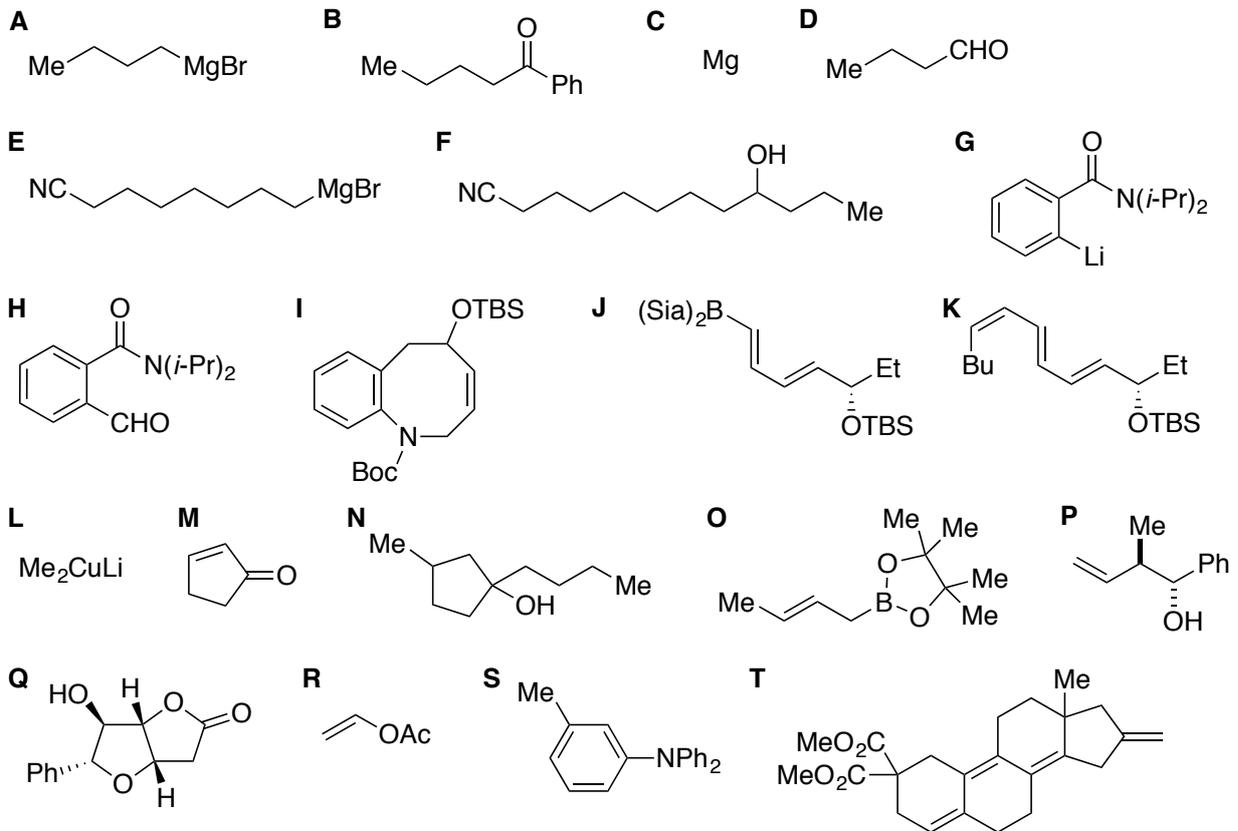
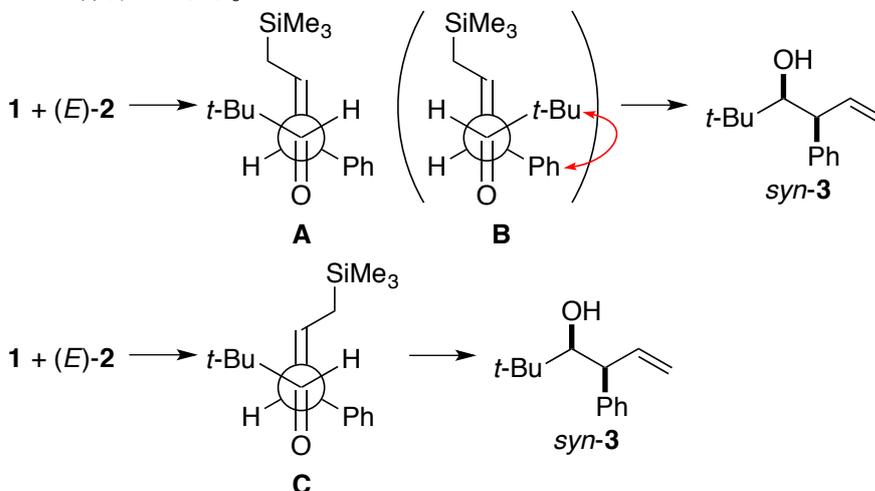


問1.



問2. (a) 酸化的付加 (b) 挿入 (c) トランスメタル化 (d) 還元的脱離

問3. この反応は、非環状の遷移状態を経て進行する。従って、**1**と(*E*)-**2**との反応は遷移状態 **A** あるいは **B** を経ることになるが、**B** は **1** の *t*-Bu 基と **2** の Ph 基との立体反発のため不利になるため、**A** を経て生成する *syn*-**3** が主生成物になる。*Z* 体の場合も、*t*-Bu 基と **2** の Ph 基との立体反発によって立体選択性が制御され、遷移状態 **C** を経て反応が進行するので、*syn*-**3** が主生成物になる。

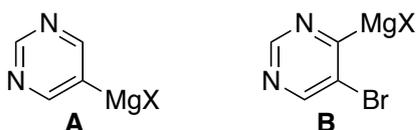


(解説) TiCl_4 によるアリルシランのアルデヒドへの求核付加(Hosomi-Sakurai 反応)は、6 員

環遷移状態ではなく、双極子反発を回避するためにカルボニルの C-O 二重結合とアリルシランの C-C 二重結合が互いにアンチに配列した非環状遷移状態を経由して進行する。この反応では、アリルシランの CH₂SiMe₃ 部位に起因する立体反発は、立体選択性に関与しない。従って、*E* 体、*Z* 体ともに *syn* 体の生成物を選択的に与える。

問4. *i*-PrMgCl は有機金属反応剤であり、**1** との反応では金属-ハロゲン交換反応(トランスメタル化)が優先するため、**2** を与える。一方、マグネシウムアミド(Knochel-Hauser 塩基)は有機金属化合物でなく強塩基であるため、**1** との反応では金属-水素交換反応(脱プロトン化)が優先し、**3** を与える。

(解説) Grignard 反応剤は炭素-金属結合をもつ有機金属反応剤であり金属-ハロゲン交換反応(トランスメタル化)をおこす。そのために、**1** と *i*-PrMgCl との反応は 5-pyrimidinyl magnesium halide(**A**)を選択的に与え、それがヨウ素と反応することにより **2** が生成する。一方、マグネシウムアミド(Knochel-Hauser 塩基)には炭素-金属結合がないので、これは有機金属化合物ではなく強塩基である。従って、**1** と Knochel-Hauser 塩基との反応ではトランスメタル化はほとんど進行せず、酸-塩基反応(脱プロトン化)がおこる。その結果、5-bromopyrimidin-4-yl magnesium halide(**B**)が生じ、それがヨウ素と反応することにより **3** を与える。



問5. 触媒 **1** からはイソタクティック(isotactic)、触媒 **2** からはシンジオタクティック(syndiotactic)のポリプロピレンが生成し、それぞれから立体化学の異なるポリプロピレンが生成するから。

(解説) メタロセン型触媒によるアルケンの重合では、アルケンが図の Cl 配位子の位置に配位した後、Zr-C 結合に挿入する。化合物 **1** を触媒とした場合、プロピレンの Me 基と配位子との立体反発を避けるため、右からプロピレンが配位する場合は Me 基が下向き、左から配位する場合は上向きになる。すると、プロピレンは同じプロキラル面から重合するようになるため、イソタクティックポリプロピレンが生成する。一方、化合物 **2** を触媒とした場合、左右どちらからも Me が上向きになるようにプロピレンが配位するため、Zr-C 結合への挿入をおこすプロピレンのプロキラル面は交互になる。そのため、シンジオタクティックポリプロピレンが生成する。
(参考: *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8687-8694. (<http://dx.doi.org/10.1021/ja00048a049>))

