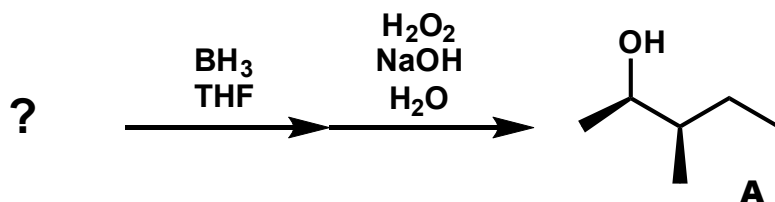
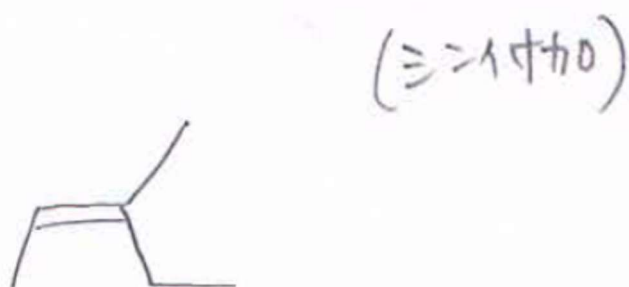


※問題中の全てのキラルな化合物は、ラセミ体である。また、答えがラセミ体になると予想されるときは、片方のエナンチオマーのみ考えればよい。

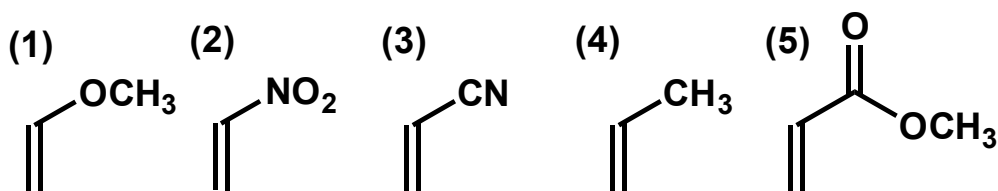
次に示した化合物 **A** を、あるアルケンのヒドロホウ素化 - 酸化反応によって主生成物として得たい。どのようなアルケンを出発物質として使えばよいか。立体化学（シス・トランス異性）を明確にした構造式として記せ。



解答例



下の化合物 (1) ~ (5) の炭素 - 炭素間の二重結合部分は、エチレンと比較して電子豊富になるか、電子不足になるか、答えよ。解答欄には「豊富」あるいは「不足」と書き入れよ。



解答例

	(2)	(3)	(4)	(5)
(1)	豊富	不足	豊富	不足

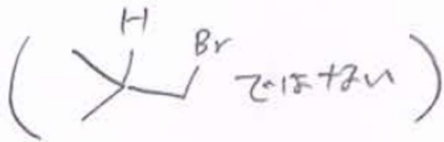
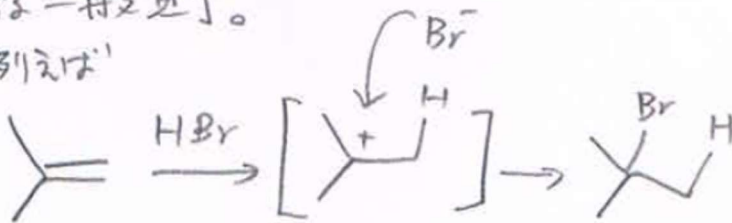
問

「Markovnikov 則」を、具体的反応例をひとつ示しながら、説明せよ。

解答例

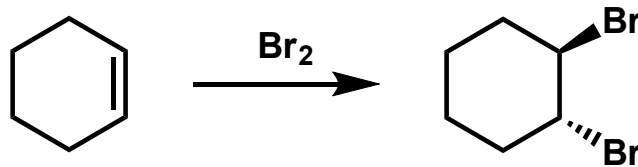
アルケン等に付加反応が起こるとき、主核成分が、アルキル置換基の多い炭素の側に導入される位置選択性に関する一般則。

例えば



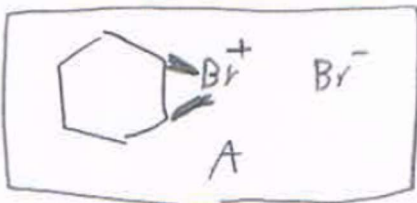
問

以下の臭素化反応がアンチ付加で進行する理由を、反応機構に言及しながら説明せよ。

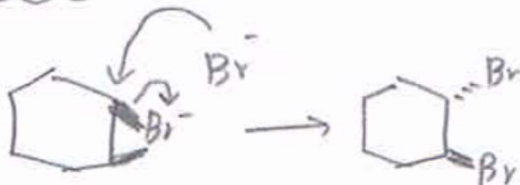


解答例

まず、プロモニウム塩 A が生じる

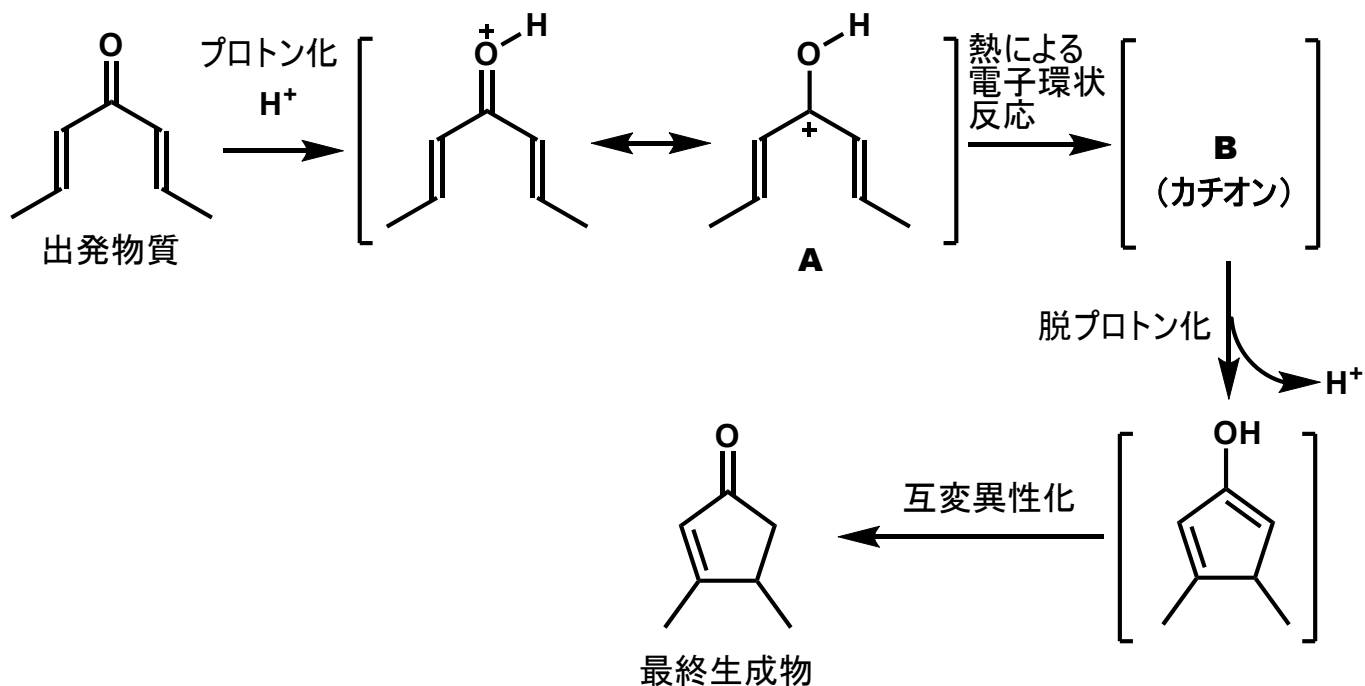


そのうち、 Br^- がプロモニウムの三員環の Br^+ のうしろ側から攻撃する。そのため、攻撃された炭素では立体配置の反転が起こる。 その結果、アンチ付加となる。

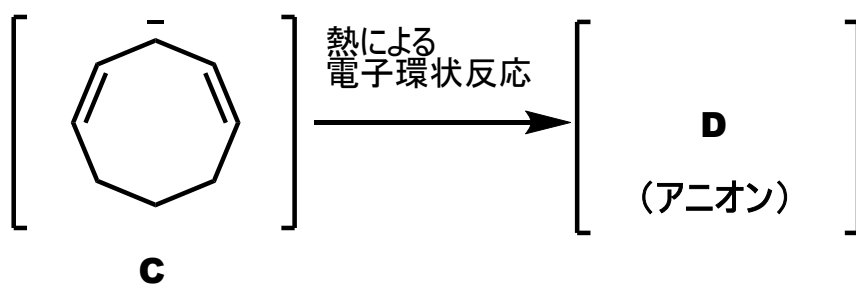


問

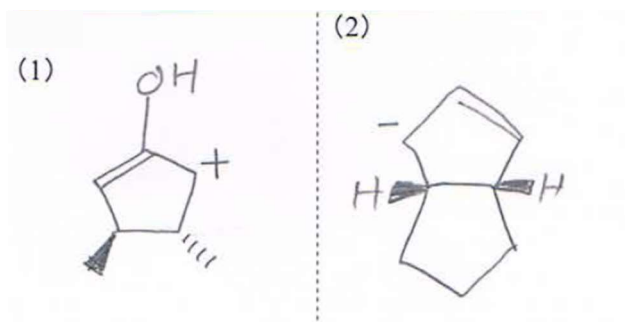
(1) 下に示した Nazarov 環化反応と呼ばれる反応は、電子環状反応が反応機構中に含まれている。カチオン **A** は、 π 結合を形成する p 軌道 4 つと、カチオン炭素上の空の p 軌道 1 つの、合わせて 5 つの p 軌道が平行に隣り合わせに並んで共役系を形成し、そこに π 電子が合計 4 個入っており（アリルカチオンに更に二重結合 1 つが共役している状態と考えることができる）、 4π 電子環状反応を起こすことができる。カチオン **A** からカチオン **B** への電子環状反応は、熱による 4π 閉環反応である。このとき、不斉炭素原子を 2 つもつカチオン **B** を、立体化学（相対配置）を明確にした構造式として記せ。



(2) 上に示した考え方を参考に、下に示したアニオン **C** から熱による電子環状反応（閉環反応）によって生成すると予想されるアニオン **D** を、立体化学（相対配置）を明確にした構造式として記せ。



解答例



問

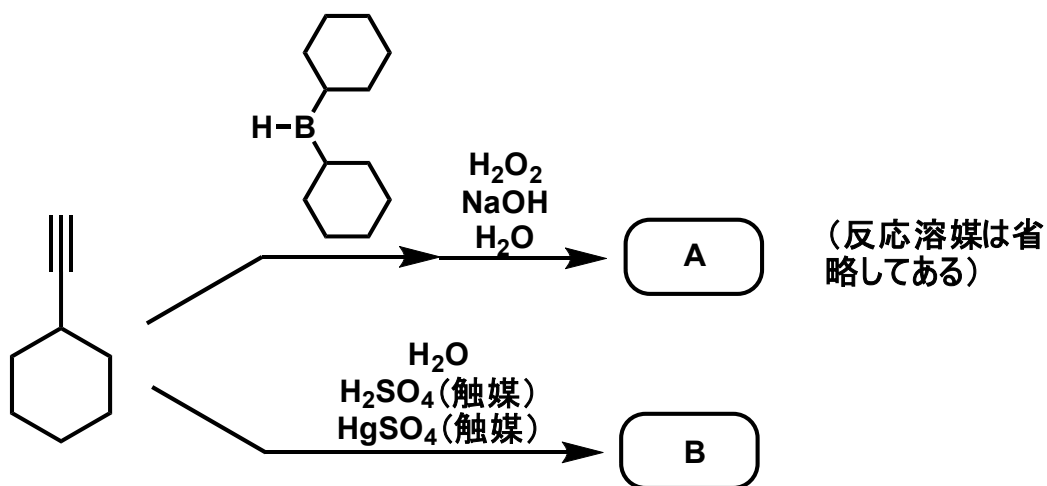
同旋的に開環する電子環状反応の例をひとつ記せ。出発物質、生成物、反応条件（ Δ か $h\nu$ か）を明確にした反応式として書くこと。

解答例



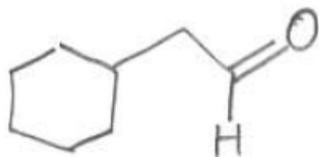
問

下の各合成反応の主生成物である化合物 A、B は、ともにカルボニル基をもつ。A、B として予想される化合物を、それぞれ構造式で記せ。

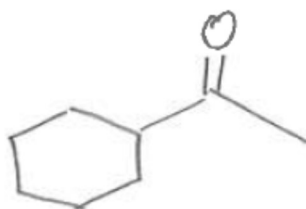


解答例

A

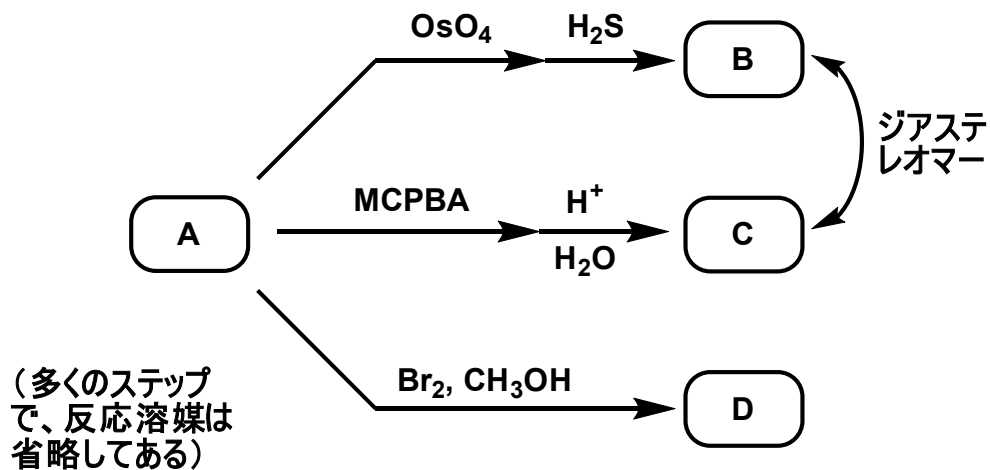


B

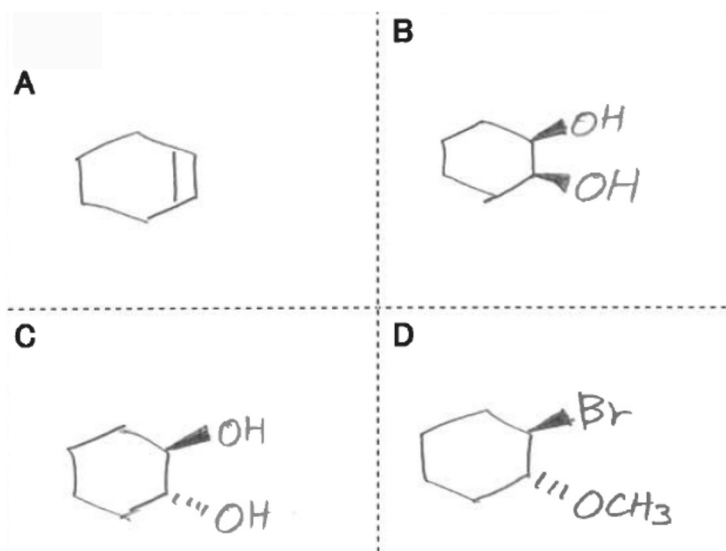


問

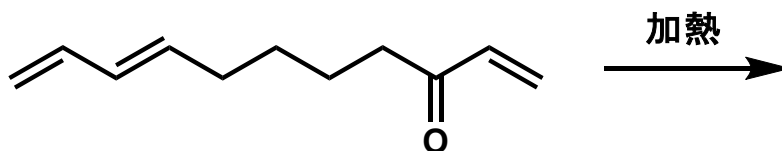
下の反応スキームに当てはまる化合物 A~D の例を一組考えだし、立体化学を明確にした構造式として記せ。ただし、化合物 B と C は互いにジアステレオマーの関係になるようにすること。



解答例



問
 下に示した化合物は、加熱すると、エンド則に従う Diels-Alder 反応を分子内で起こし、6員環と7員環とが縮合している主生成物を与えた。予想される主生成物を、立体化学を明確にした構造式として記せ。



解答例

