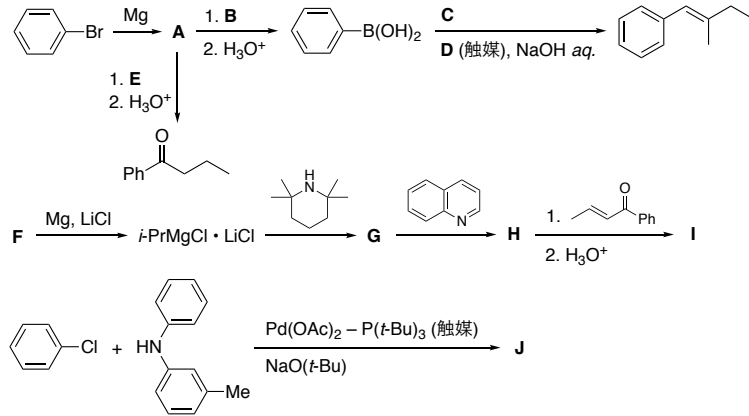
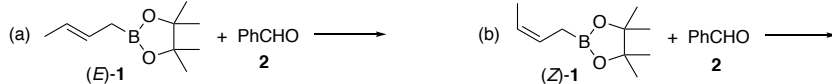


問1. 次の反応式について、化合物 **A-J** の構造式を示せ。選択的な反応の場合は、主生成物の構造式を示せ。なお、Me はメチル基、*i*-Pr はイソプロピル基、*t*-Bu は第3ブチル基、Ph はフェニル基、Ac はアセチル基を示す。

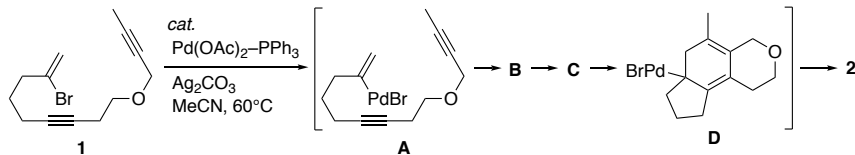


問2. クロルルボラン **1** とベンズアルデヒド **2** との反応(a)、(b)について、以下の設問に答えよ。



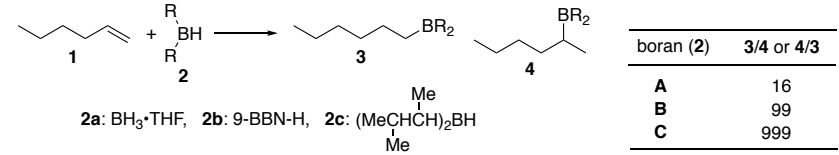
- 反応(a)と(b)のそれぞれの主生成物の構造を立体化学が明確になるように示せ。
- 反応(a)の遷移状態を図示せよ。
- 反応(a)と(b)では、異なる生成物が得られる。その理由を説明せよ。

問3. 炭酸銀(I)を塩基として用い、化合物 **1** をパラジウム触媒の存在下で反応させた。三つのアルケニルパラジウム中間体 **A**, **B**, **C** および中間体 **D** を経て、ベンゼン環を含む化合物 **2** が得られた。この反応について、以下の設問に答えよ。



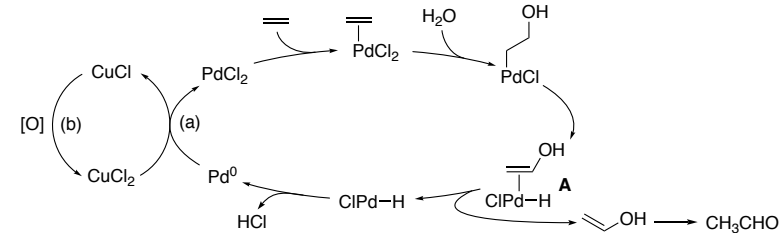
- 基質 **1** から中間体 **A** が生成する過程について、どのような反応がおこっているか、説明せよ。
- 中間体 **B**, **C** の構造式を示せ。ただし、**A** のように **Br** 以外の **Pd** 上の配位子は示さなくてもよい。
- この反応では中間体 **D** からのβ水素脱離により、生成物 **2** が生成する。**2** の構造式を示せ。
- この反応では **2** 以外にいくつかの副生物が生成する可能性がある。そのうち二つの副生物の構造式を示せ。

問4. 1-ヘキセン(**1**)のヒドロホウ素化について、以下の設問に答えよ。



- この反応の主生成物を番号で示せ。
- 化合物 **2b** の構造式を示せ。
- 表の **A-C** はそれぞれ **2a-2c** のどれに該当するか示せ。
- ボラン **B** や **C** は **A** に比べ位置選択性が高い。その理由を説明せよ。

問5. Wacker 反応の可能な反応機構の一つを示す。この機構について、以下の設問に答えよ。



- (a)では塩化銅(II)によりパラジウム(0)が塩化パラジウム(II)に変換されている。この過程では、塩化銅(II)はパラジウムに対して何等量必要か、示せ。
- (b)の過程では、塩化銅(I)が塩化銅(II)に変換されている。この過程に必要な反応剤を示せ。
- Wacker 反応がこの反応機構で進行すると考えた場合、**H₂O** の存在下で重水素化エチン **CD₂=CD₂** を用いて Wacker 反応を行うと何が生成すると考えられるか。予想される生成物の構造式を示せ。
- H₂O** の存在下で **CD₂=CD₂** の Wacker 反応を実際に行くと、**CD₃CDO** が生成する。中間体 **A** からアセトアルデヒドが生成する過程がどのように進行すれば良いと考えられるか。合理的な反応経路を示せ。

問6. 有機金属化合物を利用したエチレンの重合について、以下の設問に答えよ。

- Ziegler-Natta 触媒は **TiCl₄** と **Et₃Al** から調製される。この触媒におけるチタン化合物とアルミニウム化合物の役割をそれぞれ説明せよ。
- この触媒を用いた場合、重合はβ水素脱離で停止する。しかし、その際に生成する **Ti-H** 種も活性を示し、エチレンの重合は再開される。その理由を説明せよ。
- Kaminsky 触媒はどのような化合物を混ぜることにより調製されるか。ごく簡潔に説明せよ。