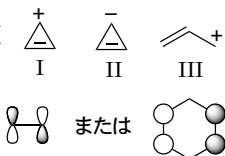


有機応用化学 演習問題(2)

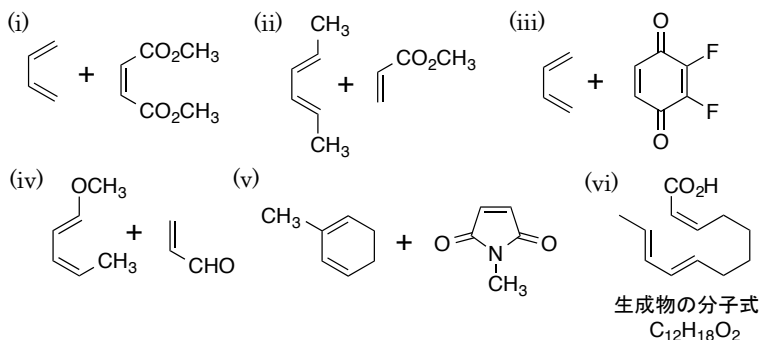
※ 説明に関しては分子軌道, 反応機構あるいは共鳴寄与体等の図を用いること。

問題 1. シクロプロペニウムイオン(I)の π 分子軌道に関して次の問いに答えよ。

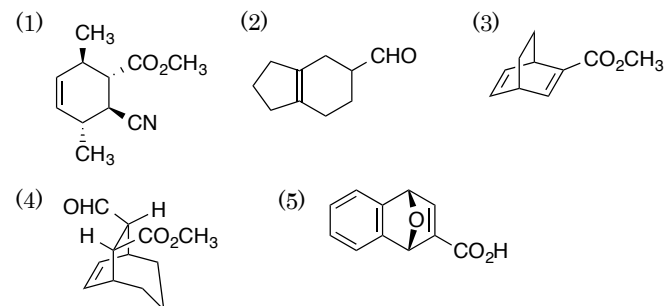
- すべての π 分子軌道の形を例に倣って示せ。
- それぞれの π 分子軌道における結合性相互作用と反結合性相互作用の数を記せ。
- それぞれの π 分子軌道をエネルギーの低い方から順に並べよ。
- 基底状態における電子配置を示せ。
- 基底状態における HOMO と LUMO を示せ。
- シクロプロペニウムイオンは芳香族性を示し, シクロプロペニドイオン(II)は反芳香族性を示す。それらの理由をアリルカチオン(III)の π 分子軌道と比較して答えよ。



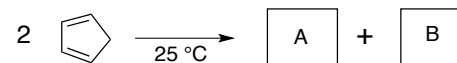
問題 2. 下記の組み合わせによる Diels-Alder 反応生成物全てを立体化学がわかるように示せ。鏡像異性体も考慮すること。また, 反応(iv)においてもっとも多く得られる生成物 2 種を示し, 理由を説明せよ。



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 A, B として存在する。A と B は互いに立体異性体である。ただし鏡像異性体は考慮していない。この結果について下記の問いに答えよ。

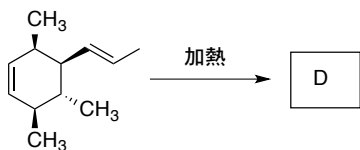


- A と B の構造式を立体化学がわかるように示せ。
- A と B のどちらが多く生成するか, 理由を付して答えよ。
- 1,3-ブタジエンで上記のような Diels-Alder 反応を進行させるには高温が必要である。そのような反応性の違いが出る理由を説明せよ。

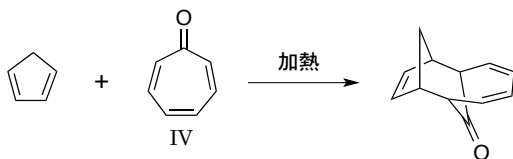
(裏面へ続く)

問題 5. Diels-Alder 反応に関して下記の問に答えよ。

(1) Diels-Alder 反応は本来可逆な反応である。下記の逆 Diels-Alder 反応生成物 D 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。



(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。ただし、IV の分子軌道は 1,3,5-ヘプタトリエンと同等と考えて良い。



(3) 次の反応機構を曲がった矢印を用いて示せ。反応は 1 段階とは限らない。この反応は逆反応が起こりにくい。その理由を説明せよ。

