

4.1 特別な 1,4-付加反応 : Diels-Alder 反応

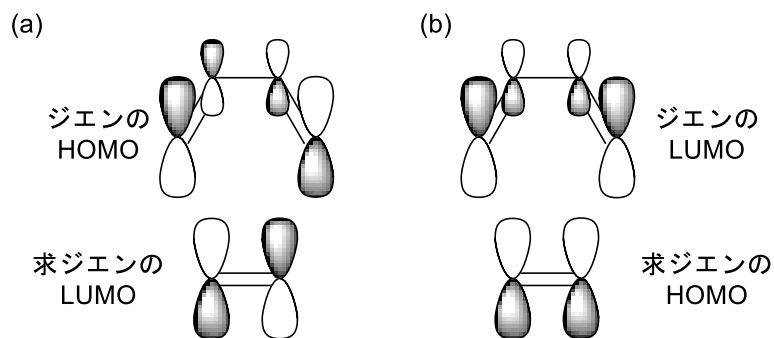


1950 年ノーベル化学賞

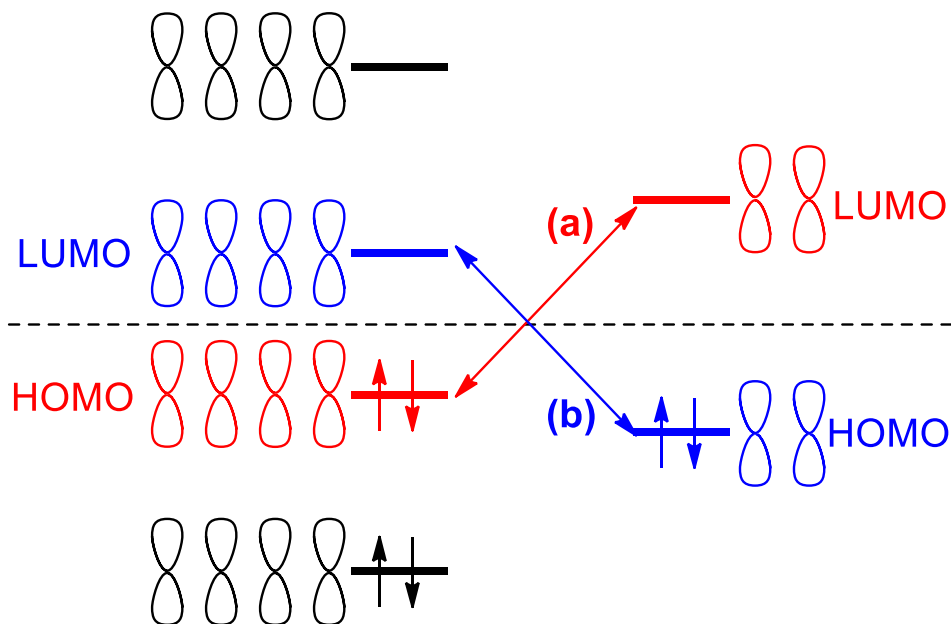
- ①協奏反応(**concerted reaction**)であり、ペリ環状反応(**pericyclic reaction**)に分類される
 - ②協奏反応であるため、中間体を生成しない
 - ③[4+2]付加環化反応([4+2] **cycloaddition reaction**)とも呼ばれる
- π 結合 3 個 $\rightarrow$ 新しい σ 結合 2 個 + π 結合 1 個

4.2 Diels-Alder 反応の分子軌道による説明

※

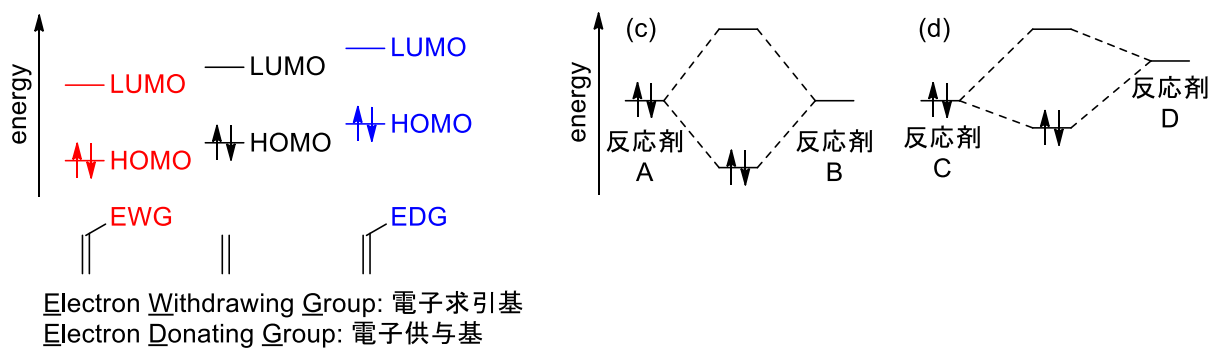


[以下ジエンと求ジエンの分子軌道を形成する p 軌道に位相を示す色をつけよ]



分子軌道理論において一般的に言われること (ブルースには記述無し)

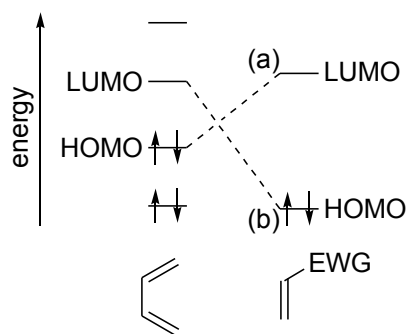
- ・
- ・



※一般に求ジエン体は

→これが置換した求ジエン体は

→



4.3 実際の Diels-Alder 反応

- ・ジエンの種類と *s-cis* および *s-trans* 配座

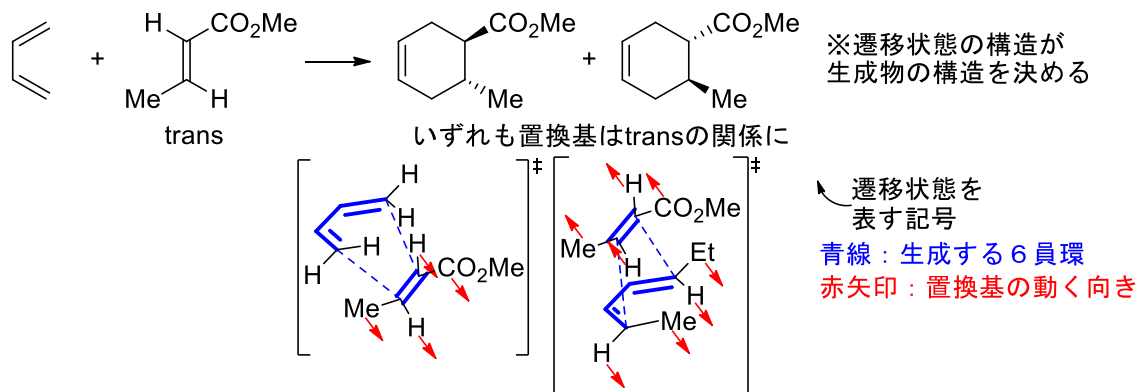
- ・求ジエン体の種類：アルケン・アルキンが使用可能 (くさび記号の意味に注意)

ニトリルは共鳴効果を持つ電子求引基(以下参照)

- ・ 求ジエン体に π 結合が置換→**endo** 体が優先して生成する。

- ・ 置換基のあるジエンや求ジエン体を反応させると、立体異性体が生じる
- ・ ジエンと求ジエン体が一つの面で反応するため、生成物の立体が保持される。

求ジエン体の立体による生成物の立体の違い



ジエンの立体による生成物の立体の違い