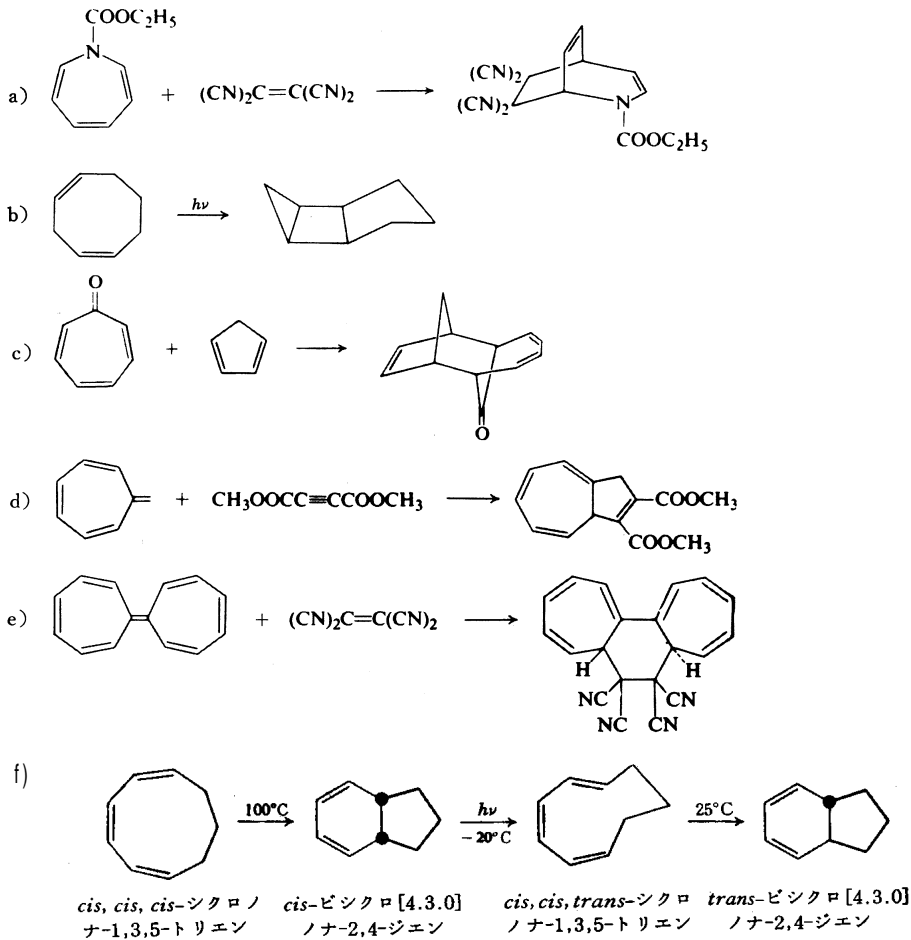
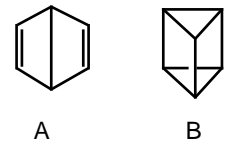


固体化学特論 II 番外編宿題 (石田)

【1】 問題 29・9 つぎの各反応は協奏反応であると考えられている。それぞれについて、どのような種類の反応が関与し、これが軌道対称性理論のうえでどんな意味をもっているか示せ。

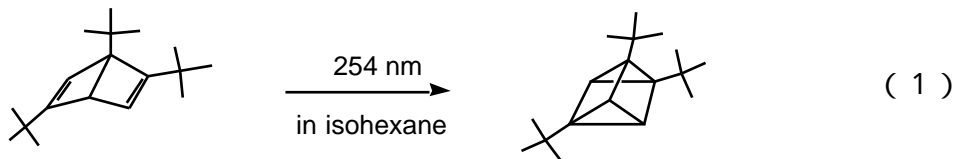


【2】 C_6H_6 の異性体として、Dewarベンゼン(A)とプリズマン(B)が知られており、このような歪みをもった化合物を合成するのに、しばしば光反応が用いられる。歪みのエネルギーを、エネルギー貯蔵に使えるかという点で興味を持つ研究者もいる。



問1 . A は、ベンゼンに比べて約 250 kJ/mol 不安定であるにもかかわらず、暗所室温でベンゼンへ変換されるのは大変遅く、半減期約2日である。ベンゼンへの変換の E_{act} が大きいのはこの反応が熱反対称禁制であることに帰せられている。説明せよ。(ヒント: シクロブテンとブタジエンとの変換を適用してみよ)

問2 . つぎの反応式(1)を [2+2] 光環化付加反応とみなして、反応機構を説明せよ。なお、*t*-ブチル基 ($(CH_3)_3C-$) は、化合物を安定化させるためだけに導入されたものである。



問3 . 反応式(1)が左辺へ戻る過程は熱反許容か禁制か。安定性を欠くと予想される化合物の合成計画として、このことはどのような効果があるか。