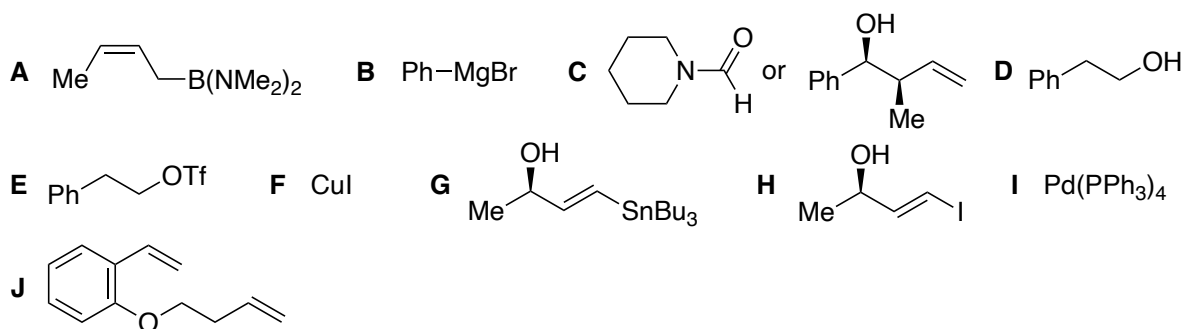
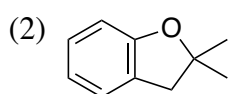


問 1.

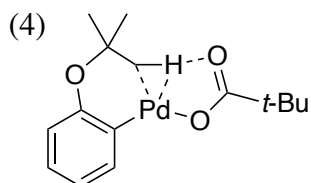


問 2. 2 > 3 > 1

問 3. (1) (i) 酸化的付加 (ii) CMD (iii) 還元的脱離

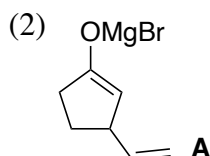


(3) パラジウム上の Br とピバル酸と Cs₂CO₃ から生じるピバル酸セシウムとの配位子交換によって生じるピバレート配位子のカルボニル酸素の非共有電子対が、CMD(協奏的メタル化脱プロトン化)における塩基として働く。



(5) 中間体のパラジウム原子に配位することにより、配位不飽和な中間体を安定化している。

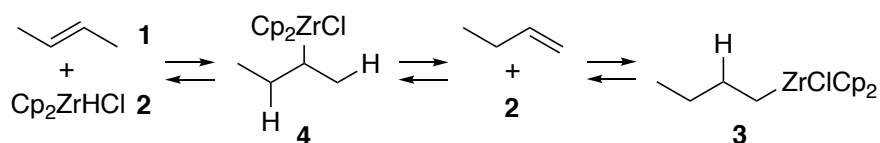
問 4. (1) Grignard 反応剤とシクロペンテンとの反応では 1,2-付加が選択的に進行すると考えられる。CuI は 1,4-付加を選択的に進行させるために添加している。



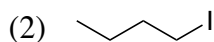
(3) エノラートのアルキル化ではなく、Claisen 縮合が進行する可能性がある。

(4) 2 の 1,4-付加によって、3 位に立体中心が生じる。化合物 3 は 3 位の不斉炭素上のビニル基との立体反発を避けるようにエノラート A に接近するため、トランス体の 4 が立体選択的に生成する。

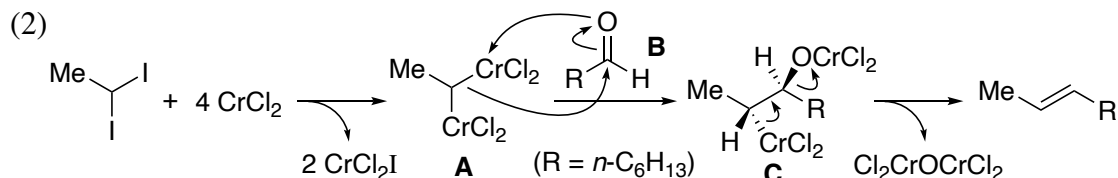
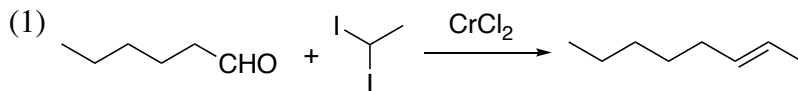
問 5. (1) 2 の Zr-H 結合が 1 の C-C 二重結合に付加し、4 が生成する。しかし、4 は速やかにβ水素脱離をおこす。このとき、末端炭素上の水素とβ水素脱離がおこると 1-ブテンと 2 が生成する。末端炭素上に Zr がくるように 2 が 1-ブテンに付加すると、3 が生成する。



この過程は平衡であるが、**3** は末端炭素上に Cp_2ZrCl があり、**4** に比べて分子内の立体反発が小さく熱力学的に安定である。そのため、この平衡は **3** に偏り、**4** はほとんど生成しない。



問 6.



- (3) 中間体 **A** のアルデヒド **B** への求核付加によって生じるアンチ体の中間体 **C** から CrCl_2 と OCrCl_2 がアンチで脱離するため、*E* 体が主生成物になる。(と説明されているが...)
- (4) この反応では、ジヨードエタンの炭素-ヨウ素結合を炭素-クロム結合に変換する必要がある。このとき 2 分子の CrCl_2 によって炭素-ヨウ素結合 (の炭素原子) が 2 電子還元される。一方、3 価のクロム化合物は安定であり、還元剤として機能しないから。
- (5) 4 当量

補足: (3)について、高井オレフィン化は **C** からのアンチ脱離でアルケンを立体選択的に与えると一般に説明されているが、**A** と **B** の反応から **C** が生成する過程の立体選択性に関する優れた説明は存在しない。この点が課題として残されている。

問 7. (1) 1

理由: 一般にクロスカップリング反応の律速段階はハロアレーンの酸化的付加の段階である。酸化的付加では低原子価金属錯体から電子がハロアレーンに移動するため、電子不足なアレーンがハロアレーン基質として適している。したがって、電子供与性基をもつ **1** の方が有機金属基質として適している。

- (2) ハロアレーン基質として *p*-(トリフルオロメチル)ヨードベンゼン、有機金属基質として *p*-メトキシフェニルボロン酸を用い、パラジウム ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3$ など) 触媒による鈴木-宮浦カップリング反応を行う。
- (3) ハロアレーン基質として *p*-(トリフルオロメチル)クロロベンゼン、有機金属基質として *p*-クロロアニソールから調製される Grignard 反応剤を用い、ニッケル ($\text{NiCl}_2(\text{dppp})$) 触媒による熊田-玉尾-Corriu カップリング反応を行う。

解説: (2)について、鈴木-宮浦カップリングを選択する理由は以下のとおりである。有機金属基質であるアールボロン酸類は現在、様々な化合物が市販されているので、他のクロスカップリングのように有機金属基質を調整する必要がない。また、水が共存していても問題なく反応が進行するため、経費を考えずに簡単に目的化合物を得るためには最適なクロスカップリングである。また、ハロアレーン基質としては最も反応性が高いヨウ化物が適している。

(3)について、熊田-玉尾-Corriu カップリングを選択する理由は以下のとおりである。この反応で触媒として使用されるニッケルはパラジウムと比べ圧倒的に安価である。Grignard 反応剤も、他の有機金属基質と比べて対応するハロアレーンから直接的かつ安価に発生することができる。従って、最も経済的に有利なクロスカップリングである。この反応で使用する (どちらの) ハロアレーンについても、安価な塩化物を使用すればより安価に目的化合物を作ることができる。