

Preparatory Problems IChO 2012

Theoretical Problems



問題25. ペリ環状反応とウッドワード - ホフマン則

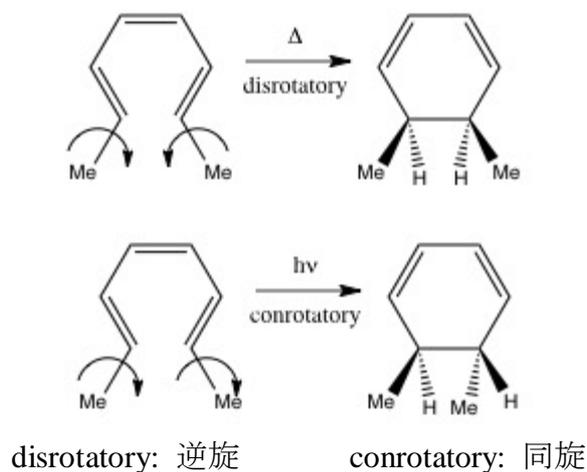
ペリ環状反応は協奏的な反応であり、新しい結合の生成と、反応に関わる共有結合の開裂とが同時に進行する。また中間体を形成することなく、環状の遷移状態を経て進行する。すでに前の問題（問題24）でペリ環状反応の重要な一群を扱った。ディールス - アルダー反応がそうである。R.B.ウッドワード（1965年のノーベル化学賞）はアルバート・エッセンモーザーと共同でビタミンB₁₂を合成したが、この仕事をきっかけとしてロアルド・ホフマンとともに、ペリ環状反応の結果を決定する原理の解明にとりかかった。

フロンティア分子軌道法にもとづいて、ウッドワードとホフマンは一連の規則を考案し、これによりホフマンは1981年のノーベル化学賞を受賞した。別の手法で独立に同様の規則を導き出した福井謙一も同じ年にノーベル賞を受賞している。彼らは次のようなことを見出した。すなわち、熱による反応には最高被占軌道 (HOMO – highest occupied molecular orbital) が関与している。一方で光反応では光によって電子が一つHOMOから最低空軌道 (LUMO – lowest unoccupied molecular orbital) へ励起されるため、LUMOが関与している。

この規則に支配される反応は二種類あり、付加環化反応の一例であるディールス - アルダー反応（付加環化反応の一例）と電子環状反応がそうである。電子環状反応について、ウッドワード - ホフマン則は以下のようなようになる。

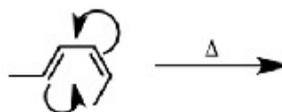
反応に関与する π 電子数	熱反応	光反応
$4n$	同旋	逆旋
$4n+2$	逆旋	同旋

これらの規則により、下に示すように反応の立体化学を予測できる。

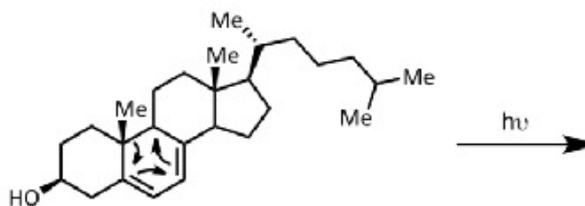


a) これらの規則にもとづき、以下の電子環状反応について生成物の立体構造を予測せよ。

i.



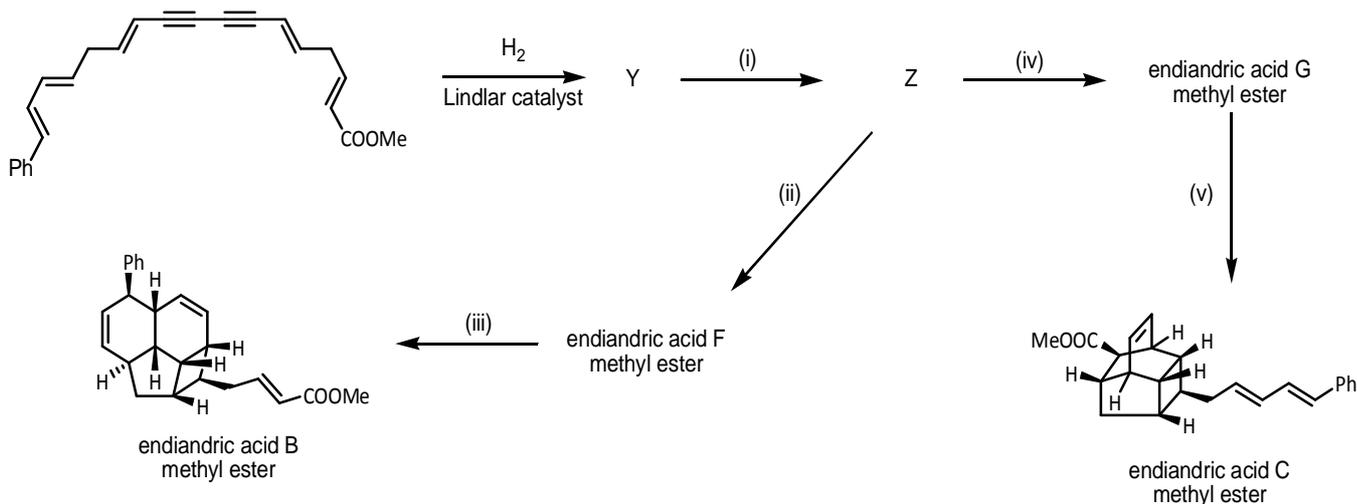
ii.



b) こうした反応は自然界でも起こっていて、エンジアンドル酸類(endiandric acid)とよばれる一群の天然物の合成に関与している。以下に示す反応は、すべて電子環状反応または付加環化反応（ディールス - アルダー反応）のいずれかである。

[訳者注：以下は自然界で起こっている反応を検証するために人工的に行われた実験である。]

i. 図中に示されていない構造 (**Y**, **Z**, 及びエンジアンドル酸**エステルF**, **G**) を答えよ。



ii. 反応(i)-(v)について下の表を埋めよ。

反応	ディールス - アルダー?	電子環状反応?	π 電子数	同旋・逆旋
i				
ii				
iii				
iv				
v				

他に、ペリ環状反応による興味深い現象は、ブルバレン類とよばれる化合物群にも見られる。この場合に関与している転位はコープ転位であり、その最も単純な例は以下のようなものである。

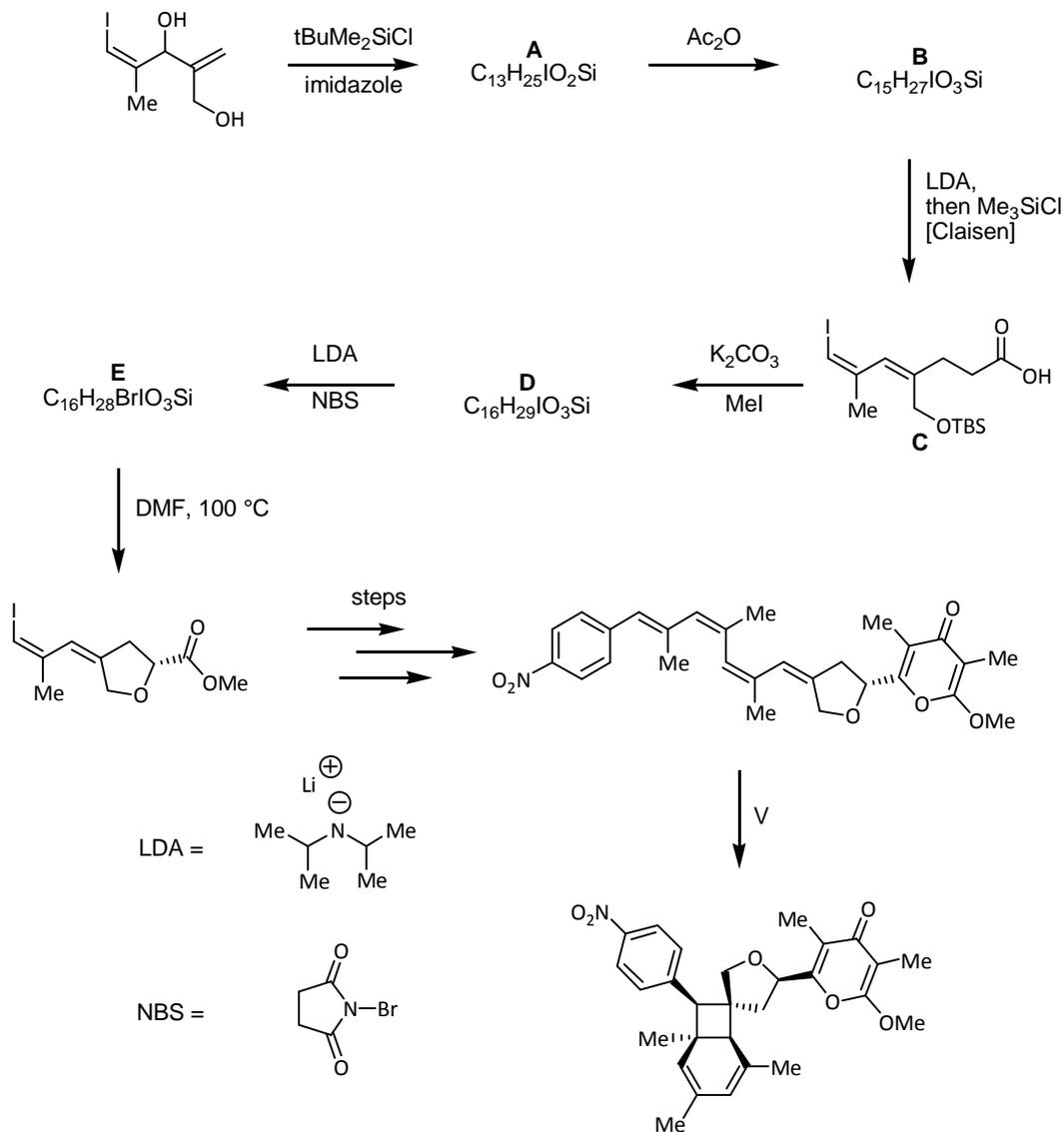


平衡の両端にある化合物はどちらも1,5-ヘキサジエンであるが、 ^{13}C 原子（黒点で表されている）からわかるように、電子が移動し、それにともなって結合が組みかえられている。

ここに取り上げるポリケチド(polyketide)天然物の合成では、クライゼン転位（コープ転位と類似しているが、出発物の炭素原子のうち一つが酸素に置き換わっている）と電子環状反応が使われている。

c) 以下のポリケチド天然物SNF4435 Cの合成にクライゼン転位と電子環状反応が利用されている。

i. 化合物A, B, DおよびEの構造を答えよ。



ii. V と記された段階では電子環状反応は何回起きているか。ただし反応は熱的な条件下で行われている。それぞれの環化反応において、関与する π 電子数と同旋的であるか逆旋的であるかを答えよ。