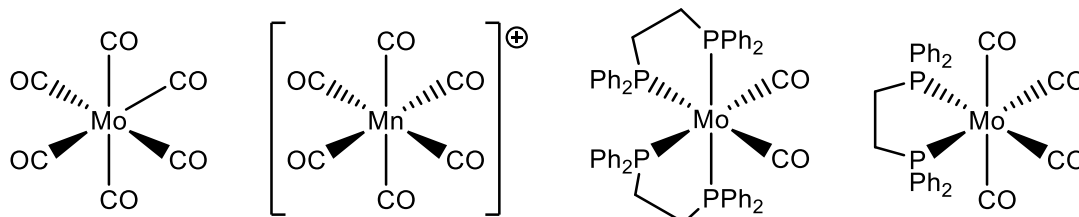


問2 遷移金属カルボニル錯体に関する以下の問いに答えよ。

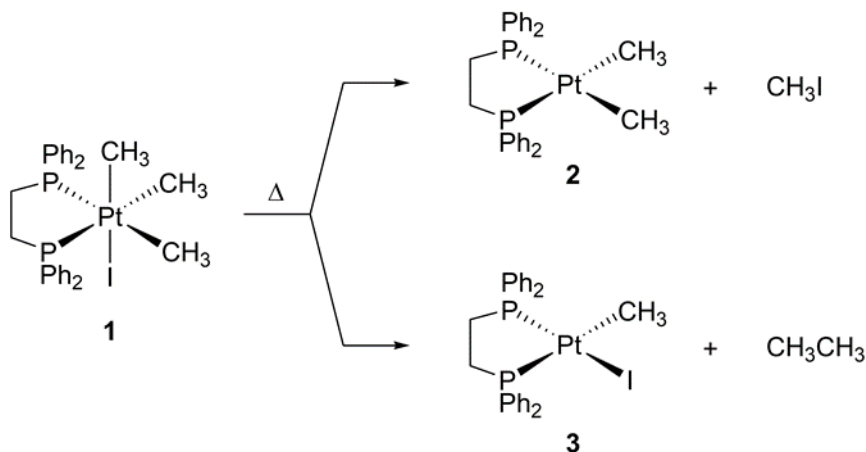
- (1) 以下に示すカルボニル錯体 L_nM-CO はアミノオキシド $R_3N=O$ との反応で CO_2 を放出しつつ、錯体 L_nM とアミン NR_3 を与える。アミノオキシドが求核剤として作用していることに注目して、錯体の反応性の序列を予測せよ。また、 $M-CO$ に形成される軌道相互作用を示しつつ、そのように予測した理由を記述せよ。



- (2) $W(CO)_6$ を $MeLi$ と反応させ、次いで MeI と反応させることにより、フィッシャー型カルベン錯体 $(OC)_5W\{=CMe(OMe)\}$ が得られる。その変換機構を示せ。

問3 以下の文章を読み、(1) ~ (4) の問いに答えよ。

白金錯体 **1** をアセトン中で加熱すると錯体 **2** とヨウ化メチルが 1 : 1 のモル比で生成した。さらに、錯体 **3** とエタンも 1 : 1 のモル比で生成した。錯体 **1** から錯体 **2** とヨウ化メチルが生成する反応は可逆的である。反応の初期には錯体 **2** とヨウ化メチルが主生成物であったが、加熱を続けるとこれらの濃度は減少し、最終的に錯体 **3** とエタンのみが生成物となった。過剰量のヨウ化ナトリウム(ヨウ化物イオンの供給源)の存在下に錯体 **1** をアセトン中で加熱すると、ヨウ化メチルの還元的脱離の速度にはほとんど変化が見られなかったが、エタンの還元的脱離の速度は著しく減少した。しかし、十分に長い時間反応を行うと、過剰量のヨウ化ナトリウムの存在下であっても最終的に錯体 **3** とエタンのみが生成物となった。錯体 **1** からのヨウ化メチルの還元的脱離は吸熱的であり ($\Delta H = +66 \pm 3$ kJ/mol、 $\Delta S = +153 \pm 7$ J/(mol · K))、また、速度論実験により、反応の活性化パラメーターは $\Delta H^\ddagger = +104 \pm 1$ kJ/mol および $\Delta S^\ddagger = -12 \pm 1$ J/(mol · K) と求められた。一方、錯体 **1** からのエタンの還元的脱離のエンタルピー変化は $\Delta H = -105$ kJ/mol と見積もられた。



- (1) 錯体 **1** から錯体 **2** およびヨウ化メチルが生成する反応のメカニズム(反応機構)をスキームで示し、その内容を文章で詳細に説明せよ。説明にはそのメカニズムを推定するに至った根拠を必ず含めること。
- (2) 錯体 **1** から錯体 **3** およびエタンが生成する反応のメカニズムをスキームで示し、その内容を文章で詳細に説明せよ。説明にはそのメカニズムを推定するに至った根拠を必ず含めること。
- (3) (1)で推定したメカニズムの律速段階はどれか。根拠とともに答えよ。
- (4) 下線部の現象はどのように理解できるか。(1)で推定したメカニズムに基づき詳細に説明せよ。