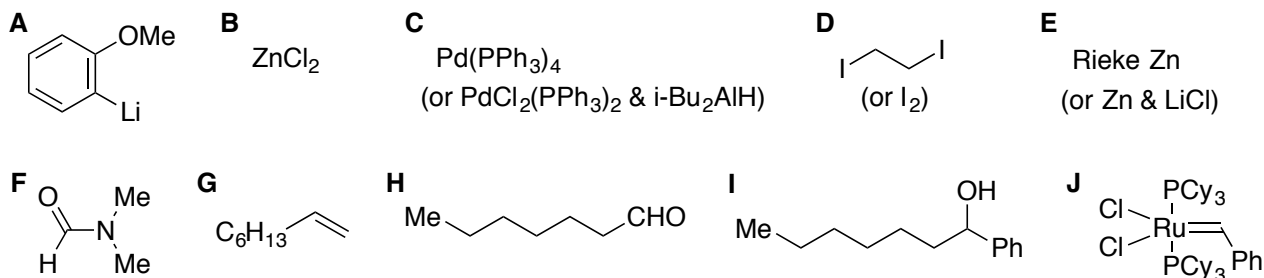
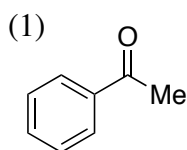


問1.



- 問2. (1) **2** が生成する過程で生じるアリルラジカルは通常のアリルラジカルより安定であり、寿命が長く、アリルラジカルの濃度は大きくなりやすい。そのため、通常の Grignard 反応剤の調製の場合よりも二量化(ホモカップリング)おこりやすいから。
- (2) 塊状のマグネシウムは重量あたりの表面積が小さく、ある瞬間において **1** と反応できるマグネシウム原子の数が少ないから。
- (3) 二量化を防ぐために、生成したアリルラジカルをすみやかにマグネシウムと反応させることによりアリルラジカルの濃度を低くするため。

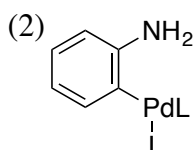
問3.



- (2) **1** の **4** への求核付加によって生じる中間体 **A** では、アミドのメキシ基の酸素原子がマグネシウムに配位してキレートを形成する。それによって、酸による加水分解を受けない限りアミノ基の脱離が抑制され、**A** は安定に存在する。そのため、2 分子目の **1** は **A** と反応できず、**4** は **2** と異なる生成物を与える。

問4. **3 > 2 > 1 > 4**

- 問5. (1) (a) 酸化的付加 (b) 挿入 (c) ( $\pi$ -配位子への) 求核攻撃



- (3) **B** は( $\sigma$ -アリル)パラジウムである。金属と結合しているアリル基は、二重結合部位が金属と相互作用することによりハプト数 3 の $\pi$ 配位が可能になる。そのため、**B** は( $\pi$ -アリル)パラジウム **C** と平衡状態にある。
- (4) ( $\sigma$ -アリル)パラジウムのアリル配位子は求核的であるのに対し、( $\pi$ -アリル)パラジウムのアリル配位子は求電子的だから。  
 アリル配位子が $\pi$ 配位することによって、p-軌道の電子密度が低下するため、求電子的になるから。

問6. (1) *anti*-**2**: 2*R*,3*R*      *syn*-**2**: 2*S*,3*R*

(2)  $k_R = k_S$  (あるいは、「 $k_{inv} = 0$ 」、「 $k_R, k_S \gg k_{inv}$ 」)

(3)  $k_S, k_{inv} \gg k_R$  (あるいは、「 $k_{inv} \gg k_R$  and  $k_S \gg k_R$ 」、「 $k_S \gg k_{inv} \gg k_R$ 」など)