反応させると、4つの異なるモノクロロ異性体が得られる。

21.3 それぞれの異性体の生成率を計算せよ。ただし、C-H結合の反応性は第三級：第二級：第一級=5:4:1とする。

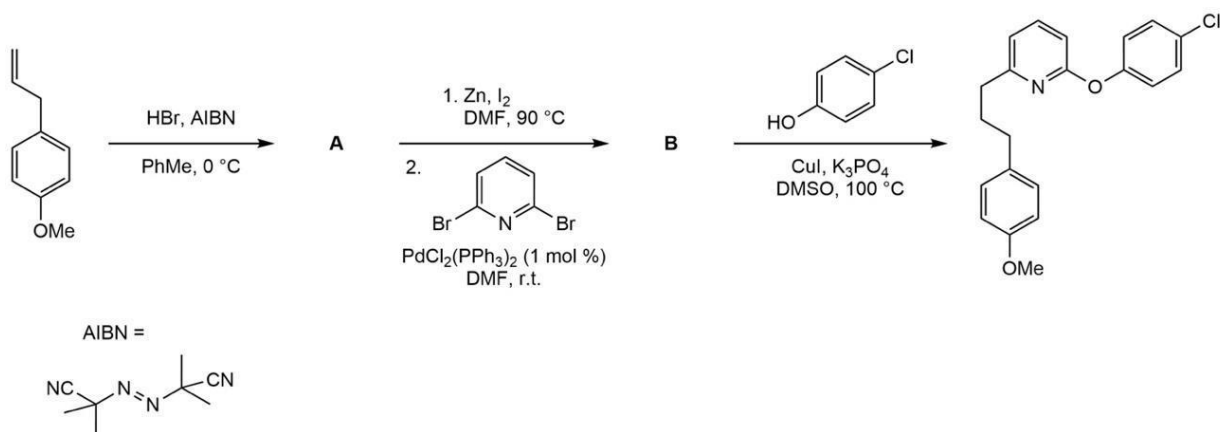
問題21. とてもラジカル

ジ-*tert*-ブチルペルオキシド($(\text{CH}_3)_3\text{CO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$)は室温で安定な液体であり、加熱すると容易にフリーラジカルを生成する。2-メチルプロパンと四塩化炭素の混合物は130–140°Cで安定であるが、ジ-*tert*-ブチルペルオキシドをこの混合物に少量加えると、混合物は主に*tert*-ブチルクロリドとクロロホルムを生成する。*tert*-ブチルアルコールも、加えたジ-*tert*-ブチルペルオキシドの2倍量単離できる。

21.4 このラジカル連鎖反応の開始段階と2つの伸長段階を示せ。

ラジカル反応は通常、ラジカル開始剤を必要とする。そのための開始剤の一つがAIBN (アゾビスイソブチロニトリル) である。反応開始後は、反応は自発的に進行する。

21.5 以下の変換における中間体AとBの構造を描け。

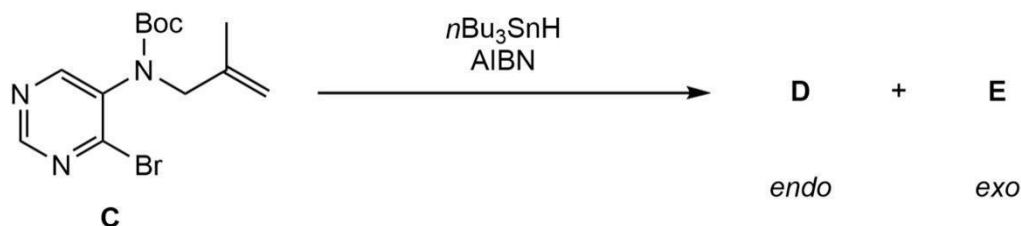


脚注：DMF: ジメチルホルムアミド, DMSO: ジメチルスルホキシド, r.t.: 室温

臭化アリルCはラジカル環化反応によりエンド化合物Dとエキソ化合物Eになる。これらのうち一方は他方より優先的に生成する。

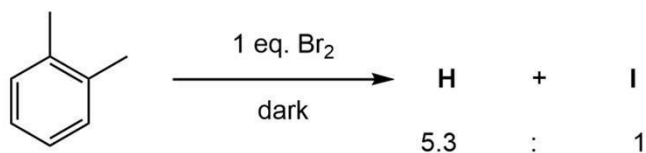
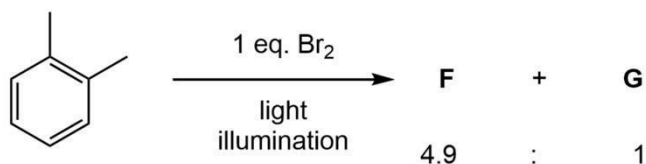
問題21. とてもラジカル

21.6 化合物DとEの構造を描け。



α -キシレンの臭素化は光照射下あるいは暗所で行われる。化合物FのNMRスペクトルの脂肪族領域では4.56 ppmに一重線が現れ、Gのスペクトルでは4.56 ppmに一重線、2.29 ppmに一重線が現れる。また、Fの分子量はGより大きいことが質量分析により確かめられた。

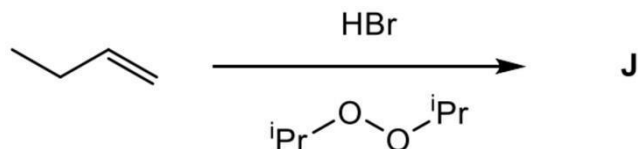
21.7 以下の反応それぞれの主な生成物 (F/G及びH/I) の構造を描け。



脚注：1 eq.: 1 当量, light illumination: 光照射下, dark: 暗所

ラジカル反応の停止は、2つのラジカルの再結合によって起こる。

21.8 以下の反応の主生成物J及び、考えられる3つの停止生成物K-Mの構造を描け。



問題21. とてもラジカル

1985年, D.P. カランのグループはヒルステン (N) の華麗な合成法を報告した。この合成法では, 以下に示す前駆体の分子内ラジカルカスケード反応 (訳注: カスケード反応とは, 一つの素反応が別の部分に活性な官能基を生成し, それがさらに反応を起こす反応形式のこと) によって, 新しく2つの五員環が生成される。

21.9 ヒルステン (N) の構造を描け (立体化学は明示しなくて良い)。

