102-8

問題文

ラジカル中間体を経る反応はどれか。1つ選べ。

解答

3

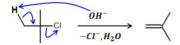
解説

この問題はラジカル反応を答える問題ですが、3に書かれている「光照射」という条件が大ヒントになっています。ラジカルは高エネルギー状態であるがゆえに高い反応性を持ちますが、逆にいうと、ラジカルを発生させるためには外から高いエネルギーを注がなくてはいけません。それが、加熱であったり光照射であったりします。よって、選択肢3が正解となります。

以上で答えは出ていますが、参考までに各選択肢それぞれの反応について以下で解説します。

1 は第三級アルコールとハロゲン化水素との置換反応で、以下のような S $_{\rm N}$ 1 反応によりハロアルカンが生成します。中間体はカルボカチオンです。

2 は第三級ハロアルカンの脱離反応によるアルケンの生成反応です。これは E $_2$ 反応となるので、中間体を経ない 1 段階の反応です。



3 はトルエンの臭素化ですが、ベンジル位は反応性が高く、求核置換反応の反応点となります。これはラジカル中間体を経た反応となります。具体的には、NBS (N-プロモスクシンイミド) に光を照射することで臭素ラジカルが生成し、それとトルエンのメチル基との反応によってベンジルラジカルとなり、それが臭素 (Br 2)と反応することで牛成物を得ることができます。

ちなみに、臭素(${\rm Br}_2$) が突然登場していますが、これは臭素ラジカルが生成する反応で生じた臭化水素 (${\rm HBr}$) と NBS との置換反応で H と Br を交換することによって臭素(${\rm Br}_2$)とイミドが生じるので、そこから来ています。

4 はヨードメタンと水酸化ナトリウムとの反応で、これは S_N 2 反応なので 1 段階の反応であり、中間体は経る反応ではありません。

$$H_3C - I \xrightarrow{OH^-} H_3C - OH$$

5 は共役ジエンとアルケンとの反応で環化反応が起きているので、これはDiels-Alder(ディールス・アルダー)反応です。Diels-Alder反応は、ペリ環状反応という環状の遷移状態を取る一段階の反応で進行します。よって、これも 4 と同様、中間体を経る反応ではありません。

