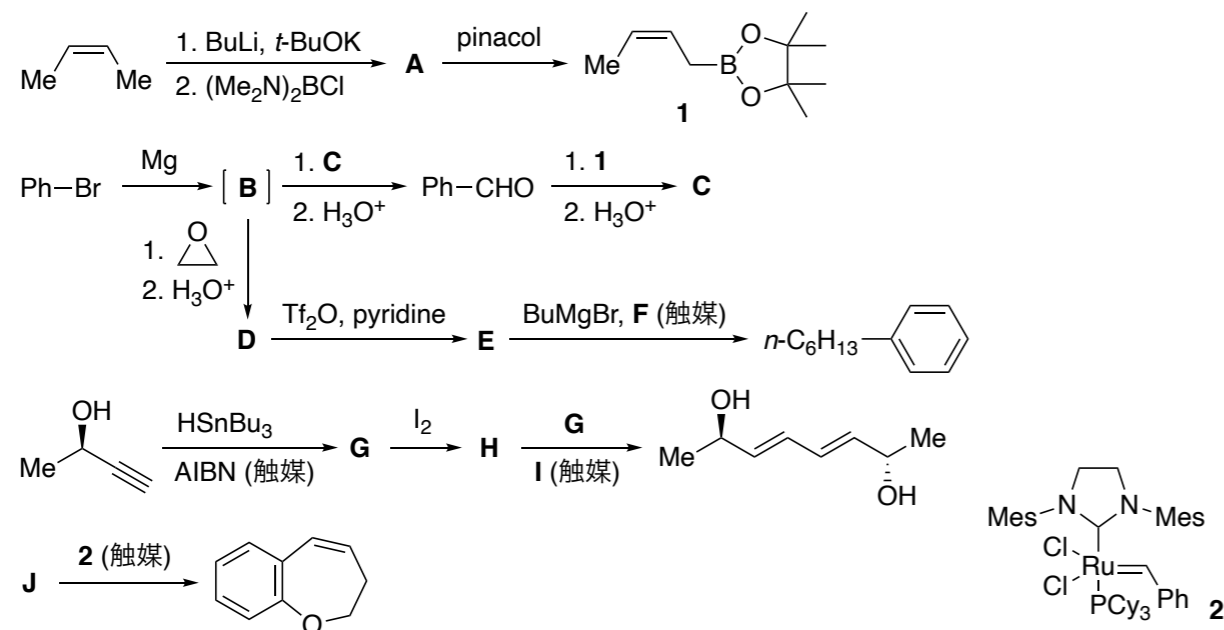
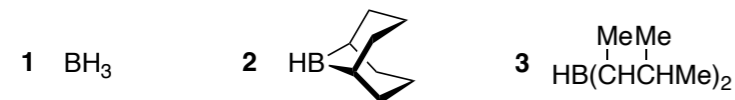


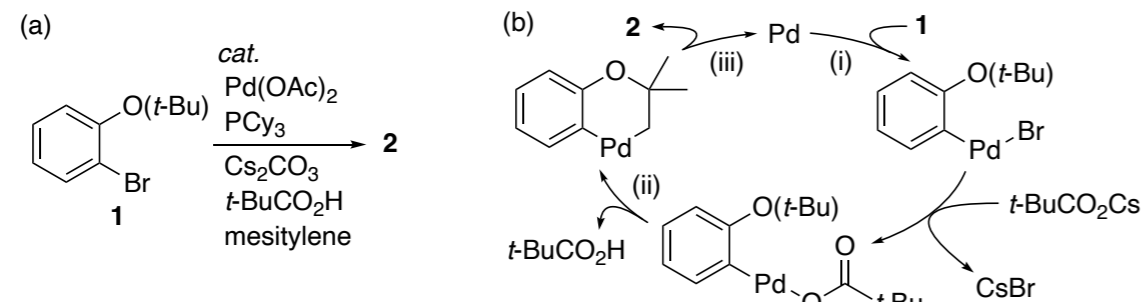
問1. 次の反応式について、A-Jとして予想される主生成物、適切な基質ならびに反応剤の構造式を示せ。必要に応じて、立体化学を明示すること。なお、Meはメチル基、Etはエチル基、Buはブチル基、*t*-Buは*tert*-ブチル基、Cyはシクロヘキシル基、Phはフェニル基、Tfはトリフルオロメタンスルホニル基、Mesは2,4,6-トリメチルフェニル基を示す。



問2. ボラン 1-3 の 1-オクテンへのヒドロホウ素化について、位置選択性の大きなものから順に並べよ。

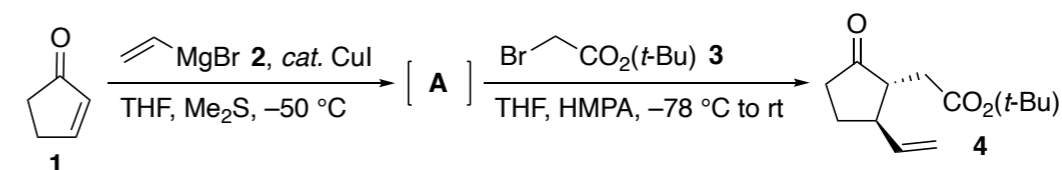


問3. 図(a)のように化合物 1 をパラジウム触媒の存在下で加熱したところ、化合物 2 が生成した。この反応は図(b)のような反応機構を経由して進行すると考えられている。この反応について、以下の設問に答えよ。



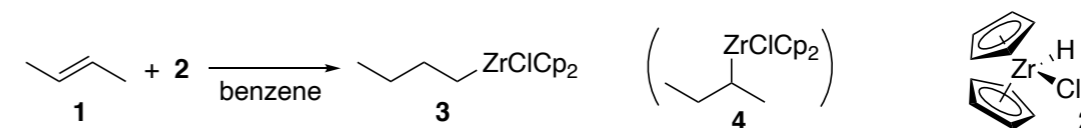
- 段階(i)-(iii)がどのような反応に分類されるか、反応の名称を示せ。
- 生成物 2 の構造式を示せ。
- この反応は、触媒量のピバル酸(*t*-BuCO<sub>2</sub>H)を必要とする。ピバル酸の役割を説明せよ。
- 段階(ii)の遷移状態の構造を示せ。
- この反応におけるトリシクロヘキシルホスフィン(Tricyclohexylphosphine)の役割を考え、説明せよ。

問4. 2-シクロペンテン(1)を銅触媒の存在下で Grignard 反応剤 2 と反応させた後、化合物 3 を加えたところ、トランス体の 4 が立体選択的に生成した。この反応について以下の設問に答えよ。



- 最初の段階で触媒としてヨウ化銅(I)を添加した理由を説明せよ。
- 最初の段階で生成する中間体 A の構造式を示せ。
- tert*-ブチルエステル 3 のかわりに  $\alpha$ -ブromo 酢酸メチルを中間体 A に加えた場合、目的とする 4 が生成しない可能性がある。予想される問題を考え、説明せよ。
- トランス体の 4 が立体選択的に生成する理由を説明せよ。

問5. 2-ブテン(1)を Schwartz 試薬(2)でヒドロジルコニウム化すると、単純に予想される化合物 4 ではなく、化合物 3 が主生成物として得られる。この反応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。

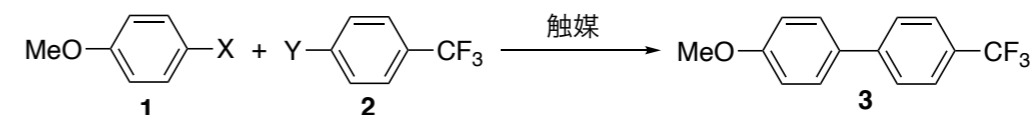


- 化合物 1 と 2 から化合物 3 が生成する反応経路を示し、この反応で 4 がほとんど得られなかった理由を説明せよ。
- 化合物 3 をヨウ素と反応させた。予想される主生成物の構造式を示せ。

問6. 塩化クロム(II) (CrCl<sub>2</sub>)を用いてヘキサナールと 1,1-ジヨードエタンを反応させたところ、2-オクテンが収率 94%で生成した。このアルケンの幾何異性体比(E/Z)は 96/4 だった。この反応について以下の設問に答えよ。

- この反応の反応式を示せ。
- この反応の反応経路を示せ。
- この反応で(E)-2-オクテンが主生成物になる理由を説明せよ。
- 2 価のクロム化合物の代わりに 3 価のクロム化合物を用いた場合、この反応はおこらない。その理由を説明せよ。
- この反応における最低限必要な CrCl<sub>2</sub> の 1,1-ジヨードエタンに対する当量を示せ。

問7. 有機金属とハロアレーンとのクロスカップリング反応を利用して、ビアリアル化合物 3 を合成したい。この場合、1 と 2 のどちらかを有機金属基質、残りをハロアレーン基質として選択する必要がある。この課題について以下の設問に答えよ。



- 有機金属基質として適しているほうを番号で示し、その理由を説明せよ。
- できるだけ簡便に化合物 3 を合成できる方法を考え、説明せよ。
- できるだけ安価に化合物 3 を合成できる方法を考え、説明せよ。