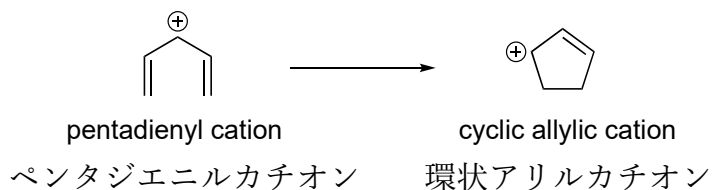
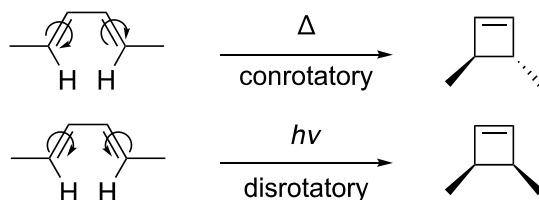


## 問題 22. ナザロフ環化

5員環の形成は有機化学において非常に重要な変換反応である。その5員環形成の一つであり、“ナザロフ環化”と呼ばれる興味深い反応について、以下の問いに答えなさい。

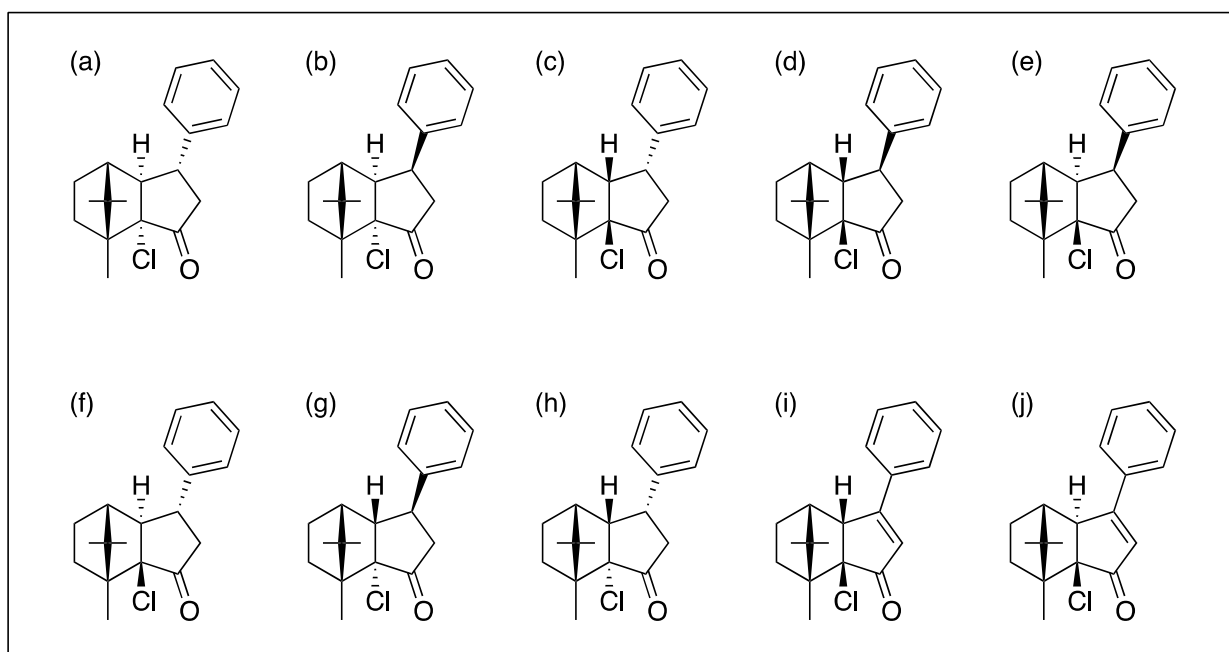
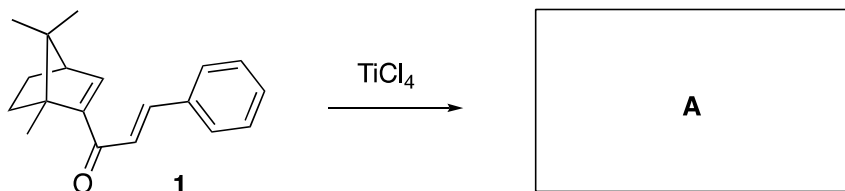


一般に、 $4\pi$ -電子環状反応は二つの環化形式のうちのいずれかで進行する。熱的な反応条件では同旋的な環化が起こり、光照射下では逆旋的な環化が起こる。

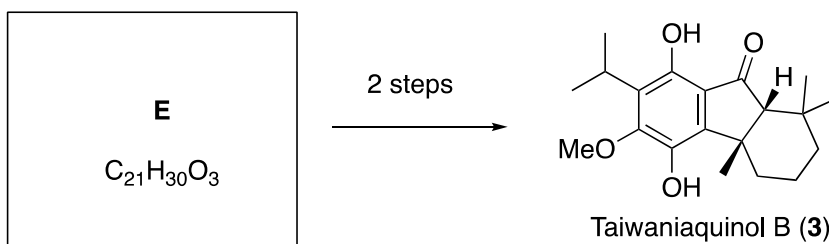
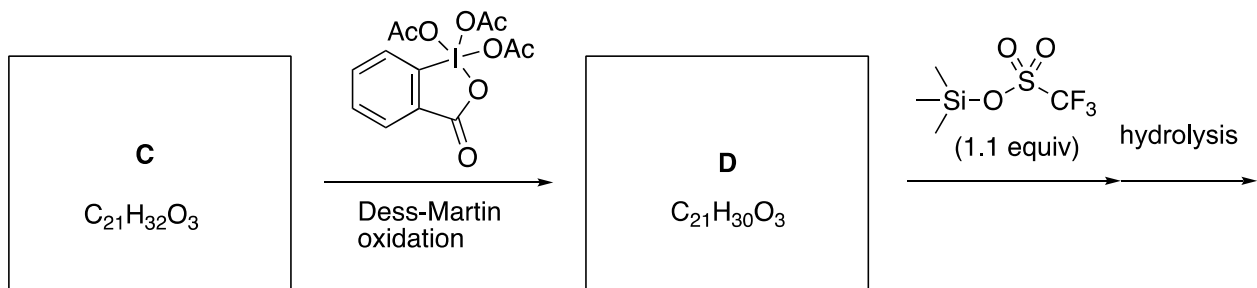
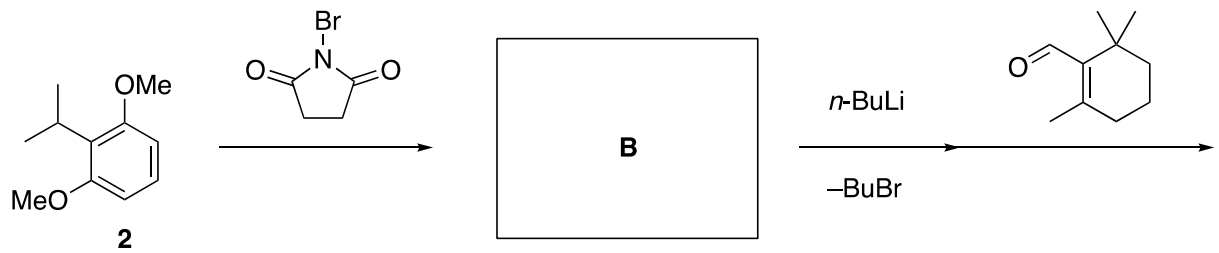


conrotatory : 同旋、disrotatory : 逆旋、 $\Delta$ : 熱、 $h\nu$ : 光照射

1. 四塩化チタン ( $\text{TiCl}_4$ ) は化合物 **1** のカルボニル基を活性化するルイス酸である。生じたペンタジエニルカチオン中間体は同旋的なナザロフ環化を起こす。その後、生成したカチオン中間体が塩化物イオンにより捕捉されることで化合物 **A** が生じる。化合物 **A** として生じる可能性のある構造をすべて選びなさい。



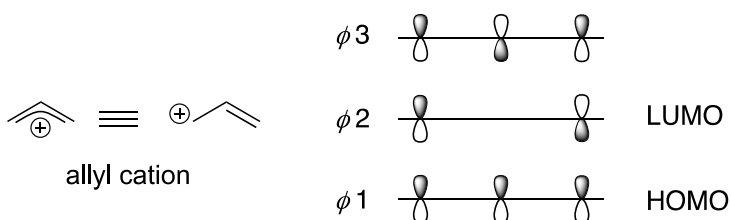
2. 化合物 **2** はナザロフ環化を鍵反応としてタイワニアキノール **B (3)** へと変換される。化合物 **B, C, D, E** の構造を描きなさい。



Dess-Martin oxidation : デス-マーチン酸化、equiv : 当量、hydrolysis : 加水分解

### 発展問題

3つの炭素原子と1つの  $\pi$  軌道からなるアリルカチオンのフロンティア分子軌道は以下に示すとおりである。最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital: LUMO) と最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital: HOMO) が図中に示してある。図と同様にしてペンタジエニルカチオンの分子軌道を描き、LUMO と HOMO がいずれかわかるように示しなさい。



Allyl cation : アリルカチオン