

「無機化学Ⅲ」 中間試験問題

【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）を文章で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。

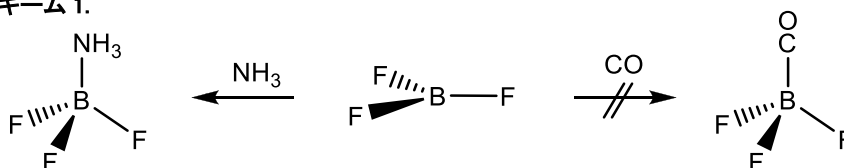
問1 Grignard 試薬に関する以下の問いに答えよ。

- (1) Grignard 試薬はどのようにして合成することができるか。化学反応式を記し、実験装置の概略を示したうえで、Grignard 試薬の合成実験を実施するうえで注意する点を文章で記せ。
- (2) Grignard 試薬を活用した炭素-炭素結合生成反応について、具体例を3つ化学反応式で示せ。次いで、それらの反応がどのように進行していると考えられるかを、化学反応式と電子の流れを示す曲がった矢印を適宜活用して文章で説明せよ。

問2 以下の問いに答えよ。

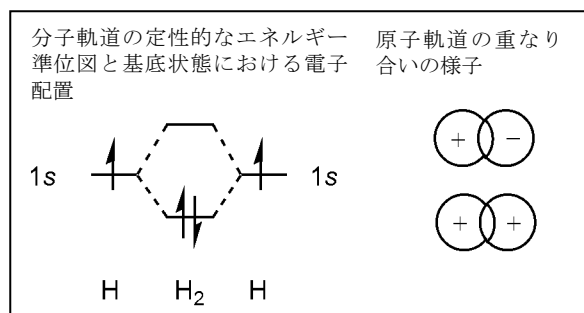
- (1) 典型的なLewis酸である BF_3 の化学反応性の例をスキーム1に示す。スキーム1から NH_3 と CO の BF_3 に対する電子供与性についてどのようなことがいえるかを記せ。

スキーム1.



- (2) NH_3 と CO とはいずれも遷移金属と結合を形成することが知られている。遷移金属- NH_3 結合と遷移金属- CO 結合の各々について、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相互作用して形成されているかを右の例にならって示したうえで、文章で説明せよ。

(例)



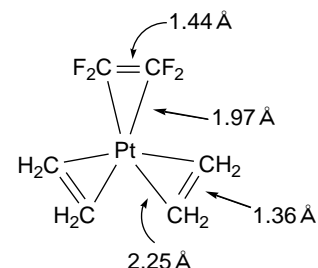
- (3) (1)、(2)をふまえ、遷移金属- NH_3 結合と遷移金属- CO 結合の結合エネルギーと中心金属の酸化状態との関係を記せ。
- (4) 以下の(a)~(c)に示す2通りの化合物を比較すると、IR スペクトルにおける、 ν_{CO} の値が低いのはどちらか。また、金属-炭素結合長が長いのはどちらか。判断の根拠とともに記せ。
 (a) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ と $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ (b) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ と $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{NH}_3)$ (c) $\text{W}(\text{CO})_5(\text{PMe}_3)$ と $\text{W}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)$

【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(2)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。

(4) 遷移金属に配位していない場合と比較して、遷移金属に配位することでアルケンにはどのような新たな化学反応性が発現するか。化学反応式を示したうえで説明せよ。

【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