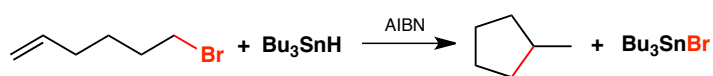


ノート 20.2 ラジカルの分子内反応：環化と 1,5-水素移動

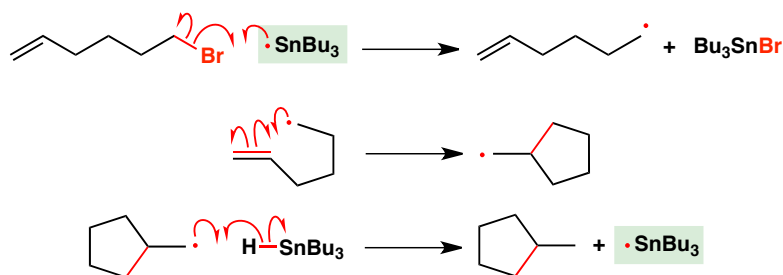
分子内の求核的な官能基が求電子中心と反応する例（分子内求核置換）を 12.5 節で隣接基関与として学んだ。ラジカルも，反応中心が互いに接近できれば分子内で反応することができる。また，単分子的に開裂する分子内反応は 20.7 節でみる。

a アルケニルラジカルの環化

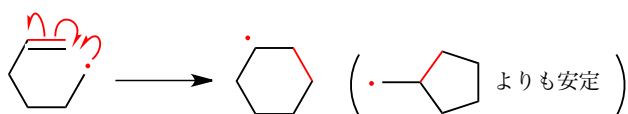
20.4 節の最後に炭素ラジカルがアルケンに付加する例（反応 20.6）をみたが，分子内反応はもっと容易に起こる。



この反応は次のような連鎖成長反応で進行する。



上の反応では 5-ヘキセニルラジカルの環化で五員環のラジカルが生成しているが，次のように六員環のシクロヘキシルラジカルを生成することも可能なように見える。しかも，第一級ラジカルよりも第二級ラジカルの方が安定なはずである。



それにもかかわらず五員環生成が優先的に起こるのは遷移構造 (TS) における立体的な要因による。-CH₂ 末端の対電子が π 結合と相互作用するためには，二重結合平面の上方から近づく必要があるが，そのとき立体ひずみは五員環生成の TS の方が小さいのである。

b 1,5-水素移動

水素引抜きはラジカル反応の一般的な素反応の一つであるが，これは分子間の水素移動とみなせる。この反応が分子内で起こっても不思議はない。その場合，1,5 の位置関係で起こりやすい。

分子内 1,5-水素移動を含む興味深い反応例として、1-(*o*-ブロモフェニル)-5-フェニルペンタンの脱ハロゲンにおける水素移動を下に示す。重水素化スズで生成物の水素分布を明らかにしている。最初に生成したフェニルラジカルがそのまま Bu_3SnD と反応すればベンゼン環が重水素化された **1** が生成するが、1,5-水素移動で C3 ラジカルを生じ、C3 が重水素化された生成物 **2** が大量に生成している。

