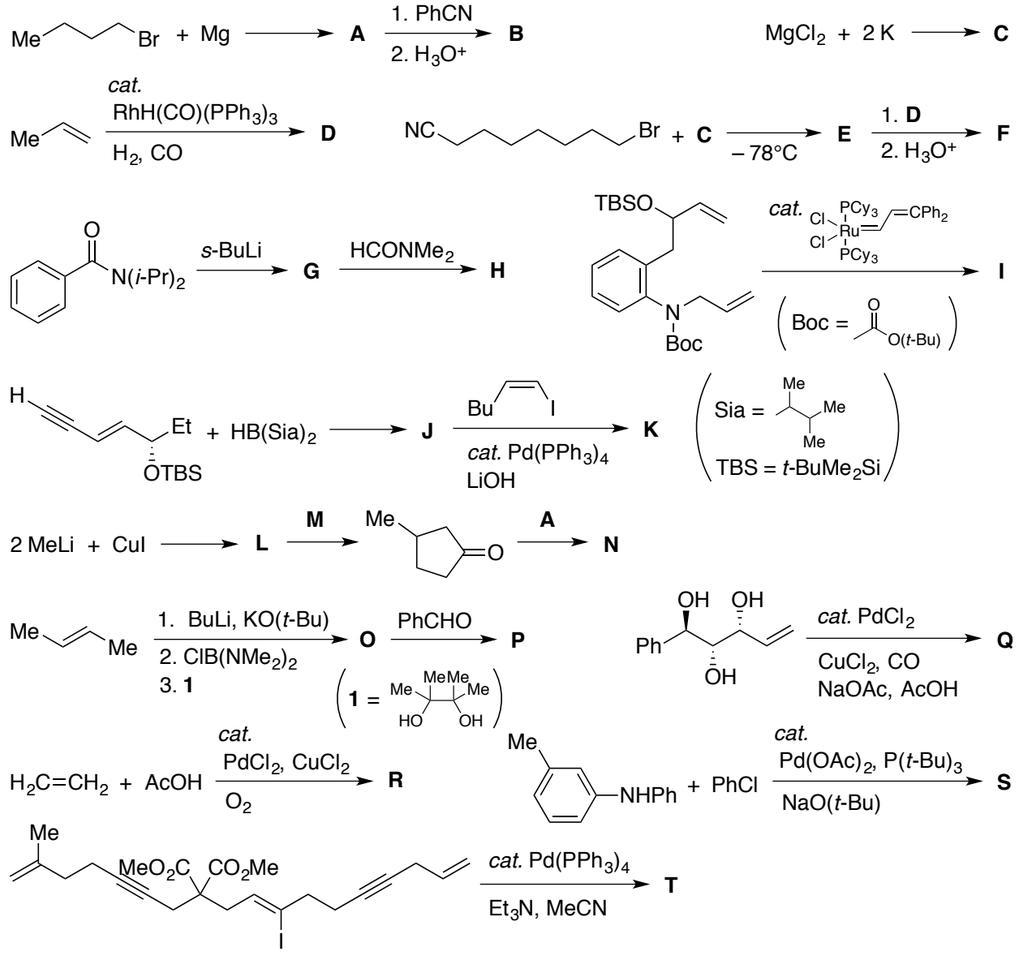
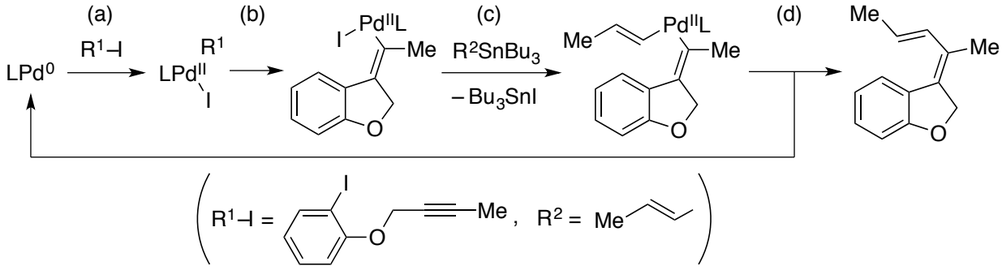
有機金属化学（反応有機化学）　試験　　2014 年　2 月　3 日（月）

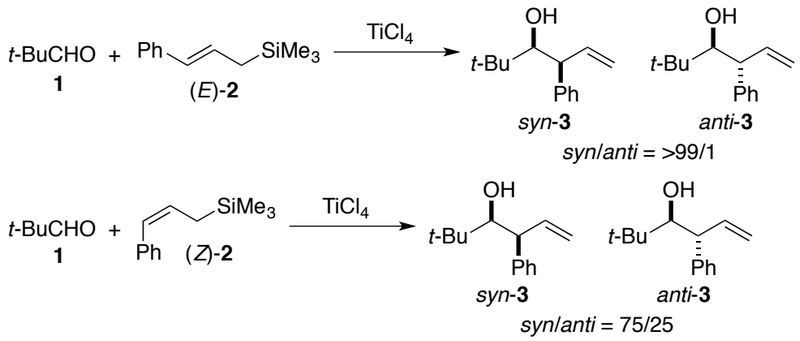
問1． 次の反応式について、化合物 **A–T** の構造式を示せ。立体選択的あるいは特異的な反応の場合、生成物の立体化学が明確になるように構造式を示せ。



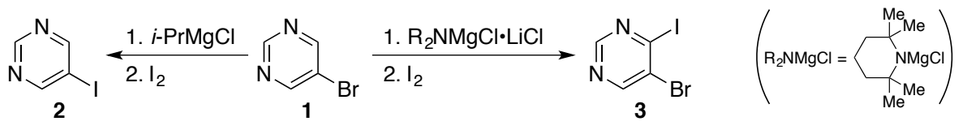
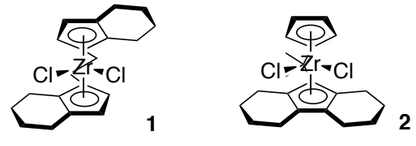
問2． ある触媒反応の機構を下に示す。段階(a)–(d)がどのような反応に分類されるか、反応の名称を示せ。なお、図中の L は反応に直接関与しない金属上の配位子を示す。



問3． $TiCl_4$ を利用してアルデヒド **1** に *E* 体のシンナミルシラン(*E*)-**2** を反応させても、*Z* 体のシンナミルシラン(*Z*)-**2** を反応させても、どちらも *syn* 体の生成物 *syn*-**3** を優先的に与え、*anti* 体の生成が主になることはなかった。どちらのシンナミルシランを使っても *syn*-**3** が主生成物になる理由を Newman 投影式を使って説明せよ。



問4． 5-Bromopyrimidine (**1**)と Grignard 反応剤から生じる有機金属反応剤を I_2 と反応させると、Br が I に置換された生成物 **2** が得られた。一方、**1** とマグネシウムアミド $R_2NMgCl{\cdot}LiCl$ から生じる有機金属反応剤に I_2 を反応させると、Br のオルト位がヨウ素化された化合物 **3** が得られた。このような違いが生じる理由を簡潔に説明せよ。



問5． 塩化ジルコノセン（Cp_2ZrCl_2）を MAO（$[AlMeO]_n$）と反応させると、Al 上のメチル基が Zr 上に移動（トランスメタル化）し、Zr–C 結合をもつ金属錯体が生成する。この金属錯体はアルケンの重合に対する優れた触媒になる。ところで、ジルコノセンのシクロペンタジエニル配位子（Cp）を化合物 **1** や **2** のように換えてみた。どちらのジルコニウム錯体を触媒として利用しても、プロピレンが効率よく重合したが、得られたポリプロピレンの性質は大きく異なっていた。触媒の種類によって得られるポリプロピレンの性質が大きく変わる理由を説明せよ。