

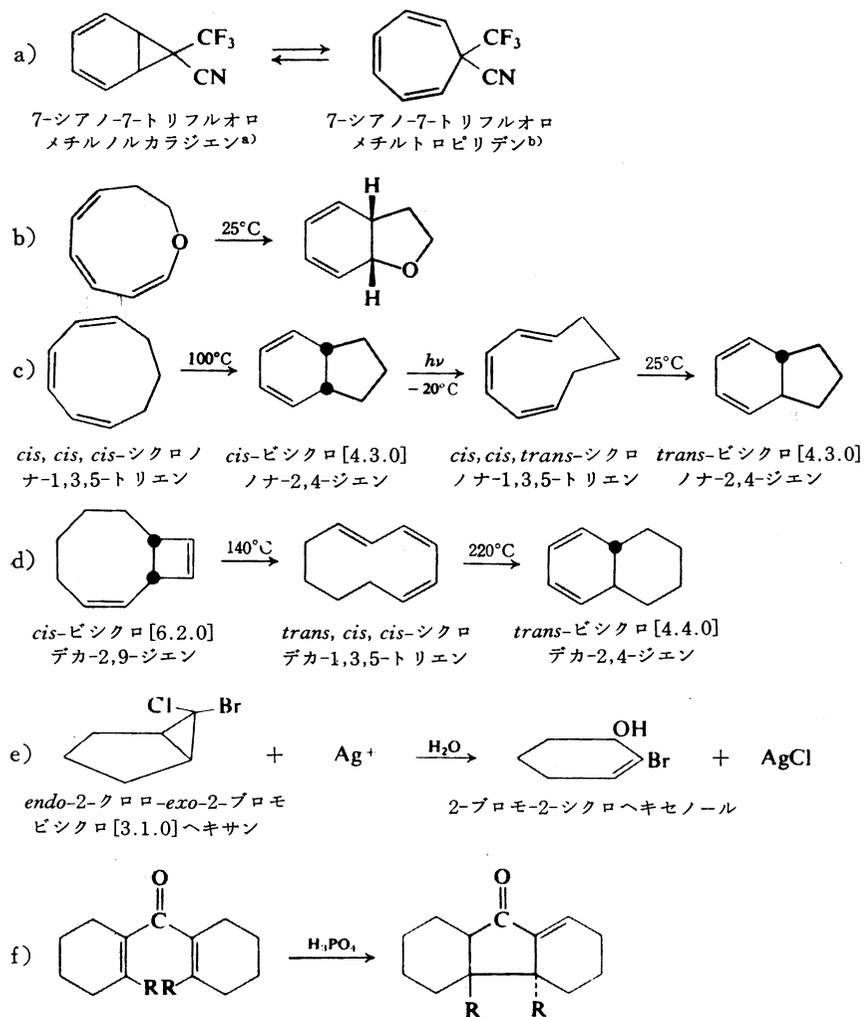
有機量子化学宿題

「基礎量子化学」(石田)

参考) モリソン-ポイド「有機化学第三版」第29章。

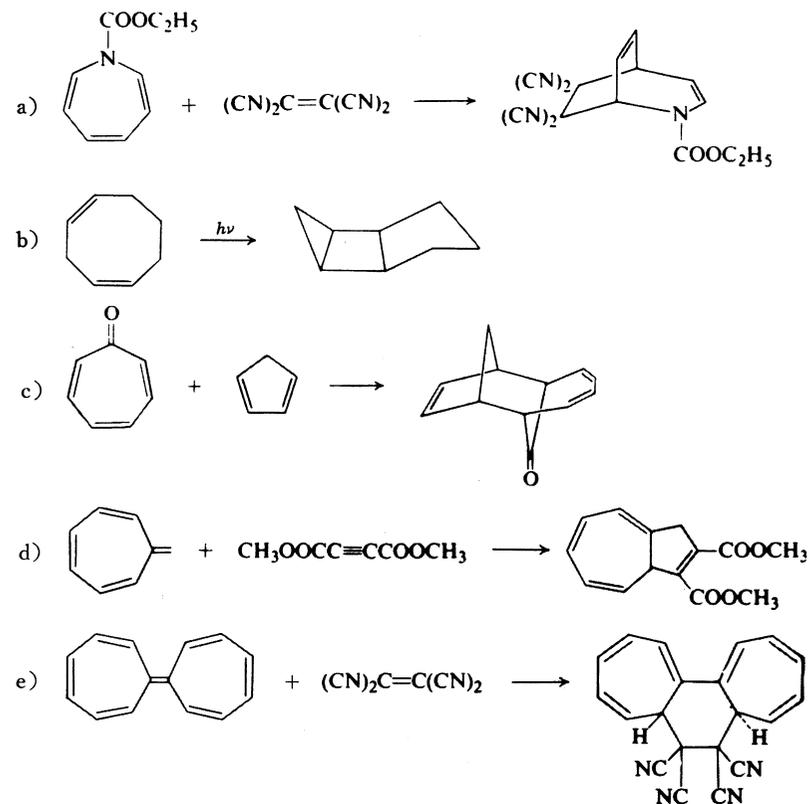
[1]

つぎに示す各反応には、1種あるいは多種の協奏過程が含まれている。これらの協奏過程は Woodward-Hoffmann 則に従って起こっている。各反応について、どんな反応過程が起こっているかを示せ。



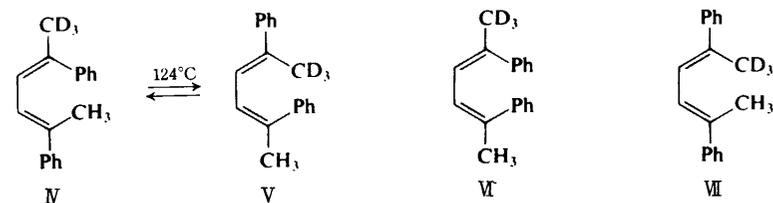
[2]

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を示せ。



[3]

立体異性体 IV および V は加熱すると容易に相互変換する。124°C で 51



日放置しても——この間、相互変換が 2.6×10^6 回起こったと計算されている——反応混合物中には IV および V しか存在しないことがわかった。つまり、これらの立体異性体 VI

およびⅦは全く存在しない。この驚くほどの立体特異性を説明できる反応機構をこの相互変換に対して提出せよ。

[4] 次の反応の立体化学を説明せよ。

1968年、Jerome Berson (エール大) は重水素で標識したビシクロ[3.2.0]ヘプテンⅤは立体特異的に *exo*-ノルボルネンⅥに変換されると報告した。図29・25に示すように、この反応は [1,3] 転位で進行して、転位基の立体配置は完全に反転する。

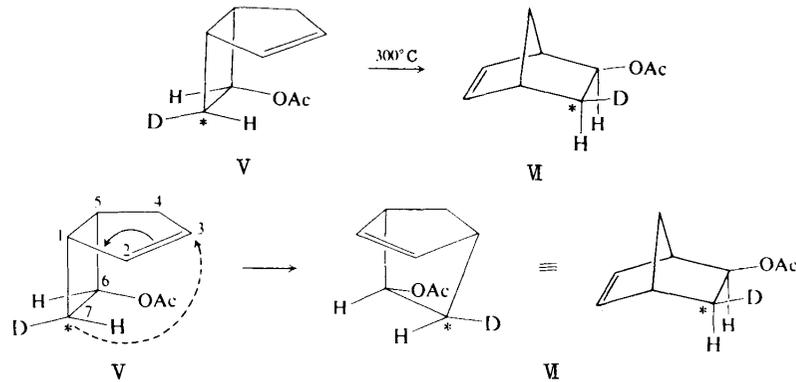
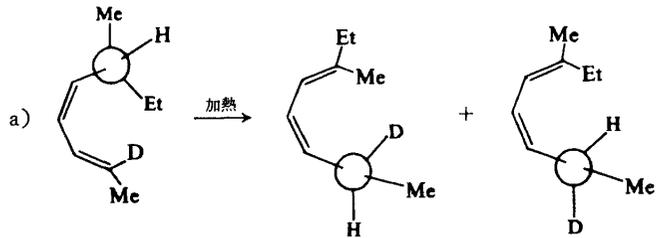


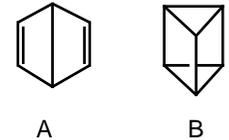
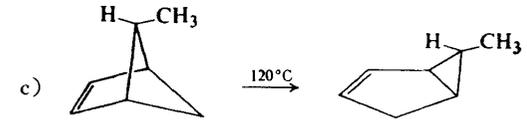
図 29・25 重水素で標識したビシクロ[3.2.0]ヘプテンⅤは [1,3]-C転位でノルボルネンⅥとなる。C-7位で立体配置が反転している：すなわち *R* から *S* になる。(あるいはC-6位を規準にすると、ⅤではHがOAcと重なり型の関係にあるが、ⅥではDがOAcと重なり型の関係にある)

[5]

つぎに示す各反応は、高い立体特異性または位置特異性を示す。このことは軌道対称性を基にした予想が正しいことを証明している。なぜこのようにいえるか説明せよ (模型を使用せよ)。



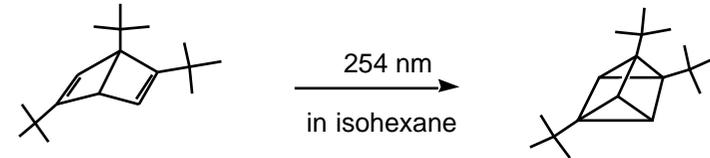
b) 7および8位を重水素で標識した1,3,5-シクロオクタトリエンを加熱すると、3,4,7および8位のみが標識された生成物が得られる。



[6] 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。

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応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 . 上の反応が左辺へ戻る過程は熱反応許容か禁制か。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。

[7] 「日光浴しないとクル病になる(ビタミンD不足になる)」というにはワケがある。動物の皮膚を日光にさらすと、7-dehydrocholesterol (X) は、pre-cholecalciferol (Y) を経てホルモンである cholecalciferol に変換される。この化合物はいわゆるビタミンD₃ であって、骨の成長に際して重要な役割を果たしている。以下の反応はどのような過程であるかを詳しく説明せよ。

