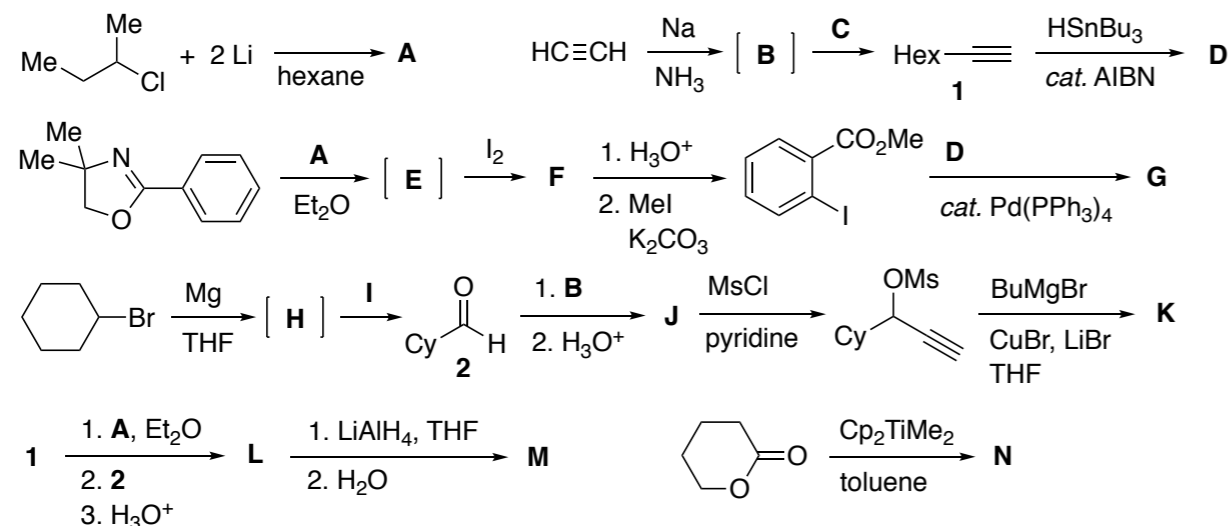
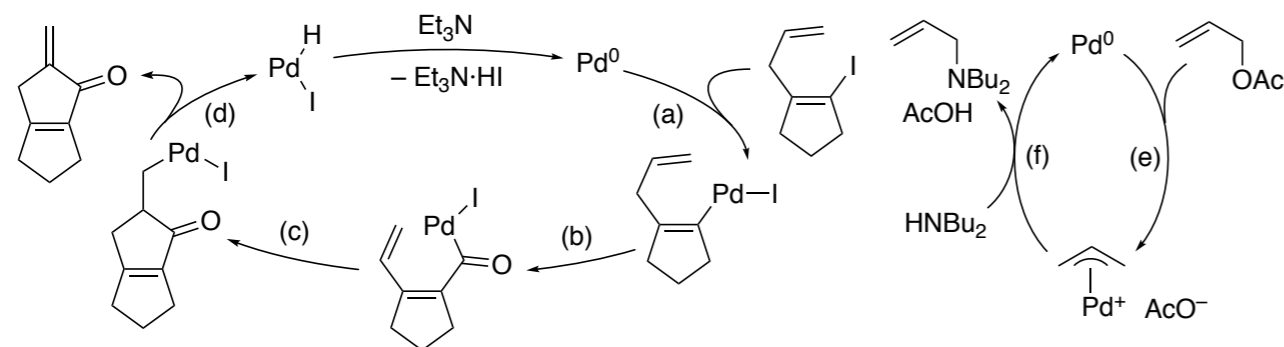


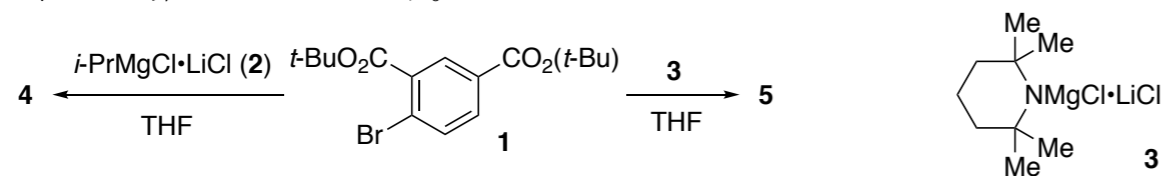
問1. 次の反応式について、A-Nとして最も適切な化合物の構造式を示せ。なお、Meはメチル基、Etはエチル基、Buは直鎖ブチル基、Hexは直鎖ヘキシル基、Cyはシクロヘキシル基、Phはフェニル基、Msはメタンスルホニル基、Cpはシクロペンタジエニル配位子を示す。



問2. 以下に示す二つの触媒反応の機構について、段階(a)-(f)はそれぞれどのような反応に分類されるか、反応の名称を示せ。なお、Acはアセチル基を示す。

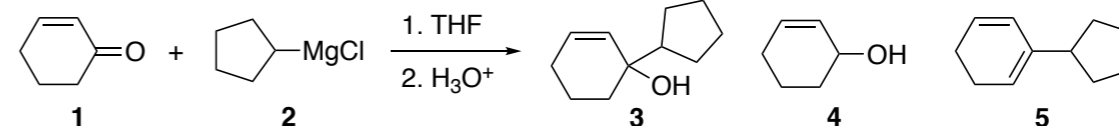


問3. 化合物1とマグネシウム化合物2あるいは3を反応させると、それぞれ Grignard 反応剤4あるいは5を与えると考えられる。これらの反応について、以下の設問に答えよ。なお、*i*-Prは2-プロピル基、*t*-Buは第三ブチル基を示す。



- Grignard 反応剤 4 および 5 の構造式を示せ。
- 反応剤 2 と 3 により化合物 1 から異なる Grignard 反応剤が生成しうる理由を説明せよ。
- 4 や 5 では Grignard 反応剤と反応するカルボン酸エステルが分子内に共存している。4 や 5 を高収率で得るために注意すべき点を説明せよ。
- 化合物 4 の溶液に 1 と触媒量の適切なニッケル錯体を加える。この反応混合物から予想される主生成物の構造式を示せ。

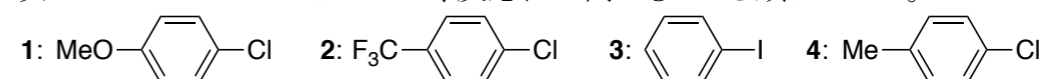
問4. 2-シクロヘキセノン 1 と Grignard 反応剤 2 との反応について、以下の設問に答えよ。



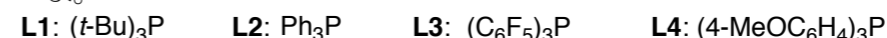
- THF 中で 1 を 2 と反応させると、期待される生成物 3 ではなく、4 が主生成物になる。4 が生成する反応経路(遷移状態)を示せ。
- 化合物 1 から化合物 3 を高収率で得るためにはどのようにしたら良いか、簡潔に説明せよ。
- 化合物 3 が生成する場合、反応後の酸処理によって 5 が生成する可能性がある。5 の生成を回避するにはどのようにしたら良いか、説明せよ。

問5. パラジウム錯体 Pd(0)L_n (n = 2-4)へのハロアレーンの酸化的付加について、以下の設問に答えよ。

(1) 次のハロアレーン 1-4 について、反応性の高いものから順に並べよ。



(2) 次の配位子 L1-L4 が配位した 0 価パラジウム錯体について、反応性の高いものから順に並べよ。

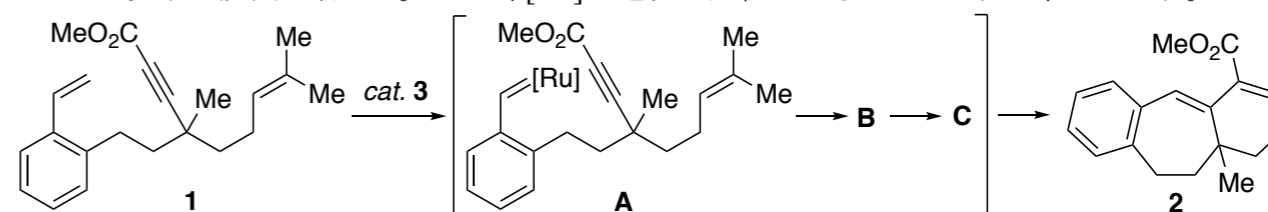


(3) (4-MeC₆H₄)₃P (L5)あるいは(2-MeC₆H₄)₃P (L6)が配位した 0 価パラジウム錯体について、より反応性が高いものを記号で示せ。また、その理由を説明せよ。

問6. 水素と一酸化炭素の混合ガスの雰囲気下、触媒量の RhH(CO)(PPh₃)₃ と 1-ヘキセンの溶液を攪拌した。この反応について、以下の設問に答えよ。

- この実験で進行する反応の名称を示せ。
- 主生成物の構造式を示せ。
- この反応では、RhH(CO)(PPh₃)₃ から 1 分子の PPh₃ が解離して生じる RhH(CO)(PPh₃)₂ が触媒活性種となる。RhH(CO)(PPh₃)₃ のままでは触媒として機能しない理由を説明せよ。
- 問 2 にならって、この反応の機構を示せ。
- 位置選択性の観点から、(2)で示した化合物が主生成物になる理由を説明せよ。

問7. Grubbs 触媒 3 の存在下で化合物 1 を分子内反応させると、2 が生成すると考えられる。この反応について以下の設問に答えよ。ただし、[Ru]は適切な配位子をもつルテニウム原子を示す。



- Grubbs 触媒とよばれるルテニウム錯体の構造式を一つ示せ。
- ルテニウム錯体 3 は化合物 1 と反応し、カルベン-ルテニウム中間体 A を与える。ここで、3 が選択的にベンゼン環上のビニル基と反応する理由を簡潔に説明せよ。
- [Ru] を用い、カルベン-ルテニウム B およびメタラシクロプロタン中間体 C の構造式を示せ。
- この触媒反応に伴って生じる副生物の構造式を示せ。