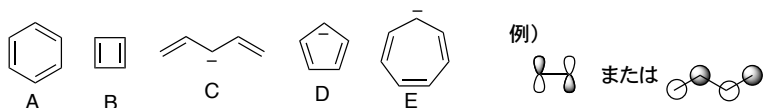


有機応用化学 演習問題(1)

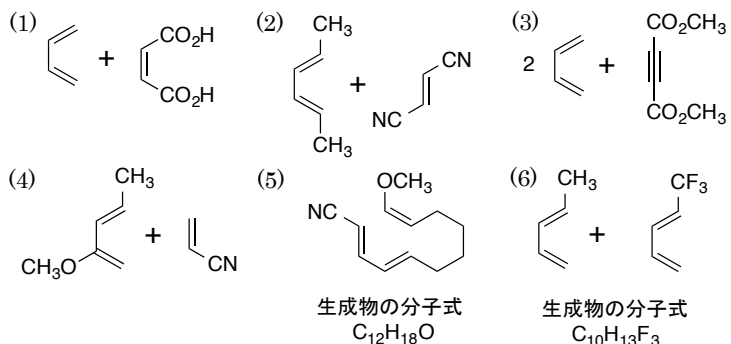
※ 説明に関しては分子軌道, 反応機構あるいは共鳴寄与体等の図を用いること。

問題 1. 下記に示す分子 A~E の π 分子軌道に関して次の問いに答えよ。

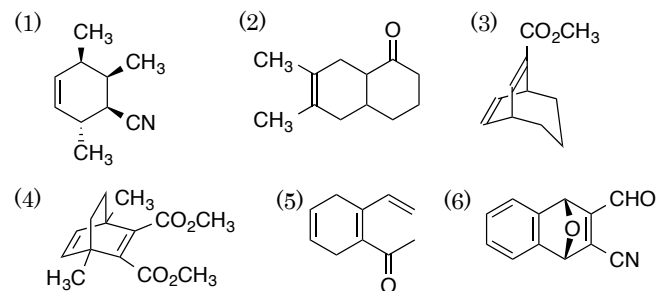


- (1) A~E, それぞれについてすべての π 分子軌道の形を例に倣って示せ。
- (2) それぞれの π 分子軌道における結合性相互作用と反結合性相互作用の数を記せ。
- (3) それぞれの π 分子軌道をエネルギーの低い方から順に並べよ。
- (4) 基底状態における電子配置を示せ。
- (5) 基底状態における HOMO と LUMO を示せ。
- (6) D は芳香族性を示す。その理由を C の π 分子軌道と比較して答えよ。

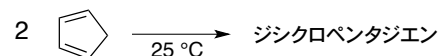
問題 2. 下記の組み合わせによる Diels-Alder 反応生成物全てを立体化学がわかるように示せ。鏡像異性体も考慮すること。C-C 結合以外の結合生成は考慮しなくて良い。また, 反応(4)においてもっとも多く得られる生成物 2 種を示し, 理由を説明せよ。



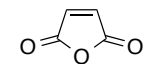
問題 3. 次の化合物を Diels-Alder 反応を用いて効率よく合成するにはどのようなジエンと求ジエン体を用いればよいか? ただし, 鏡像異性体を選択的に合成する必要はない。



問題 4. シクロペンタジエンは室温(25 °C)で Diels-Alder 反応生成物であるジシクロペンタジエンとして存在する。この結果について下記の問いに答えよ。



- (1) ジシクロペンタジエンは鏡像異性体を含めると 4 種の異性体 A~D として存在する。A~D の構造式を立体化学がわかるように示せ。
- (2) A~D のうち, 2 種は他のものよりも多く存在する。それらの構造式を示し, 理由を説明せよ。
- (3) ジシクロペンタジエンを 150 °C 以上に加熱すると逆 Diels-Alder 反応が起こり, シクロペンタジエンが生成する。ジシクロペンタジエンに戻ることなくシクロペンタジエンをうまく単離する方法を述べよ。ただし, ジシクロペンタジエンとシクロペンタジエンの沸点はそれぞれ 170 °C, 41 °C である。
- (4) 無水マレイン酸存在下でジシクロペンタジエンを 150 °C 以上に加熱するとシクロペンタジエンはほとんど得られない。代わりに得られる生成物 E の構造式を示せ。ただし, 立体異性体は考慮しなくて良い。また, そのような反応が起こる理由を説明せよ。

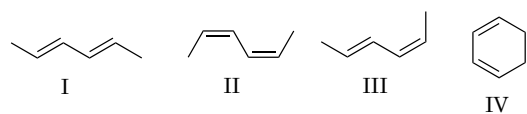


無水マレイン酸

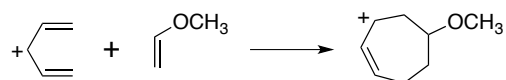
(裏面へ続く)

問題5. 以下の問いに答えよ。

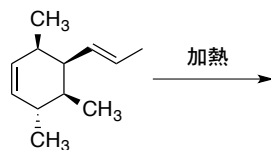
(1) 次を示すジエンを Diels-Alder 反応の速い順に並べ, その理由を説明せよ。



(2) 下記の反応は進行するかどうか, 分子軌道を用いて説明せよ。



(3) 下記の逆 Diels-Alder 反応生成物の構造式を示し, 反応機構を曲がった矢印を用いて完成させよ。



(4) 次の反応はトロポン中の丸印をした点で反応が進行する。反応の生成物を2種類 (エンド体とエキソ体) 描け。また, この反応の主生成物はエキソ体となる。その理由を分子軌道の形を用いて説明せよ。

