

無機化学特論 A 期末試験問題

問 1 (A)、(B) の化学反応について以下の問いに答えよ。

(A) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ から塩化物イオンが解離する反応

(B) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$ からプロトンが解離する反応

(1) (A)、(B) を化学反応式で示せ。

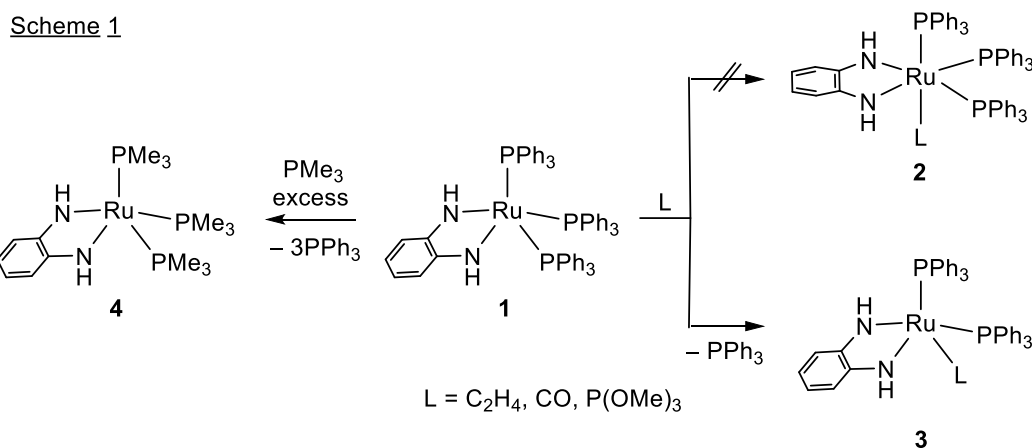
(2) (1) で記した化学反応式中のすべての金属錯体について、電子対供与体法に基づいて以下の①～④を記せ。

- 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 配位子から供与される電子数 ④ ②と③との和

(3) (A)、(B) のどちらが容易に進行すると考えられるか。遷移金属-CO 結合が遷移金属中心と CO のどのようなオービタル同士がどのように重なり合った結果形成されているのかを考慮し、判断の根拠と共に記せ。

(4) (A)、(B) のいずれもが進行する場合、各々の反応における溶媒の果たす役割にはどのような違いが観測されると考えられるか。

問 2 $\text{Ru}\{(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4-1,2\}(\text{PPh}_3)_3$ (**1**) を L (L = C_2H_4 , CO, $\text{P}(\text{OMe})_3$) と反応させると、付加反応生成物 $\text{Ru}\{(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4-1,2\}(\text{PPh}_3)_3\text{L}$ (**2**) ではなく、置換反応生成物である $\text{Ru}\{(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4-1,2\}(\text{PPh}_3)_2\text{L}$ (**3**) が選択的に得られた。 PPh_3 よりもサイズが小さく配位力の強い PMe_3 を **1** に対して過剰量反応させても、 $\text{Ru}\{(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4-1,2\}(\text{PMe}_3)_4$ ではなく $\text{Ru}\{(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4-1,2\}(\text{PMe}_3)_3$ (**4**) が生成した (Scheme 1)。以下の問いに答えよ。

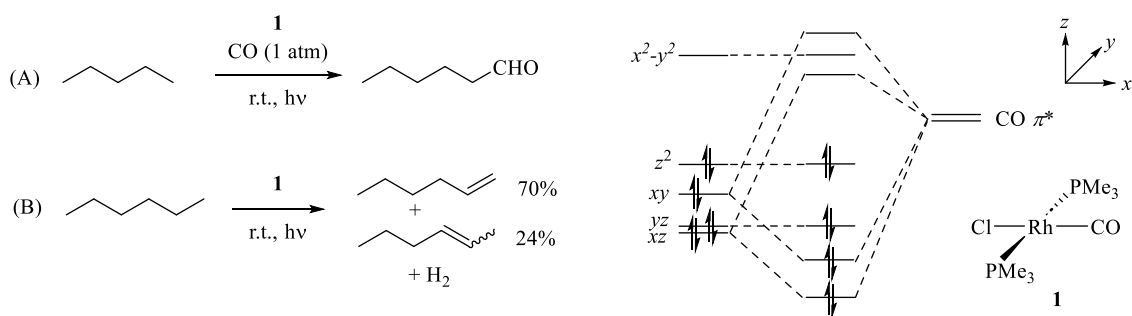


(1) **1** ~ **3** について、電子対供与体法に基づき、問 1 (2) に倣って①～④を示せ。

(2) **1** と L の反応において、**2** ではなく **3** が選択的に得られた理由を **1** 中の Ru-N 結合に注目して説明せよ。

【裏面に続く】

問3 平面4配位構造のロジウム錯体 $trans\text{-}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ (**1**) および **1** を触媒とする光照射下での反応 (A)、(B) について以下の (1)、(2) の問いに答えよ。



Rh—配位子間の σ 結合および Rh—CO 間の π 結合を考慮した **1** の定性的なエネルギー準位図

(1) 錯体 **1** は 360 nm に強い吸収を示し、光照射 (波長 290~420 nm) により 14 電子錯体 $[\text{RhCl}(\text{PMe}_3)_2]$ と CO を与える。光励起による錯体の電子状態の変化に言及しながら、この選択的な解離反応のメカニズムを説明せよ。

(2) 反応 (A)、(B) のそれぞれについて、合理的な触媒サイクルを示し、そこに含まれる各単位反応がそれぞれどのような反応であることを説明せよ。なお、説明にあたっては以下の2点に留意すること。

- 1) 触媒サイクルに関わる全ての錯体について、金属の形式酸化数と金属まわりの総価電子数を示す。
- 2) 以下の用語を適切に用いて説明する。

酸化的付加、還元的脱離、挿入、 β -ヒドリド脱離、解離、配位、 σ -錯体、C-H 結合。

問4 ロジウム錯体 $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ (**A**) およびヨウ化水素を触媒としてメタノールと CO から酢酸を合成する反応 (モンサント法) の触媒サイクルを以下に示す。このサイクル中の錯体 **B**, **C**, **D** の構造式を示せ。また、錯体 **A** から錯体 **B** が生成する反応および錯体 **D** から錯体 **A** が生成する反応は、それぞれどのような遷移状態を経由し、どのようなメカニズムで進行すると考えられるか。図と文章を書いて説明せよ。

