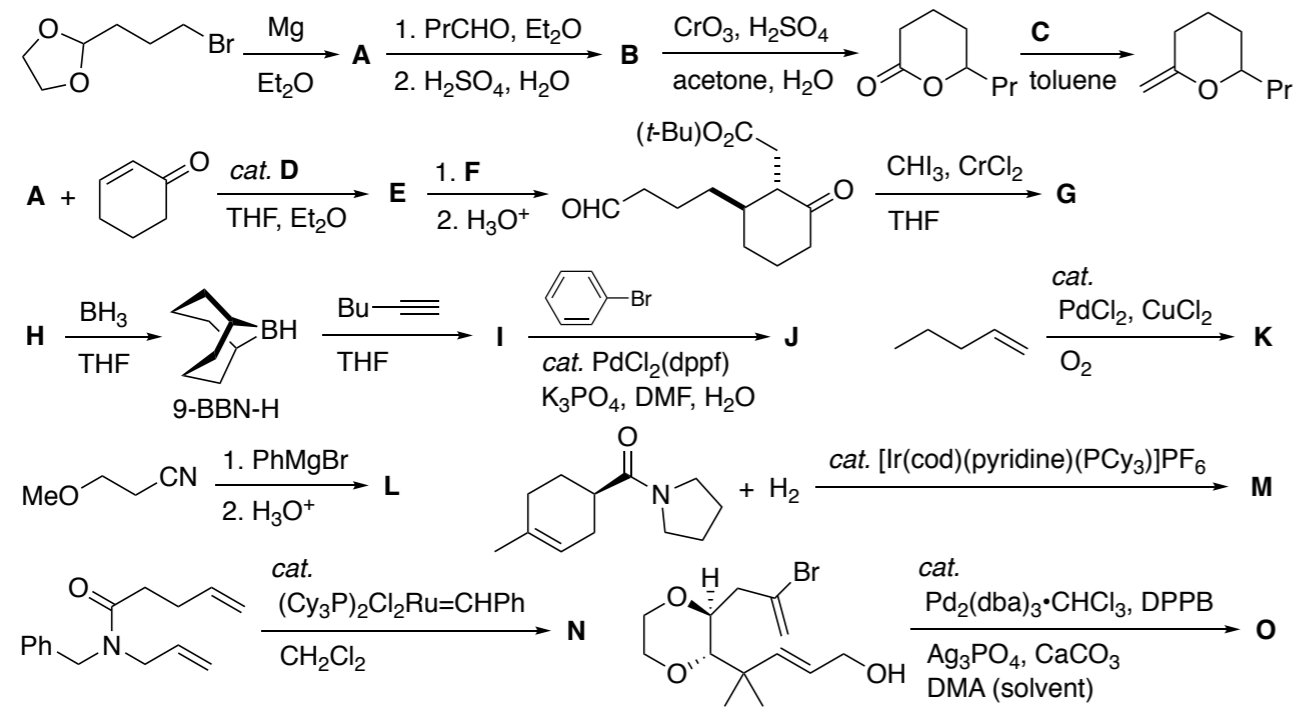


問1. 次の反応式について、**A-O**として予想される主生成物、適切な基質ならびに反応剤の構造式を示せ。必要に応じて、立体化学を明示すること。なお、Meはメチル基、Etはエチル基、Prはプロピル基、Buはブチル基、*t*-Buはtert-ブチル基、Cyはシクロヘキシル基、Phはフェニル基を示す。



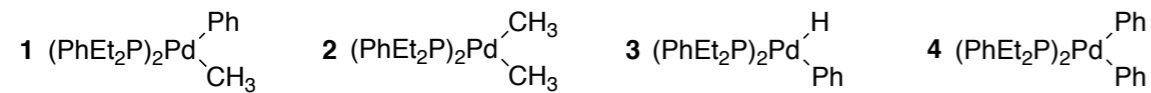
問2. 各種ブチルリチウム溶液 **1-4** について、安定性が高いものから順に並べよ。なお、*s*-Buはsec-ブチル基を示す。

1: *t*-BuLi in THF 2: *s*-BuLi in Et₂O 3: BuLi in hexane 4: BuLi in Et₂O

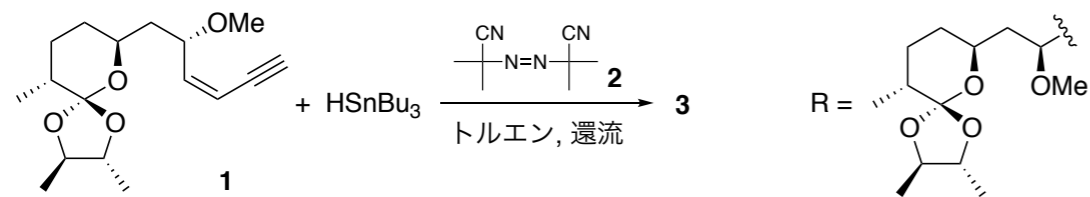
問3. クプラート R₂Cu(CN)Li₂ **1-4** の置換基 R について、1-ヨードオクタンとの反応に対し高い反応性を示すものから順に並べよ。

1: R = -CH₂CH₂CH₂Ph 2: R = -C≡CPh 3: R = -Ph 4: R = -CH₂Ph

問4. 次の *cis*-Pd(R)(R')(PEt₂Ph)₂ **1-4** の還元的脱離について、反応速度の大きなものから順に並べよ。また、その理由を説明せよ。

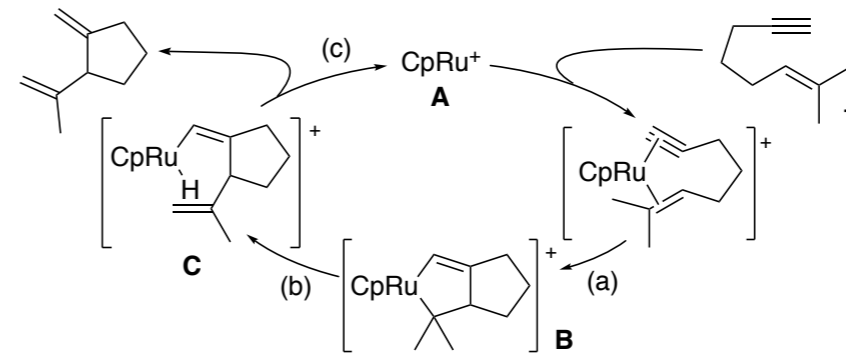


問5. 次の反応について、以下の設問に答えよ。



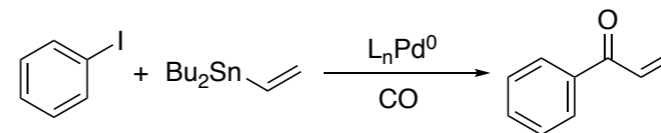
(1) この反応での化合物 **2** の役割を簡潔に説明せよ。
 (2) Rを用いて主生成物 **3** の構造式を示せ。ただし、**3** の立体化学が明確になるように示すこと。
 (3) この反応では **1** のアルケン部位の立体配置が反転した生成物が得られる。この反応の機構を示し、立体配置が反転する理由を説明せよ。

問6. 次のルテニウム触媒による 1,6-エンイン **1** の環化と反応機構について、以下の設問に答えよ。なお、Cpはシクロペンタジエニル配位子を示す。



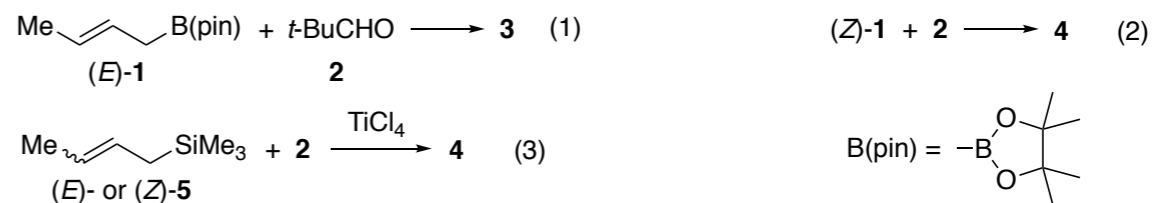
(1) 上の反応機構の段階(a), (b), (c)はそれぞれどのような反応に分類されるか、その名称を示せ。
 (2) 中間体 **A-C** のルテニウム金属の酸化数をそれぞれ示せ。

問7. 一酸化炭素雰囲気下、触媒量の 0 価パラジウム錯体を用いてヨードベンゼンとアルケニルスズを反応させたところ、ケトンが生成した。この反応について以下の設問に答えよ。



(1) この反応では Bu₃Sn 基由来の副生物が生じる。この副生物を効率よく除く手法を説明せよ。
 (2) 問6にならって、この反応の機構を示せ。
 (3) 一酸化炭素のかわりに窒素雰囲気下でこの反応を行った場合、予想される主生成物の構造式を示せ。

問8. クロチルボラン(*E*)-**1** をアルデヒド **2** と反応させると求核付加が進行し、化合物 **3** を与える(式1)。Z体のアリルボランを用いると、**3** のジアステレオ異性体 **4** が生成する(式2)。一方、TiCl₄の存在下、クロチルシラン(*E*)-**5**あるいは(*Z*)-**5**と**2**を反応させたところ、どちらの場合も**4**が選択的に生成した(式3)。



(1) 生成物 **3** および **4** の構造式を示せ。立体化学を明示すること。
 (2) アリルボランの反応では、その幾何異性の違いによって生成物の立体化学が異なる。この反応の遷移状態を図示し、その理由を説明せよ。
 (3) アリルシランの反応では、(*E*)-**5**を用いても、(*Z*)-**5**を用いても、どちらも同じ立体化学の生成物 **4** が選択的に得られる。この反応の遷移状態を図示し、その理由を説明せよ。