

18. 遊離基反応 Radical Reaction

(反応物)・遷移状態・反応中間体・(生成物)のいずれかに遊離基が関与する反応

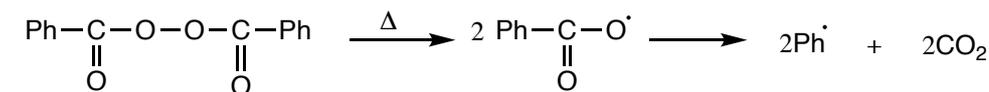
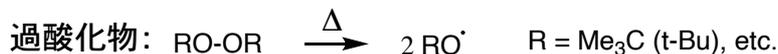
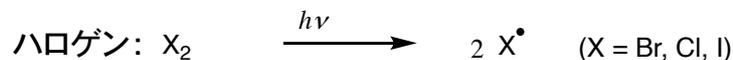
Free Radical

不対電子をもつ化学種

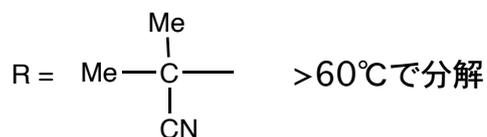
18.1 遊離基の発生 Formation of Free Radicals

弱い(結合解離エネルギーの小さい)結合がホモリシスを起こす

熱、光、電子移動(電極反応など)etc.



過酸化ベンゾイル (BPO)

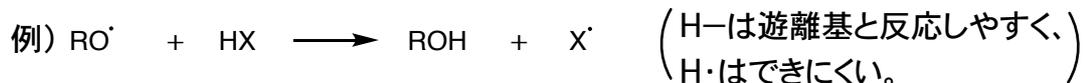


アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)

少量あれば遊離基反応を開始させる(18-2ページ):開始剤

18.2 遊離基の主な反応 Typical Reactions of Free Radicals

(1)引き抜き



連鎖反応(次ページ以下)の担い手

(2)再結合



(3)不均化(遊離基間での引き抜き)

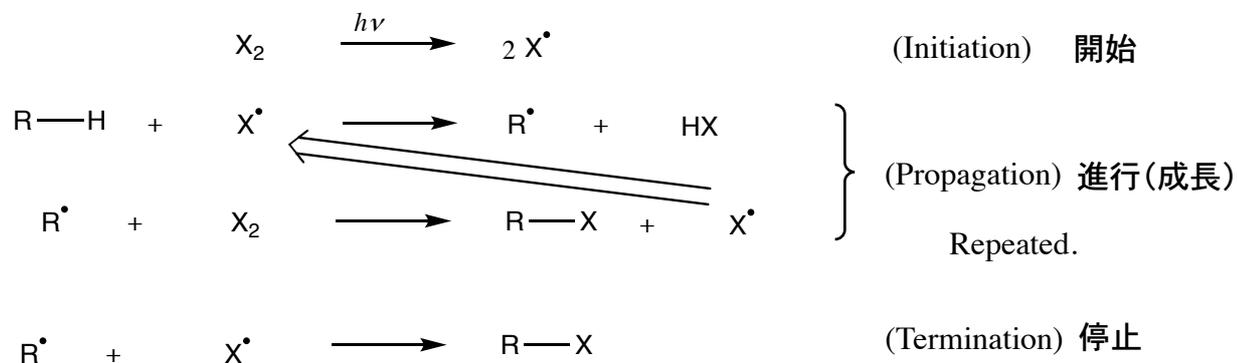


18.3. Substitution Reactions on Saturated Carbon 置換反応

(1) Photo Halogenation of Alkanes アルカンの光ハロゲン化



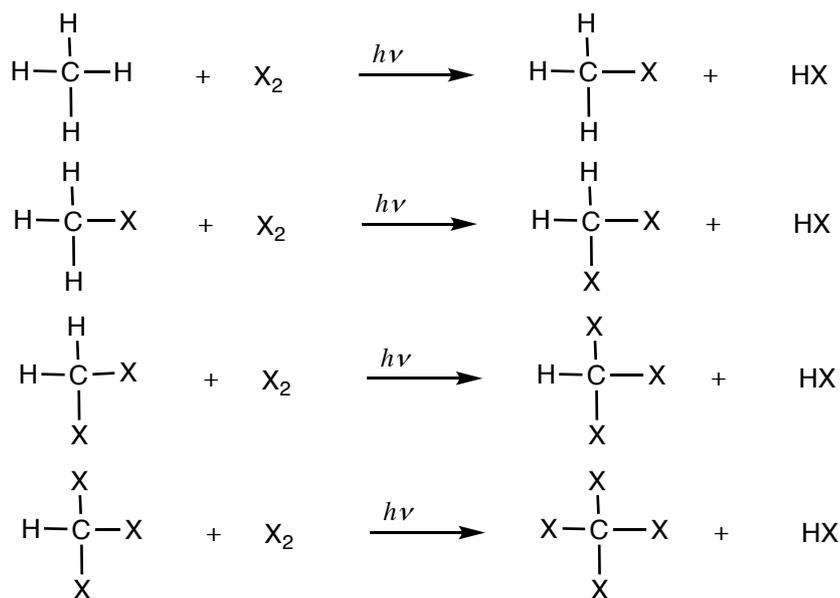
Mechanism: Chain Reaction 連鎖反応



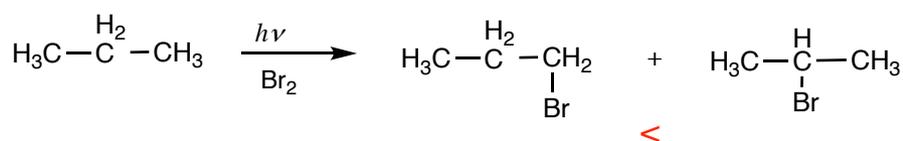
Combination of propagation steps constitutes the above overall stoichiometric equation.

見かけ上は「進行」過程だけを考えれば化学量論式は描ける

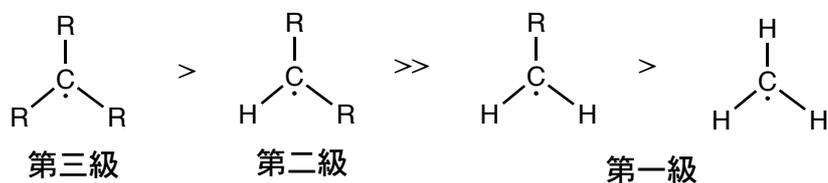
ex) Halogenation of methane (X = Cl, Br)



ex) Halogenation of propane

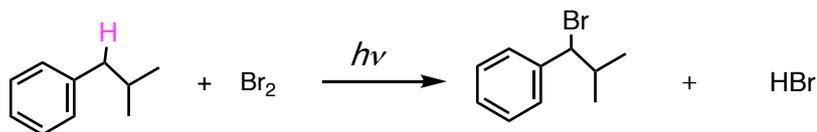


炭素ラジカルの安定性: アルキル基の誘起効果による安定化(炭素陽イオンと同様)



C-Hの引き抜き反応の起こりやすさに影響する

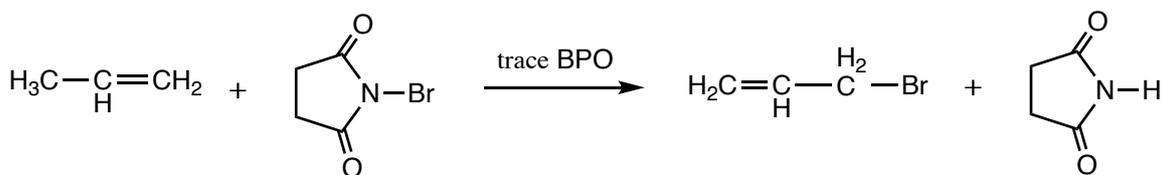
(2) Photo Halogenation of Alkylbenzenes アルキルベンゼンの光ハロゲン化反応



つけ根 (Benzylic位) が反応しやすい

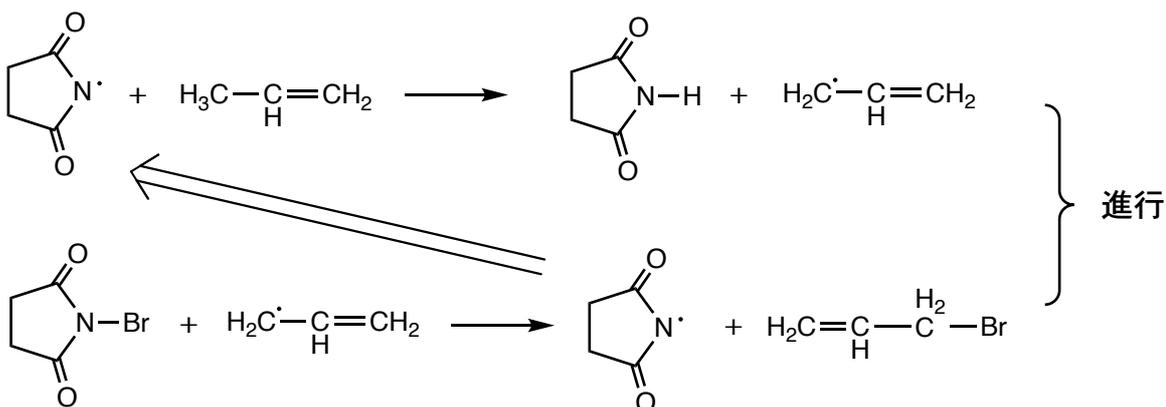
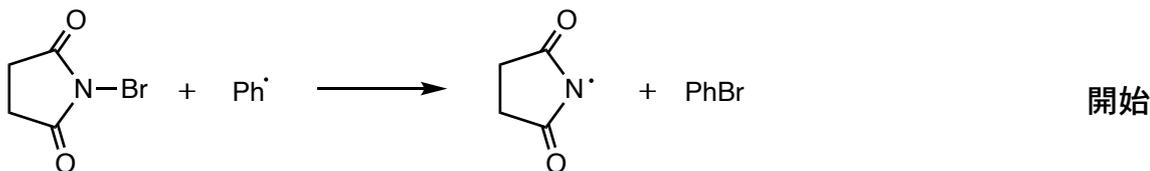
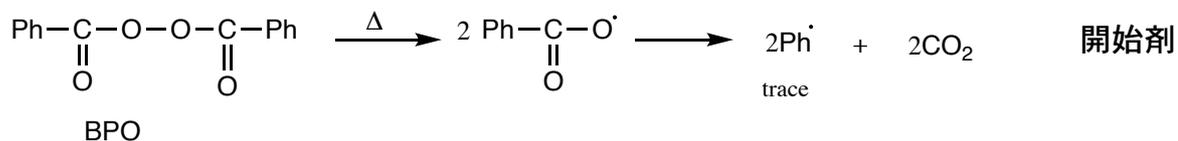
Stabilization of the radical intermediate by the aromatic group

(3) Allyl Substitution アリル位の置換反応



N-ブロモコハク酸イミド (NBS)

(a) 起こり方

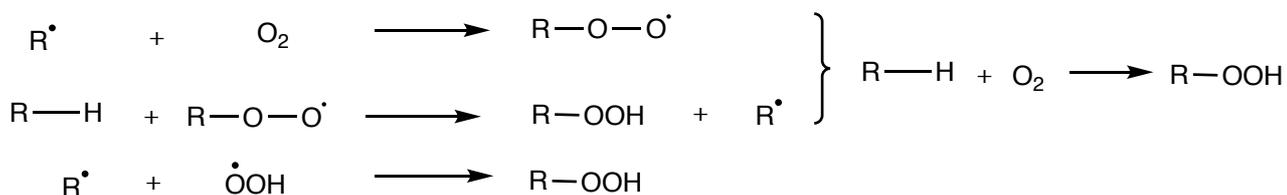
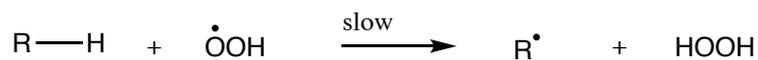
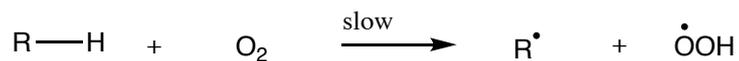


(b) ポイント

アリルラジカルの非局在化による安定化 ⇒ NBSからBrを引き抜く

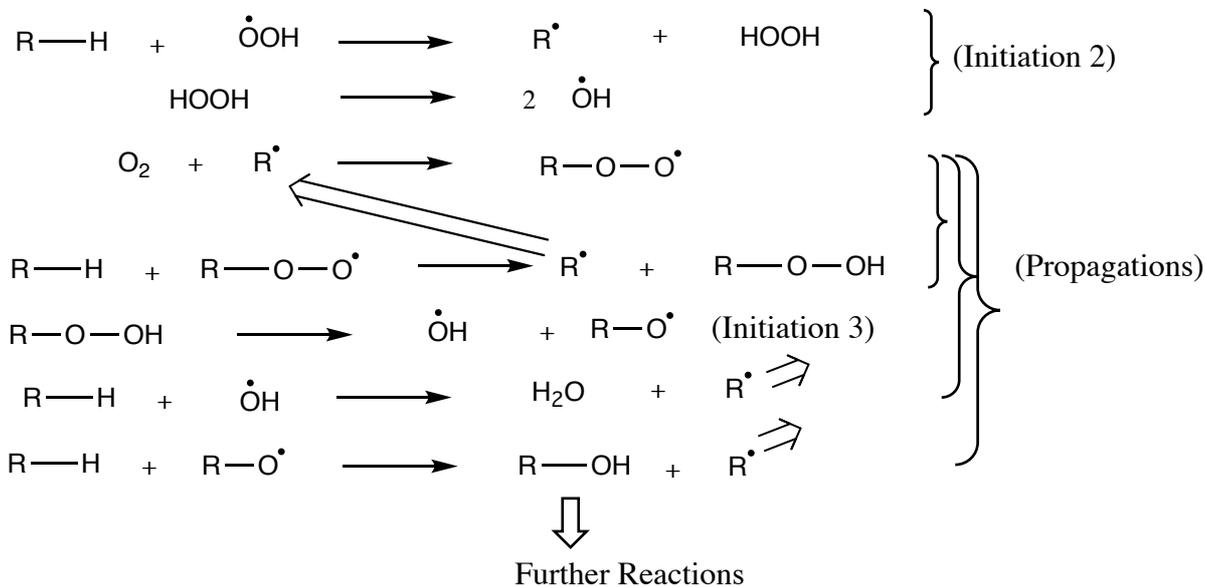
Br \cdot は生じていない ⇒ ラジカル付加 (cf. 18.4) は起こらない。

(4) Autoxidation of Alkanes アルカンの自動酸化



- ・進行反応はあまり速くない
- ・開始反応と停止反応と(進行反応なし)でも生成物が得られる:連鎖反応ではない

(参考) Combustion: Chain reactions at higher temperatures



Growing Chain

The number of radical species **increases** in the process.

Exothermic!

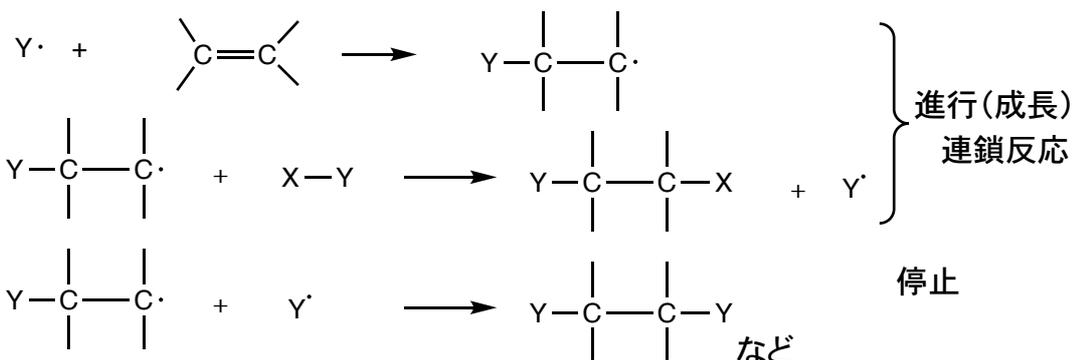
If this occurs promptly, the temperature rises rapidly and the reaction will be far more accelerated, resulting in **Combustion** or **Explosion!!**

18.4. ラジカル付加 Radical Addition

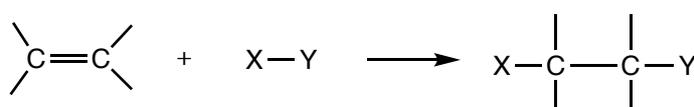
(1) アルケンへのハロゲンまたはハロゲン化水素の付加反応:連鎖反応

開始剤(遊離基を発生させる)

開始

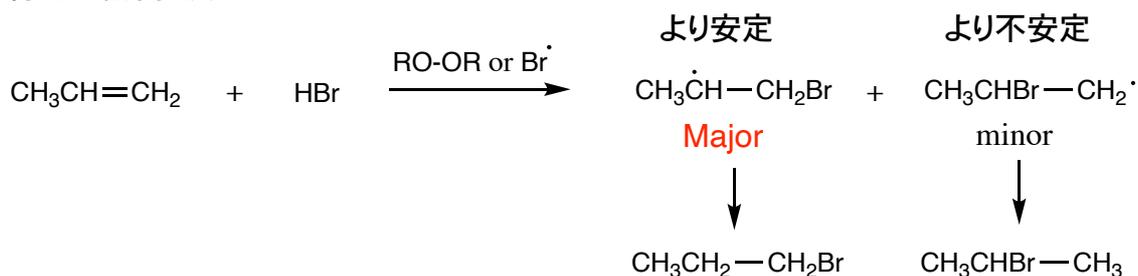


進行過程だけを考えれば化学量論式は描ける

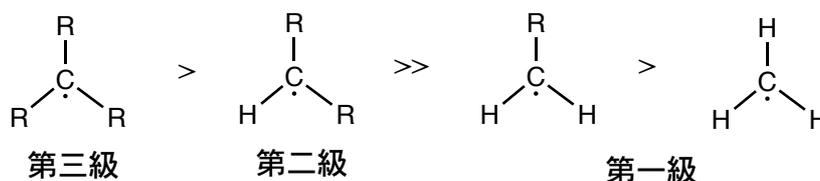


Y: Br, Cl, I, X: H, Halogens

(2) 付加の配向: 反Markovnikov



炭素ラジカルの安定性: アルキル基の+I効果による安定化(炭素陽イオンと同様)



付加反応の配向に影響する

(参考)ラジカル重合

(アルケンに比べて試薬(開始剤)の濃度が小さいとき)

