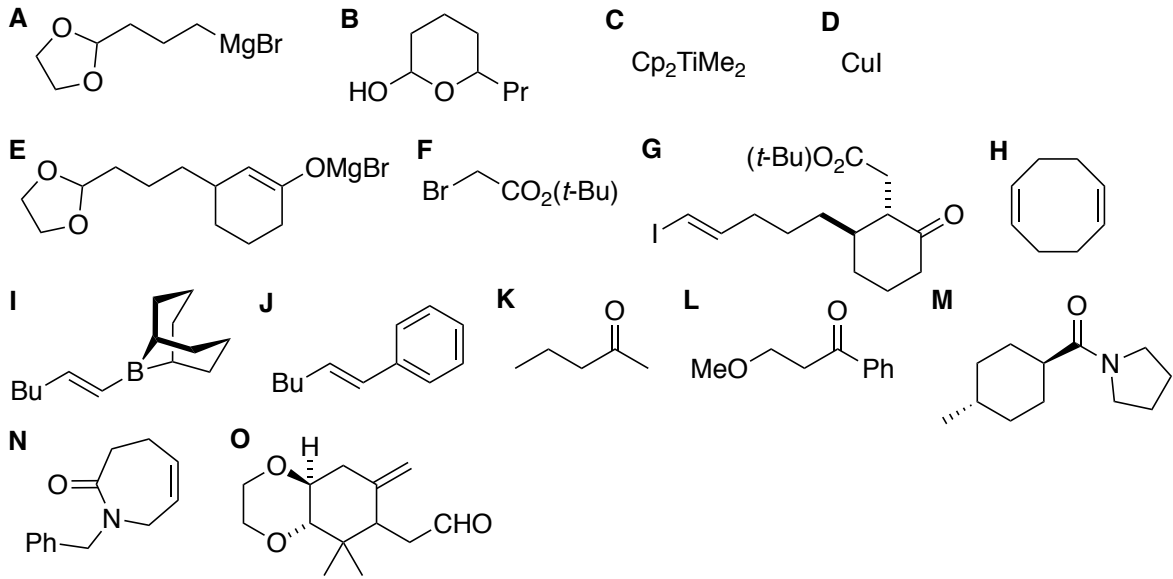


問 1.



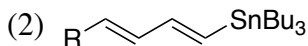
問 2. 3 > 4 > 2 > 1

問 3. 4 > 1 > 3 > 2

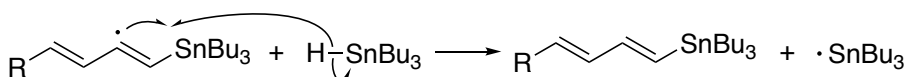
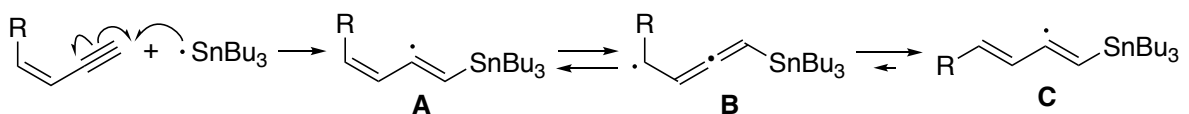
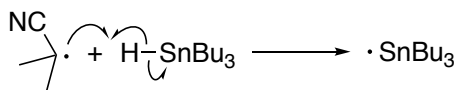
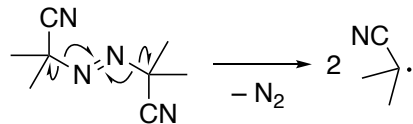
問 4. 3 > 4 > 1 > 2

理由： 還元的脱離をおこすには、脱離する二つの配位子間の軌道相互作用が必要である。メチル配位子では、Pd-C結合のσ軌道がこの相互作用に関与するが、指向性が強いため隣接する配位子と相互作用するためには軌道にひずみが生じる。フェニル配位子では、π軌道がこの軌道相互作用に関与できるため、このひずみが小さくなり、還元的脱離の遷移状態が安定化する。ヒドリド配位子では、水素原子上の軌道には指向性がなく、ひずみを生じることなく隣接する配位子を軌道相互作用することができる。以上から、ヒドリド配位子、フェニル配位子、メチル配位子の順に還元的脱離の遷移状態を形成する際の軌道のひずみが大きくなるからである。

問5. (1) ラジカル開始剤



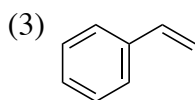
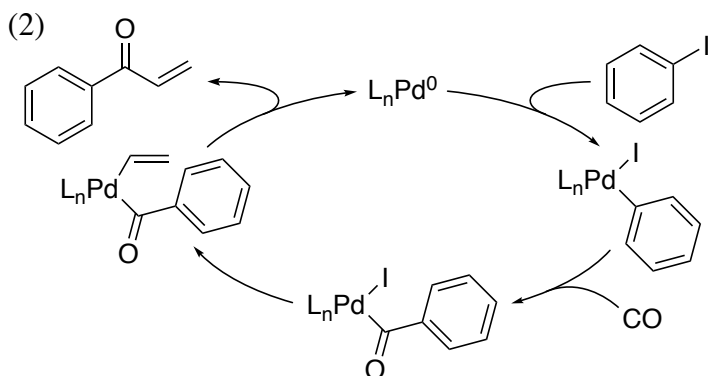
(3) この反応の機構は下のとおりである。



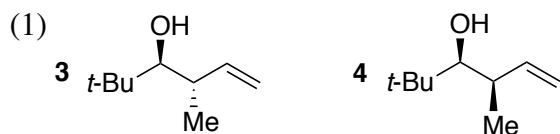
スズラジカルが化合物 **1** の末端アルキンに付加し、*E,Z* 体のアルケニルラジカル **A** が生成する。**A** はアルキル(アレニルメチル)ラジカル **B** と互変異性の関係にある。**B** では **A** の幾何異性が失われているため、**B** が元のアルケニルラジカルに戻る際、*E,E* 体のアルケニルラジカル **C** になりうる。このような経路を経て、**A** は熱力学的により安定な **C** に容易に異性化するから、**1** のアルケン部位の立体配置は *Z* から *E* に反転する。

- 問6. (1) (a) 酸化的環化 (b) β -水素脱離 (c) 還元的脱離
 (2) (a) +2 (b) +4 (c) +4

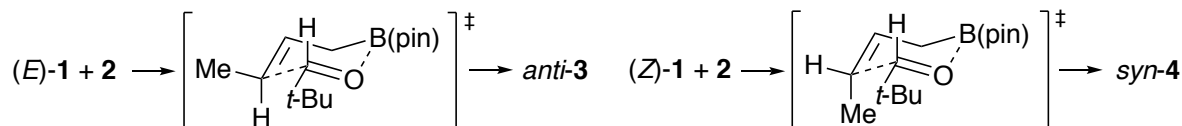
問7. (1) フッ化カリウム水溶液を加えてしばらく攪拌することによって、副生物である Bu_3SnI あるいは $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ は不溶性のフッ化スズ化合物に変換される。その結果として生じる沈殿はろ過によって除去できる。



問8.



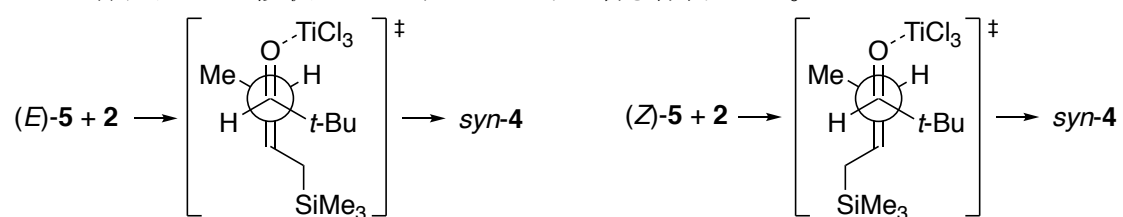
(2) **1** のホウ素原子はルイス酸性を示すので、**2** のカルボニル酸素がホウ素原子に配位する。この配位によって、カルボニル炭素の反応性が向上するため、この反応は **1** の *t*-Bu 基がエクソトリアル位を占める 6 員環遷移状態を経由して進行する。



(*E*)-1 と **2** との反応の遷移状態では、**1** の γ 位の Me 基はエクソトリアル位を占めることになり、*anti* 体が主生成物となる。一方、(*Z*)-1 の反応では、 γ 位の Me 基はアキシアル位を占めることになるため、 γ 炭素由来の炭素上のみ立体化学が反転した *syn* 体が主生成物となる。

(3) アリルシラン **5** を求核剤とした場合、**5** のケイ素原子上には空の *p* 軌道はなく、ルイス酸性を示さない。そのため、**2** はルイス酸 TiCl_4 への配位によって活性化されることによって **5** の求核攻撃を受けることができるので、この反応は非環状の遷移状態を経て進行する。求核剤はカルボニル基の π^* 軌道に電子を供与するようにカルボニル炭素に接近するので、

軌道の重なりが大きくなるように **2** の C-O 二重結合と **5** の C-C 二重結合が互いに平行になる立体配座の遷移状態がエネルギー的に最も有利となる。



このような非環状の遷移状態では、**5** は γ 位の Me 基と **2** の *t*-Bu 基との立体反発を避けるように反応が進行し、CH₂SiMe₃ 部位がもたらす立体障害は反応にほとんど影響を与えないので、E 体も Z 体も同じ立体化学の *syn*-**4** を立体選択的に与える。