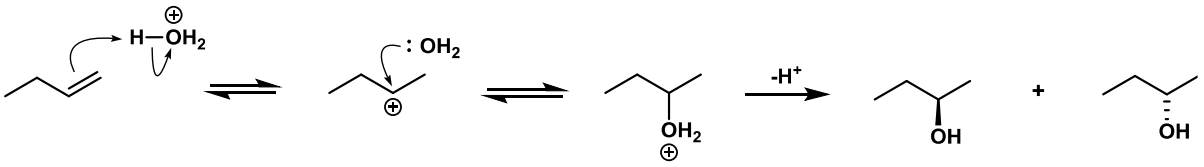
第 5 章　不飽和化合物の反応　の解答

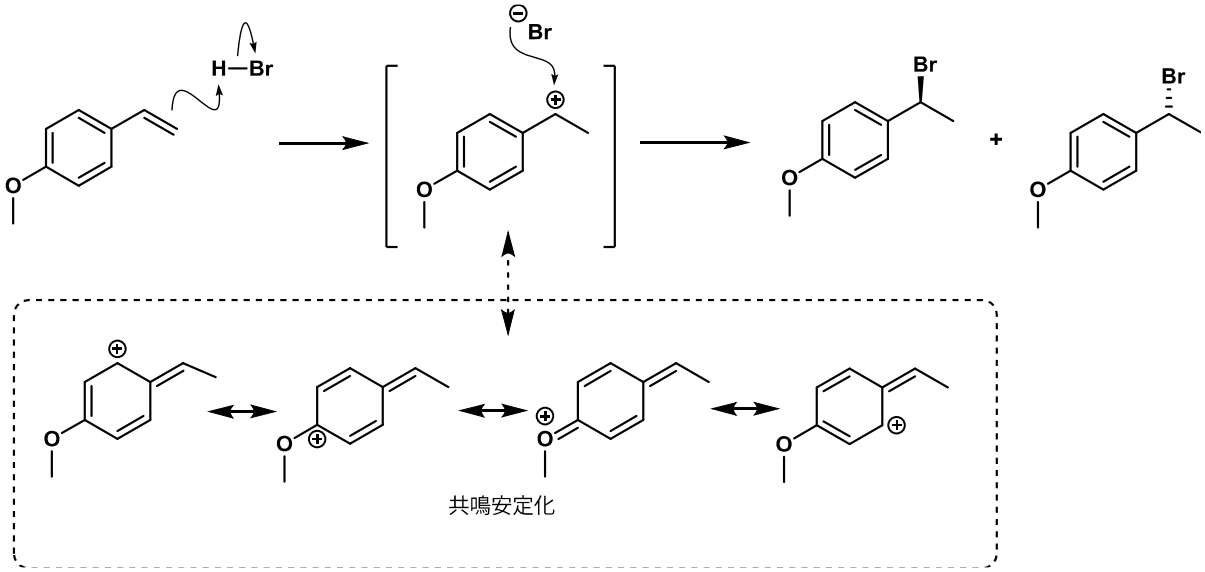
問題 5.1

（a）



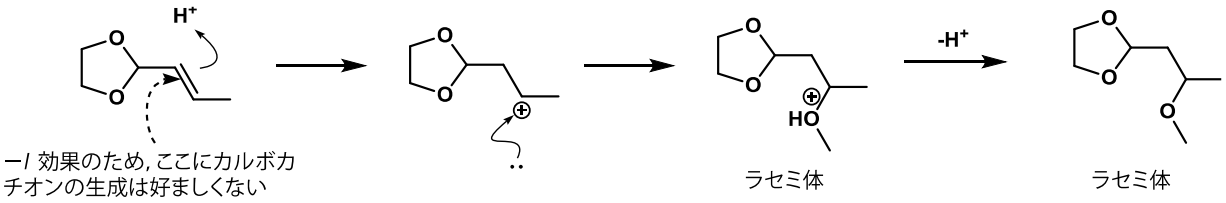
H_3O^+は求電子剤として働き，アルケンと反応して，第一級カルボカチオンよりも安定な第二級カルボカチオンを与える．次に水が求核剤として働き，カルボカチオンに非立体選択的に付加する．最後に，プロトン化されたアルコールの脱プロトン化が進行して，上に示したような第二級アルコールのラセミ混合物が生成する．

（b）

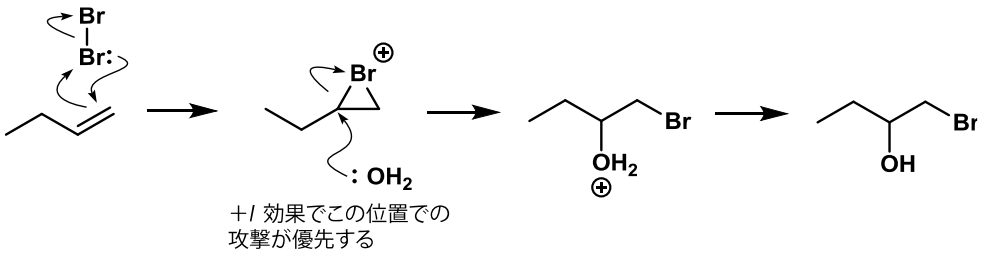


第二級カルボカチオンが求核的なアルケンと求電子的な HBr の H との反応によって生成するかもしれない．このカルボカチオンは共鳴によって安定化され，臭化物イオンと一緒に働き，ラセミ混合物の生成物を与える．

（c）



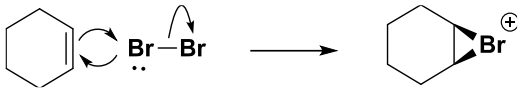
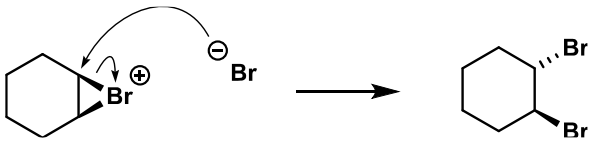
H^+との反応で第二級カルボカチオンが，アルキル基がより好ましい位置で生成する．このカルボカチオンは次にメタノールの求核的な O 原子と反応し，ラセミ生成物を与える．



（d）アルケンと臭素との反応でブロモニウムカチオンを与え，これは水と反応して図示したような生成物を与える．

問題 5.2

アルケンをハロゲンで処理するとハロニウム中間体を経て進行する 1,2−二置換生成物を与える．シクロヘキセンと Br_2 との反応の第 1 段階を書き，シス異性体が生成しない理由を確認するところから始めるとよい．



ここで生成したブロモニウムイオンは求核的な臭素イオン（Br^-）の攻撃を受け，反応が完結する．炭素との結合形成のためには，臭化物イオンはその C−Br 結合の一つに，σ *反結合性軌道が張り出している背後から攻撃しなければならない．この段階のおかげでトランス異性体が得られ，シス体はできない．