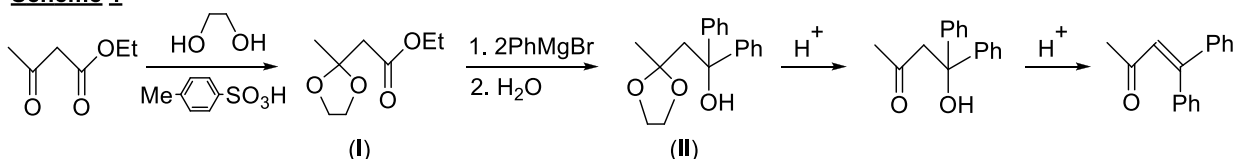


「無機化学Ⅲ」 中間試験問題

【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十分です。

- 問 1 今学期に分子科学実験Ⅱで行う実験内容の一部を 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-炭素結合を形成するステップである。以下の問いに答えよ。

Scheme 1

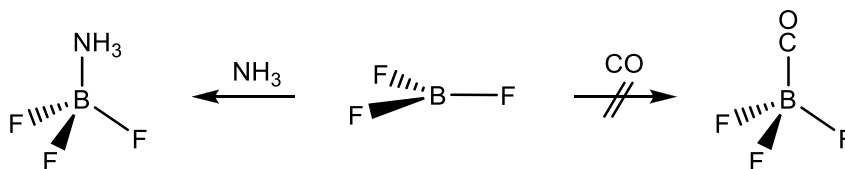


- (I) → (II) の反応がどのように進行しているかを、電子の流れを示す曲がった矢印を用いて示せ。
- (I) → (II) の分子変換においては、マグネシウム-炭素結合のどのような性質を利用して、どのような反応により新しい炭素-炭素結合を生成させているのかを文章で説明せよ。

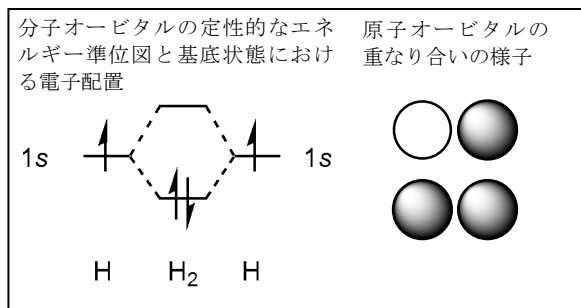
- 問 2 以下の問いに答えよ。

- 典型的なルイス酸である BF_3 の化学反応性の例を Scheme 2 に示す。Scheme 2 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。

Scheme 2.



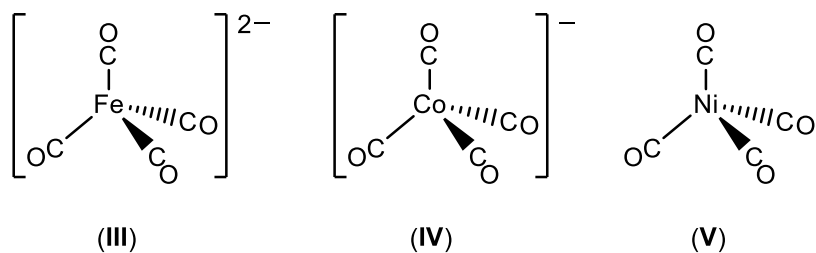
- NH_3 と CO とはいずれも遷移金属と結合（例）を形成することが知られている。遷移金属- NH_3 結合と遷移金属- CO 結合の各々について、遷移金属のどのオービタルと配位子のどのオービタルとがどのように相互作用して形成されているかを例にならって模式的に示し、次いで文章で説明せよ。



- (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。

裏面に続く

(4) 四面体構造を有するカルボニル錯体 (III) ~ (V) について次の問いに答えよ。



- (a) (III) ~ (V) の各々の金属中心の形式酸化数を記せ。
 (b) (III) ~ (V) の各々の金属中心の有する最外殻 d 電子数を記せ。
 (c) (III) ~ (V) の IR スペクトルにおける CO 伸縮振動に由来する吸収 (ν_{CO}) の値の相対的な大小関係を示し、判断の根拠を記せ。
 (d) (III) ~ (V) の炭素-酸素結合長の相対的な大小関係を示し、判断の根拠を記せ。

問 3 遷移金属アルケン錯体に関し、以下の問いに答えよ。

- (1) アルケンと遷移金属中心との結合が、互いのどのようなオービタル同士がどのように相互作用した結果形成されているか。問 2 (2) の例にならって図示したうえで、文章で説明せよ。
 (2) アルケンと CO 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

【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