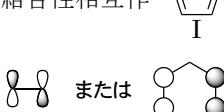


有機応用化学 演習問題(1)

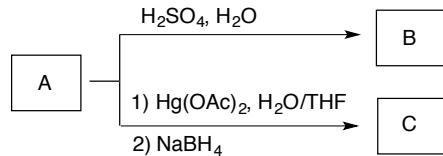
※ 説明に関しては分子軌道、反応機構あるいは共鳴寄与体等の図を用いること。

問題1. シクロペンタジエニルアニオン(I)の π 分子軌道に関して次の問い合わせに答えよ。

- (1) 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。例) 
- (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) シクロペンタジエニルアニオンは芳香族性を示す。その理由をペントジエニルアニオンの π 分子軌道と比較して答えよ。

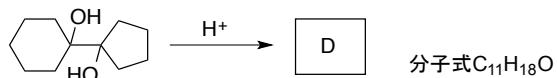
問題2. 下記の問い合わせに答えよ。

- (1) アルケンの水和反応を酸性条件下と酢酸水銀存在下で行った場合、主生成物が異なる場合がある。



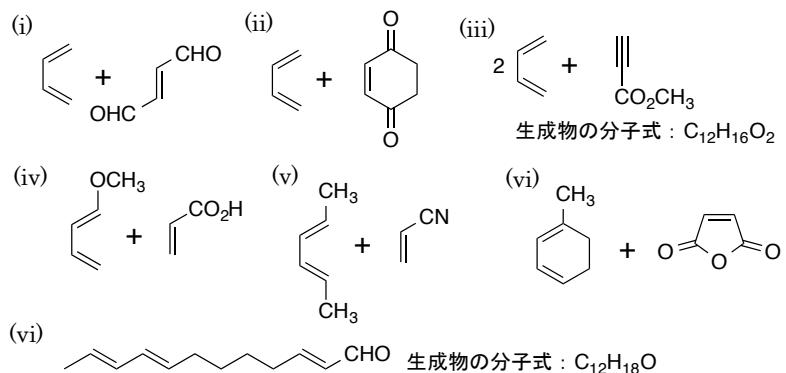
- ① そのような反応を示すアルケンAの構造式を例示せよ。
- ② 対応する主生成物B,Cの構造式を示せ。
- ③ 酸性条件下と酢酸水銀存在下で主生成物が異なる理由を説明せよ。

- (2) 下記の反応において転位生成物Dが主生成物として得られた。

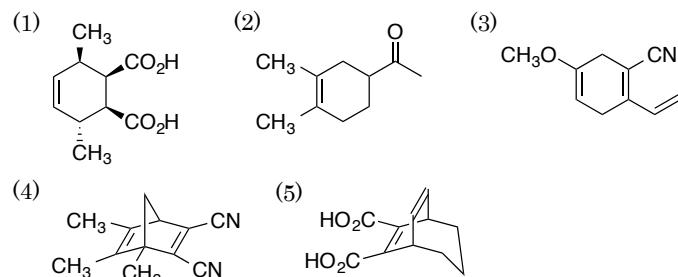


- ① Dの構造式を示せ。
- ② 反応機構を示せ。
- ③ 転位反応が起こる理由を説明せよ。

問題3. 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。

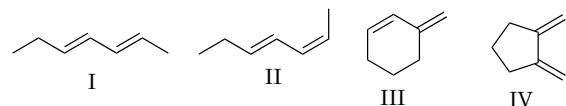


問題4. 次の化合物をDiels-Alder反応を用いて合成するにはどのようなジエンと求ジエン体を用いればよいのか？ただし、鏡像異性体を選択的に合成する必要はない。

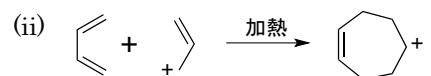
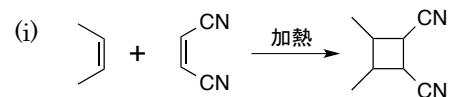


問題5. Diels-Alder反応に関して以下の問い合わせよ。

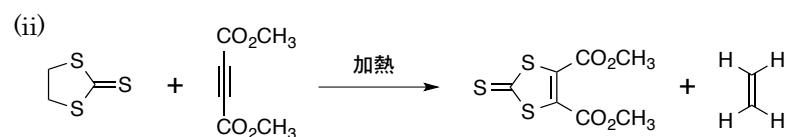
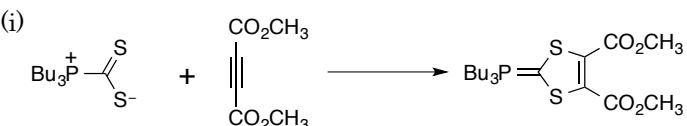
(1) 次に示すジエンをDiels-Alder反応の速い順に並べ、その理由を説明せよ。



(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) 下記の反応(i)(ii)はDiels-Alder反応に類似した1段階の協奏反応機構で進行する。反応機構を曲がった矢印を用いて完成させよ。



(4) 次の反応は逆Diels-Alder反応とそれに続くDiels-Alder反応により進行する。D, Eの構造式を示し、生成機構を曲がった矢印を用いて完成させよ。

