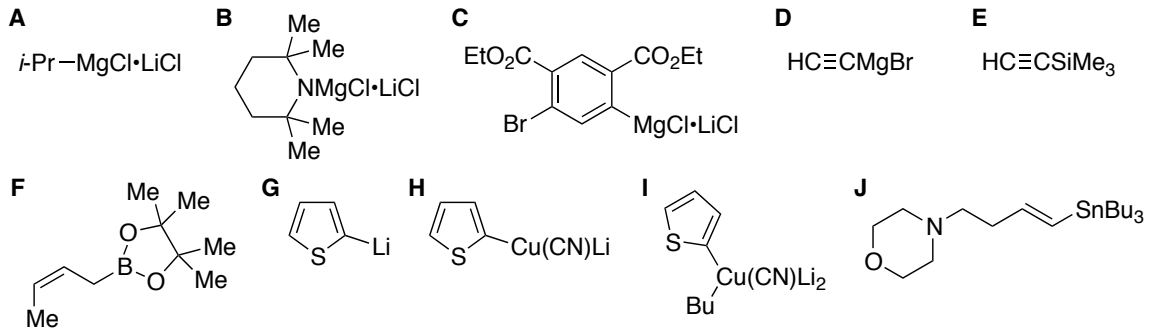
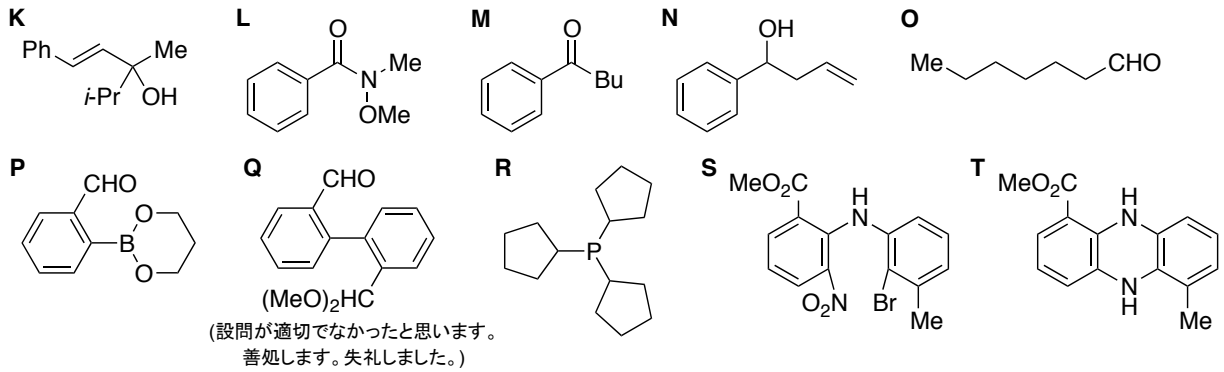


問1.

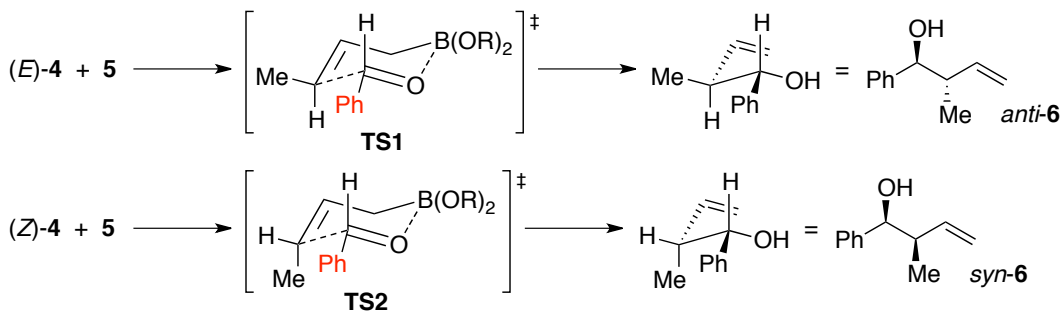


問2.



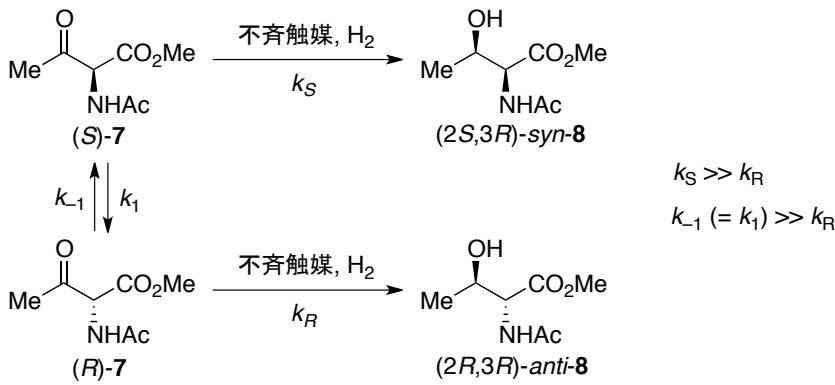
問3. (a) 酸化的環化 (b) β -水素脱離 (c) 還元的脱離 (d) 酸化的付加
(e) (σ -結合)メタセシス

問4. アリルボラン **4** のアルデヒド **5** への求核付加は下のようなイス形六員環遷移状態を経由して進行する。この反応では、**5** のフェニル基がアキシアル位を占める遷移状態よりも、エクソトリアル位を占めるほうがエネルギー的に有利である。したがって、(*E*)-**4** の反応では遷移状態 **TS1** を経て反応が進行し、*anti*-**6** を与える。一方、(*Z*)-**4** からは **TS2** を経て *syn*-**6** が生成する。



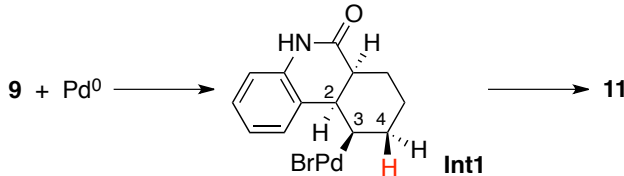
問5. 通常の還元法では、ジアステレオ選択的に還元が進行する場合、*syn*-**8** と *anti*-**8** の混合物が得られる。ジアステレオ選択的に進行する場合でも、ラセミ体の *syn*-**8** あるいは *anti*-**8** が生成する。それに対し、この反応では *syn*-**8** のみが光学活性体として得られている。

このような現象は、不斉触媒 $\text{RuBr}_2[(R)\text{-binap}]$ を用いた場合、(*S*)-**7** のほうが(*R*)-**7** よりも圧倒的に速く水素化されるからである。また、(*R*)-**7** はラセミ化しやすいため、直接水素化されるよりも先に *S* 体に異性化し、それから水素化されるからである。

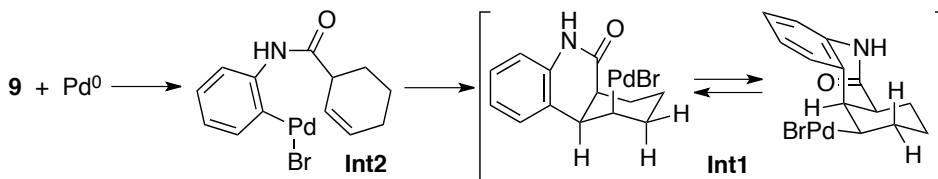


問6. 一般に、Mizoroki-Heck 反応における挿入過程では、Pd-C 結合はアルケンに *syn* 付加する。また、 β -水素脱離の立体化学は *syn* である。

化合物 **9** の分子内反応の場合、酸化的付加、挿入を経て中間体 **Int1** が生成する。しかし、**Int1** の Pd 原子は 2 位の水素に対し *anti* の関係にあり、これらが重なり形の配座になることはないため、この水素で β -水素脱離がおこることはなく、**10** は生成しない。したがって、Pd に対して *syn* の関係にある 4 位の水素で β -水素脱離がおこるので、**11** が主に生成する。



(解説) 化合物 **9** がパラジウムへ酸化的付加すると中間体 **Int2** が生じる。**Int2** の Pd-C 結合に分子内のアルケンが挿入すると、**Int1** が生じる。**Int1** から β -水素脱離がおこるには、Pd と H が互いに重なり形の配座を取る (Pd-C-C-H の二面角が 0° になる) 必要があるが、環構造によって C-C 結合の回転が制限されているので、Pd と 2 位の水素がそのような配座になることはない。



問7.

