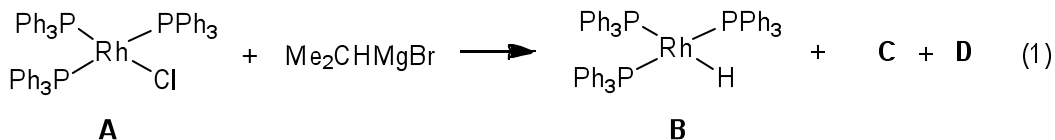


無機化学特論 期末試験問題

問1 9族元素であるロジウムの化合物の示す式(1)の反応について以下の問いに答えよ。



- (1) 生成物 **C**、**D** を化学式で示せ。
- (2) 式(1)に示す反応はいくつかの素反応を経て進行すると考えられる。それら素反応を化学反応式で示せ。
- (3) **A**、**B** および(2)に示した素反応に含まれるロジウム錯体の各々について以下の①～③を記せ。
- ① 中心金属の形式酸化数
 - ② 最外殻の d 電子数 (ionic model に従って数えよ)
 - ③ ②と配位子から供与される電子数との総数

問2 遷移金属カルボニル錯体に関する以下の問いに答えよ。

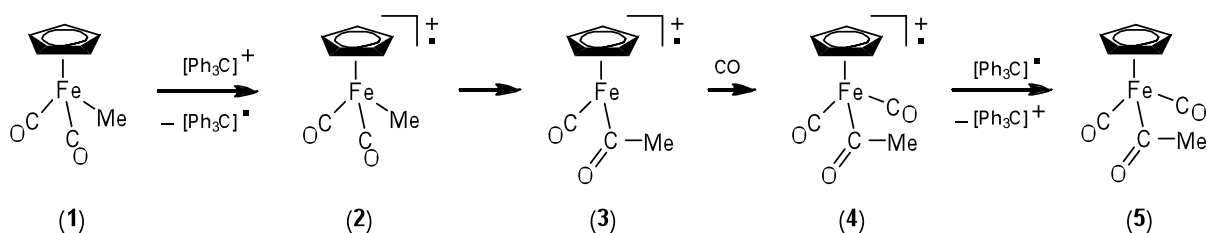
- (1) 遷移金属-CO 結合について、遷移金属の d オービタルと CO のどのようなオービタルとのどのような相互作用の結果として形成されているかを模式的に示したうえで、文章で説明せよ。
- (2) 遷移金属アルキル錯体の金属-アルキル基間結合への CO 挿入反応は、金属中心を酸化することにより起こりやすくなる現象が観測されている。たとえば、VIII族金属である鉄の錯体 $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeMe}$ (**1**) の Fe-Me 結合への CO 挿入反応は常温常圧の下ではきわめて遅い。しかし、スキーム 1 に示すように、**1** を $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ により 1 電子酸化して生成する **2** の Fe-Me 結合への CO が容易に挿入し、アセチル錯体 **3** が生成する。**3** に CO が配位した **4** は、系中に存在する $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ によって 1 電子還元を受け、最終生成物である **5** が得られる。

a) (1)をふまえ、中心金属を酸化することによって金属-アルキル基間結合への CO 挿入反応が促進される現象はどのように理解することができるのかを記せ。

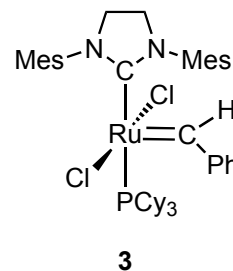
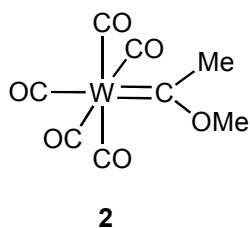
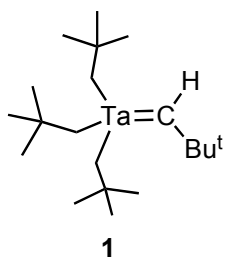
b) **1** ~ **5** の各々について、以下を記せ。

- ① 中心金属の形式酸化数
- ② 最外殻の d 電子数 (ionic model に従って数えよ)
- ③ ②と配位子から供与される電子数との総数

Scheme 1



問 3 以下の設問に答えよ。(25点)



(1) 下記の出発物質から錯体 **1**~**3** を合成する経路を記せ。

錯体 **1**: TaCl_3 から

錯体 **2**: $\text{W}(\text{CO})_6$ から

錯体 **3**: $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ から

(2) 錯体 **1** と **2** について①~③を記せ。

①中心金属の形式酸化数

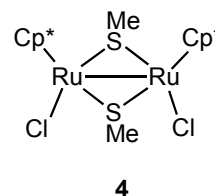
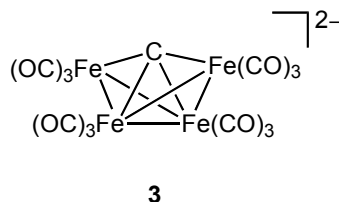
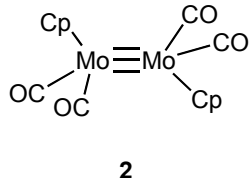
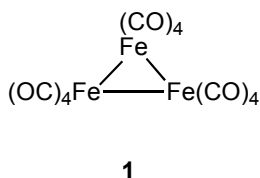
②最外殻の d 電子数

③中心金属まわりの価電子数

(2) 錯体 **1** と錯体 **2** におけるカルベン配位子の性質の違いを述べよ。

(3) 錯体 **3** とエチレンを反応させると、メチレン錯体とスチレンが生成する。反応機構を記せ。

問 4 以下の設問に答えよ。(25点)



(1) クラスター錯体とはどのような錯体か。

(2) クラスター錯体と金属単体との関連性について述べよ。

(3) クラスター**1, 2** について①②を記せ。また②と金属-金属結合の本数との関係を記せ。

①1つの金属中心まわりの価電子数

②クラスター全体の価電子数

(4) クラスター**3, 4** を例として分子変換場としてのクラスター錯体の特徴を述べよ。