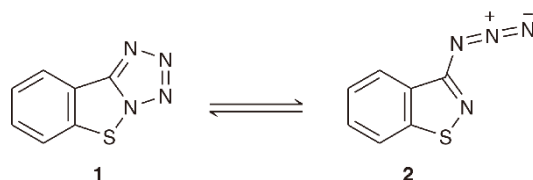


クライン有機化学 挑戦問題 18 章

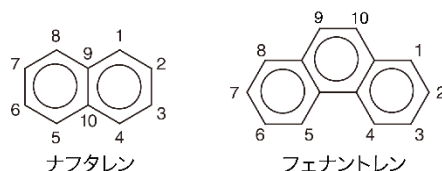
18・68 化合物 **1** はテトラゾール環（四つの窒素原子を含む 5 員環）をもち、一方その構造異性体である化合物 **2** はアジド基（ $-\text{N}_3$ ）をもつ。化合物 **1** と **2** はすばやく相互変換し、両者の間には平衡が存在する [*J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4671 (1959)]。これらの化合物の四つの窒素原子のうち、ただ一つだけが化合物 **2** の環内に含まれる。この窒素原子は、上で述べた異性化の過程で混成状態が変化するかどうかを答え、理由を説明せよ。



18・69 土星の月タイタンにおける大気中での化学反応を再現する研究から、次のことが示唆されている。モノカチオンのマグネシウム (Mg^+) により引き起こされる一連の気相反応の一つから、1,2,5,6-テトラシアノシクロオクタテトラエンが生成しうる。この有機化合物は、四つの窒素原子すべての非共有電子対が単一の Mg^+ と相互作用する錯体を形成する [*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13070 (2005)]。

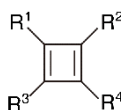
- (a) この錯体の構造を書け。点線を使って、非共有電子対と Mg^+ の間の相互作用を示せ。
 (b) なぜ 1,2,4,5-テトラシアノベンゼンは同様の錯体を生じないのか説明せよ。

18・70 ナフタレンとフェナントレンの構造について考えてみよう。



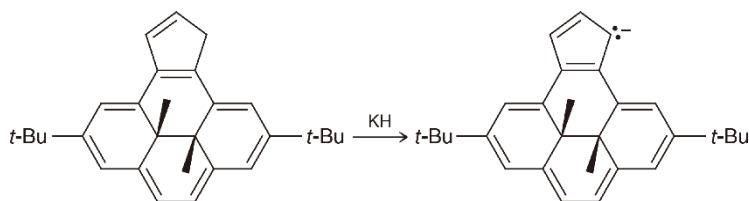
- (a) ナフタレンの共鳴構造を三つすべて書き、C2-C3 結合の結合長 (0.142 nm) が C1-C2 結合 (0.136 nm) より長いのはなぜか説明せよ。
 (b) 結合長の差は、結合固定 (bond fixation) とよばれるが、フェナントレンで特に著しい。フェナントレンの共鳴構造を五つすべて書き、これらの共鳴構造を使ってどの結合長が最も短いか予測せよ。
 (c) フェナントレンを Br_2 と反応させると、分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ の化合物を与える [*J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6678 (1985)]。この化合物の構造を書け。

18・71 シクロブタジエンは室温では安定でない。生成すると、Diels-Alder 反応によりすぐに二量化する。しかし、室温で安定なシクロブタジエンの誘導体もいくつか知られている [*Angew. Chem. Int. Ed.*, **27**, 1437 (1988)]。

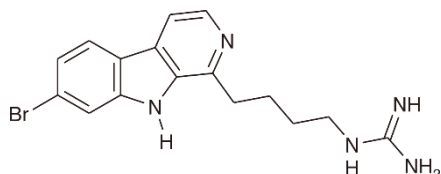


- (a) そうした誘導体の一つに、トリ-*tert*-ブチルシクロブタジエン ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = t\text{-Bu}$, $\text{R}^4 = \text{H}$) がある。この化合物が安定な理由を説明せよ。
 (b) もう一つ安定なシクロブタジエンの誘導体 ($\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{NEt}_2$, $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{CO}_2\text{Et}$) がある。この化合物が安定な理由を説明せよ。
 (c) (b)では、隣り合う NEt_2 基と CO_2Et 基がシクロブタジエンを安定化していた。対照的に、これら二つの置換基の存在が $(4n+2)\pi$ 電子系を不安定化する。この現象を説明せよ。

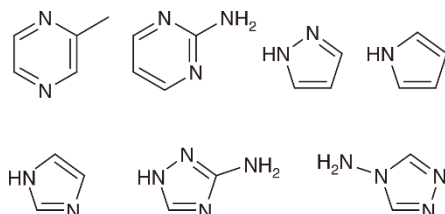
18・72 次に示すシクロペンタジエンが縮環した [14] アンヌレンを KH と反応させると、安定なシクロペンタジエニルアニオンの緑色溶液となる。この変換により、 ^1H NMR の一部に劇的な変化（二つのメチル基のピークが -3.9 ppm から -1.8 ppm へ移動）が現れる [*J. Org. Chem.*, **69**, 549 (2004)]。この結果を説明せよ。



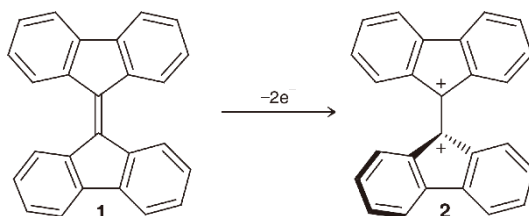
18・73 次の化合物は、ニュージーランドホヤから単離され、他の治療法に抵抗性がある系統のマラリアに対して活性を示す [J. Nat. Prod., **74**, 1972 (2011)]. この構造中の各窒素原子の相対的な塩基性を考慮し、この化合物を2倍モル量の強酸 (たとえば HCl) で処理したときの生成物を示せ.



18・74 窒素原子を含む芳香族化合物の質量分析を行うと、調べた 20 化合物のうち下の 1 列目の四つの化合物を含む 17 化合物で $m/z = 39$ のピークを示し、その相対強度はベースピークの 5~84%であった. このピークは、下の 2 列目の三つの化合物にはみられなかった [J. Org. Chem., **29**, 2065 (1964)]. $m/z = 39$ のカチオンフラグメントの構造を示し、この事実を説明せよ.



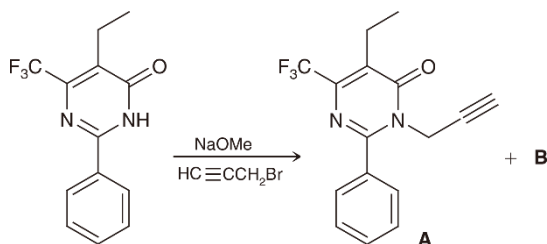
18・75 フルオレニルジエン (fluorenyldiene, **1**) は、共役系の広がった平面分子であり、容易に酸化されてジカチオン **2** となる [J. Org. Chem., **67**, 7029 (2002)].



(a) ジカチオン **2** の他の共鳴構造を少なくとも四つ書き、ここに示した共鳴構造がカチオンが隣接する炭素に存在するにもかかわらず、共鳴混成体に最も大きく寄与する理由を説明せよ.

(b) **2** のエネルギーが最も低い立体配座は平面ではなく、二つのフルオレン環が直交しているのはなぜか、説明せよ.

18・76 多くの除草剤や殺菌剤は、アセチレン部位を含むことが知られる. たとえば、化合物 **A** はピリミジノン除草剤であり、クロロフィルと β -カロテン両者の蓄積を阻害することで効果を発揮する. 次に示す **A** の合成で、不活性な生成物 (化合物 **B**) が得られ、これは **A** の構造異性体でアセチレン部位を含むことがわかった. **A** : **B** の生成比は 1 : 4 であった [Bioorg. Med. Chem., **17**, 4047 (2009)].



- (a) 化合物 **A** が生成する機構を示せ.
- (b) 化合物 **B** として考えられる構造を書き，その生成機構を示せ.
- (c) この過程で，なぜ **A** よりも **B** が多く生成するのかを説明せよ.