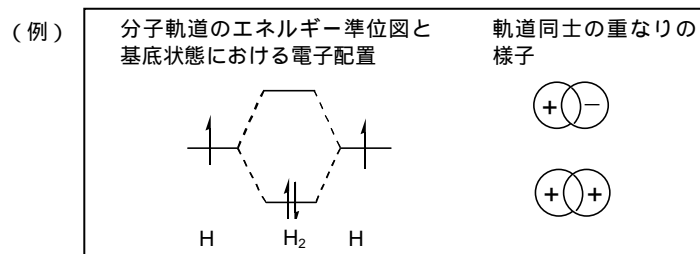


【注意】 解答にあたっては、「**考えの筋道**」(どのような思考過程を経て結論に至ったのか)を明快に記すよう特に留意すること。

問 1 遷移金属 - カルボニル錯体および遷移金属 - アルケン錯体に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 遷移金属の軌道とカルボニルまたはアルケンの軌道とがどのように重なり合って金属 - 炭素結合が形成されているかを、例にならって図を描いて説明せよ。



- (2) 遊離した状態と比較すると、遷移金属と結合することにより CO およびアルケン分子にはどのような構造上の変化が現れるか。(1)の内容をふまえ、図を描いて説明せよ。
- (3) カルボニルとアルケンとの遷移金属中心に対する配位子としての性質を比較し、類似点と相違点を整理せよ。

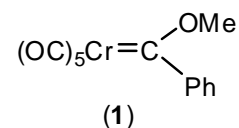
問 2 遷移金属 - 炭素二重結合を有する分子であるカルベン錯体に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 遊離の化学種としてのカルベン :C(X)Y の基底状態の電子配置は、カルベン炭素に直接結合している原子の種類によって異なることが知られている。以下の(a)、(b)の各々の場合について、基底状態の電子配置を示し、なぜそのような違いが生ずるのかを考察せよ。

- (a) X、Yの少なくとも一方が酸素、窒素、イオウなどのヘテロ原子である場合  
 (b) X、Yのいずれもが水素または炭素原子である場合

- (2) 前問(1)の(a)、(b)の各々の場合について、遷移金属のどのようなオービタルとカルベン炭素のどのようなオービタルとがどのように重なり合って金属 - 炭素二重結合が形成されるかを、問 1 の例にならって図を描いて説明せよ。

- (3) (1)の(a)のタイプのカルベンが遷移金属と結合している化合物の例を以下に示す。化合物 (1)の遷移金属 - 炭素二重結合の示す化学反応性について、典型元素間に形成される二重結合と比較して類似している点と特徴的な点を整理し、化学反応式とともに記せ。



( 注意：化学反応式を単に羅列することを求めているのではない。)

- (4) Fischer 型カルベン錯体(2)を  $\text{Br}_3$  で処理してカルベン配位子の臭素化を行い(3)の合成を試みたところ、当初の予想とは異なりカルビン錯体(4)が生成した (Scheme 1)。 (4)の遷移金属 - 炭素三重結合が、遷移金属のどのようなオービタルと炭素のどのような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と考えられるかを問 1 の例に倣って図を描いて説明せよ。

**Scheme 1**

