

## スプリント化学 No.15

有機化学の反応機構 — Diels-Alder・カルベン・ラジカル反応まで深める

## 導入文

SN1/SN2・マルコフニコフ則・SEArを習得した後も、「ペリ環状反応はなぜ熱で進むのか」「ラジカル反応は求核でも求電子でもないのか」という問いに答えられないことが多い。大学有機化学のフロンティア軌道理論(HOMO/LUMO)の視点を持つと、Diels-Alder反応・カルベン・ラジカル反応が「電子の動き」という統一論理の延長として理解できる。

## 講義概要

No.6(基礎)で習得した電子の動きの視点を土台に、ペリ環状反応(Diels-Alder [4+2]付加環化)・カルベン(二価の炭素中間体)・ラジカル反応(フリーラジカルの連鎖機構)を体系化する。フロンティア軌道理論の入口(HOMO/LUMOの相互作用)を平易に導入し、なぜDiels-Alder反応が立体選択的に進むかを論理的に説明できる力を養う。医薬品合成・高分子合成への応用も紹介する。

**授業目標:** 有機反応の深化版として、電子の動きの視点をペリ環状・カルベン・ラジカルまで拡張し、難関大の有機化学総合問題に対応できる力を養う。

**対象者:** 高3・浪人生の化学選択者。No.6(基礎)を履修済みで、東大・京大・阪大・医薬系難関大の有機化学深化問題に対応したい生徒。

**授業時間:** 授業90分+演習・質疑応答30分

**到達目標:** Diels-Alder反応のジエンと親ジエノフィルの組み合わせと立体化学を説明できる/カルベンの生成と反応性を論じられる/ラジカル連鎖反応の開始・成長・停止を整理できる

## 授業構成(90分)+演習・質疑応答(30分)

**授業90分:** 1 導入: SN/SEArでは分類できない反応問題を提示 2 フロンティア軌道理論の入口: HOMO・LUMOの相互作用を直感化 3 Diels-Alder反応: ジエン+ジエノフィルの[4+2]付加環化の機構と立体化学 4 カルベン: 二価炭素の生成・一重項・三重項と反応性 5 ラジカル反応: 開始・成長・停止の連鎖機構を整理 6 医薬品・高分子合成への応用: 実際の合成ルートでの活用場面 7 演習: Diels-Alder・ラジカル反応の問題を機構から解く

**追加30分:** Diels-Alder反応の立体化学(endo/exo則)とラジカル重合の問題を演習し、フロンティア軌道の解釈について質疑応答を行う。

**板書・スライド骨子:** HOMO/LUMOの相互作用図/Diels-Alder反応の機構と立体化学/カルベンの種類と反応性/ラジカル連鎖の3段階

**課題:** 有機反応問題3題(Diels-Alder・カルベン・ラジカル各1題)について、反応機構を矢印で書き、生成物の立体化学まで示す。

**備考:** 高校・予備校の先生方/編入学試験および大学院受験への橋渡しの基礎確認をしたい方にも対応。