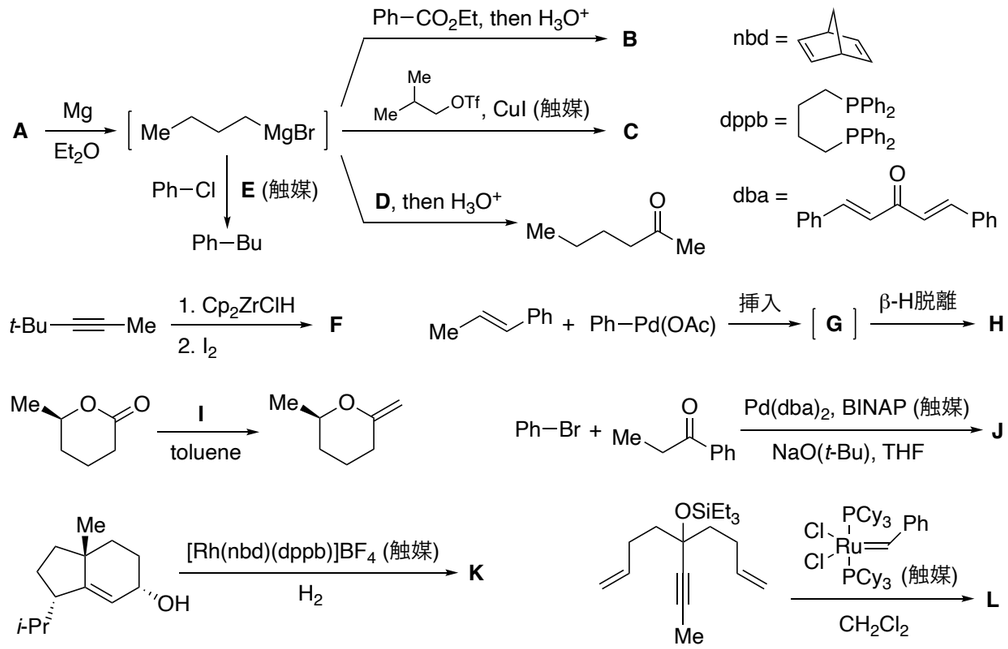
有機金属化学　試験　　2022 年 2 月 7 日（月）

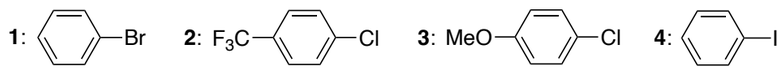
問1. 次の反応式について、**A–L** として考えられる主生成物、適切な基質ならびに反応剤の構造式を示せ。必要に応じて立体化学が明確になるように示すこと。



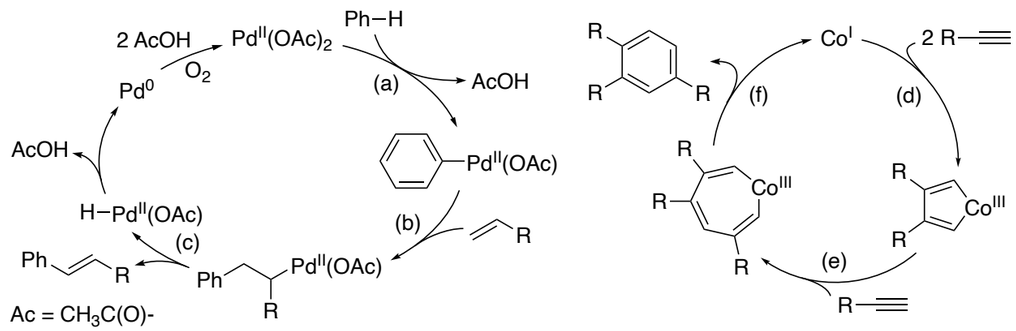
問2. 有機リチウム化合物 **1–4** について、塩基性度の大きなものから順に並べよ。

1: *i*-Pr_2NLi　　**2**: BuLi　　**3**: PhC≡CLi　　**4**: PhLi

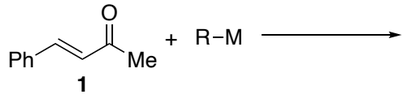
問3. ハロアレーン **1–4** について、0 価パラジウム錯体への酸化的付加に対する反応性が低いものから順に並べよ。



問4. 次の二つの触媒反応の反応機構について、段階(a)–(f)がどのような反応に分類されるか、反応の名称を示せ。

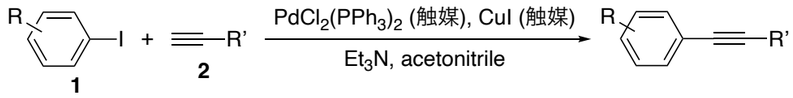


問5. α,β-不飽和ケトン **1** と有機金属化合物（R–M）との反応について、以下の設問に答えよ。



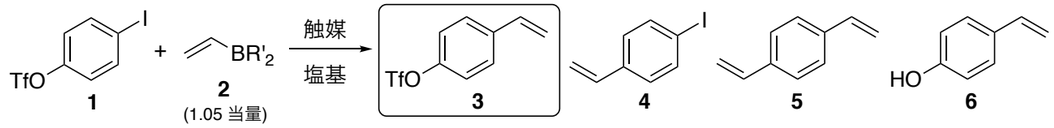
(1) **1** と有機リチウム化合物（R–Li）との反応における一般的な主生成物の構造式を示せ。
(2) シアン化銅（I）に 2 当量の R–Li を反応させて調製される有機銅化合物の構造式を示せ。
(3) (2)で調製された有機銅化合物と **1** との反応における一般的な主生成物の構造式を示せ。
(4) (1)と(3)では、互いに異なった化合物が主生成物になる。その理由を説明せよ。

問6. Sonogashira 反応は、パラジウム触媒によるハロアレーン **1** と末端アルキン **2** とのクロスカップリング反応である。通常、この反応は **1** に対して 1 当量以上のアミンと触媒量のヨウ化銅（I）の共存下で行われる。この反応について、以下の設問に答えよ。

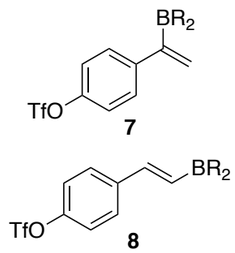


(1) アミンの役割を説明せよ。
(2) ヨウ化銅の役割を説明せよ。これらの反応から生じる化合物の構造式を示せ。
(3) **問3**の反応機構の図にならって、この触媒反応の反応機構を示せ。
(4) 化合物 **1** の代わりにハロアルカン（例えば、ヨードエタン）を用いると、Sonogashira 反応はうまく進行しない。その理由を説明せよ。

問7. 化合物 **3** を合成したいと考え、**1** と **2** の Suzuki–Miyaura 反応を試みたところ、**3** の生成は確認されたものの、化合物 **4–8** の生成も確認された。ある反応条件（条件 A）で反応を試みたところ、20% の **1** が消費され、**3–8** が **3**:**4**:**5**:**6**:(**7**+**8**) = 19:0:1:0:0:0 の割合で生成し、それ以外のベンゼン環をもつ化合物の生成は確認されなかった。さらに、いくつかの異なる反応条件（条件 B–F）でこの反応を試みたところ、下表のような結果が得られた。これらの実験について、以下の設問に答えよ。



条件	**1** (転化率, %)	**3**	**4**	**5**	**6**	**7** + **8**	**7** : **8**
A	20	19	0	1	0	0	–
B	100	1	0	0	0	4	1 : 1.5
C	80	30	1	4	15	0	–
D	80	12	1	5	2	0	–
E	80	17.5	0	6.5	0	1	1.2 : 1
F	50	10	1	5	0	4	1 : 2



(1) 化合物 **7** や **8** が生成する理由を簡潔に説明せよ。
(2) 条件 B で使用されたと考えられる塩基を一つ示せ。
(3) 条件 A–D のうち、最も目的にかなっている結果を示していると考えられるものを選び、そのように判断した理由を説明せよ。
(4) 実験結果の示し方として上表のような示し方は適切かどうか、を論ぜよ。