

ウェブチャプター24 ペリ環状反応

目次

24.1 3種類のペリ環状反応

24.2 付加環化反応

24.2.1 Diels–Alder 反応

a [4+2] 付加環化における分子軌道相互作用

b 立体化学 c 位置選択性

24.2.2 1,3-双極付加環化

24.2.3 アルケンのオゾン分解

24.2.4 アルケンと四酸化オスミウムとの反応

24.2.5 その他の付加環化と関連反応

a アリルアニオンとカチオンの付加環化 b [2+2] 付加環化

c 六員環よりも大きい環の形成 d キレトロピー反応

e エン反応

24.3 Woodward–Hoffmann 則

24.4 電子環状反応

24.4.1 電子環状反応の立体化学

24.4.2 電子環状反応における軌道相互作用

24.4.3 Hückel 遷移状態と Möbius 遷移状態

24.5 無極性化合物のシグマトロピー転位

24.5.1 [3,3] シグマトロピー転位

24.5.2 [1,5] シグマトロピー転位

24.6 電子不足原子への 1,2-移動

これまで見てきた大部分の反応は**極性反応**（イオン反応）であり，電子対の動きを伴って反応し，アニオンあるいはカチオンを中間体として多段階反応になることが多い。20章では不対電子をもつラジカルを中間体として1電子の動きで進行する**ラジカル反応**についても見た。この章では，第三の反応として環状遷移構造を経て二つ以上の結合変化が同時に起こる協奏反応，**ペリ環状反応**（pericyclic reaction）について学ぶ。ペリは外縁あるいは外周を意味する言葉であるが，環状の軌道相互作用をもって反応することから，このようによばれる。遷移構造が芳香族性であることもこの反応の特徴である。この範疇に属する反応の概略は，すでに15章でアルケンのDiels–Alder反応やオゾン分解について学び，21章では電子環状反応とシグマトロピー転位についても触れたが，ここでまとめて理論的背景も含めて総合的に説明する。

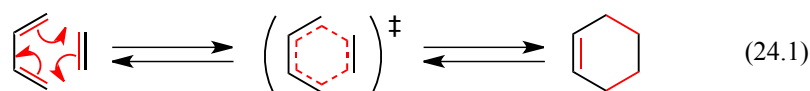
極性反応が酸や塩基の触媒作用を受け，溶媒によっても反応速度が大きく変化することから，反応中間体の構造を推測し，それをもとに遷移状態を考察して，反応機構

を考えてきた。しかし、ペリ環状反応は溶媒の影響も受けず、中間体を経ることもなく1段階で進行するので、長い間反応機構を考察する手がかりもつかめなかった。そのため“無機構”反応とよばれてきたが、1965年に R.B. Woodward (ウッドワード) と R. Hoffmann (ホフマン) によって分子軌道の立場から反応機構が説明された。その理論は軌道対称性保存則あるいは Woodward-Hoffmann 則といわれる。

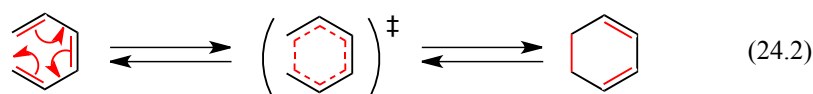
24.1 3種類のペリ環状反応

ペリ環状反応には、大きく分けて付加環化反応 (cycloaddition)、電子環状反応 (electrocyclic reaction) とシグマトロピー転位 (sigmatropic rearrangement) の3種類がある。付加環化では、二つの不飽和分子が二つの π 結合を失って新しい二つの σ 結合でつながり環状化合物を生成する。電子環状反応とシグマトロピー転位はいずれも転位反応であるが、前者は共役ポリエンが π 結合を一つ失って新しい σ 結合で環を形成することによって起こる。後者は分子内で結合の移動を起こすが結合の数に変化はない。これらの反応の共通の特徴は、 π 電子系を含む電子構造の再構築が環状遷移構造 (TS) を経て協奏的に起こることであり、原理的に正逆両方向の反応が可能である。熱的に起こる反応では、TS は芳香族性である。

最もよく知られている付加環化反応は、共役ジエンとアルケンから六員環を形成する [4+2] 付加環化で、Diels-Alder 反応とよばれている (反応 24.1)。



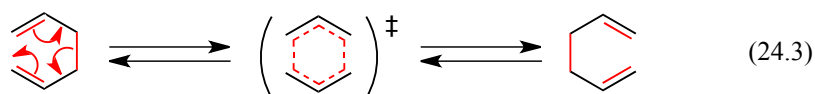
電子環状反応では、鎖状の共役ポリエンの π 結合が移動し、両端で新しい σ 結合をつくって環化する (反応 24.2)。



反応 24.1~24.3 では、時計回りの三つの巻矢印で電子対の変化を示したが、この反応の遷移構造は極性をもたないので電子対の動きを示すわけではなく、反応の前後の電子配置の違いを表しているだけであり、下のように逆回りに巻矢印を書いてもよい。極性反応における電子対の動きを表す巻矢印とは異なることに注意しよう。



シグマトロピー転位の一つは、Cope（コープ）転位とよばれるもので、1,5-ヘキサジエンが環状遷移状態を経て一挙に結合の組み換えを行う。



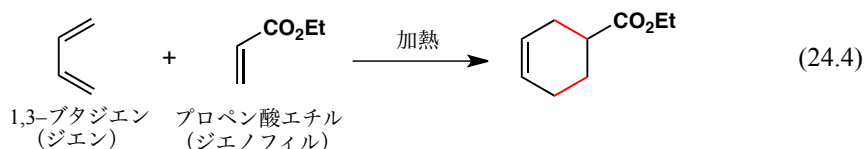
反応 24.1~24.3 はいずれも六員環遷移構造（TS）をもち、6 電子が環状に非局在化した芳香族類似の安定化を受けている。反応は協奏的、かつ**立体特異的**に起こり、反応の進みややすさと立体化学は、反応物の共役二重結合または電子対の数（TS で非局在化する電子数）に関係し、分子軌道の対称性で説明できる。これは反応の進行過程で、軌道の相互作用が同位相で起こる必要があることに基づいている。

24.2 付加環化反応

付加環化では、二つの不飽和成分が π 系の末端で新しい二つの σ 結合を生成して環を形成する。この協奏反応は、24.3 節で説明するように、関係する分子軌道の対称性によって制御されており、その他のペリ環状反応も同じように説明できる。

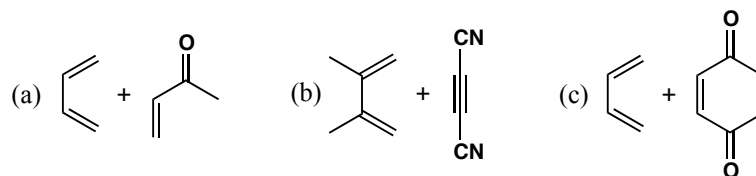
24.2.1 Diels-Alder 反応

Diels-Alder 反応については、15.9 節でも簡単に述べたが、付加環化反応のなかでも最も一般的で重要な反応である。その代表例を式 24.4 に示す。



一般的に、共役**ジエン**（diene）が C1 と C4 で別のアルケンまたはアルキンと反応してシクロヘキセン（アルキンの場合は 1,4-シクロヘキサジエン）を生成する。アルケン（またはアルキン）成分は**ジエノフィル**（dienophile）とよばれる。この反応には共役ジエンの 4π 電子とジエノフィルの 2π 電子が関与しているので、一般名として**[4+2] 付加環化**とよばれる。したがって、TS では環状 6π 電子系を形成することになり、ベンゼンに似た芳香族性を示すことになる。

問題 24.1 次のジエンとジエノフィルの組合せで生成する Diels-Alder 反応生成物の構造を示せ。



a [4+2] 付加環化における分子軌道相互作用 最も単純な [4+2] 付加環化反応として、1,3-ブタジエンとエテンの反応（反応 24.1）における HOMO-LUMO（フロティア軌道）相互作用を図 24.1 に示す。ジエンの π MO を左側に、エテンの π MO を右側に示しており、HOMO を赤、LUMO を青で表している。(a) と (b) の双頭矢印で示した 2 種類の HOMO-LUMO 相互作用があり、右側に示すように、いずれも環化の結合位置で同位相（結合性）になっており、結合生成はスムーズに起こる。このような相互作用が起こるためには軌道の対称性が一致している必要があり、反応は軌道対称性によって許容されている [対称許容 (symmetry allowed) である] という。

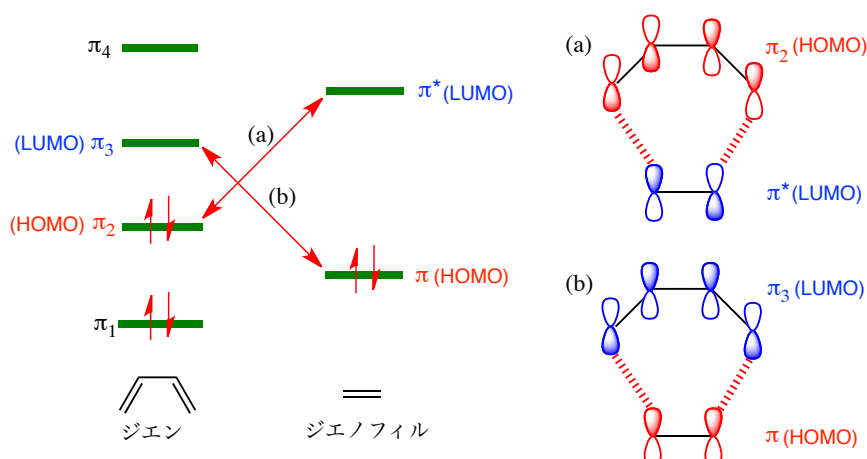


図 24.1 1,3-ブタジエンとエテンの [4+2] 付加環化反応における HOMO-LUMO 相互作用

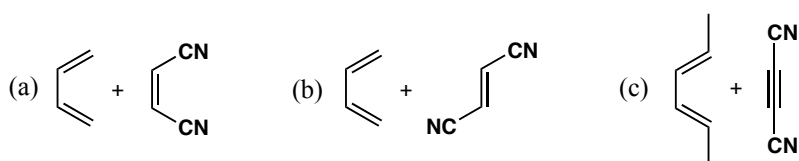
エテンと 1,3-ブタジエンの分子軌道は図 3.14 と図 5.2 を参照すること。

ほとんどの Diels-Alder 反応のジエノフィルは少なくとも一つ電子求引基をもっている（例：反応 24.4）。電子求引基はジエノフィルの LUMO のエネルギーを下げるので、HOMO-LUMO 相互作用が大きくなり、反応が進みやすくなる。ただし、例外的にジエンが電子求引基をもちジエノフィルが電子供与基をもっている場合もあり、逆電子要求 (reverse electron demand) Diels-Alder 反応とよばれている。

問題 24.2 通常の Diels-Alder 反応では、ジエンに電子供与基がつくと反応性が高くなる。その理由を説明せよ。

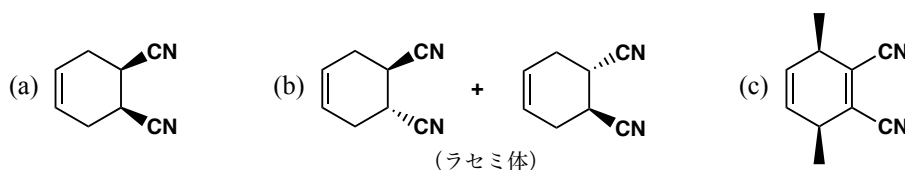
b Diels–Alder 反応の立体化学 協奏的な [4+2] 付加環化は、ジエンについてもジエノフィルについても、**立体特異的シン付加** (stereospecific *syn* addition) で進行する。ジエノフィルのシス異性体はシス形のシクロヘキセンを生成し、トランス異性体はトランス形シクロヘキセンを生成する。ジエンの立体化学も保持される。1,3-ジエンは Diels–Alder 反応を起こすためには *s*-シスの立体配座をとる必要があることに注意しよう。

例題 24.1 次のジエンとジエノフィルの組合せで生成する Diels–Alder 反応生成物の構造を示せ。

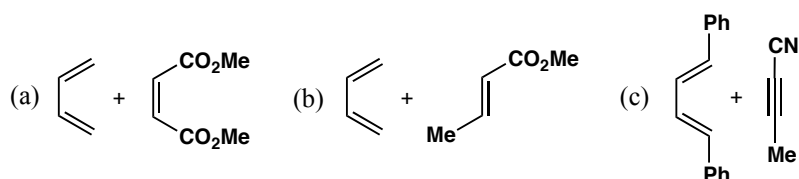


解答

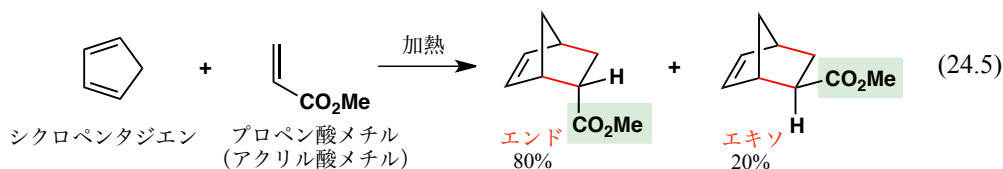
立体配置保持の生成物の構造は次のようになる。(b) の生成物はキラルである。



問題 24.3 次のジエンとジエノフィルの組合せで生成する Diels–Alder 反応生成物の構造を示せ。



環状 1,3-ジエンとビニル形のジエノフィルが反応すると二環性化合物が生成する。この二環性化合物にはもう一つ立体化学の問題が付け加わる。たとえば、1,3-シクロペンタジエンとプロペン酸メチルの付加環化を考えてみよう。原理的に二つのジアステレオマーが生じる。一つは**エンド** (*endo*) 異性体、もう一つは**エキソ** (*exo*) 異性体とよばれる。メトキシカルボニル基をもつ炭素の立体配置が異なり、立体選択的にこの置換基が下向きのもものと上向きのものできる。



予想に反して、立体的に込み合っただけでひずみをもつエンド体のほうが速度論的には優先して生成する。ジエノフィルがシス二置換体の場合にはこの傾向がさらに強くなる。*cis*-ブテン二酸（マレイン酸）ジメチルエステルや無水マレイン酸とシクロペンタジエンの反応（図 24.2）がその例である。

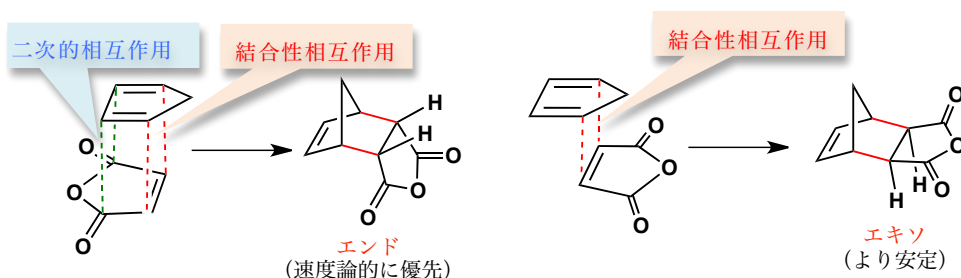
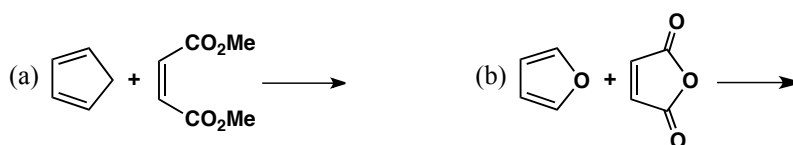


図 24.2 シクロペンタジエンと無水マレイン酸の Diels-Alder 反応におけるエンド体とエキソ体の生成

このようにより不安定なエンド付加体が優先的に生じるには、理由があるはずである。それは、TS におけるジエンの π 軌道とジエノフィルの二重結合上の置換基の π 軌道との間の引力的な相互作用であると考えられている（図 24.2）。この相互作用は結合をつくるわけではないので、二次的軌道相互作用とよばれている。しかし、生成物の安定性は、立体的込み合いが小さい（立体ひずみの小さい）エキソ異性体のほうがエンド体よりも大きい。Diels-Alder 反応は可逆であるので、平衡状態ではエキソ体のほうが優勢になる。すなわち、速度支配生成物はエンド異性体であるが、熱力学支配生成物はエキソ体である。

問題 24.4 シクロペンタジエンと無水マレイン酸の Diels-Alder 反応のエネルギー図を書け。出発物を中央に書き、左側にエンド、右側にエキソ生成物を書くこと。

問題 24.5 次の Diels-Alder 反応の主生成物の構造を (1) 速度支配の場合と (2) 熱力学支配の場合について示せ。



ジエンとジエノフィルの両方が立体異性をもつ場合には、反応物と生成物の立体化学の関係は単純ではない。典型的な例として、(2*E*,4*E*)-2,4-ヘキサジエンと *cis*-ブテン二酸ジメチル (マレイン酸ジメチル) の Diels-Alder 反応 (式 24.6) について、この問題を考えてみよう。ジエンの *s*-シス形を考えると、末端の置換基は外向き (outer) と内向き (inner) になる。シクロペンタジエンの反応でエンドとエキソの選択性を考えた図 24.2 にならって、反応 24.6 を表すと図 24.3 のようになる。

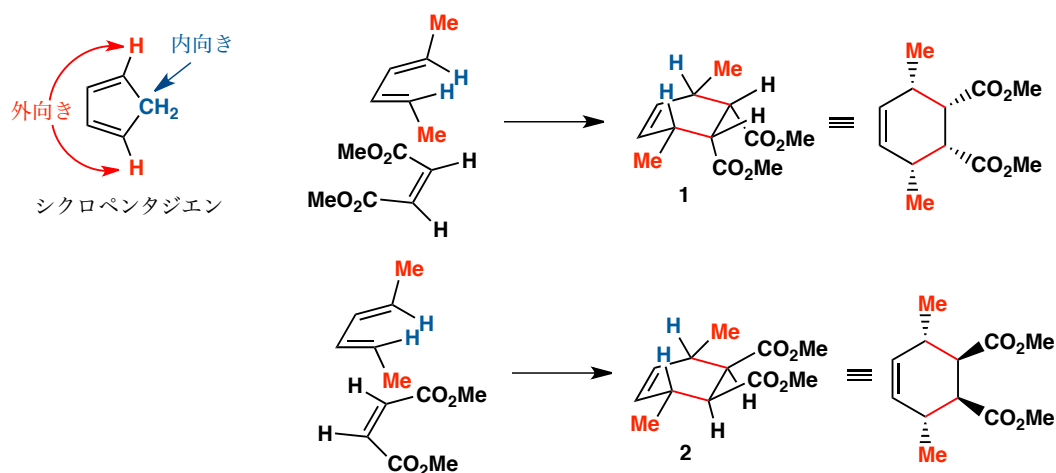
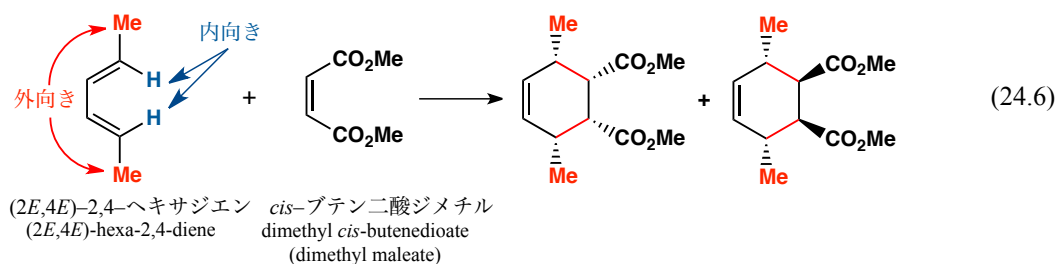


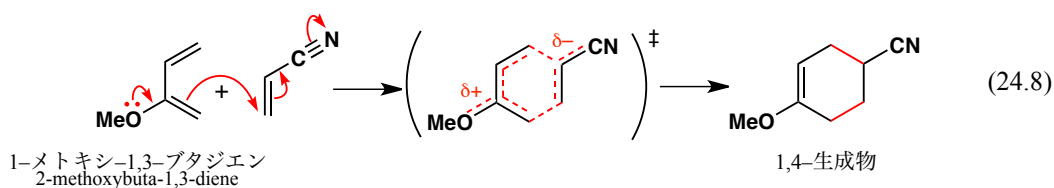
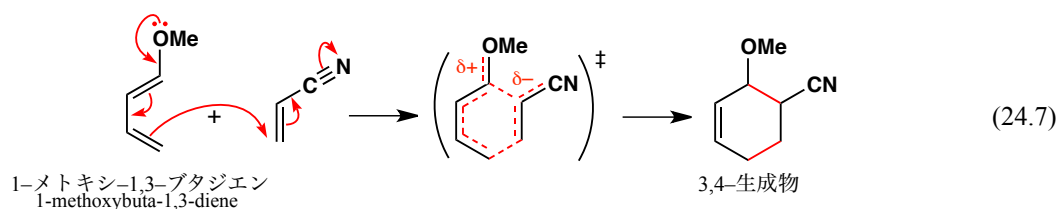
図 24.3 反応 24.6 における立体特異的なシン付加の二つの生成物

シン付加の結果、二つの外向きの置換基は互いにシスの関係になり、ジアステレオマー生成物、**1** と **2** はそれぞれエンドとエキソ生成物に相当することがわかる。右側に平面的に書き直すと **1** は全シス形であることが明らかであるが、速度論的にはこの生成物が選択的に得られる。上で見た二環性の生成物を与えるエンド選択性と同じように、二次的軌道相互作用により **1** を生成する反応の TS が安定化されるのであろう。

問題 24.6 (2*E*,4*E*)-2,4-ヘキサジエンと *trans*-ブテン二酸ジメチル (フマル酸ジメチル) の Diels-Alder 反応の生成物の構造を示せ。

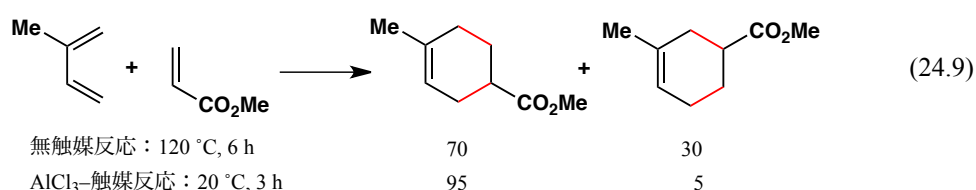
問題 24.7 (2E,4Z)-2,4-ヘキサジエンと (a) マレイン酸ジメチルあるいは (b) フマル酸ジメチルとの Diels-Alder 反応の生成物の構造を示せ。

c Diels-Alder 反応の位置選択性 ジエンとジエノフィルの両方が非対称な場合には、付加環化における位置選択性の問題が生じる。置換 1,3-ジエンで重要なのは電子供与基（たとえばメトキシ基やメチル基）が C1 にあるものと C2 にあるものの 2 種類である。ジエノフィルとして単純なものは電子求引基（たとえば CN や CO₂R）を一つだけもつものである。そのような反応の代表例を式 24.7 と式 24.8 に示す。反応は位置選択的に進み、ほぼ単一の生成物が得られる。

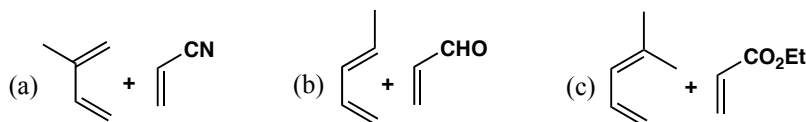


これらの位置選択性は反応式に巻矢印で示している。TS が生成してくるとともに、電子供与性のメトキシ基と電子求引性のシアノ基が共役してくる。1-メトキシ体は 3,4-二置換シクロヘキセンを生成するがこの生成物は“オルト生成物”とよばれ、2-メトキシ体から得られる 1,4-二置換シクロヘキセンは“パラ生成物”とよばれることもある（これは TS における共役が、オルトあるいはパラ二置換ベンゼンの共役に似ているからである。生成物では共役していないことに注意しよう。また、位置異性体の“メタ生成物”が生成する場合には、TS でも共役は起こらない）。

Lewis 酸（SnCl₄, AlCl₃, ZnCl₂ など）はジエノフィルの電子求引置換基に配位して求電子性を増強することによって、Diels-Alder 反応を促進するとともに位置選択性も向上させる（式 24.9）。



問題 24.8 次のジエンとジエノフィルの組合せの Diels-Alder 反応で位置選択的に生成する化合物の構造を示せ．立体選択性がかかわる場合には，その選択性も考慮すること．



24.2.2 1,3-双極付加環化

[4+2] 付加環化は 4π 電子系と 2π 電子系との間の反応である．アリルアニオンとその類似系は，5.3 節で見たように，別のタイプの 4π 電子系である．アリルアニオンの π 分子軌道は 5 章 (図 5.4) に示したが，その HOMO と LUMO とともにアルケン (エテン) との 2 種類の HOMO-LUMO 相互作用を図 24.4 に示す．この図は Diels-Alder 反応の場合 (図 24.1) によく似ており，相互作用する分子軌道の対称性が一致していることがわかる．すなわち，このようなタイプの [4+2] 付加環化も対称許容である．

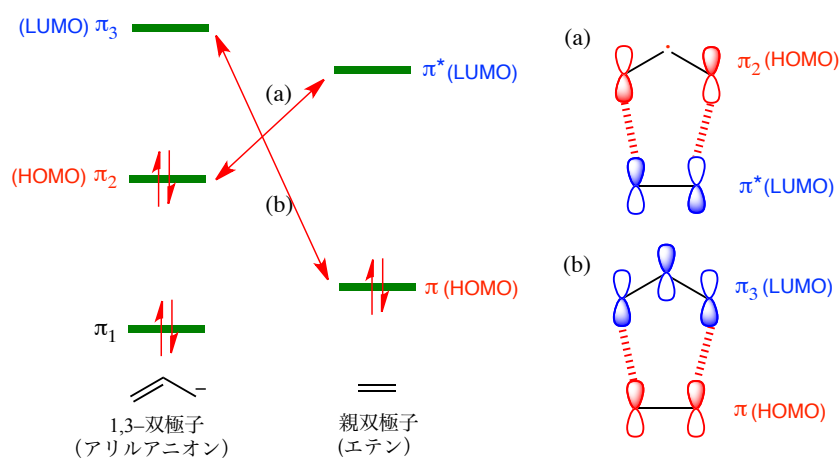


図 24.4 1,3-双極子 (アリルアニオン) と親双極子 (エテン) の HOMO-LUMO 相互作用

1,3-双極付加環化を起こしやすい 1,3-双極子の例と，その反応例を図 24.5 に示す．このタイプの付加環化は，1,3-双極付加環化 (1,3-dipolar cycloaddition) とよばれる．アリルアニオン類似系が 1,3-双極子 (1,3-dipole) とよばれるからであり，反応相手となる 2 電子系は親双極子 (dipolarophile) といわれる．これらの 1,3-双極付加環化はヘテロ環化合物の合成法として重要である．

1,3-双極子の例：

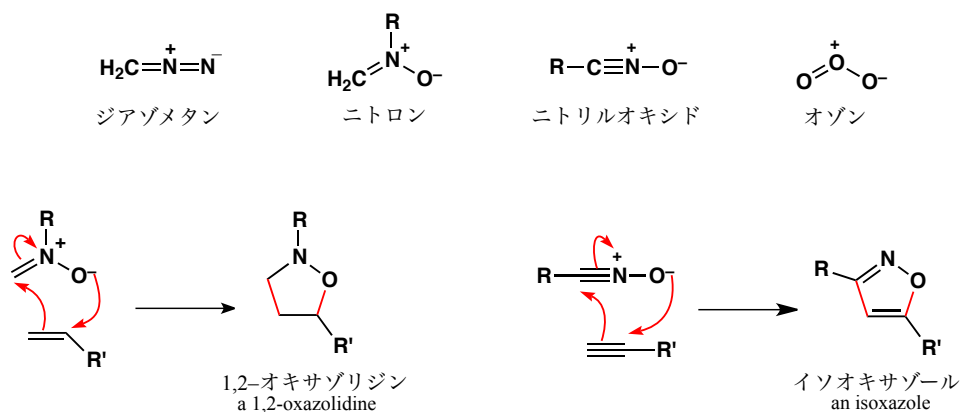


図 24.5 1,3-双極子と 1,3-双極付加環化反応の例

オゾンとアルケンの 1,3-双極付加環化については、オゾン分解として次項で述べる。なお、付加環化は、反応にかかわる電子数で分類されるが、関与する成分の原子数で分類されることもあり、1,3-双極付加環化を [3+2] 付加環化ということもあるので注意する必要がある。

問題 24.9 上にあげた 1,3-双極子の共鳴構造を書け。

24.2.3 アルケンのオゾン分解

オゾンのアルケンへの 1,3-双極付加環化は容易に起こるが、環化生成物のモルオゾニド (molozonide) は不安定で、O-O 結合と C-C 結合の切断に続いて、二つの C=O 結合を生成してもう一つの不安定な中間体、オゾニド (ozonide), に転位する。この 2 段階は逆 1,3-双極付加環化と別の 1,3-双極付加環化である (図 24.6)。

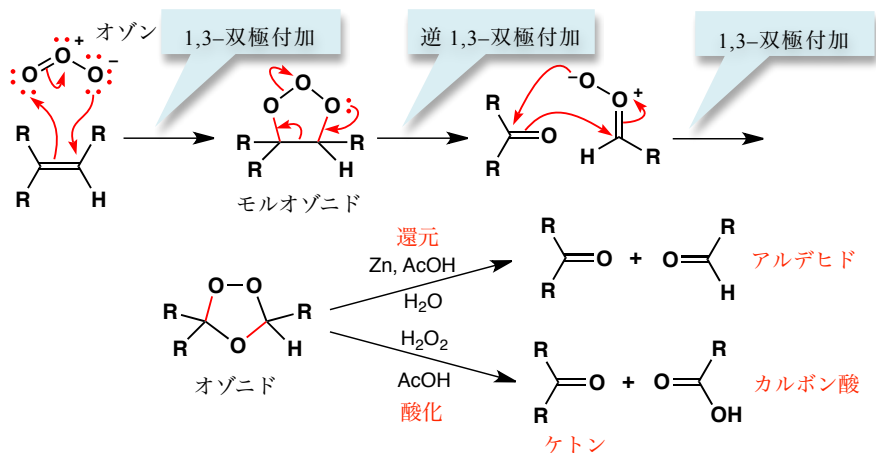
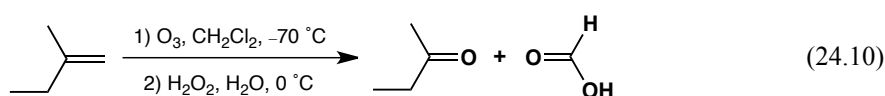


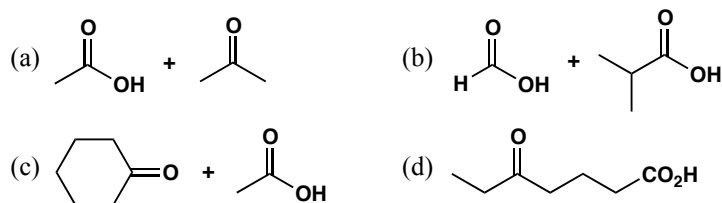
図 24.6 アルケンのオゾン分解

オゾンドは、還元的あるいは酸化の後処理によって、二つの断片に切断される。還元的な後処理には Zn 金属, Me_2S , あるいは H_2/Pd が用いられ, アルデヒドと (または) ケトンが得られる。酸化の後処理には H_2O_2 が使われ, 生成物はカルボン酸と (または) ケトンである。

この全反応はアルケンの**オゾン分解** (ozonolysis) とよばれ, 二つの断片はアルケンの $\text{C}=\text{C}$ 結合を切断して得られるので, アルケンの構造決定の化学的方法になる。たとえば, 分子式 C_5H_{10} のアルケンがオゾン分解でブタン酮とメタン酸を与えたとすれば, それは 2-メチル-1-ブテンであるにちがいない (反応 24.10)。

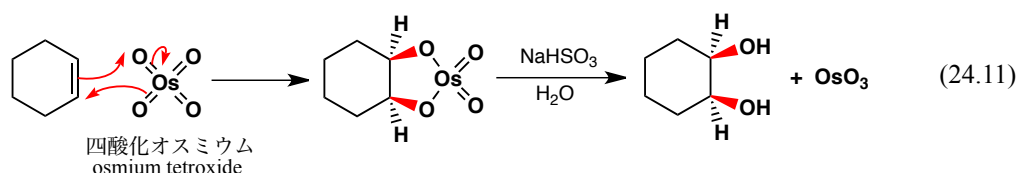


問題 24.10 アルケンのオゾン分解に続いて H_2O_2 水溶液で処理すると (a) ~ (d) の生成物が得られた。それぞれ元のアルケンの構造を示せ。



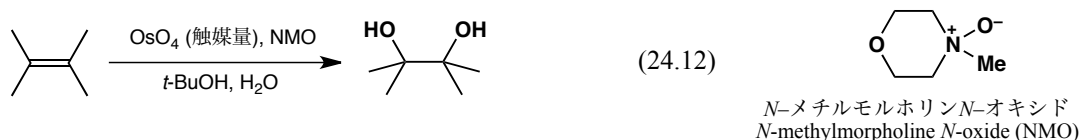
24.2.4 アルケンと四酸化オスミウムとの反応

アルケンと四酸化オスミウム (OsO_4) との反応は, 重金属の Os の電子構造が単純ではないのでわかりにくい, 形式的には 1,3-双極付加環化として表すことができる。初期生成物は環状のオスミン酸エステル (osmate) であるが, Na_2SO_3 , NaHSO_3 , あるいは Na_2S などを使って還元的に処理するとジオールが得られる。全体として, 有用なアルケンの立体特異的 **syn-ジヒドロキシル化** (dihydroxylation) 反応として使われる。その反応例を式 24.11 に示す*。



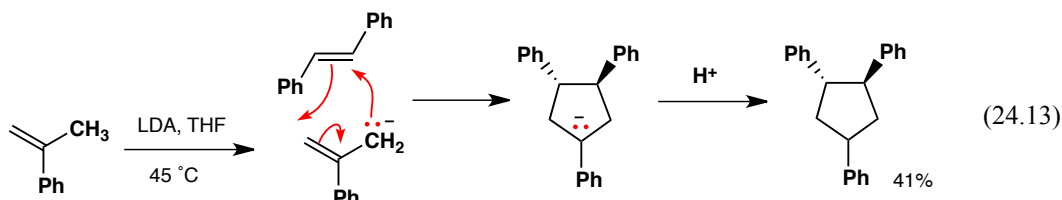
* 類似の反応機構で進むアルケンの *syn*-ジヒドロキシル化反応の安価な試薬として, 過マンガン酸カリウム KMnO_4 のアルカリ水溶液がよく使われていたが, 選択性の乏しい酸化剤で, 再現性がよくないので使われなくなった。

OsO₄は高価で、揮発性で有毒でもあるので、大量に使うのは得策ではない。この難点は、触媒量の OsO₄ を酸化剤とともに用いることにより解決される。酸化剤として用いられるのは *N*-メチルモルホリン *N*-オキシド (NMO) や KFe(CN)₆ であり、Os(VI) を Os(VIII) に戻す (反応例 24.12) *.

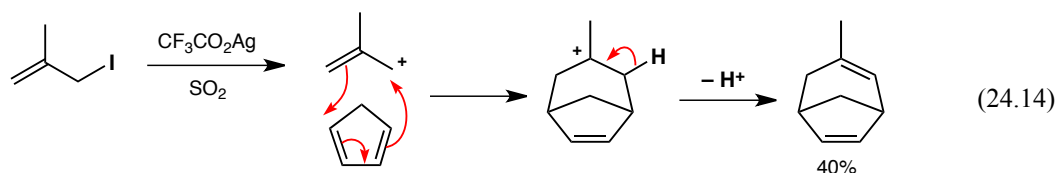


24.2.5 その他の付加環化と関連反応

a アリルアニオンとカチオンの付加環化 1,3-双極付加環化ではアリルアニオン類似体が 4π 電子成分になっていたが、アリルアニオンそのものも 4π 電子成分となって [4+2] 付加環化を起こし得る。しかし、カルボアニオンは通常遊離したかたちでは存在しにくく、有機金属や金属錯体になっていることが多いので問題は単純ではない。次の例 (式 24.13) は、対称なアリル型アニオンの協奏的な [4+2] 付加環化と考えられる。生成物はシクロペンチルアニオンでありプロトン化されるとシクロペンタンになる。

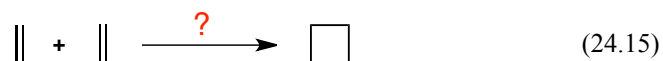


アリル型カチオンは 2π 電子成分として [4+2] 付加環化を起こし得る。その例を式 24.14 に示す。生成物の第三級カルボカチオンは脱プロトンによりアルケンになる。ただし、ジエンは一般に求核性であり、段階的なカルボカチオンの付加 (求電子付加) も可能なので、協奏的な反応であるかどうかは注意深く調べる必要がある。

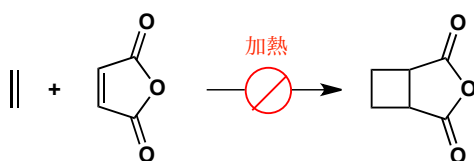


* 触媒量の OsO₄ を用いる反応の酸化剤として過ヨウ素酸ナトリウム NaIO₄ を用いると、NaIO₄ によるジオールの切断が起こり、直接カルボニル化合物が得られる。

b [2+2] 付加環化 これまで [4+2] 付加環化により六員環と五員環の生成物ができる反応をみてきた. もっと単純な組合せとして, 二つのアルケンが四員環をつくる反応 (式 24.15) はどうだろうか.



これは, 二つの 2π 電子系が環をつくるので, [2+2] 付加環化反応といえる. しかし, このような反応は加熱しただけ (熱反応) では起こらない.



[2+2] 付加環化における 2π 電子系の分子軌道を考えてみれば, その理由がわかる. 図 24.7 にエテン分子の π 分子軌道を示している.

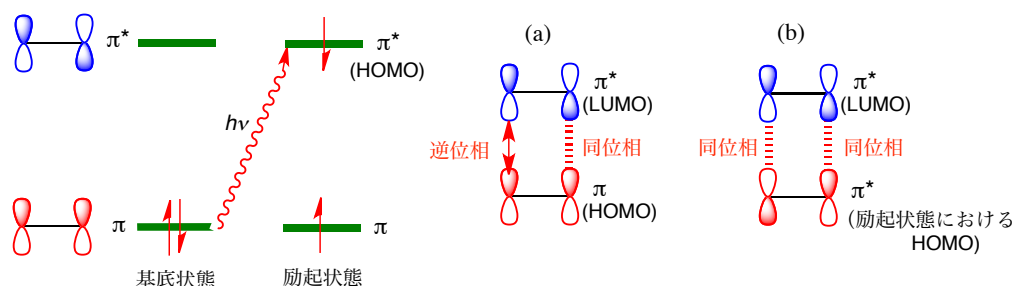
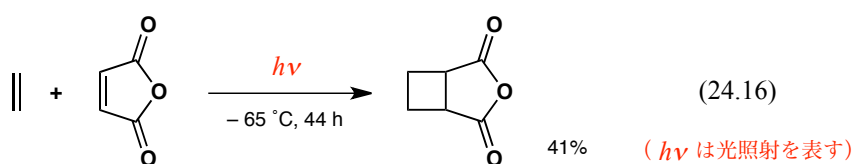


図 24.7 エテンの π 分子軌道

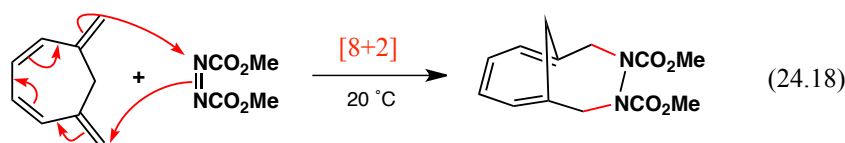
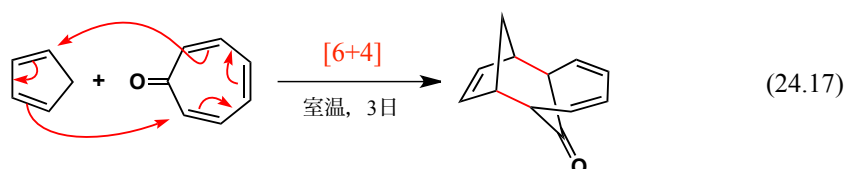
- (a) 熱的な [2+2] 付加環化における二つの基底状態分子の相互作用.
 (b) 光化学的な [2+2] 付加環化における基底状態分子と励起状態分子の相互作用.

エテン分子の HOMO と別のエテン分子の LUMO の相互作用は, 両方とも基底状態なら (a) に示すように, 一端では同位相になるが, もう一方の末端では逆位相になり (軌道の対称性が一致しないために), 結合はうまく進まない. このような基底状態での反応, すなわち熱反応は軌道対称性により **禁制** (symmetry forbidden) である.

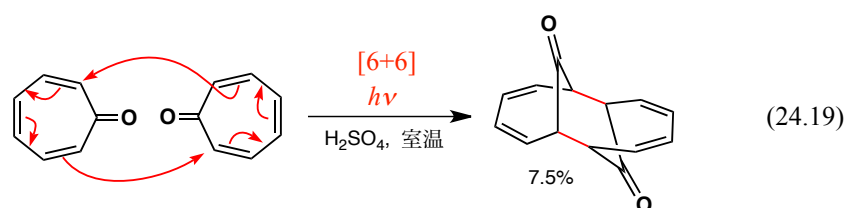
しかし, 光照射により 1 電子が π^* 軌道に昇位すると, 励起状態では π^* 軌道が SOMO となり, 同時に HOMO であるので, 励起状態エテン分子の HOMO (π^*) と基底状態エテン分子の LUMO (π^*) の相互作用は, (b) に示すように両末端で同位相になり得るので, 反応は対称許容となる. すなわち, [2+2] 付加環化は光化学的に許容の反応である (反応 24.16).



c 六員環よりも大きい環の形成 上では6~4員環を形成する付加環化をみてきたが、もっと多くの電子が関与して大きい環を形成する反応も知られている。反応 24.17 ではシクロヘプタトリエノン (トロポン) が 6 電子成分として、4 電子成分のシクロペンタジエンと反応し 10 員環を形成している。反応 24.18 では環状テトラエンが 8 電子成分となり、2 電子成分であるアゾジカルボン酸エステルと反応してやはり 10 員環を形成している。これらは、いずれも熱反応として進行する。長い共役ポリエンの両端は遠く離れているので、ポリエン成分を環状にして両端を固定することにより反応しやすくしている。

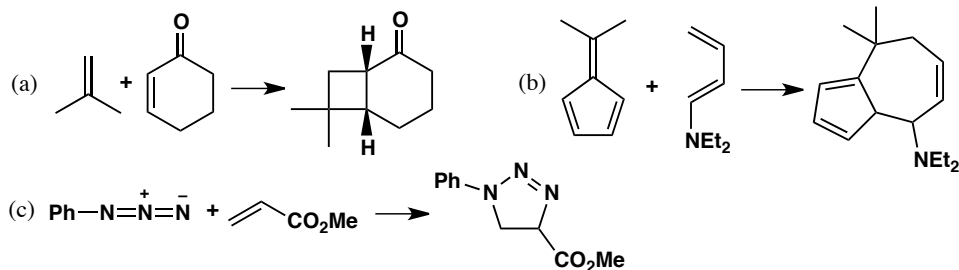


反応 24.19 の例では、トロポンを光照射すると低収率ながら 6 電子成分どうしで二量化し 12 員環になることを示している。

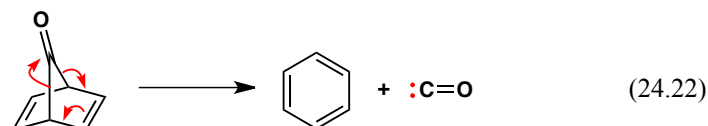
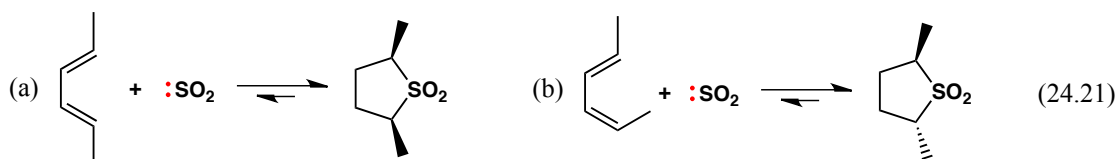


これまでの結果をまとめると、一般的に $(4n + 2)$ 個の π 電子が関与する付加環化は熱的に許容であるが、光化学的には禁制である。それに対し、 $4n$ 個の π 電子が関与する付加環化は光化学的に許容であるが、熱的には禁制であるといえる。しかし、この見方は非常に単純化したまとめにすぎない。実際にはもう少し詳しく見ていく必要があり、次節で分子軌道の立場から整理して説明する。

問題 24.11 次の付加環化反応は熱的に許容か，光化学的に許容か．説明せよ．



d キレトロピー反応 二つの新しい σ 結合が同じ原子につくられるような付加環化あるいはその逆反応を**キレトロピー反応** (cheletropic reaction) ということがある．その代表例は，カルベンのアルケンへの付加である (式 24.20)．共役ジエンの反応 (式 24.21) や反応 24.22 のような逆反応も知られている．



反応 24.21 と反応 24.22 は [4+2] 付加環化と逆反応として理解できるが，反応 24.20 は [2+2] 付加環化のように見える．熱的な [2+2] 付加環化は対称禁制であると述べたが，この反応はどう理解したらよいのだろうか．カルベン付加は 15.6 節でも見たように一般的で重要な反応である．

アルケンとカルベン (メチレン) の分子軌道の対称性は，図 24.8 のように表せる．生成物のシクロプロパンの立体化学に合わせて，(a) のようにメチレンが“直交”方向から近づくとすると，HOMO と LUMO の対称性は合わない．しかし，(b) のようにメチレンが寝たかたちで“平行”方向から近づけば軌道対称性は許容になる．

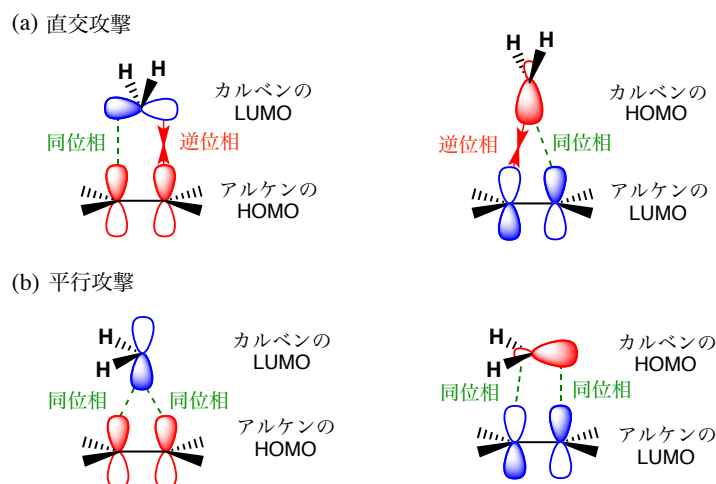


図 24.8 カルベンのアルケンへの付加における HOMO-LUMO 相互作用
(a) 直交攻撃と (b) 平行攻撃.

すなわち，メチレン平面とアルケン平面が平行になるように接近すれば，熱反応許容になる．実際の反応は，図 24.9 に示すようにメチレンはアルケンに平行になるような配置で近づきながら，結合が発展してくるとともに 90° 回転してシクロプロパンの立体配置に収まるのである．

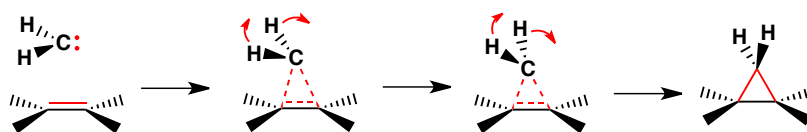
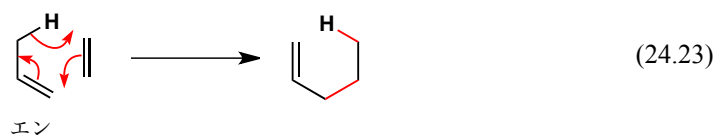
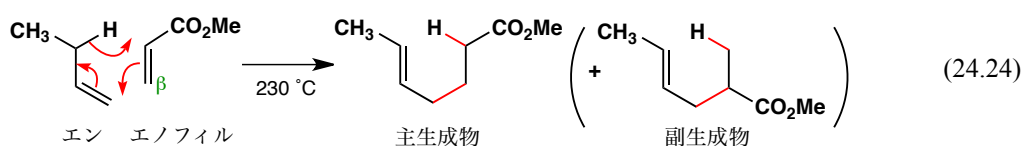


図 24.9 メチレンのアルケンへのキレトロピー付加における反応の様子

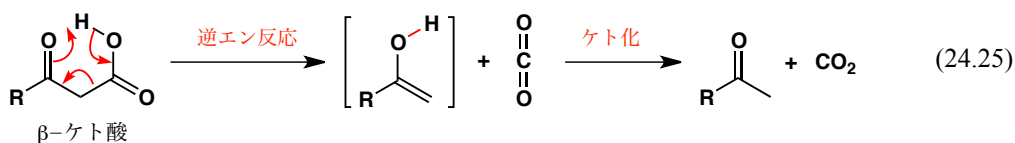
d エン反応 エン反応 (ene reaction) は式 24.23 に示すような反応であり，H の移動が起こっているが，C-H 結合をジエンの C=C 結合と置き換えれば Diels-Alder 反応とよく似ており，Alder エン反応ともよばれる．



この反応の 4π 電子成分 (エン) はアルケンの π 結合とアリル位 C-H の σ 結合からなり，反応相手のアルケンはエノフィル (enophile) とよばれる．Diels-Alder 反応の場合と同じように，エノフィルに電子求引基があれば反応は速やかに進む．エノフィルが非対称な場合には，位置選択的に電子求引基をもつ炭素に水素が移動するように反応する (反応 24.24)．



17章で出てきたβ-ケト酸の脱炭酸は、逆エン反応のヘテロ原子版とみなすことができる(反応24.25)。



24.3 Woodward-Hoffmann 則

協奏的に反応が起こるためには、反応における分子軌道相互作用、とくに HOMO-LUMO 相互作用が重要であり、これまでこのフロンティア軌道の相互作用だけを考えてきた。その結果、[4+2] 付加環化は軌道の対称性が一致するだけでなく、 6π 電子が環状に関与し遷移構造が芳香族性であるために反応しやすいことがわかった。また、これらの反応において平面的な分子が単純に重なり合っ分子軌道の相互作用がそれぞれの同じ面から起こる状態を想定していた。確かに、反応種の接近の仕方として、立体化学的にも有利な形になっている。しかし、反応が別のかたちで進む可能性はないのだろうか。その例は、カルベン付加の場合に見られた(図24.8)。

このような問題はほかの反応にもあるが、これまであまり問題にしなかった。ここで、もっと幅広く、協奏的に起こる反応を一般化して考えよう。そこで、反応物と生成物のすべての軌道の対称性を考え、その相関を調べる。そして、結合生成が分子の同じ面で起こるかどう(それによって立体化学が決まる)も区別する。その考え方を、R.B. Woodward と Roald Hoffmann によって提案された理論 (Woodward-Hoffmann 則*) に従って説明する。

まず、反応する分子を電子数によって分類し、関与する電子が π か σ かを示し、図24.10の例のように表す。

* 1981年に Hoffmann は、この理論の基礎となるフロンティア軌道理論を提唱した福井謙一とともにノーベル化学賞を受賞した。Woodward は 1979 年に死去していたのでこの賞を共同受賞することはできなかったが、彼はすでに 1965 年に有機合成の業績に対してノーベル賞を受けていた。

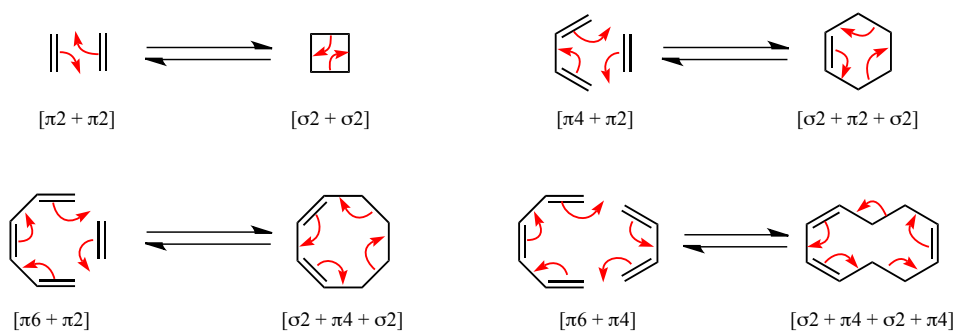


図 24.10 付加環化反応の例

π 電子系の反応の立体化学は、 π 分子軌道の同じ面のローブで反応するか、反対側のローブで反応するかで決まる。同じ面で反応する場合を**スプラ型** (suprafacial) といい、反対側で反応する場合を**アンタラ型** (antarafacial) という。図 24.11 に示すように、それぞれを s と a で区別する。これまでスプラ型の反応だけを考えていたが、アンタラ型で反応する場合もある。

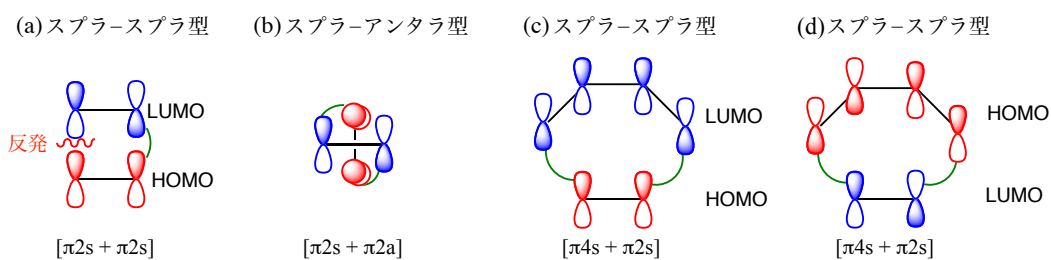


図 24.11 $[\pi 2 + \pi 2]$ と $[\pi 4 + \pi 2]$ 付加環化反応のフロンティア軌道相互作用

図 24.11 はフロンティア軌道相互作用を示しており、スプラ-スプラ型相互作用は図 24.1 と図 24.7 に示した HOMO-LUMO 相互作用と同じものである。エテンどうしのスプラ-アンタラ型 $[\pi 2s + \pi 2a]$ 相互作用は図 24.7 では見なかったものであるが、同位相になり熱反応で許容されることを意味する。しかし、通常は立体的にむずかしい配置である。

図 24.8 に示したカルベンとアルケンの HOMO-LUMO 相互作用においては (a) では $[\omega 0a + \pi 2s]$ と $[\omega 2s + \pi 2s]$, (b) では $[\omega 0s + \pi 2s]$ と $[\omega 2a + \pi 2s]$ を表していることを確認しよう。非共有電子対と対応する空軌道は ω で表す。

以上のように、フロンティア軌道の相互作用だけを調べても反応が許容であるか、禁制であるかを考察することができるが、Woodward-Hoffmann 則では全軌道の対称性を調べて反応が許容か禁制かを説明する。すなわち、反応物と生成物について変化する軌道の対称性を分類し、反応物から生成物への軌道の移行において対称性は変化しないとして、**軌道相関図** (orbital correlation diagram) をつくり、それによって反応が容易に進むかどうかを説明する。ここでは付加環化反応の場合について説明しているが、追って、他のペリ環状反応に適用した場合についても説明する。

たとえば， $[\pi 4s + \pi 2s]$ 付加環化反応については図 24.12 のようにみればよい．対称面（軌道図の中の点線）に関して対称な軌道（S）と反対称な軌道（A）を区別し，エネルギー準位の近い同じ対称性の軌道を結ぶと，結合性軌道どうしで相関していることがわかる．このような関係から， $[\pi 4s + \pi 2s]$ 反応は熱反応が対称許容であると結論される．ここで，“同じ対称性の軌道は交差してはいけない”という量子力学の基本原則にも注意する必要がある．たとえば，対称性 S の軌道で π_1 と π ， π と $\sigma_1 + \sigma_2$ を結ぶことはできない．

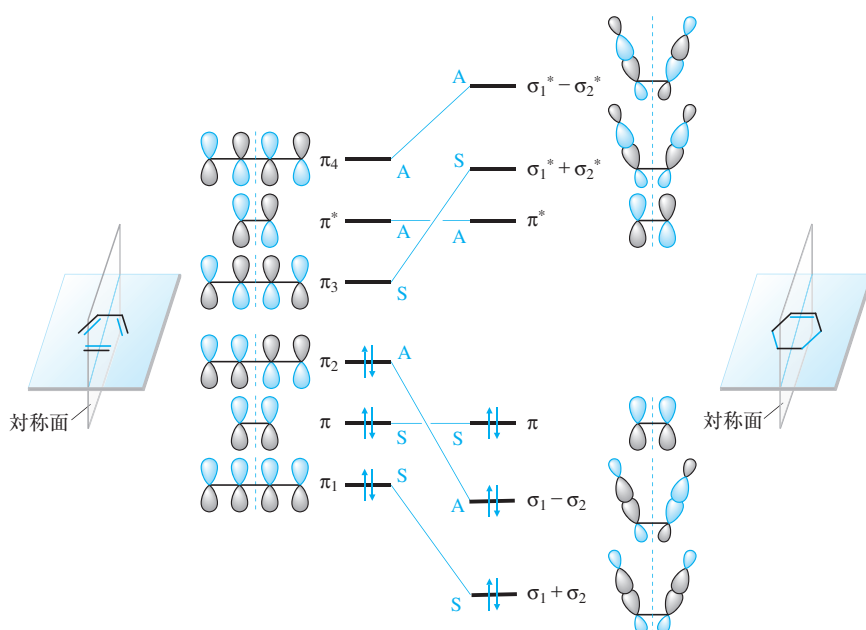


図 24.12 $[\pi 4s + \pi 2s]$ 付加環化反応の軌道相関図

奥山 格，“有機反応論”，東京化学同人，2013，p. 239 から引用．

$[\pi 2 + \pi 2]$ 付加環化反応の場合には，図 24.13 に示すように，対称面が二つあるので，両方について考える必要がある．両方の対称面に関して同じ対称性をもつ軌道を相関させると，SA 対称の軌道の相関で問題が生じる．反応物の結合性 $\pi_1 - \pi_2$ 軌道と生成物の反結合性 $\sigma_1^* + \sigma_2^*$ 軌道が相関している．このように結合性軌道から反結合性軌道への移行は不利な過程であり，この反応は基底状態（熱反応）では禁制となる．

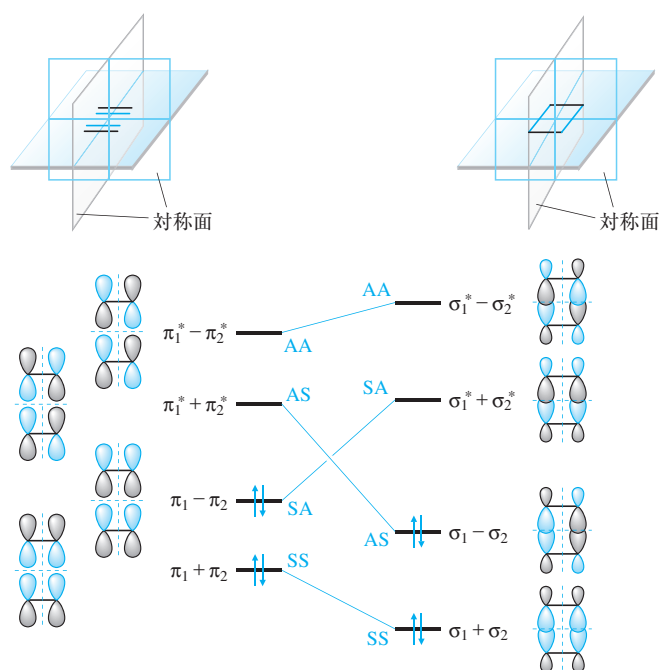


図 24.13 $[\pi 2s + \pi 2s]$ 付加環化反応の軌道相関図

奥山 格, “有機反応論”, 東京化学同人, 2013, p. 240 から引用.

以上のような軌道相互作用の特徴が関係する反応成分の電子数に依存することから、対称許容の反応は次のように一般化できる。この一般化は、付加環化反応に限らず、他のペリ環状反応にも適用でき（後述）、Woodward–Hoffmann 則として知られている。

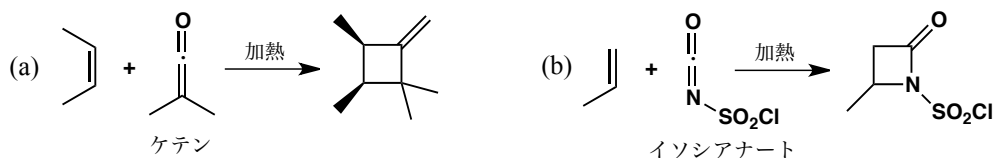
Woodward–Hoffmann 則

熱的なペリ環状反応が対称許容になるのは、電子数 $(4q + 2)s$ と $(4r)a$ の反応成分（ q と r は整数）の総数が奇数の場合であり、偶数の場合には光化学的ペリ環状反応が対称許容になる。

$[\pi 4s + \pi 2s]$ 反応（図 24.12）の $\pi 4$ は $4r$ 成分（ $r = 1$ ）であり、 $\pi 2$ は $4q + 2$ 成分（ $q = 0$ ）であるので、 $(4q + 2)s$ 成分の数が 1、 $(4r)a$ 成分の数が 0 となり、合計 1（奇数）で、この反応は熱許容ということを示す。一方、 $[\pi 2s + \pi 2s]$ 反応（図 24.13）の場合、 $(4q + 2)s$ 成分の数が 2、 $(4r)a$ 成分が 0 となり、合計 2（偶数）で、熱禁制で光許容の反応ということになる。図 24.11b に示した $[\pi 2s + \pi 2a]$ 反応は、 $(4q + 2)s$ 成分の数が 1 で、熱反応許容である。

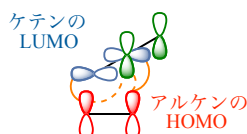
もっと多くの電子が関与する反応をみると、反応 24.17 は $[\pi 6s + \pi 4s]$ 付加環化であり、 $(4q + 2)s$ 成分の数が 1、 $(4r)a$ 成分の数が 0 で熱反応許容と予想され、実際熱反応が進んでいる。反応 24.18 は $[\pi 8s + \pi 2s]$ 付加環化であり、 $(4q + 2)s$ 成分が 1 個だけで熱許容といえる。反応 24.19 は $[\pi 6s + \pi 6s]$ 反応で、 $(4q + 2)s$ 成分が 2 個（偶数）なので光反応許容と予想される。

例題 24.2 次に示すケテンあるいはイソシアナートとアルケンの [2+2] 付加環化はいずれも熱反応で起こる。この結果を説明せよ。

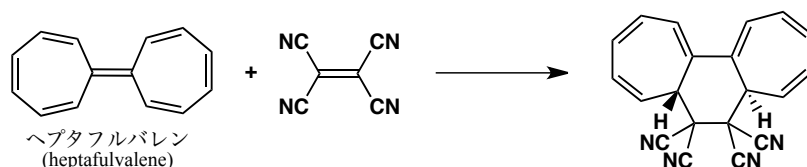


解答

[$\pi 2 + \pi 2$] 反応が熱反応で協奏的に進む場合にはスプラー-アンタラ型 [$\pi 2s + \pi 2a$] の熱許容の相互作用で進んでいるはずである。(a) の反応は立体保持で起こっている。通常のアルケンどうしの [$\pi 2 + \pi 2$] 反応は、立体障害が大きくなるために起こりにくい。ケテンとイソシアナートはいずれも累積二重結合をもつ特別な求電子性アルケンであり、直線状の構造をもつために TS (図 24.11b) における立体反発が小さく、熱許容の [$\pi 2s + \pi 2a$] 反応を起こし得る。アルケンとケテンが直交するように配置すると、アルケンの HOMO とケテンの LUMO の相互作用は次のように表すことができる。ケテンの C=C π 軌道は平面の反対側でアルケンの軌道と相互作用している。さらにケテンのもう一つの二重結合にある p 軌道もアルケンの π 軌道と結合性の二次的相互作用を示す。



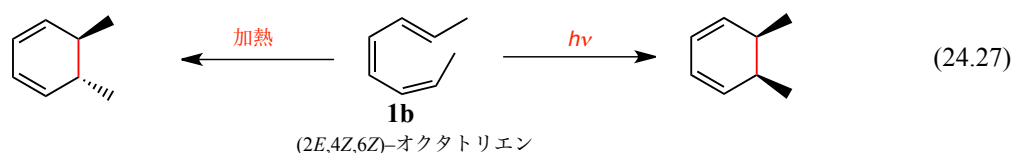
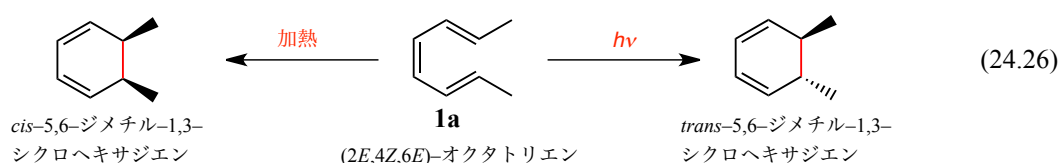
問題 24.12 次の反応はヘプタフルバレンの付加環化である。この反応は光照射することなく進行する。この反応の進行を巻矢印で示し、その結果について考察せよ。



24.4 電子環状反応

24.4.1 電子環状反応の立体化学

電子環状反応 (electrocyclic reaction) は、共役 π 電子系の両端で σ 結合を生成して環をつくる反応、またはその逆過程の開環反応である。共役系が閉環するとき、末端の sp^2 炭素は約 90° 回転するが、その向きによって生成物の立体化学が決まる。たとえば、式 24.26 と式 24.27 に示すオクタトリエンの立体異性体 (**1a** と **1b**) はそれぞれ熱反応と光反応で異なる立体異性生成物を与えるように、いずれも立体特異的に進んでいる。



このような反応の結果は、たとえば **1a** からシス形の生成物ができる熱反応では C2-C3 と C5-C6 結合の回転が逆向きに起こり、トランス体ができる光反応では同じ向きの回転が起こっていることを示している (図 24.14)。このように結合回転が逆向きに起こることを逆旋 (disrotatory) といい、同じ向きに起こることを同旋 (conrotatory) という。この回転の向きは異性体の **1b** でも、熱反応と光反応に対応して同じように起こる。すなわち、トリエンの熱的な電子環状反応は逆旋的に起こり、光化学的な電子環状反応は同旋的に起こっている。



図 24.14 オクタトリエンの電子環状反応における逆旋過程と同旋過程

24.4.2 電子環状反応における軌道相互作用

電子環状反応における逆旋と同旋の結合回転の向きは軌道の対称性によるものである。まずフロンティア軌道を考えてみよう。共役トリエンの π 電子系を見るために、図 24.15 に 1,3,5-ヘキサトリエンの π 分子軌道を示す。基底状態における HOMO は π_3 である。

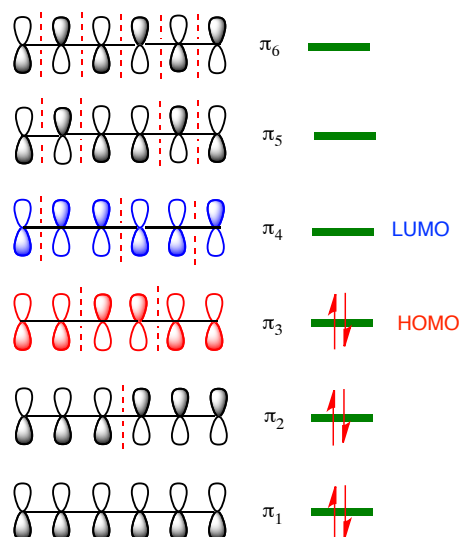


図 24.15 1,3,5-ヘキサトリエンの π 分子軌道 (点線は節面を示す)

トリエンの HOMO (π_3) を図 24.16a に示す. 末端炭素 (1,3,5-ヘキサトリエンの C2 と C7 に相当) を近づけると同位相になっていることがわかる. この末端で軌道が重なり, 新しい σ 結合をつくるためには, 逆向きの結合回転を起こす必要がある. すなわち, 逆旋過程によって新しい結合ができることが理解できる. 逆旋過程では軌道相互作用が同じ面のローブで起こっているので, スupra型過程に相当する. すなわち, 反応成分は $\pi 6s$ と表せ, $(4q+2)s$ 成分が 1 個だけ関与していることになり, Woodward-Hoffmann 則 (24.3 節参照) でも熱許容とされている.

一方, 光反応では π_4 が励起状態の HOMO になるので図 24.16b のように表すことができる. この場合は, 末端炭素が結合をつくるためには同じ向きに結合回転が起こる必要がある. すなわち, 光化学的なトリエンの電子環状閉環は同旋過程で起こる. この同旋過程は, π 軌道の反対側のローブで反応するのでアンタラ型過程であり, 反応成分は $\pi 6a$ と表せる. これは Woodward-Hoffmann 則からも光許容と予想される.

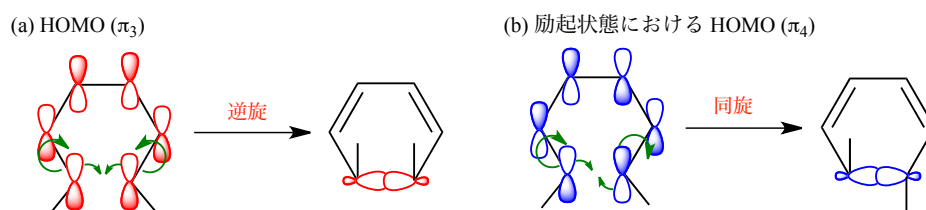


図 24.16 トリエンの電子環状反応における HOMO の対称性

- (a) 熱反応における逆旋 (supra 型) 過程と
 (b) 光反応における同旋 (antar 型) 過程.

軌道相関図からも同じ結論が導かれる. ここでは, 簡単のためにジエンの電子環状閉環によってシクロブテンが形成される反応を考えよう. (2E,4E)-ヘキサジエンの反応は式 24.28 のように起こる.

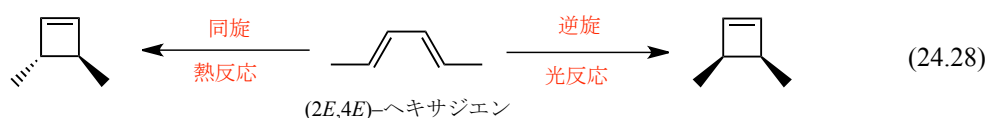


図 24.17 からわかるように、逆旋過程は対称面に関する対称性を考えればよいが、同旋過程は回転軸に関する対称性を考える必要がある。この図には最初にジエンのフロンティア軌道と回転における対称要素を示している。

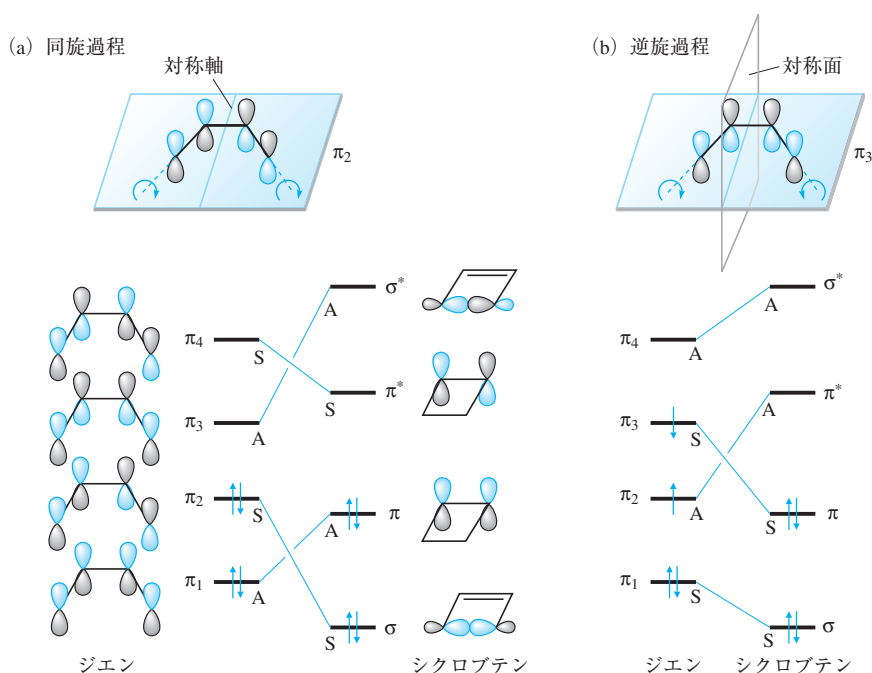


図 24.17 ジエンの電子環状反応の軌道相関図

奥山 格, “有機反応論”, 東京化学同人, 2013, p. 249 から引用.

図 24.17a の最初に示すように、同旋過程はジエンの HOMO の対称性から基底状態で対称許容であることがわかる。軌道相関図においても、ジエンとシクロブテンの基底状態が相関していることから、ジエン (π_4) の同旋的電子環状反応は基底状態で対称許容になっており、熱反応が可能である。一方、逆旋過程は、図 24.17b に示すようにジエンの π_3 (励起状態の HOMO) の対称性から光反応が対称性許容であることがわかる。基底状態では結合性と反結合性の軌道が相関しているため、基底状態の反応は禁制になる。

以上のような考察から、次の結論が導かれる。

一般的に $4n + 2$ 個の電子を含む共役 π 電子系の電子環状反応では、逆旋的熱反応と同旋的熱反応が許容になり、 $4n$ 個の電子を含む共役 π 電子系の電子環状反応では、同旋的熱反応と逆旋的熱反応が許容になる。

24.4.3 Hückel 遷移構造と Möbius 遷移構造

基底状態で起こる熱的なペリ環状反応は芳香族性遷移構造を経て進むと述べた。この章の最初に取り上げた反応 24.1～反応 24.3 の環状 6 電子系については、Hückel (ヒュッケル) の $4n + 2$ 則 (5.6 節参照) に基づいて芳香族性遷移構造と考えた。一方、付加環化反応では 4 電子系がスプラ-アンタラ型で熱許容になり、電子環状反応では $4n$ 電子系の同旋的反応 (アンタラ型) が熱許容になる。しかし、 $4n$ 電子系は Hückel 則においては芳香族ではない。

共役 π 電子系の各炭素原子に 2p 軌道を書いて、逆旋 (スプラ型) と同旋 (アンタラ型) 過程における軌道の関係を見るとわかるように、前者では軌道の位相がつながっているが、後者では 1 箇所位相の反転が起こっている。位相の反転がみられない (あるいは偶数ある) 系を Hückel 系といい、位相の反転が一つ (あるいは奇数) ある系を Möbius (メビウス) 系という。Möbius 系では軌道のつながりがメビウスの輪のようにねじれて裏表がなくなっている (図 24.18)。

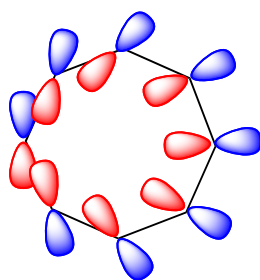


図 24.18 p 軌道の Möbius 環様配列

分子軌道論によれば、Hückel 系では $4n + 2$ 電子系が芳香族だが、Möbius 系では $4n$ 電子系が芳香族になる。したがって、ペリ環状反応の遷移構造を Hückel 系と Möbius 系に分けて考えれば、いずれも芳香族性遷移構造を経る熱反応が対称許容になるといえる。

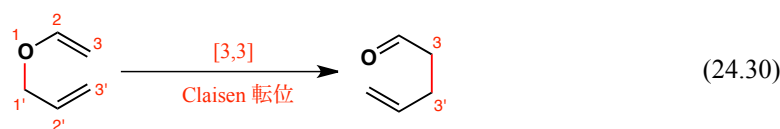
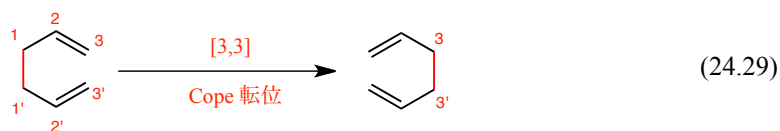
問題 24.13 次の化合物の電子環状反応の生成物の構造を熱反応と光反応の場合について書け。

- (a) (2E,4Z,6Z)-オクタトリエン (b) (2E,4Z)-ヘキサジエン
-

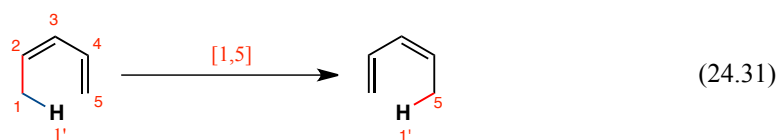
24.5 無極性化合物のシグマトロピー転位

シグマトロピー転位 (sigmatropic rearrangement) は、 σ 結合が π 電子系を越えて移動する反応であり、そのとき切れる σ 結合と新しくできる σ 結合の間に含まれる原子

数を $[i,j]$ のように表す. 次の二つの反応は $[3,3]$ シグマトロピー転位の例であり, それぞれ Cope (コープ) 転位, Claisen (クライゼン) 転位とよばれる (式 24.29 と式 24.30).



また, 反応 24.31 の水素移動は $[1,5]$ シグマトロピー転位の一つであり, 1,5-水素移動 (1,5-hydrogen shift) ともいわれる.



24.5.1 $[3,3]$ シグマトロピー転位

反応 24.29 の TS における電子の非局在化は, 式 24.3 にも示したが, 二つのアリルラジカルの MO の相互作用として表すことができる. アリルラジカルには 3 個の π 電子があるので, 6 π 電子系を考えることになる. 5 章でみたようにアリルラジカルの HOMO は SOMO になっており (図 5.4 の π_2), スプラー-スプラー型で同位相の相互作用になることがわかる (図 24.19a). したがって, この反応は熱許容である. この 6 員環状の TS はいす形の立体構造をとることができ (図 24.19b), 立体ひずみも生じない.

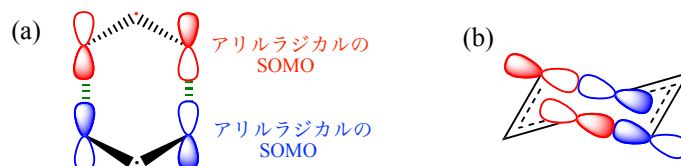
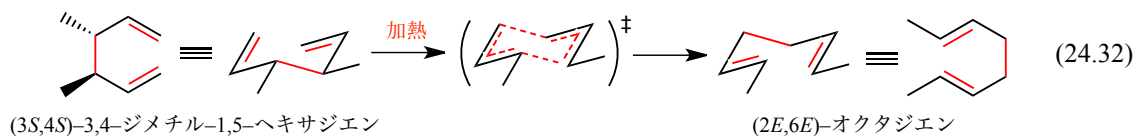


図 24.19 $[3,3]$ シグマトロピー転位 (反応 24.29) の TS における
フロンティア軌道相互作用

- (a) 二つのアリルラジカルのスプラー-スプラー型相互作用.
(b) TS のいす形立体構造.

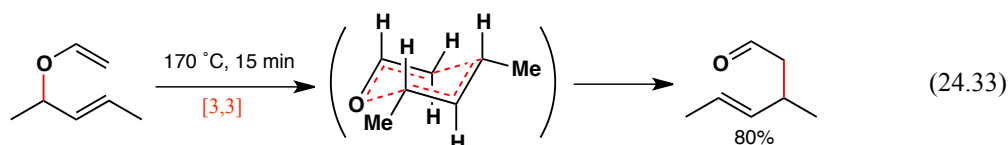
このような軌道相互作用によって熱的な $[3,3]$ シグマトロピー転位の立体化学が決まる. その反応例を式 24.32 に示す. 3,4-ジメチル-1,5-ヘキサジエンのエナンチオマ

一の一つ（あるいはラセミ体）は立体特異的に (2E,6E)-オクタジエンに変換される。

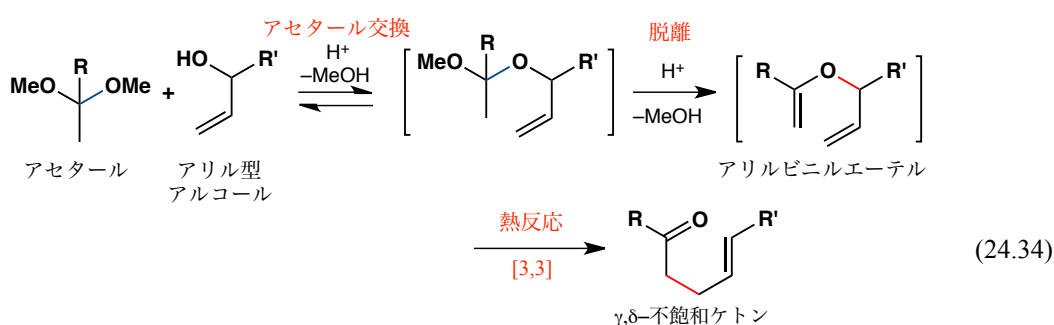


問題 24.14 *meso*-3,4-ジメチル-1,5-ヘキサジエンの熱転位の生成物の立体化学を予想せよ。

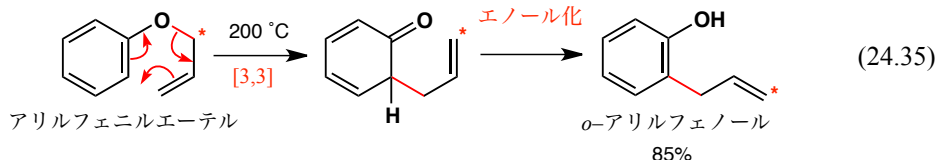
アリルビニルエーテル類 (1-アルケニル 2-アルケニルエーテル) の Claisen 転位は、上で考えた Cope 転位とまったく同じように反応し、カルボニル化合物を生成する。この反応はカルボニル結合が強いので進みやすい。式 24.33 にもう一つの例を、TS の構造とともに示す。



次に示すのは、 γ,δ -不飽和ケトンの合成反応であるが、Claisen 転位を含んでいる (反応 24.34)。



芳香族 Claisen 転位はよく知られた反応であり、その典型例であるアリルフェニルエーテルの転位を式 24.35 に示す。[3,3] 転位のあとエノール化して、最終生成物として *o*-アリルフェノールを与える。この反応で、アリル位炭素を ^{14}C で標識する (*で示している) と、同位体元素はベンゼン環の反対側にくる。このことは、反応が協奏的に分子内で起こっていることを示す。



問題 24.15 2-ブテニルフェニルエーテルの Claisen 転位の生成物の構造を書き，その結果から反応機構についていえることを述べよ。

24.5.2 [1,5] シグマトロピー転位

1,3-ペンタジエン系の sp^3 末端から sp^2 末端への水素原子の移動により二重結合が位置を変える反応が，[1,5] シグマトロピー転位（1,5-水素移動）である（反応 24.31）。この反応の遷移構造（TS）は，1,3-ペンタジエニルラジカルと水素原子の組合せで表すことができる。図 24.20 に 1,3-ペンタジエニルラジカル の π 分子軌道を示し，図 24.21 にフロンティア軌道相互作用を示す。図 24.21 は，1,3-ペンタジエニルラジカル の SOMO と水素原子の $1sAO$ の相互作用を示している。この反応にはペンタジエニルラジカル の π 電子系に 5 電子，H 原子に 1 電子含まれるので，TS には 6 電子が関与している。

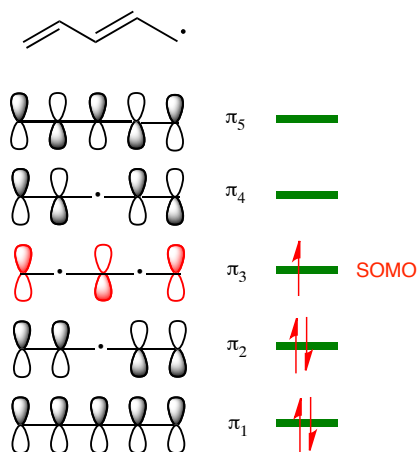


図 24.20 1,3-ペンタジエニルラジカル の π 分子軌道

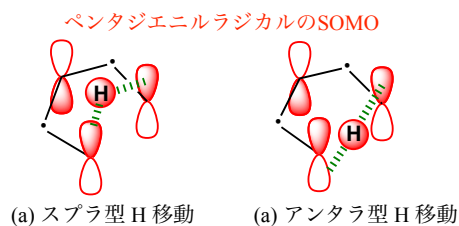


図 24.21 1,3-ペンタジエン の 1,5-水素移動におけるフロンティア軌道相互作用

図 24.21 に示したように，H はペンタジエニルラジカル の π 電子系 の同じ面 でスプラ型に移動する可能性 (a) と， π 系 の一方の面 から反対側の面 にアンタラ型に移動する可能性 (b) がある。この図から明らかなように，ペンタジエニルラジカル の SOMO の対称性はスプラ型 H 移動を許容している。一方，アンタラ型移動は禁制になっている。すなわち，[1,5] シグマトロピー転位は，一般にスプラ型移動が熱許容で，アンタラ型が光許容になる。

熱的な 1,5-水素移動が立体特異的に起こる例を，図 24.22 の反応式に示す．移動する 2 位水素を D で区別した立体化学的に純粋な (2*E*,4*Z*,6*S*)-6-メチル-2,4-オクタジエンを加熱して，1,5-H 移動で生成したジエンを調べると，*E*,*Z* 体と *Z*,*Z* 体の 2 種類だけが生じ，しかも D が結合している炭素の立体化学はそれぞれ *R* と *S* になっていることがわかった．この結果は反応がスプラ型に立体特異的に進行したことを示している．図 24.22 を注意深くみると，出発物の立体配座により *E*,*Z*,*R* 体と *Z*,*Z*,*S* 体が生成することがわかる．

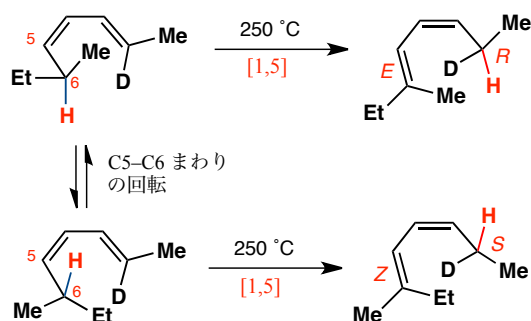
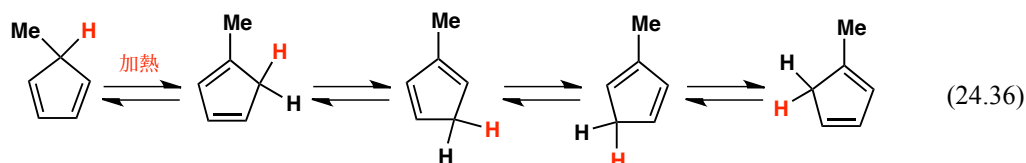


図 24.22 (2*E*,4*Z*,6*S*)-6-メチル-2,4-オクタジエンの立体特異的なスプラ型 1,5-H 移動

反応 24.36 に示すのは，5-メチルシクロペンタジエンの熱異性化反応である．水素原子が移動することによって二重結合の位置が変わっており，1-, 2-, および 5-メチル体の混合物が生じる．この変換は 1,5-H 移動の繰り返しによって起こっている．



問題 24.16 (1-¹³C, 5-²H)-5-メチルシクロペンタジエンが 1-メチルシクロペンタジエンに転位する反応が，1 段階で起こるとき，同位体元素がどのように分布するか巻矢印を用いて示せ．

[1,5] 転位で移動するのは H 以外の別の原子 (グループ) でもよく，移動基に面の区別がある場合，たとえば sp³ 炭素のような場合には，この移動基についてもスプラ，アンタラの区別が生じる (図 24.23)．

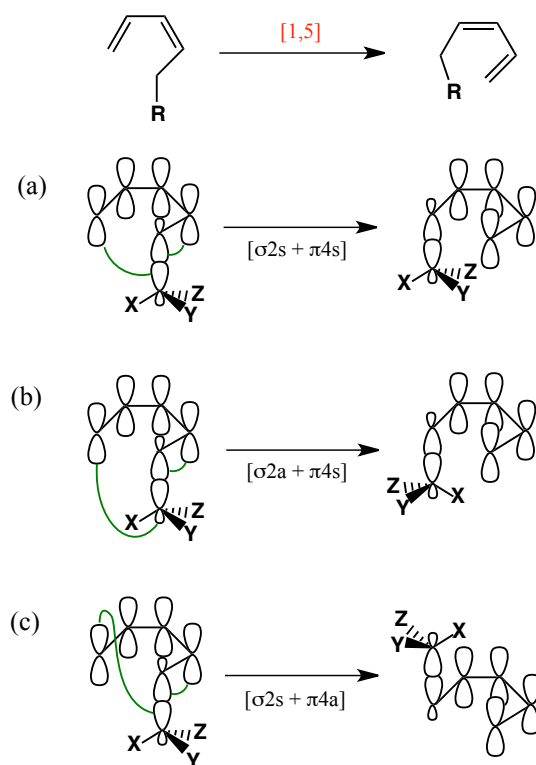


図 24.23 1,5-アルキル移動におけるスプラ過程とアンタラ過程

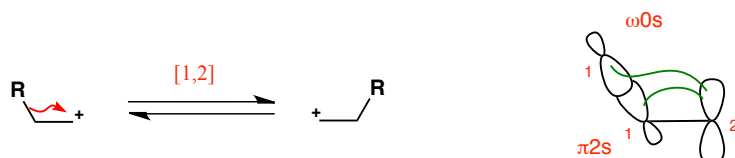
(a) のように移動すると、開裂する σ 結合と 4π 電子系はともにスプラ型でスプラ-スプラ型 1,5-移動であり、反応成分で表すと $[\sigma 2s + \pi 4s]$ 反応となる。(b) は σ 結合がアンタラ型で反応しているアンタラ-スプラ型の $[\sigma 2a + \pi 4s]$ 反応である。(c) はスプラ-アンタラ型の $[\sigma 2s + \pi 4a]$ 反応とみなせる。Woodward-Hoffmann 則によれば、これらのうち $(4q + 2)s$ 成分が 1 個だけの (a) のスプラ型 $[\sigma 2s + \pi 4s]$ シグマトロピー転位だけが熱許容となる。

シグマトロピー転位の軌道対称性については、一般的に、次のようにまとめられる。

$[i, j]$ シグマトロピー転位は、 $i + j = 4n + 2$ のときにスプラ (スプラ-スプラ, アンタラ-アンタラ) 型過程が熱許容となり、アンタラ (アンタラ-スプラ) 型過程が光許容となる。 $i + j = 4n$ のときには逆にアンタラ型過程が熱許容となり、スプラ型過程が光許容となる。

24.6 電子不足原子への 1, 2-移動

カルボカチオンの 1,2-転位をはじめとする電子不足原子への 1,2-移動については 21 章でくわしく述べ、[1,2] シグマトロピー転位とみなせるものもあることに言及した。この反応の TS には 2 電子が関与するので、 $4n+2$ の $n=0$ に対応し、スプラ型過程が熱許容といえる。カルボカチオンの 1,2-転位は次のように表せ、 $[\pi 2s + \omega 0s]$ 反応といえる。



しかし、注意すべき点は、反応成分が 2 電子系になるために原子の一つは価電子を 6 個しかもっていないことである。すなわち、反応成分はカルボカチオンやカルベンのような不安定な中間体であり、実際にその中間体が生成してペリ環状反応を起こしているのかどうか不確かなこともある。カルボカチオンの生成と同時に（協奏的に）転位を起こす例があることを 21.1.2 項で学んだ。また、カルベンやニトレンの転位についても、実際にこの中間体が生成しているかどうかは不確かなことが多い(21.4 節)。

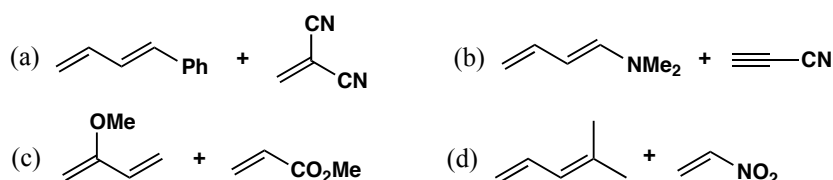
まとめ

- ペリ環状反応は**協奏反応**であり、立体化学が関係する場合には**立体特異的**である。
熱反応の場合には $4n+2$ 電子が環状遷移構造を形成して進行し、光反応は $4n$ 電子が環状遷移構造を形成して進行する。
- ペリ環状反応の進みややすさと立体化学は、関与する分子軌道の対称性によって決まる。
- ペリ環状反応は、付加環化、電子環状反応、シグマトロピー転位の 3 種類に分類される。
- 付加環化反応では、二つの不飽和分子が結合して環状化合物が生成する。[4+2] 付加環化 (Diels-Alder 反応と 1,3-双極付加環化) が最も一般的な反応である。
- アルケンのオゾン分解と OsO_4 によるジヒドロキシル化は有用な 1,3-双極付加環化である。
- [2+2] 付加環化は熱禁制であるが光許容である。
- 電子環状反応は、共役ポリエンの π 結合が移動し、 π 結合を一つ失って両端で新しい σ 結合をつくり、環化する反応、またはその逆過程の開環反応である。
- $4n+2$ 電子を含む共役 π 電子系の電子環状反応では、逆旋的熱反応と同旋的光反応が許容になり、 $4n$ 電子を含む共役 π 電子系の電子環状反応では、同旋的熱反応と逆旋的光反応が許容になる

- ・シグマトロピー転位は、 σ 結合が π 電子系を越えて移動する反応であり、そのとき切れる σ 結合と新しくできる σ 結合の間に含まれる原子数を $[i,j]$ のように表す。
- ・Cope転位とClaisen転位が $[3,3]$ シグマトロピー転位の代表例であり、1,5-水素移動とともによく知られた反応である。
- ・電子不足原子への1,2-移動は $[1,2]$ シグマトロピー転位の一つとみなせるものがある。

問題

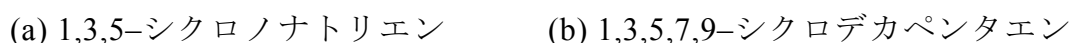
24.17 次のジエンとジエノフィルの組合せによるDiels-Alder反応の生成物の構造を示せ。



24.18 マレイン酸ジメチルとのDiels-Alder反応における2,4-ヘキサジエンの三つの立体異性体(2*E*,4*E*), (2*E*,4*Z*), (2*Z*,4*Z*)の相対的反応性について考察せよ。なお、ヘキサジエンの二つの異性体の反応については反応24.6と問題24.7でみた。

24.19 1,3-ブタジエンを加熱するとゆっくりと付加環化を起こして二量化する。反応機構を書いてブタジエン二量体の構造を予想せよ。

24.20 次の全シス環状ポリエンはいずれも、加熱により二環性化合物に変換される。この反応を説明し、生成物の構造を示せ。



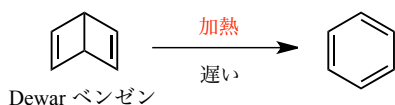
24.21 (2*E*,4*Z*,6*Z*,8*E*)-デカテトラエンは電子環状反応を2回続けて起こし、二環性化合物になる。この反応を説明し中間生成物と最終生成物の構造を示せ。

24.22 *trans*-1,2-ジビニルシクロプロパンは安定であるが、シス異性体は加熱すると簡単に転位反応を起こす。この違いを説明し、シス体の反応を示せ。

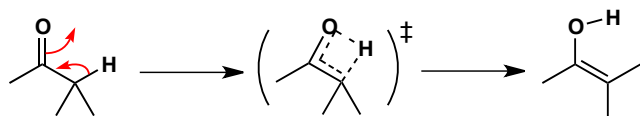
24.23 5-メトキシ-1,3-シクロヘキサジエンを加熱すると、1-および2-メトキシ-1,3-シクロヘキサジエンとの平衡混合物になる。

- この可逆的な変換反応の機構を書け。
- 最も安定な異性体は三つのうちどれか。

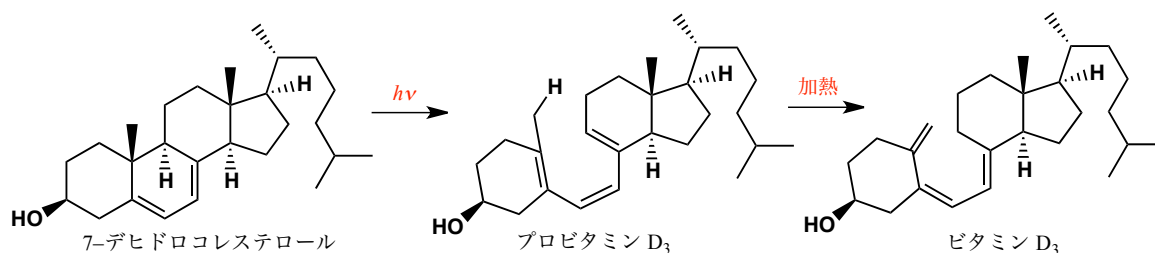
24.24 Dewar ベンゼンともよばれるビシクロ[2.2.0]ヘキサ-2,5-ジエンは大きなひずみをもつ不安定なベンゼンの異性体である。しかし、速度論的にはかなり安定で、簡単には異性化しない。その理由を説明せよ。



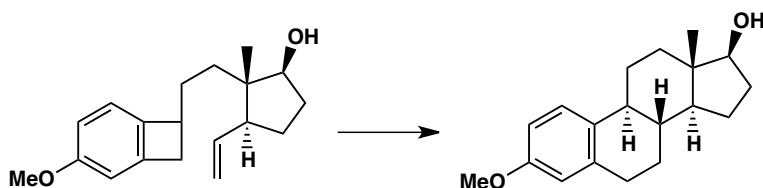
24.25 エノール化は、次のように協奏的に分子内反応として起こることも考えられるが、この反応は熱的には起こらない。その理由を説明せよ。



24.26 ビタミン D₃ は光化学反応と熱反応の二つのペリ環状反応によって、デヒドロコレストロールから生合成されている。この二つの反応について説明せよ。



24.27 次のベンゾシクロブテンからステロイド骨格を生成する変換反応は、電子環状反応と分子内環化付加反応を含む。立体化学も考慮して、この反応を説明せよ。



24.28 加熱によって進行する次の変換には、通常の Claisen 転位とそれに続くエン反応と逆エン反応が含まれる。この全反応の機構を示せ。

