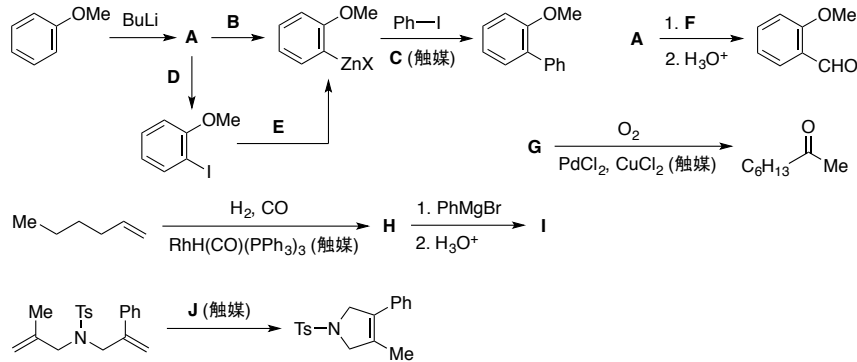
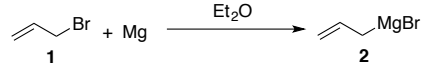


問1. 次の反応式について、化合物A–Oの構造式を示せ。選択的な反応の生成物の場合は、主生成物の構造式を示せ。なお、Meはメチル基、Etはエチル基、Prはプロピル基、*i*-Prはイソプロピル基、Buはブチル基、Phはフェニル基、Acはアセチル基を示す。

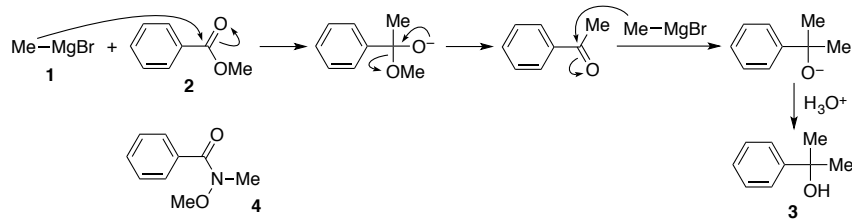


問2. アリル Grignard 反応剤 2 は、攪拌した削状マグネシウムとジエチルエーテル(Et₂O)の混合物へ臭化アリル(1)の Et₂O 溶液を3時間以上かけて滴下することによって調製される。



- 2の調製では、通常の Grignard 反応剤の場合よりも長時間かけて1を滴下する必要がある。その理由を説明せよ。
- 2の調製では、塊状のマグネシウムではなく削状のものを使う必要がある。塊状のマグネシウムでは2が上手く調製できない理由を説明せよ。
- 2の調製では、削状マグネシウムを1に対して過剰量用いる必要がある。過剰量使用しなければならない理由を説明せよ。

問3. 臭化メチルマグネシウム 1 と安息香酸メチル 2 を反応させると、下の図のように反応が進行し、3級アルコール 3 が生成する。これと同様な反応が進行すると仮定すれば、1 とアミド 4 との反応でも 3 が生成すると思われる。しかし、実際には 3 は生成しない。

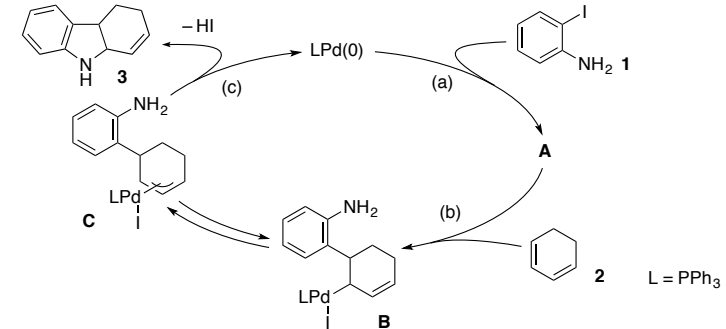


- 化合物 1 と 4 との反応の主生成物の構造式を示せ。
- 化合物 2 と 4 で生成物が異なる理由を説明せよ。

問4. ハロアレーン 1–4 のパラジウム錯体 Pd(PPh₃)₂ への酸化的付加について、1–4 を反応速度が大きいものから順に並べよ。

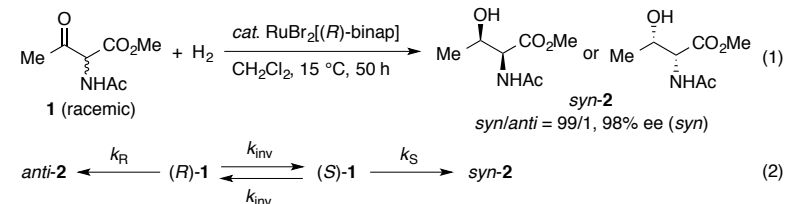


問5. *o*-ヨードアニリン(1)と1,3-シクロヘキサジエン(2)をトリエチルアミンとパラジウム触媒の存在下で反応させると、インドール 3 が生成する。この反応の機構を下に示す。



- 段階(a)–(c)がどのような反応に分類されるか、反応の名称を示せ。
- 中間体 A の構造式を示せ。
- 中間体 B は中間体 C との平衡状態にある。この現象を説明せよ。
- 化合物 1 由来のアミノ基は、B の状態からでなく、C の状態から分子内反応して生成物 3 を与える。その理由を説明せよ。

問6. RuBr₂[(*R*)-binap]を触媒として用い、ラセミ体の α -アミノ- β -ケトカルボン酸エステル 1 を水素化したところ、*anti* 体の α -アミノ- β -ヒドロキシカルボン酸エステル 2 はほとんど生成せず、光学活性な *syn*-2 が定量的に得られた(式 1)。この反応では、式 2 に示すように 1 のラセミ化を伴って反応が進行している。



- (*R*)-1、(*S*)-1 どちらも、この不斉触媒によってケトンが水素化され *R* 体の絶対配置をもつアルコールを選択的に与える。主に生成する *anti*-2、*syn*-2 の絶対配置をそれぞれ示せ。
- この反応で反応速度 *k_R*、*k_S*、*k_{inv}* がどのような大小関係にあれば、*anti*-2 と *syn*-2 がほぼ同量生成するか、等号、不等号を用いて示せ。ただし、1 が完全に消費されるまで反応を行ったとする。
- 実際には *anti* 体はほとんど生成することなく *syn* 体が高収率で得られるが、この場合、反応速度 *k_R*、*k_S*、*k_{inv}* がどのような大小関係になるか、等号、不等号を用いて示せ。