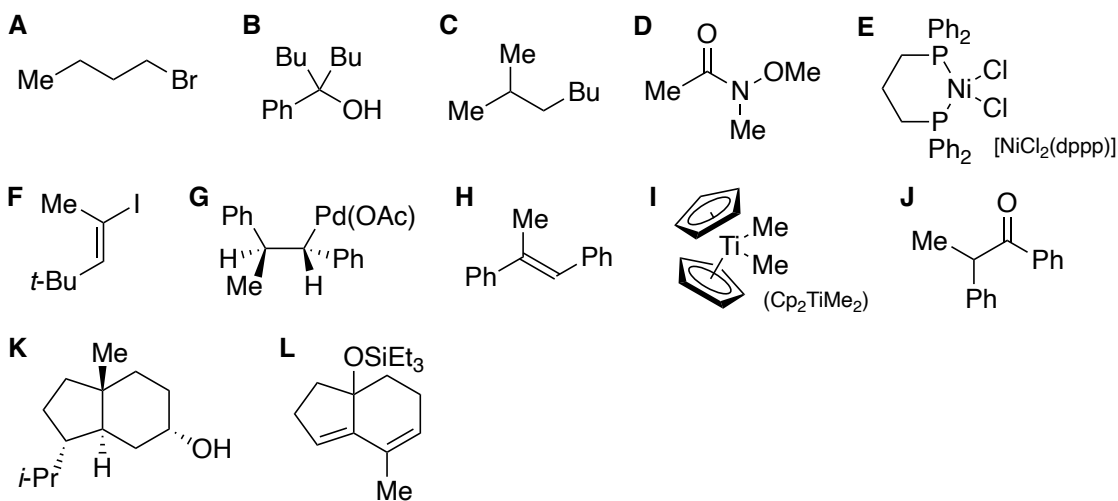


問 1.

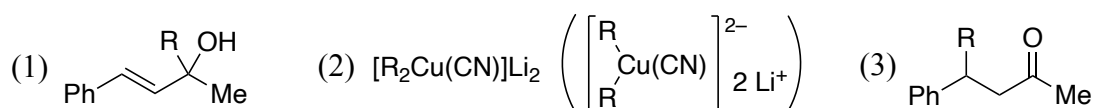


問 2. 2 > 4 > 1 > 3

問 3. 3 < 2 < 1 < 4

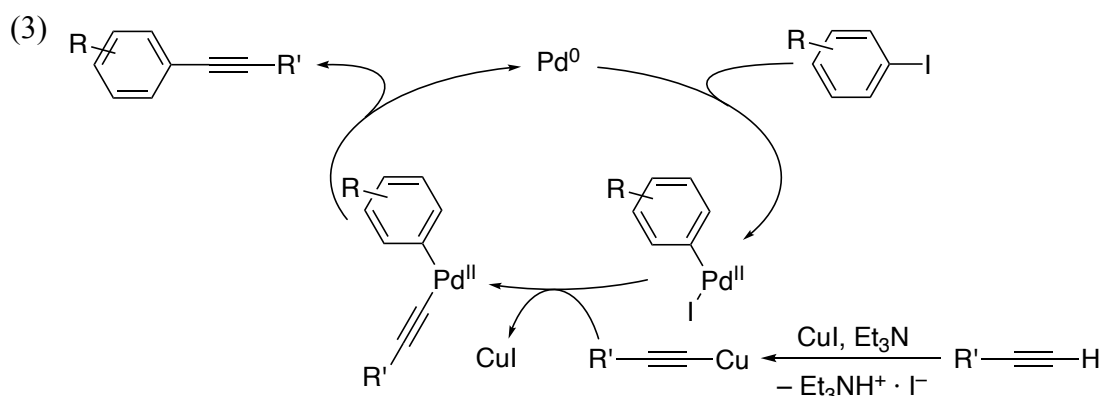
問 4. (a) CMD (b) (転移)挿入 (c) β-(水素)脱離 (d) 酸化的環化
(e) (転移)挿入 (f) 還元的脱離

問 5.



(4) 有機リチウム化合物は比較的ハードな炭素アニオンとしての性質をもち、有機銅化合物は比較的ソフトな炭素アニオンとしての性質をもつ。ハードな求核剤は電荷に反応が制御されるため、有機リチウム化合物は **1** の中で部分的正電荷が比較的大きなカルボニル炭素を求核攻撃する。一方、ソフトな求核剤は LUMO の軌道係数の大きさで反応が制御されるため、有機銅化合物は LUMO の軌道係数が最も大きな β 炭素上を求核攻撃する。

問 6. (1) 反応の結果生じるヨウ化水素を中和する。アルキンの末端炭素からの脱プロトン化を促進する。
(2) アルキンの脱プロトン化を促進し、その結果として生じる炭素アニオンを銅アセチリドとして安定化するとともに、パラジウム(II)種とのトランスメタル化を促進する。
($R' \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{Cu}$)



- (4) ハロアルカンがパラジウム(0)錯体に酸化的付加して生じるアルキルパラジウム(II)中間体はβ-水素脱離によって容易にアルケンとヒドリドパラジウム(II)種に分解するから。

問7. (1) Suzuki–Miyaura 反応の代わりに Mizoroki–Heck 反応が進行したため。

(2) Et₃N (or *i*-Pr₂NEt, Bu₃N などの三級アミン)

(3) 条件 C

理由: 4–8 以外の副生成物がなかったと仮定して各条件の収率を計算すると、3 が比較的高収率で得られている条件は C, D, E (48%, 48%, 56%)である。D, E ではクロスカップリングがトリフラート側でも進行した 5 が副生成物としてかなりの収率で生成しているが、5 を 3 に変換することはできない。一方、C ではトリフラートの加水分解に起因する 6 がかなりの収率 (24%) で生成しているが、これを 3 に変換することは容易である。したがって、3 を合成するという観点では、最高 72 (=48+24) %で 3 を得ることが可能な条件 C が本問題で設定された目的に最もかなっている。

- (4) この実験の目的を考えると、3 や 6 の収率で反応を評価する必要がある。しかし、生成物、副生成物の比だけでは、収率を直接評価することができないため、適切でない。また、3 の割合が最も大きな条件 A を最も目的にかなった反応条件であると誤解させてしまうため、適切でない。

- (5) まず、3–8 の収率を示すことが望ましい。また、3 と 6 の収率の和を示したほうが良い。

さらに、3 の収率を向上させるためには、パラジウム触媒が Suzuki–Miyaura 反応と Mizoroki–Heck 反応を進行させる割合、Suzuki–Miyaura 反応において -I と -OTf で反応が進行する割合、-OTf の加水分解を制御する必要がある。

前者の割合を評価するためには、5 の生成で Suzuki–Miyaura 反応が 2 回おこっていることを考慮して、(3+4+2×5+6):(7+8) を示すほうが望ましい。

後者の割合を評価するためには、5 の生成の過程で、反応性が高い -I が先に反応すると仮定すると、(3+5+6):4 あるいは (3+5+6):(4+5) を示すほうが望ましい。

また、加水分解による -OTf の分解を評価するために、[(100-1)+3]:6 も示すほうが望ましい。