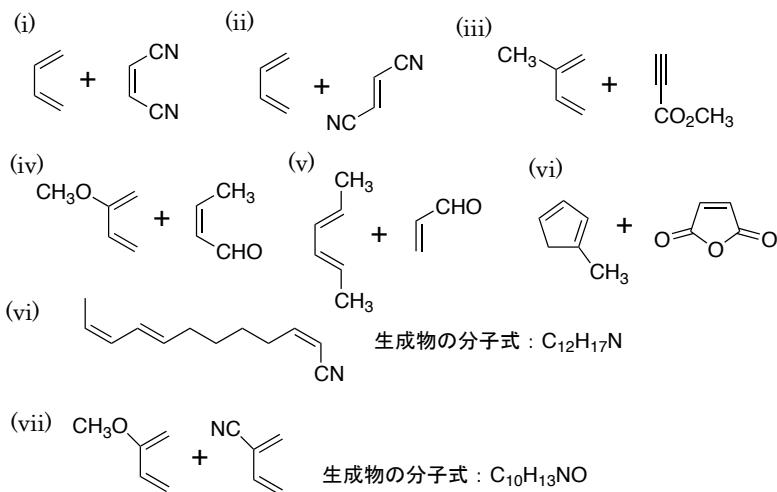


有機応用化学 演習問題(2)

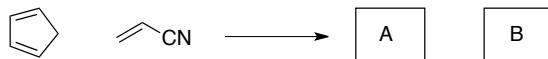
※ 説明に関しては分子軌道、反応機構あるいは共鳴寄与体等の図を用いること。

問題1. 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。



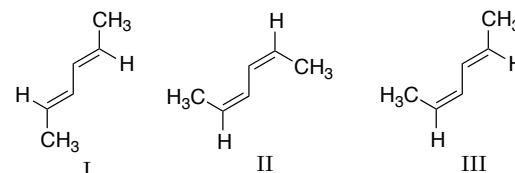
問題2. Diels-Alder 反応に関して以下の問いに答えよ。

(1) 次の反応においては二つの立体異性体 A, B が得られる。この反応について下記の問い合わせに答えよ。

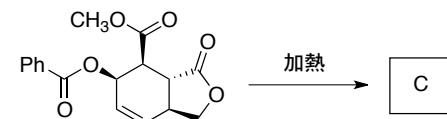


- ① A, B の構造式を立体化学がわかるように示し、どちらが主生成物になるか理由を付して答えよ。
- ② シクロペントジエン同士が反応した生成物は得られない。その理由を説明せよ。
- ③ アクリロニトリル(CH₂=CHCN)同士が反応したシクロブタン誘導体は得られない。その理由を説明せよ。

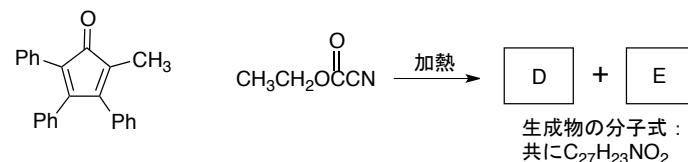
(2) 次に示すジエンを Diels-Alder 反応の速い順に並べ、その理由を説明せよ。



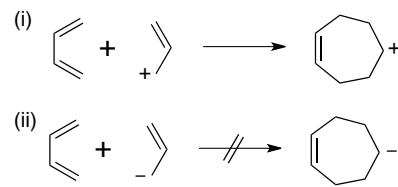
(3) 下記の分子内逆 Diels-Alder 反応生成物 C の構造式を示し、反応機構を曲がった矢印を用いて完成させよ。



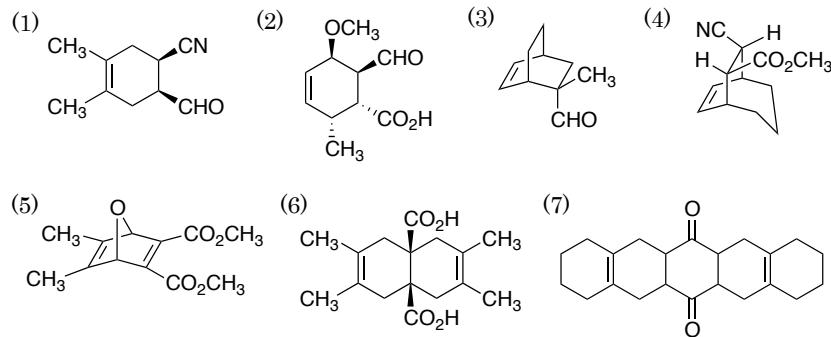
(4) 次の Diels-Alder 反応では2種のピリジン誘導体 D, E が生成する。D, E の構造式を示し、生成機構を曲がった矢印を用いて完成させよ。



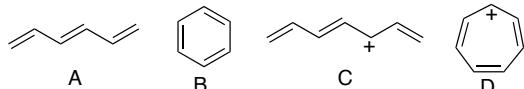
(5) 1,3-ブタジエンとアリルカチオンあるいはアリルアニオンとの間に、Diels-Alder 反応に類似した反応が考えられる。(i)の反応は進むが、(ii)の反応は進まない。このことを説明せよ。



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トと求ジエン体を用いればよいか? ただし、炭素数8個以下の有機化合物を出発物質として用いること。多段階の反応となることもあり得る。鏡像異性体を選択的に合成する必要はない。



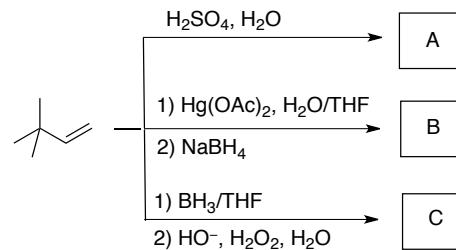
問題4. 下記に示す分子 A~D の π 分子軌道に関する次の問いに答えよ。



- (1) A~D, 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。
例)
- (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) B, D は芳香族性を示す。その理由を A, C の π 分子軌道と比較して答えよ。

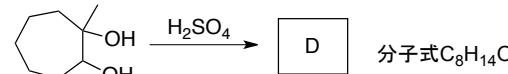
問題5. 転位反応に関する次の問いに答えよ。

- (1) 下記の反応において、いずれも異なる異性体 A~C が主生成物として得られる。



- ① 主生成物 A~C を構造式で示せ。
- ② 酸性条件下と酢酸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 C 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。
- ④ 他に生成し得る転位生成物の構造式を示し、D が主生成物となる理由を説明せよ。