

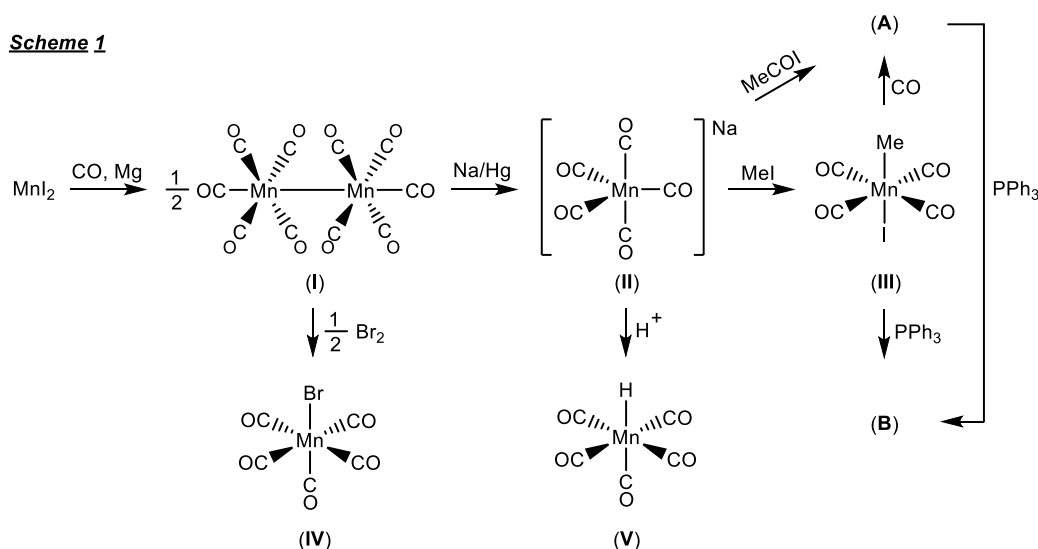
「無機化学Ⅲ」 学期末試験問題

【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。

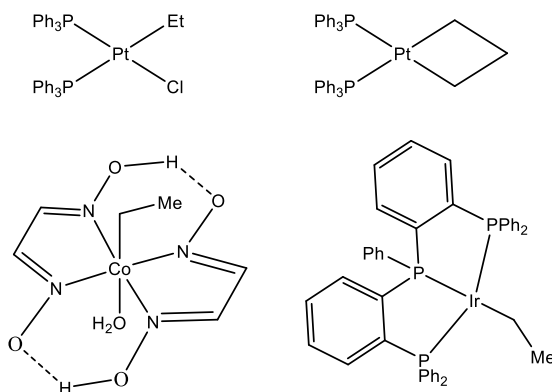
問1 マンガンカルボニル錯体 **(I)** の合成およびいくつかの反応を Scheme 1 に示す。以下の問いに答えよ。

- (1) MnI_2 と CO のみでは Mn 中心に CO が結合した化合物は生成しないが、同様の反応を金属マグネシウムの共存下で行うと **(I)** が得られる。なぜこのような現象が観測されると考えられるか。また、この反応で金属マグネシウムが果たしている役割を記せ。
- (2) 電子対供与体法 (Ionic Model) を基に、**(I)** ~ **(V)** の各々について以下の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 各配位子から供される電子数
 - ④ ②と③の総和
- (3) **(III)**、**(IV)**、**(V)** について、IR スペクトルにおける ν_{CO} の値および炭素-酸素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。
- (4) 化合物 **(A)**、**(B)** の構造を **(III)** にならって示せ。
- (5) **(III)** は Scheme 1 に示すように **(II)** から合成することができるが、**(IV)** から合成することも可能である。**(IV)** から **(III)** を合成する反応を化学反応式で示せ。

Scheme 1

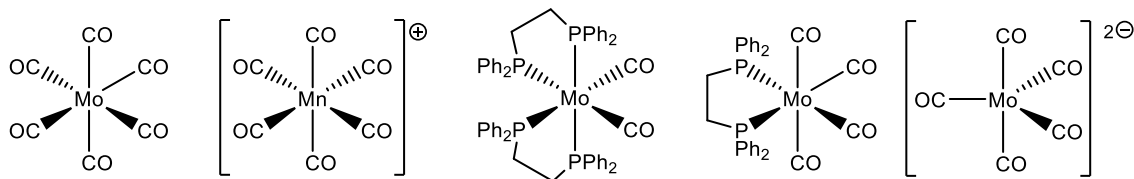


問2 以下に示すアルキル錯体の中には、速やかに分解するものと比較的安定に存在するものとが二つずつある。安定なアルキル錯体を示し、高い安定性がどのような理由により発現しているのか、説明せよ。

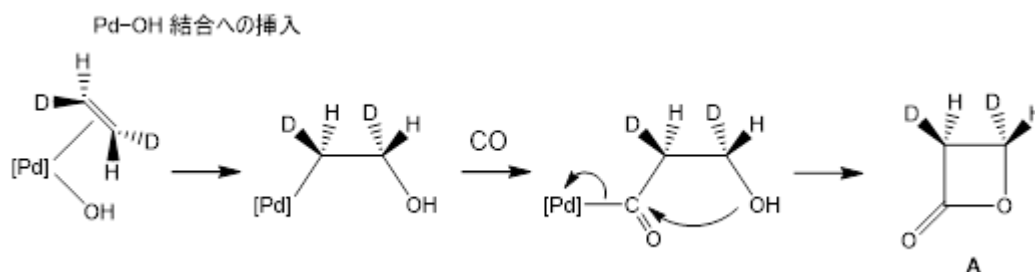


【裏面に続く】

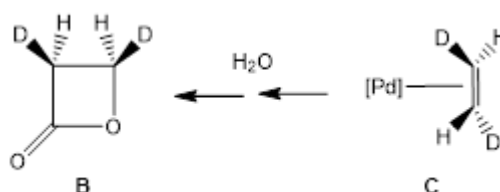
問3 以下に示すカルボニル錯体 L_nM-CO はアミノオキシド $R_3N=O$ との反応で CO_2 を放出しつつ、錯体 L_nM とアミン NR_3 を与える。アミノオキシドが求核剤として作用していることに注目して、錯体の反応性の序列を予測せよ。また、 $M-CO$ に形成される軌道相互作用を示しつつ、そのように予測した理由を記述せよ。



問4 Wacker 酸化の触媒サイクルには C-O 結合が形成される過程がある。その反応は、配位したエチレンが Pd-OH 結合に挿入することで進行すると考えられていた。しかしながら、その機構を検証するため *trans*-重エチレン- d_2 を用い CO 雰囲気下で Wacker 酸化の条件に付したところ、得られたラク톤は推定の *trans*-体 **A** ではなく (Scheme 1)、*cis*-体 **B** であった (Scheme 2)。ラク톤 **B** はエチレン錯体 **C** からどのような機構で生成しているのか説明せよ。



Scheme 1



Scheme 2

【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 ラネ	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 アク	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