

## 有機合成化学

【問1】 Grignard 試薬について記した下記の文章を読み、1)～4) に答えよ。

Grignard 試薬の最も一般的な合成法は、a) 有機ハロゲン化物と金属マグネシウムとの反応である。この反応は、b) N<sub>2</sub>や Ar などの不活性雰囲気下、よく乾燥させたエーテル系の溶媒中で行う。Grignard 試薬は会合しやすく、c) 溶液中では単量体 RMgX のみでなく、二量体、ジオルガノマグネシウム、およびハロゲン化マグネシウムなどとの平衡状態で存在する。

1) 下線部 a) の反応の種類として最も適切なものを次の中から1つ選べ。

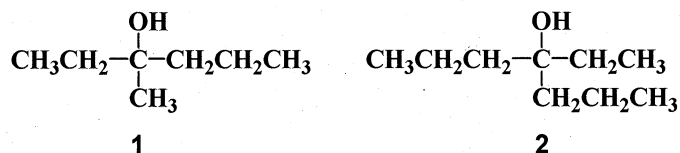
酸塩基反応、酸化還元反応、金属交換反応（トランスメタル化）

2) 下線部 b) に示す条件下でベンジルクロリド (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl) と金属マグネシウムから Grignard 試薬を合成している最中に、誤って反応液を空気と接触させたところ、希塩酸で後処理したのちにベンジルアルコール (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH) が得られた。これは、空気中のどのような成分が Grignard 試薬と反応した結果か、その成分を化学式で答えよ。

3) 下線部 c) の発見者を次の中から1人選べ。

Philippe A. Barbier, F. A. Victor Grignard, Wilhelm J. Schlenk

4) 炭素数4個以下のアルデヒド、ケトン、またはエステルと1種類の Grignard 試薬のみ（炭素数は限定しない）を原料物質として用いて、アルコール **1** および **2** を合成する方法を、それぞれ、反応式で示せ。マグネシウムアルコキシドからアルコールを遊離するときは、希塩酸 (dil HCl) を用いよ。



【問2】 次の有機金属化合物を、枠内に示した試薬のみを用いて合成する方法を反応式で示せ。ただし、使わない試薬があってもよい。反応式は両辺の各原子の数が等しくなるようにする（マスバランスをとる）こと。また、必要ならイオン化傾向、電気陰性度の序列を参考にせよ。

1) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd

CdCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>MgCl, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn

イオン化傾向：Mg > Cd > Sn

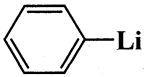
電気陰性度：Sn > Cd > Mg

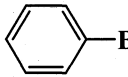
2)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Zn}$

$\text{Zn}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cs}, (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Hg}$

イオン化傾向:  $\text{Cs} > \text{Zn} > \text{Hg}$

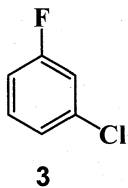
電気陰性度:  $\text{Zn} > \text{Hg} > \text{Cs}$


3) 

,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CLi}, (\text{CH}_3)_3\text{CLi}$

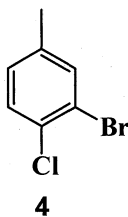
【問3】 枠内に示した物質または物質の組み合わせのみを基質および試薬として用いて、化合物 **3**~**5** を合成する合理的な経路を1つずつ示せ。使わない物質または物質の組み合わせがあってもよい。aq は水溶液を示す。o-異性体と p-異性体の混合物からは、p-異性体のみを再結晶により単離できるものとする。多段階の反応で合成する場合には、各段階の生成物も構造式で示すこと。

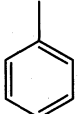
1)



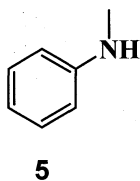
,  $\text{Cl}_2 + \text{Fe}, \text{CuCl}, \text{F}_2 + \text{Fe}, \text{Fe} + \text{aq HCl},$   
 $\text{HBF}_4, \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4, \text{NaNO}_2 + \text{aq H}_2\text{SO}_4$

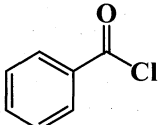
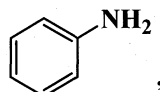
2)



,  $\text{Br}_2 + \text{必要に応じて Fe}, (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}, \text{Cl}_2 + \text{Fe}, \text{CuCl},$   
 $\text{Fe} + \text{aq HCl}, \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4, \text{NaNO}_2 + \text{aq HCl}, \text{aq NaOH}$

3)



, ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}, \text{CH}_3\text{NH}_2, \text{Br}_2 + \text{aq NaOH},$   
 $\text{NaBH}_3\text{CN} + \text{CH}_3\text{OH}$  (弱酸性条件下)