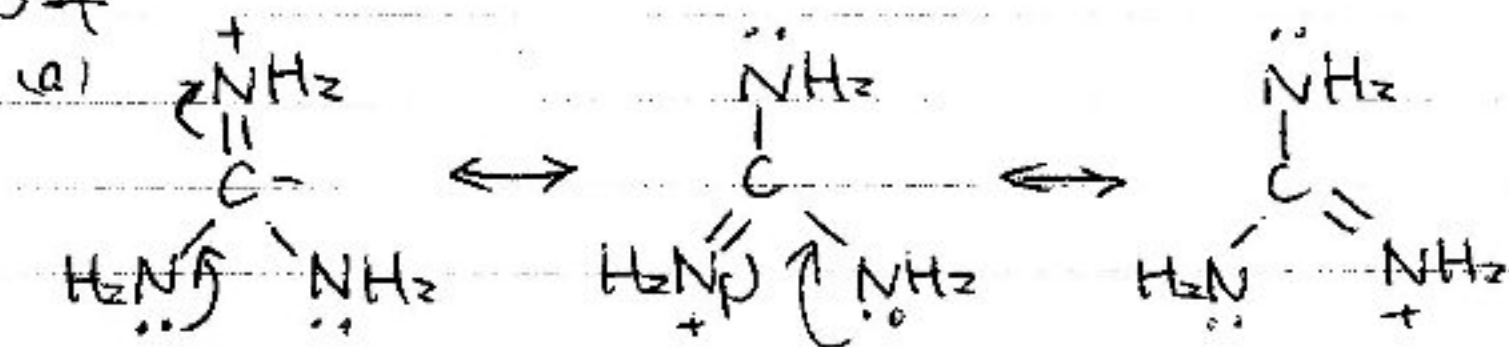
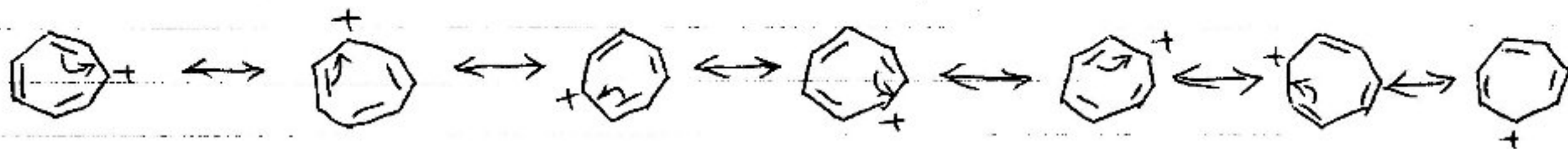


2005年

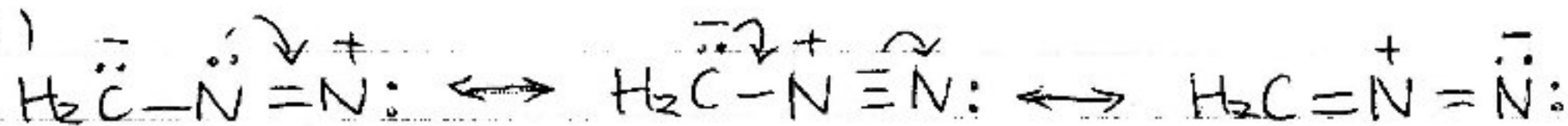
【1】



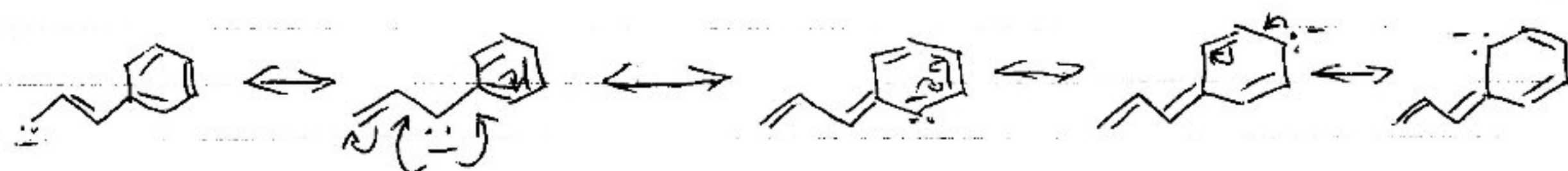
(b)



(c)

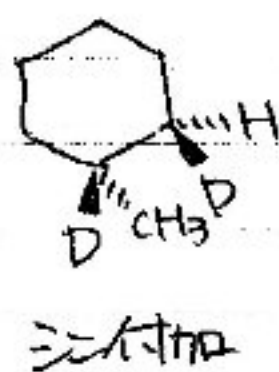


(d)

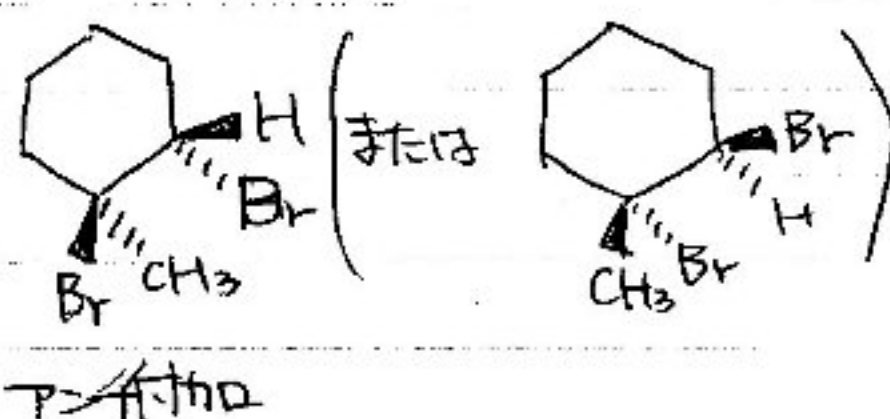


【2】

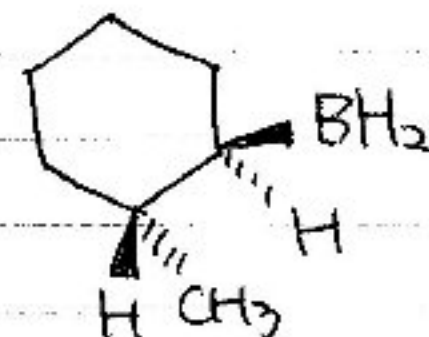
(a)



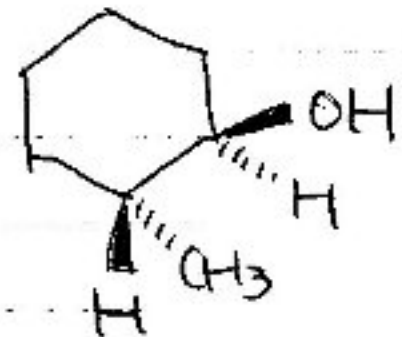
(b)



(c)



(d)

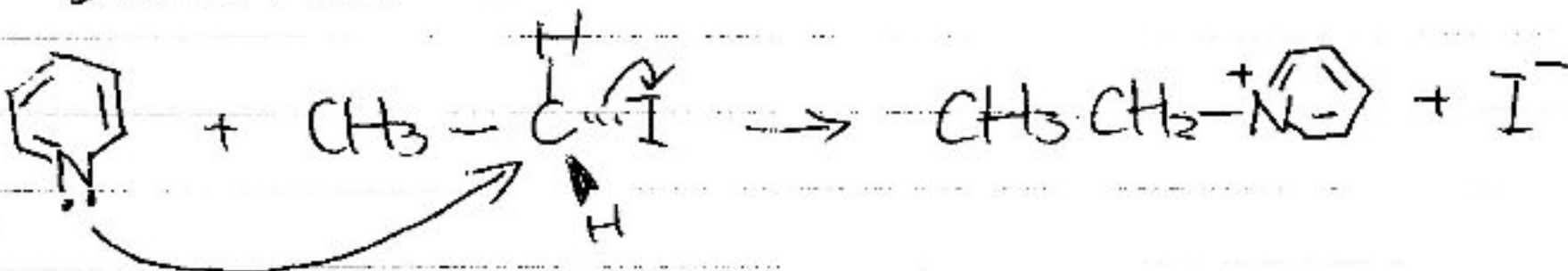


シス付加の逆反応は不可逆

c → d の立体は維持される

【3】

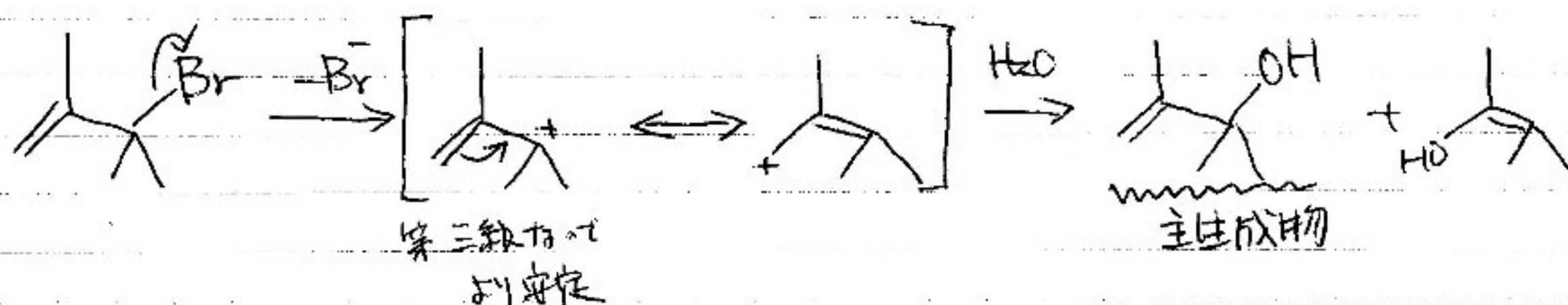
(a)

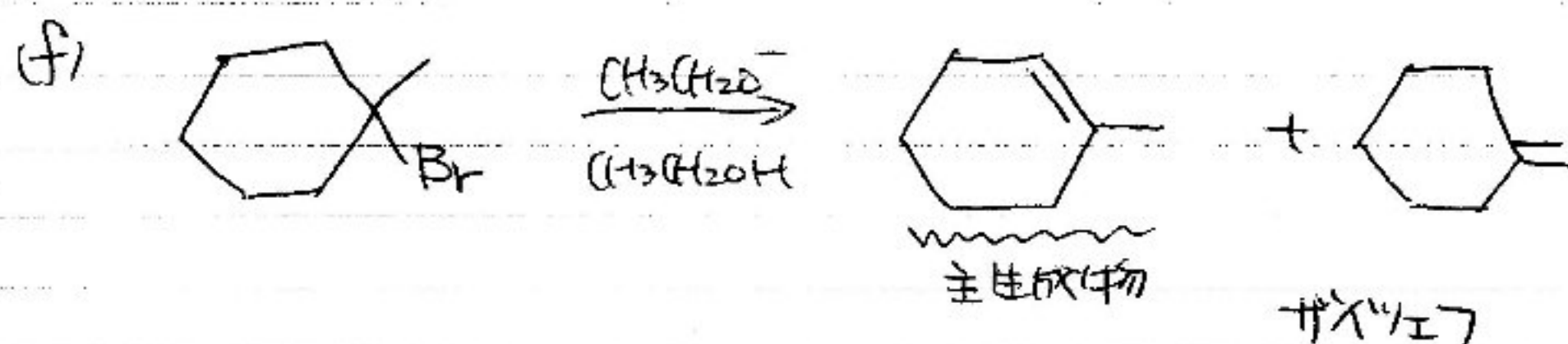
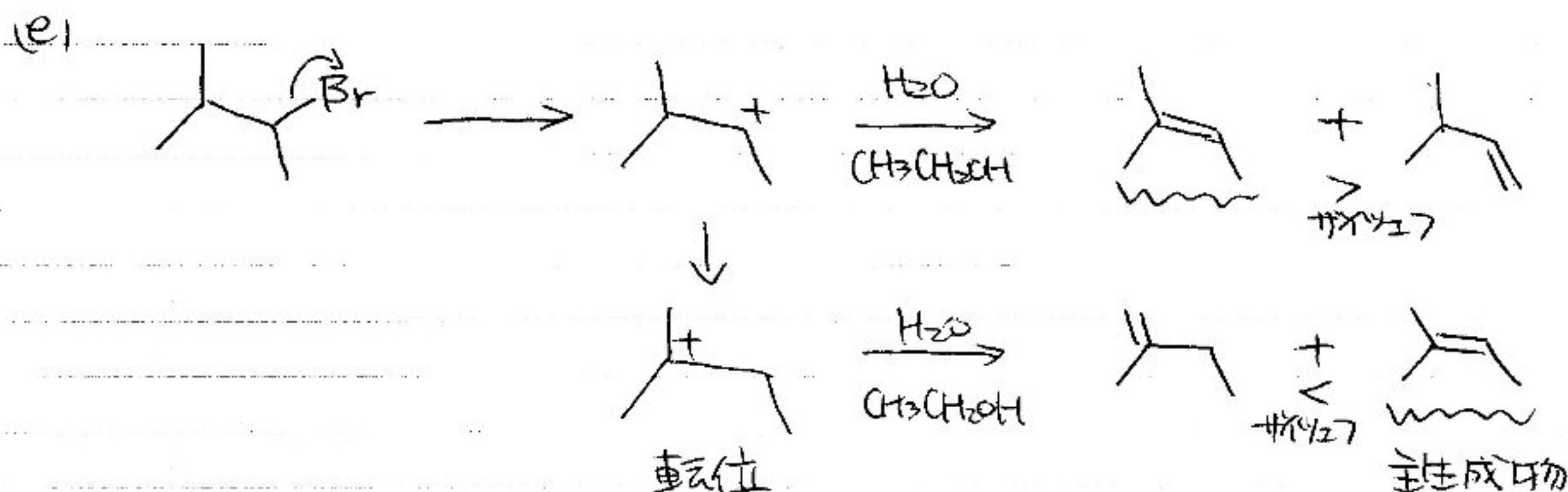
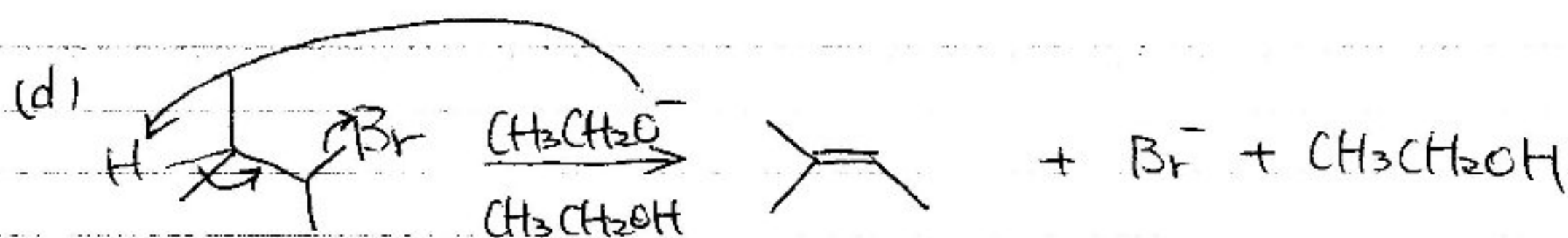


(b)

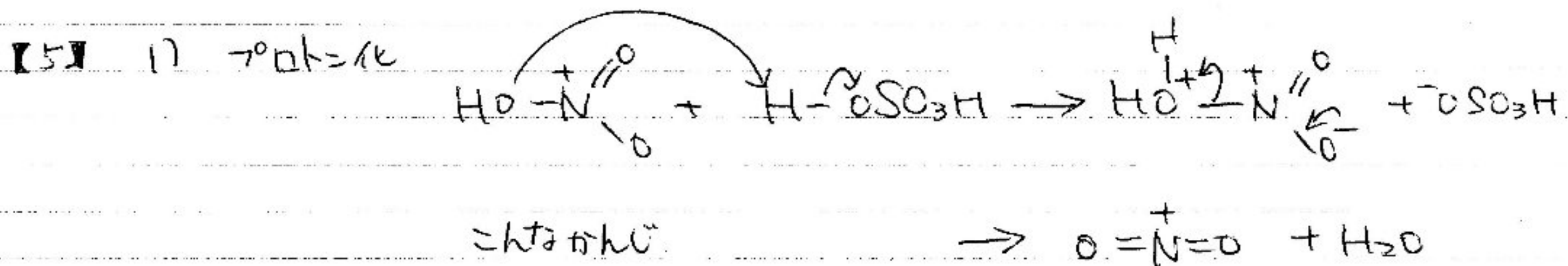


(c)



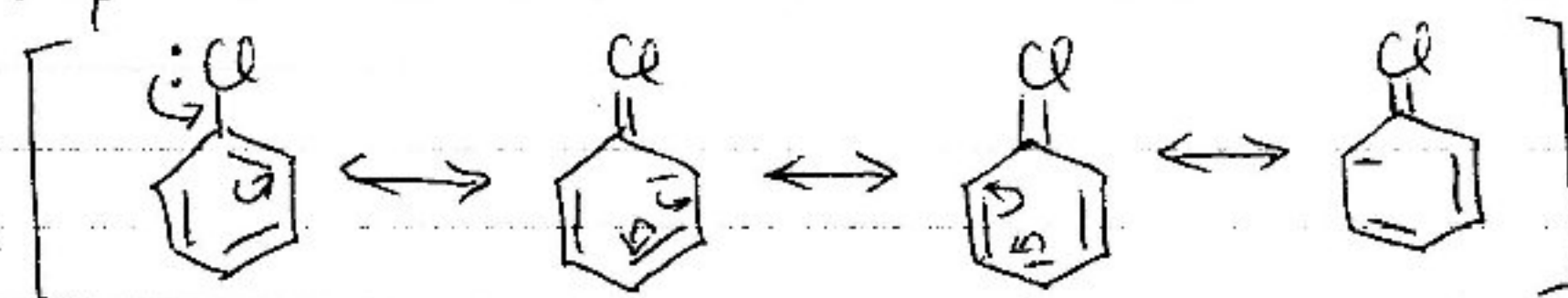


- 【4】 1) 環状構造もとり, 完全共役していて, 平面構造もとり, π 電子を $(4n+2)$ 個含む。
2) (a) エノール (b) フラノ (c) ポレフィン



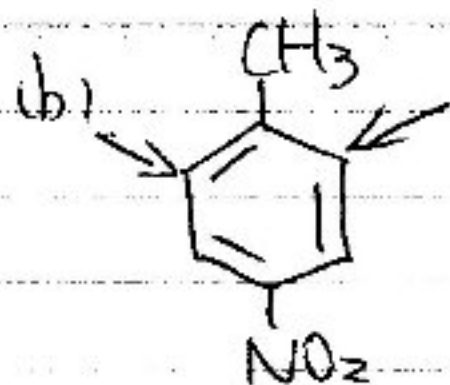
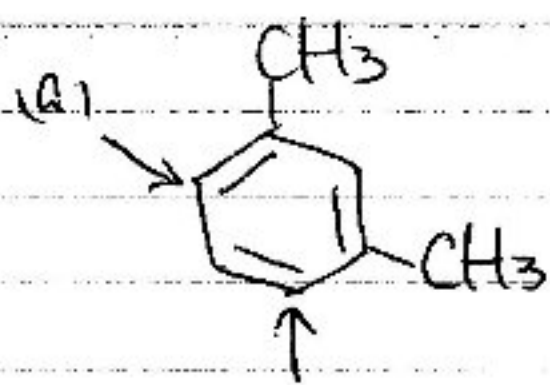
- 2) ベンゼン (クロロ(-Cl)は不活性基)

- 3) o.p-配向性

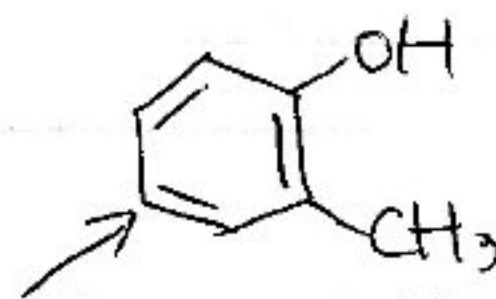


-Cl は孤立電子対をベンゼン環に供与して, 共鳴により,
o.p-位 の電子密度を高くし, その部位での求電子置換反応を
活性化するため。

【6】

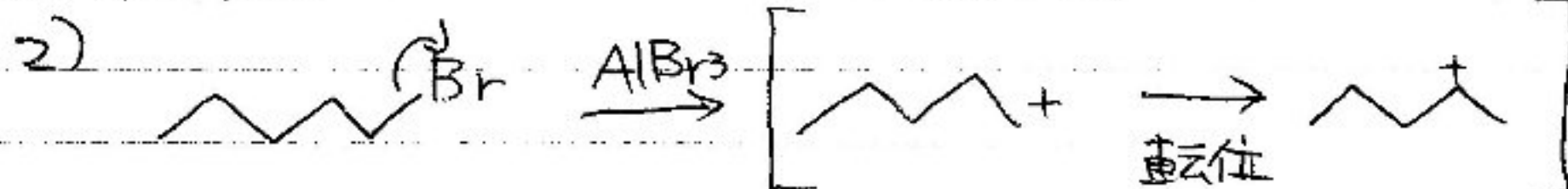


(c)



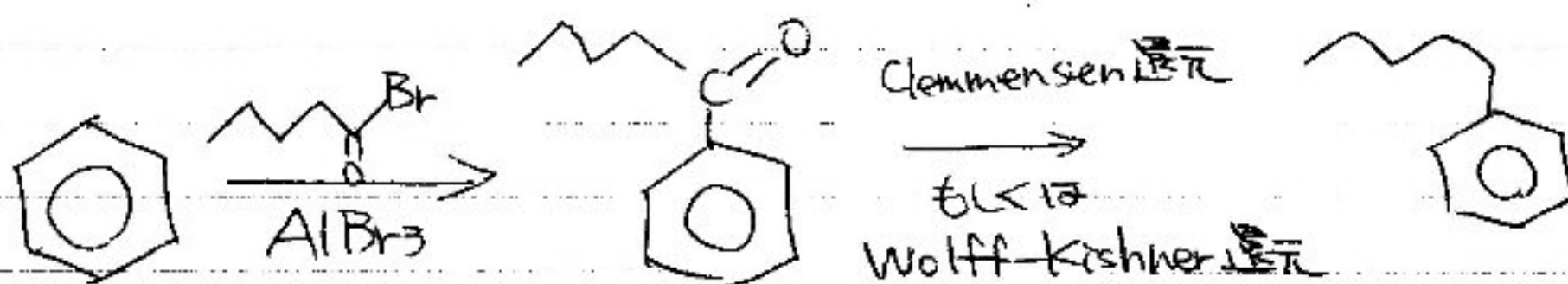
【7】

1) AlBr_3



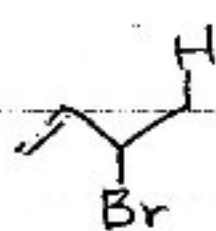
中間体として生成するカルボカチオンは第一級カチオンなので、より安定な第二級カチオンに容易に転位してしまうから。

3)

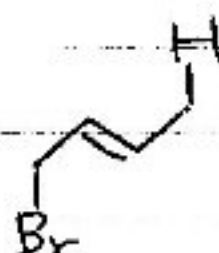


【8】

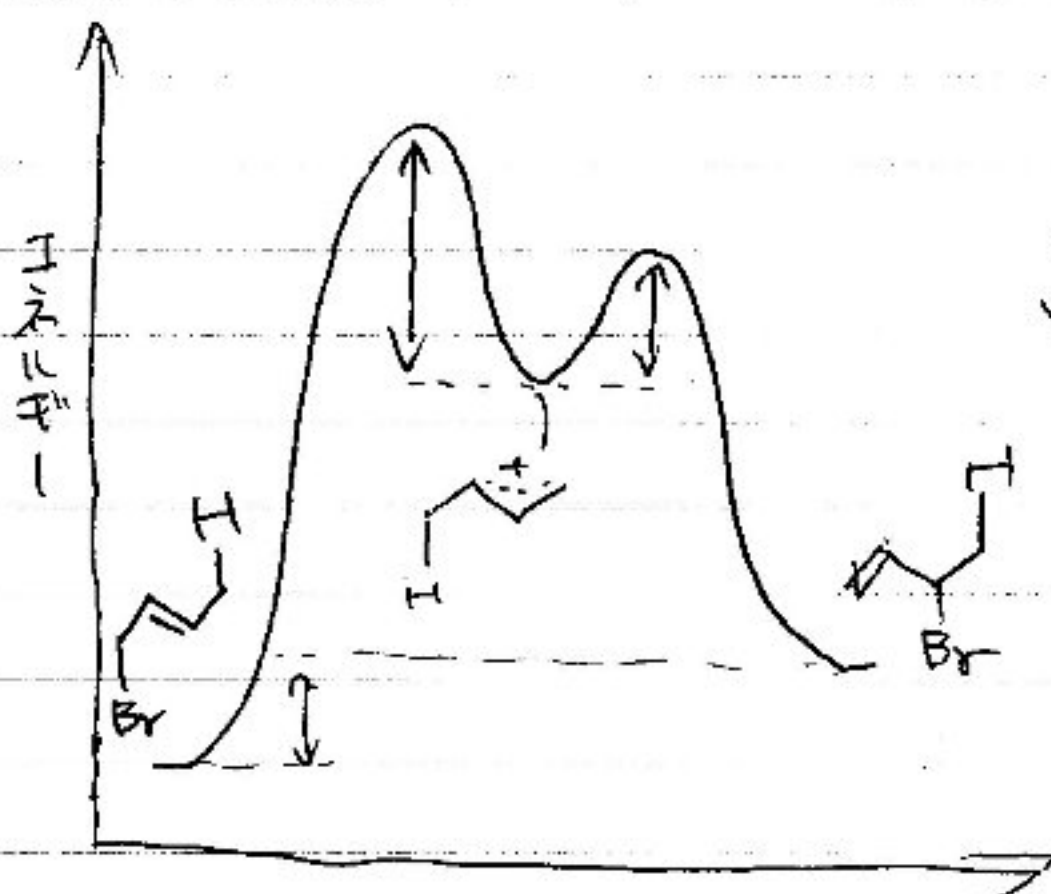
1)



2)

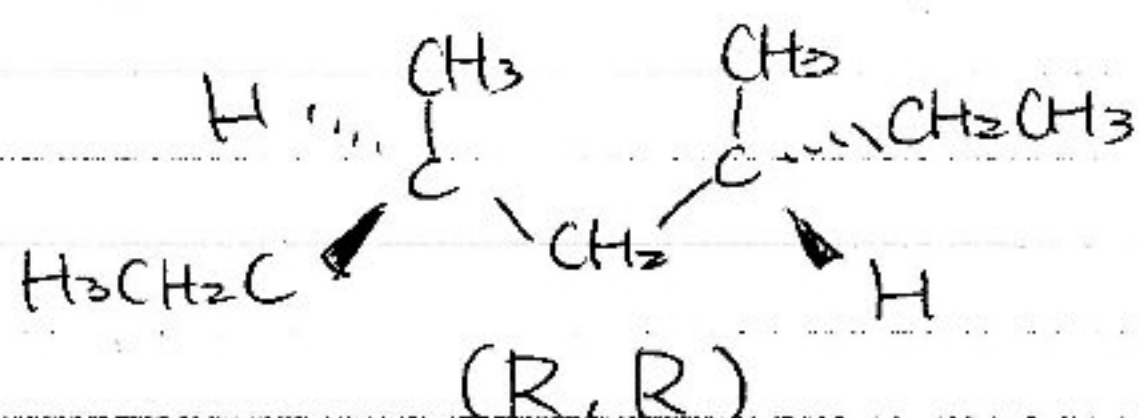
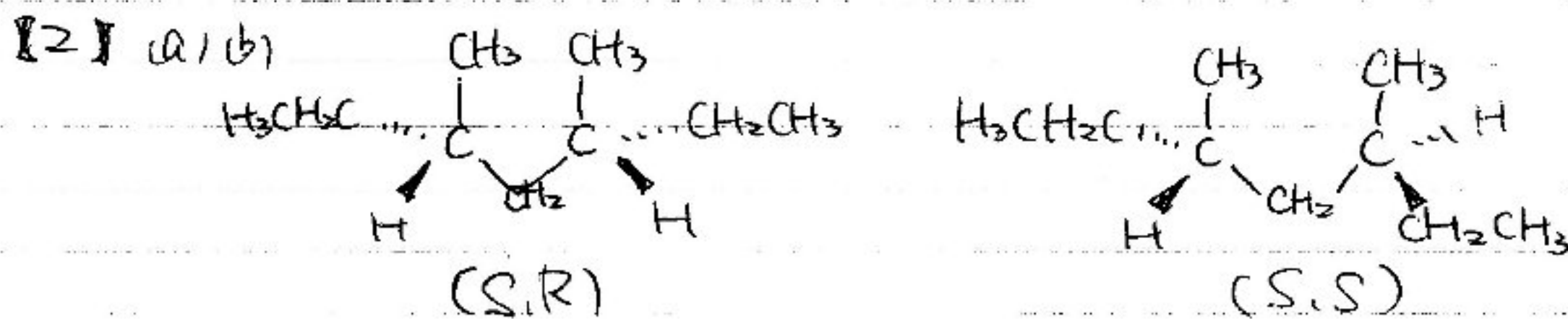
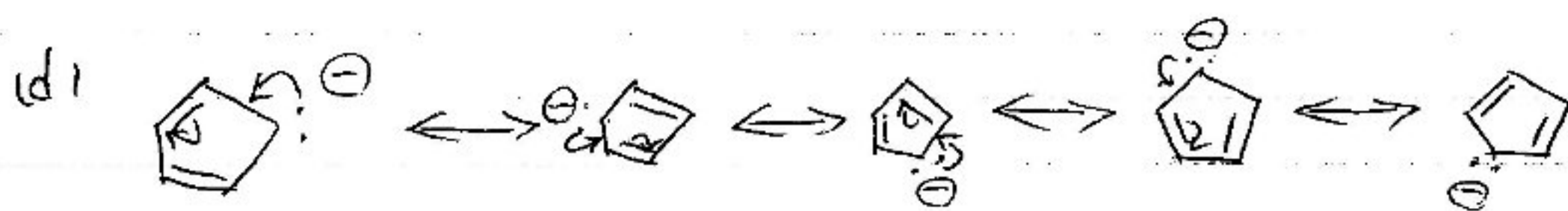
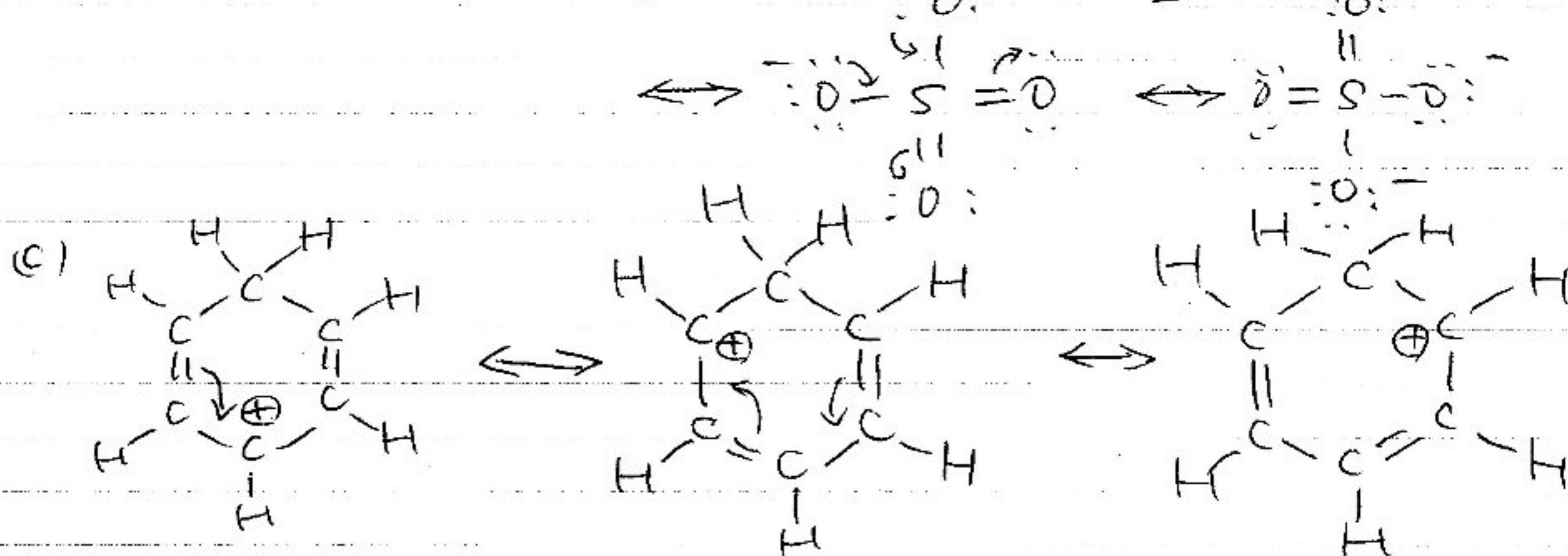
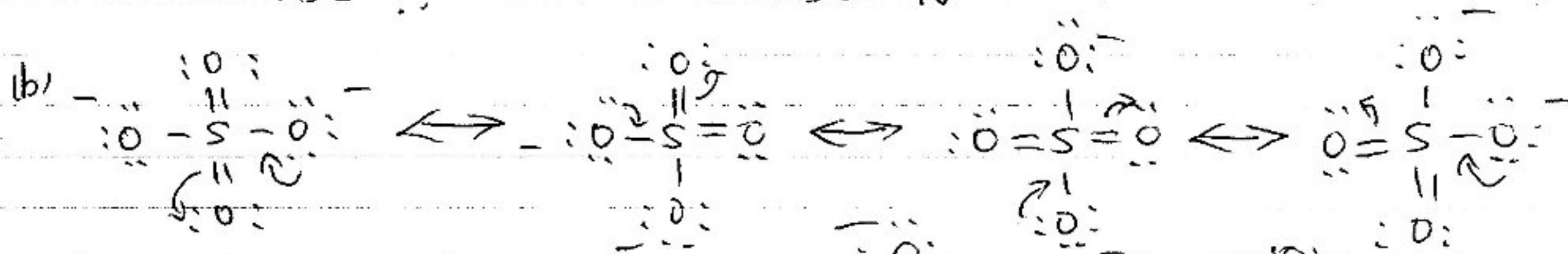
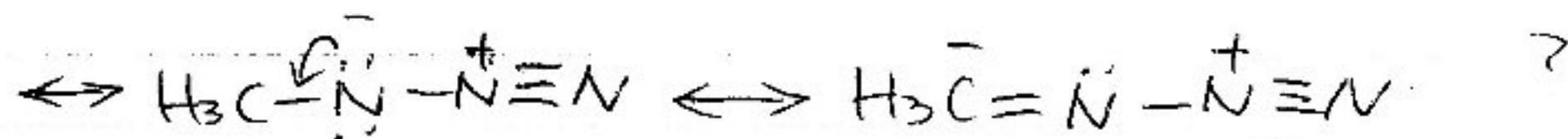
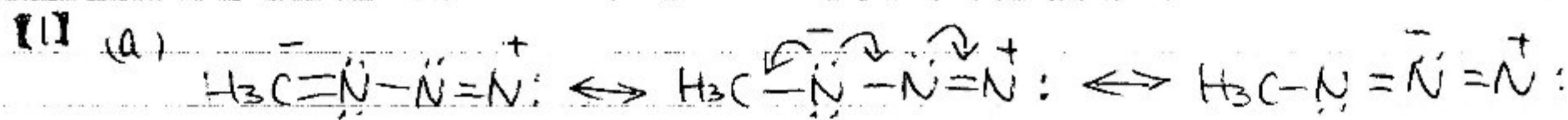


3)

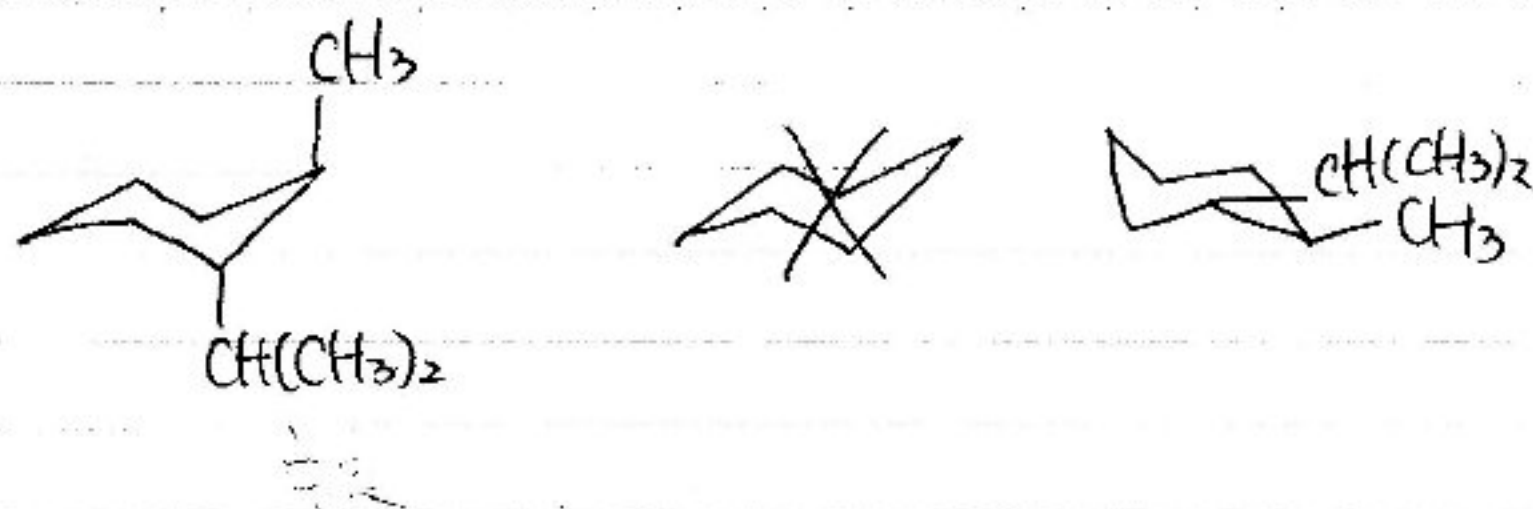


より不安定な1,2-付加体を生成するのに必要な活性化エネルギーは小さいので、低いエネルギーの遷移状態を越えるだけで、1,2-付加体は速度論的支配の下では主生成物となる。一方、大きなエネルギーの遷移状態を越えれば、熱力学支配では1,4-付加体の方が安定なので、こちらが主生成物になる。

2003年



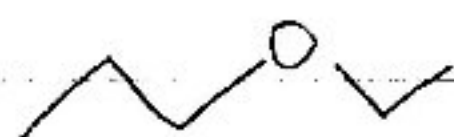
【3】



【4】

-OH は劣った脱離基なので、そのままでは S_N2 反応をみとさない。
 HBr の H^+ が -OH にくっつき、 $-OH_2^+$ とすることで脱離能が生まれ、反応が進むから。

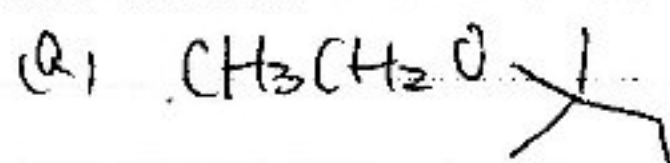
【5】 a)



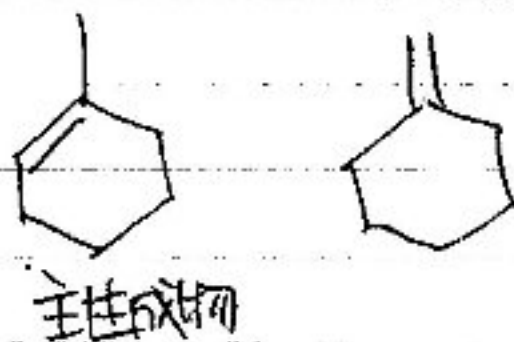
(ウィリアムソンエーテル合成法)

b) 反応しない。

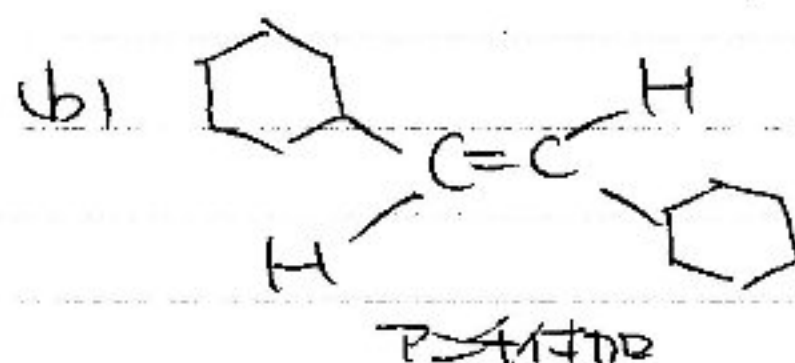
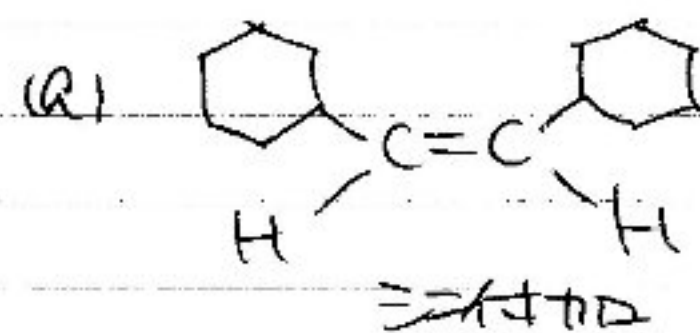
【6】



【7】



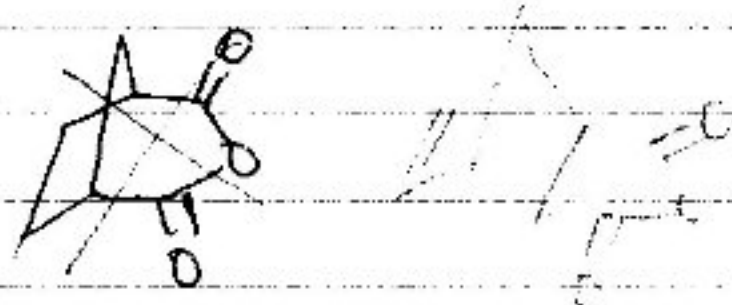
【8】



【9】

a) CO_2H b)

【10】

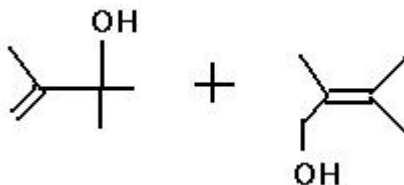


【11】



訂正と解説

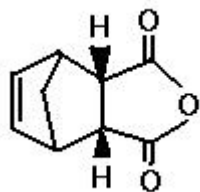
2005年 【3】 (c) 生成物の右側を訂正。



そして、生成物は、左側がエチレン二置換体

右側がエチレン四置換体なので、
右側の方が主生成物になる。(熱力学支配)

2003年 【10】



立体異性は一応Hが手前に来るエンド体が主生成物。

ちょうど元の五員環ふたつが向き合う形。

だから、うっすら鉛筆で書いてあったものは間違い。

共鳴構造の書き方

- 1 原子は移動させない。(特にHを動かしてしまいがち)
- 2 結合が切れるような移動はしない。
- 3 基本的に関わってくるのは、多重結合や芳香環の π 電子や、非共有電子対。
- 4 基本的にオクテット則は守る (C,O,N などは五本以上結合しない)。
だから、2003年【1】(a)の最初と最後の二つは間違ってます。
- 5 2+や2-になってしまうものは考えなくて良い。

あとは、ニューマン投影図とヒドロホウ素化が問題になかったなのでそれは注意かも。