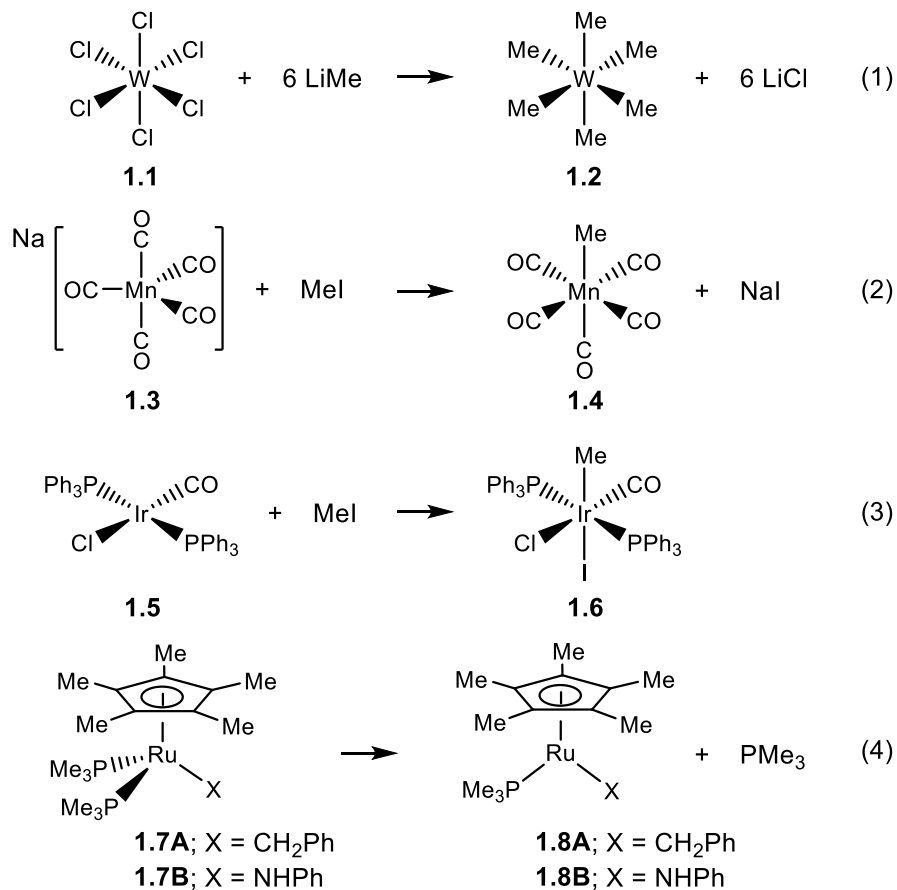


# 無機化学特論 期末試験問題

【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。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 式(1)～(3)に遷移金属アルキル錯体の合成反応の例を、式(4)に遷移金属アルキル錯体及びアミド錯体の反応の例を示す。以下の問いに答えよ。



(1) 化合物 **1.1**～**1.8B** のすべてについて、電子対供与法に基づいて以下の①～④を示せ。

- 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 配位子から供与される電子数            ④ ②と③との和

(2) 式(1)～式(3)はどのような反応であることを文章で説明せよ。

(3) **1.7B** と **1.8B** の窒素原子周りの構造を比較するとどのような違いがあると考えられるか。判断の根拠と共に記せ。

(4) 式(4)の反応における活性化エネルギーには 10kJ/mol 程度の差があることが実験により確認された。**1.7A** から **1.8A** が生じる反応と、**1.7B** から **1.8B** が生じる反応ではどちらが活性化エネルギーが小さいと考えられるか。判断の根拠と共に記せ。

【裏面に続く】

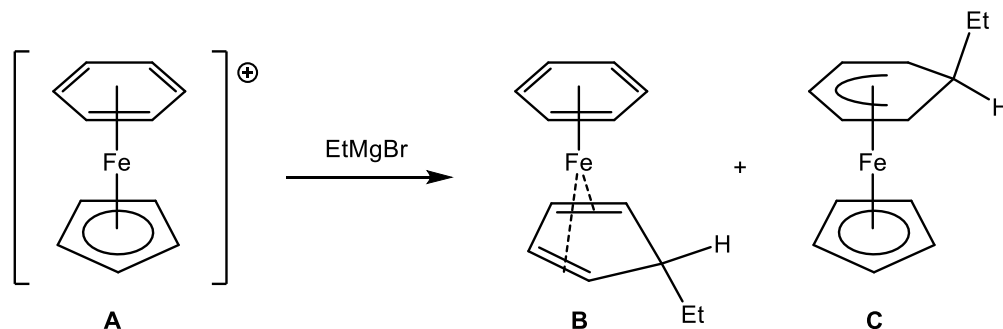
問2 遷移金属  $\pi$  錯体に関する以下の問いに答えよ。

(1) アリル配位子は配位様式によって、求核性を示すことも、求電子性を示すこともある。このように異なる性質を発現する理由を説明せよ。ただし、 $\eta^3$ -アリルと金属中心間に形成される3つの軌道相互作用を示しつつ説明すること。

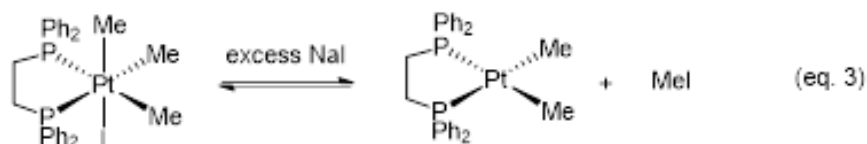
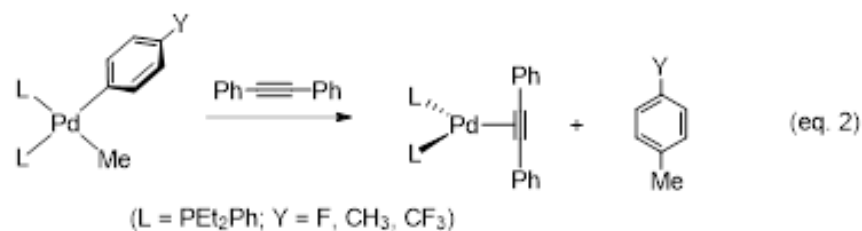
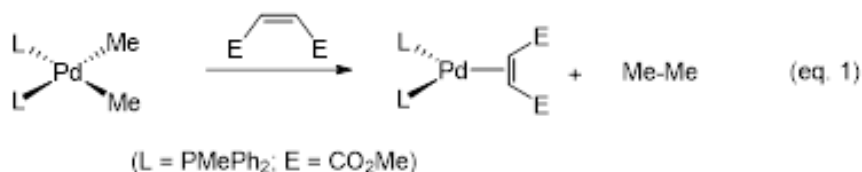
(2) カチオン性鉄錯体  $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$  (**A**) と  $\text{EtMgBr}$  との反応では、Cp配位子のエチル化生成物 **B** とベンゼン配位子のエチル化生成物 **C** の混合物が得られる。

(i) 錯体 **A** ~ **C** の中心金属の形式酸化数および錯体の電子数を記せ。

(ii) 反応の主生成物を答え、なぜその配位子への求核攻撃が優先するのか説明せよ。



問3 式(1)に示す還元的脱離反応の速度は、マレイン酸ジメチルの濃度の影響を受けないが、配位子Lを添加すると著しく低下する。一方、式(2)に示す還元的脱離反応の速度は、ジフェニルアセチレンおよび配位子Lの添加量を変えてもほとんど変化せず、 $\text{Y} = \text{F} < \text{CH}_3 < \text{CF}_3$  の順に大きくなる。また、式(3)に示す還元的脱離反応は可逆であり、反応速度はNaIの添加量を変えても変化しない。これらの反応に関する以下の設問に答えよ。解答に際しては、必要な図を示すとともに、図の内容を文章で述べること。



(1) 式(1)および(2)に示す反応はそれぞれどのような反応機構で進行するか。

(2) 同じ反応温度で比較すると、式(1)に示す反応は式(2)に示す反応よりも遅い。この違いは何に由来すると考えられるか。

(3) 式(3)に示す反応はどのような反応機構で進行するか。また、律速段階はどれか。NaIはI<sup>-</sup>イオンの供給源と考えよ。