

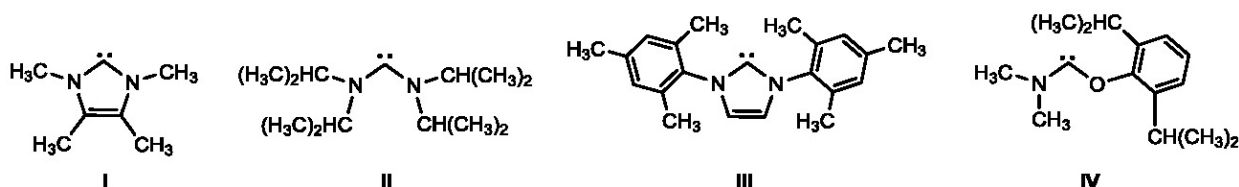
Preparatory Problems IChO 2012

Theoretical Problems

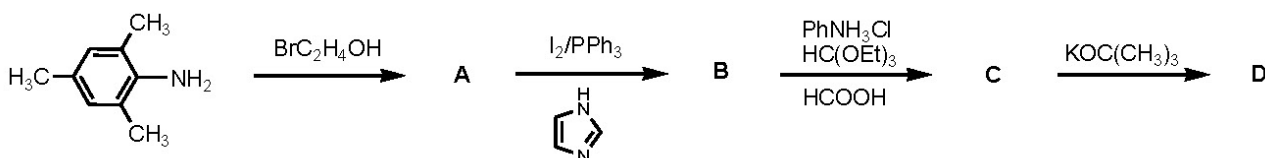
問題23. 難分解性カルベン

対または不對の2個の非共有電子（共有結合に関与しない電子）を持つ2価の炭素原子を有する化合物はカルベンとして知られている。多くの有機反応の中で、カルベンそのもの、または金属が配位したカルベンは不安定そして短寿命な中間体であると捉えられている。

1950年代、ロナルド・ブレスローは人体中でのビタミンB1を取り込む反応の中間体として安定なカルベンが存在していることを提唱した。1990年代に初めて難分解性（安定型）カルベンが単離された。いくつかの代表的な難分解性カルベン類を下記に示す。現在、いくつかの安定型カルベンは錯体化学における金属のように、化学分野における有機触媒や配位子に用いられている。そして、それらは一般に入手可能である。



- 全ての電子が対になっている（一重項カルベン）の場合と、二つの電子が同じスピンのある（三重項カルベン）の場合、それぞれの最も単純なカルベン CH_2 のルイス構造を書きなさい。
- 上記カルベン類の難分解性の説明となる、**I-IV**の共鳴構造を書きなさい。
- 上記カルベン類の難分解性に寄与する他の要因について書きなさい。
- 三重項カルベン CH_2 は一重項カルベンより極めて安定である。対照的に、上記**I-IV**の化合物は一般的に一重項カルベン CH_2 より生成される。三重項のものはより不安定で、単離されていない。何故か？
- 難分解性カルベン**D**を合成する以下の反応式中の**A-D**に当てはまる化合物を書きなさい。



- カルベンの化学において、可逆的に起きるカルベンの二量化はとても代表的な反応である。**I**の二量化反応の反応スキームを書きなさい。