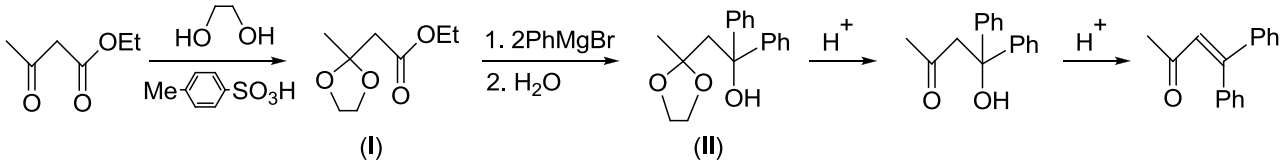
July 31, 2017

「無機化学Ⅲ」 学期末試験問題

【注意】 解答にあたっては、「考えの筋道」（どのような思考過程を経て結論に至ったのか）を明快に記すよう特に留意すること。文章で答えるべき箇所に図のみあるいは結論のみを記しただけでは不充分です。

問１　今学期に分子科学実験Ⅱで行った内容の一部を Scheme 1 に示す。これら一連の分子変換の鍵となるのは、有機マグネシウム錯体（Grignard 試薬）を用いて新しい炭素骨格を構築するステップである。以下の問いに答えよ。

Scheme 1



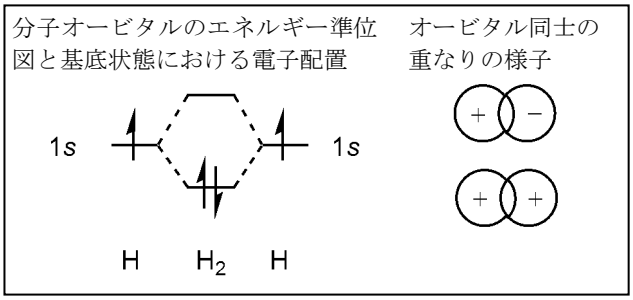
(1) (**I**) → (**II**)の反応がどのように進行しているかを、電子の流れを示す曲がった矢印を用いて示せ。

(2) マグネシウム－炭素結合のどのような性質を利用して、どのような反応により新しい炭素－炭素結合を生成させているのかを文章で説明せよ。

問２　以下の問いに答えよ。

(1) 遷移金属－NH_3 結合および遷移金属－CO 結合の各々について、遷移金属のオービタルと配位子のオービタルとのどのような重なり合いの結果として形成されているかを右の例にならって模式的に示し、文章で説明せよ。

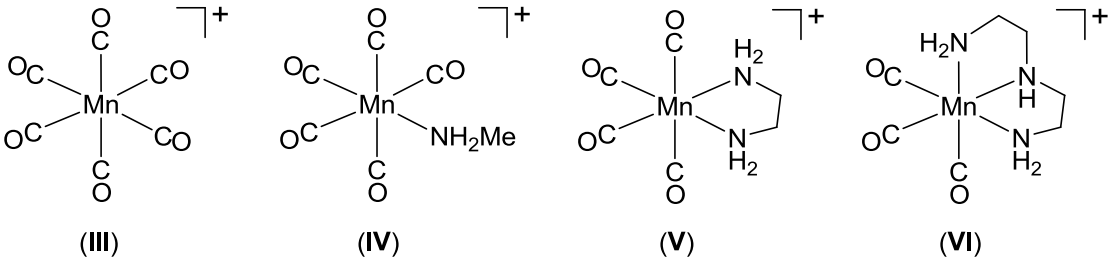
（例）



(2) アンモニアと比較して一酸化炭素は分光化学系列においてより上位にあることが観測されている。６配位８面体型錯体を例に、なぜそうなるのかを(1)をふまえて文章で説明せよ。必要であれば適宜図などを活用してもよい。

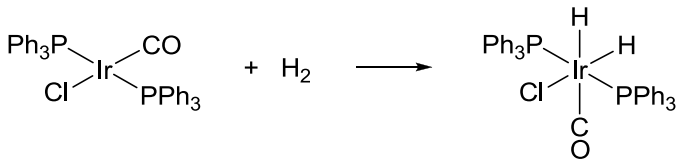
(3) ４種類のマンガン錯体(**III**)～(**VI**)について、以下の①、②を予想し、根拠と共に記せ。

① 赤外線吸収スペクトル中に観測されるν(CO)の値の相対的な大小関係
② 炭素－酸素結合距離の相対的な大小関係



(**III**)　(**IV**)　(**V**)　(**VI**)

問３　9 族元素である Ir の金属錯体(**VII**)と水素分子との反応を式(1)に示す。以下の問いに答えよ。



(1)

(**VII**)　　(**VIII**)

(1)　(**VII**)および(**VIII**)の各々について、電子対供与体法(Ionic Model)に基づいて以下の①～③を記せ。

① 中心金属の形式酸化数　　② 中心金属の最外殻 d 電子数
③ 各配位子から供される電子数　　④ ②と③の総和

(2)　式(1)の反応は常温付近の穏和な条件下で進行し、430 kJ·mol^{-1} もの大きい結合解離エンタルピーを有する H-H 結合が切断される。水素分子と(**VII**)のどのようなオービタル同士がどのように相互作用することで、式(1)の反応が進行していると考えられるかを、問２の例にならって図示したうえで、文章で説明せよ。