

スプリント化学 No.15

● 深化版 (No.6基礎一本講座で発展)

※ シリーズ最終講座

## 有機化学の反応機構 深化版

## —— Diels-Alder・カルベン・ラジカル連鎖反応を矢印で読む

🎯 **今日のゴール (No.6との違い)** : No.6 (基礎) でSN1/SN2・マルコフニコフ・SEArを学んだ。今回は **ペリ環状反応 (Diels-Alder [4+2]・1,3-双極子付加・コープ転位)・カルベン/ニトレン (電子不足の反応中間体)・ラジカル連鎖反応 (開始・成長・停止の速度論)・逆合成解析 (レトロシンセシス)** へと踏み込み、「有機合成は逆から設計する——目標分子から出発物を逆算する」という合成化学の思考法を身につける。

## 🔴 この授業の問い (No.6との接続)

1. Diels-Alder 反応はなぜ立体特異的か? —— 「椅子型遷移状態」と軌道対称性 (Woodward-Hoffmann)
2. カルベンはなぜ反応性が極端に高いか? —— 空の p 軌道と孤立電子対の共存 (2価炭素)
3. ラジカル連鎖反応の速度はなぜ速いか? —— 連鎖長 (chain length) と速度論

※ No.6との接続: 求核/求電子試剤・電子の流れ (巻き矢印)・カルボカチオン中間体は既習。本講座は「電子対以外の反応中間体」と「周環遷移状態」へ拡張

## 💡 ペリ環状反応——電子対が環状に動く協奏反応

## 🔑 Diels-Alder 反応の本質: [4+2]環状付加

ジエン (4π 電子・s-cis配座) + ジエノフィル (2π 電子) → 6員環 (シクロヘキセン)

**協奏的 (concerted)**: 結合の形成と切断が同時に起こる → 中間体なし → 遷移状態のみ

**立体特異性**: syn付加 (endo則) → シス生成物。endo則: ジエノフィルの置換基が二重結合側に配向

## 📐 Woodward-Hoffmann 則 (軌道対称性の保存)

**熱的 [4+2]: HOMO(ジエン)-LUMO(ジエノフィル) の重なりが許容**

光照射では [2+2] が許容・[4+2] が禁止——軌道の位相が逆転するため

## 採点者の視点

採点者はここを見ている —— 有機化学深化・反応機構の問題で合格答案はこういう「構造」をしている

## ① なぜ同じ答えでも評価が違うのか

清光学院の講師陣は、これまでに皆さんと同じ志を持った先輩受験生たちの答案を何千枚も採点し、合格・不合格の判定を下してきました。その経験から言えることが一つあります。

**「正しい答えを出していても、なぜそう考えたのかが見えない答案は、採点者の印象に残らない。」**

有機化学深化・反応機構の問題では、*Diels-Alder*反応の軌道論的根拠の理解が答案の質を大きく左右します。

## ② 有機化学深化・反応機構の問題で採点者が見ているポイント

「HOMO-LUMO相互作用から反応の位置選択性が決まる」と根拠を示した答案が採点者に「軌道論を理解している」と映る

 この授業の使い方

各問題のワンポイントには「採点者がどこを評価するか」の視点が含まれています。答えを出すだけでなく、根拠を一文添える習慣を意識しながら取り組んでください。

## ③ 総合型選抜・口頭試問でも同じ構造が問われる

採点者（大学教員）が口頭試問で確認したいのは「答えが出るか」ではなく「思考の構造を説明できるか」です。この授業で習得する「上から俯瞰する」視点は、あらゆる試験形式に通用します。

## 続きは講義でご覧いただけます

この教材には、採点者の視点・核心的な解法・入試問題・演習・まとめがさらに収録されています。

大学教授陣が設計した「普通の授業では出会えない接続点」を体験できる完全版は講義でご提供いたします。

清光学院 AP SEIKO 理系講座 © 清光教育総合研究所