

# 「無機化学Ⅲ」 中間試験

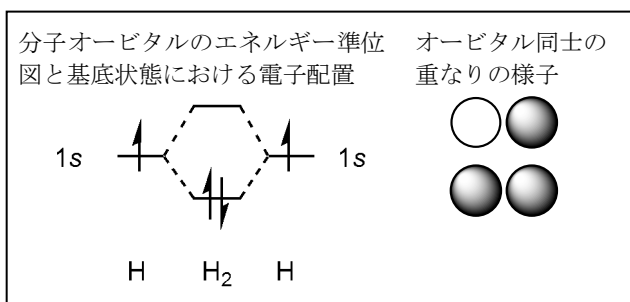
**【注意】** 文章での解答にあたっては、「考えの筋道」（どのような思考過程を経て結論に至ったのか）を明快に記すよう特に留意すること。単に図のみあるいは結論のみを記しただけでは不十分です。

問1 グリニャール試薬に関する以下の問いに答えよ。

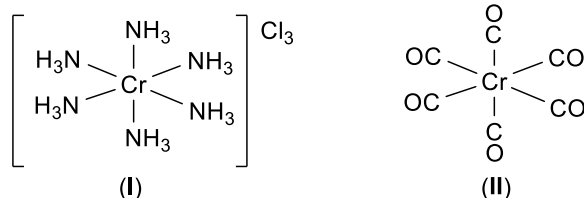
- グリニャール試薬はどのようにして合成することができるか。フェニルグリニャール試薬を例に化学反応式を記し、実験装置の概略を示したうえで、実験を実施するうえで注意する点を文章で記せ。
- ベンズアルデヒド、ジフェニルケトン、安息香酸エチルを、各々フェニルグリニャール試薬と反応させた後に加水分解を行った。各々の反応を化学反応式で示せ。
- (2)で記した反応のうちで、ベンズアルデヒド、ジフェニルケトン、安息香酸エチルとフェニルグリニャール試薬と反応がどのように進行していると考えられるかを、電子の流れを示す曲がった矢印を用いて記したうえで文章で説明せよ。

問2 以下の問いに答えよ。

- 遷移金属-NH<sub>3</sub> 結合および遷移金属-CO 結合は、各々遷移金属のどのオービタルと配位子のどのオービタルとがどのように重なり合って形成されているか。右の例にならって模式的に示したうえで文章で説明せよ。

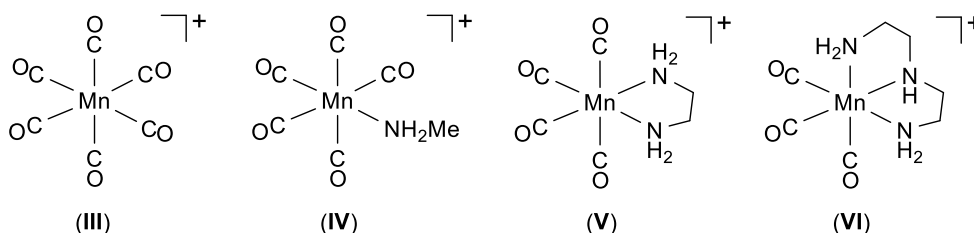


- 6配位8面体型構造を有する金属錯体 (I)、(II) について以下の問いに答えよ。



- (I)、(II) のCr 中心の形式酸化数を記せ。
- (I)、(II) の配位子が互いにすべて入れ替わった[Cr(CO)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>およびCr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>の合成はきわめて困難である。その理由を(1)をふまえて説明せよ。

- 6配位8面体型構造を有する4種類のマンガン錯体 (III)～(VI) について以下の問いに答えよ。



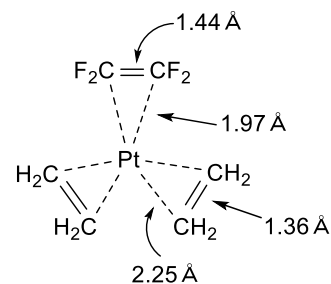
- (III)～(VI) のMn 中心の形式酸化数を記せ。
- (III)～(VI) の赤外線吸収スペクトル中に観測されるν(CO)の値及びC-O結合長の相対的な大小関係を予想し、判断の根拠と共に記せ。

【裏面に続く】

問3 遷移金属アルケン錯体に関する以下の問いに答えよ。

(1) 遷移金属-アルケン錯体における金属とアルケンとの結合は、遷移金属のどのオービタルとアルケンのどのオービタルとがどのように重なり合って形成されているか。問2(1)の例にならって示したうえで、文章で説明せよ。

(2) 白金-アルケン錯体  $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2=\text{CF}_2)$  の分子構造をX線構造解析により調べたところ、白金原子とアルケン炭素との結合距離、アルケン配位子中の炭素-炭素結合距離のいずれもが、右に示すように  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  配位子と  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  配位子とで大きく異なることが明らかとなった。この現象はどのように理解することができるか。(1)の結果をふまえて記せ。



(3) 白金-炭素結合距離、炭素-炭素結合距離以外に  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  配位子と  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  配位子とで構造上大きく異なっていると考えられる点を挙げよ。次いで、そのような差が生じる理由について記せ。

【参考】 元素の周期表

族 周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57~71 ランタノイド	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89~103 アクチノイド	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

ランタノイド (57~71)	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
アクチノイド (89~103)	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr