

[無機・分析化学標準]

以下の問(1), (2)に答えよ.

- (1) 以下の A 群の用語(a)~(c)のうち一つ, B 群の用語(d)~(f)のうち一つを選択し, それぞれを簡潔に説明せよ. 必要であれば図を併記してもよい.

A 群

B 群

- | | |
|-----------------|----------------|
| (a) 逆相クロマトグラフィー | (d) 電子不足化合物 |
| (b) ポーラログラフィー | (e) キレート効果 |
| (c) 標準電極電位 | (f) Tolman 円錐角 |

- (2) 一酸化炭素は錯体化学においてよく用いられる配位子の一つである. これについて以下の問(g)~(m)に答えよ. 必要であれば図を併記してもよい.

- (g) 図 1 は一酸化炭素の分子軌道のエネルギー準位を模式的に示したものである. ただし内殻電子の軌道のエネルギー準位は省略してある. 解答用紙に図 1 を写し, 異なるスピン状態に対して上向き矢印: \uparrow , あるいは下向き矢印: \downarrow を書き入れることで炭素, 一酸化炭素, 酸素の基底状態での電子配置を示せ.
- (h) 結合次数の求め方を示し, 電子配置から一酸化炭素の炭素-酸素間の結合次数を求めよ.
- (i) 気体状態の一酸化炭素は赤外吸収スペクトルにおいて 2143 cm^{-1} に C-O 伸縮振動の吸収を示す. これに対し, 遷移金属カルボニル錯体では C-O の伸縮振動の吸収は気体状態の一酸化炭素と比較して高エネルギー側, 低エネルギー側のどちらに現れると考えられるか. その理由とともに簡潔に説明せよ.
- (j) クロムは一酸化炭素と反応し, 18 電子則を満たす安定な単核カルボニル錯体 $\text{Cr}(\text{CO})_x$ を形成する. このクロム錯体に含まれる一酸化炭素の数 x の値を求め, $\text{Cr}(\text{CO})_x$ の三次元構造を描け.
- (k) 問(j)の $\text{Cr}(\text{CO})_x$ はベンゼンと反応し, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_y$ の組成を持つ安定な有機クロム化合物を生成する. このクロム錯体に含まれる一酸化炭素の数 y の値を求め, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_y$ の三次元構造を描け.

- (l) 問(j)の $\text{Cr}(\text{CO})_x$ を 1 当量のフェニルリチウム $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ と反応させ、続いて 1 当量のヨウ化メチル CH_3I と反応させたときに得られる Fischer 型のクロムカルベン錯体の三次元構造を描け.
- (m) 問(l)の錯体の温度可変 $^1\text{H NMR}$ を測定すると、メチル基のプロトンは室温では 1 本のシグナルとして観測されるが、徐々に低温にすると幅の広がったシグナルを経由して 2 本のシグナルに分裂する. 次にこの状態から昇温すると幅の広がったシグナルを経由して室温で 1 本のシグナルに戻る. このスペクトル変化をクロムカルベン錯体の共鳴構造に基づき簡潔に説明せよ.

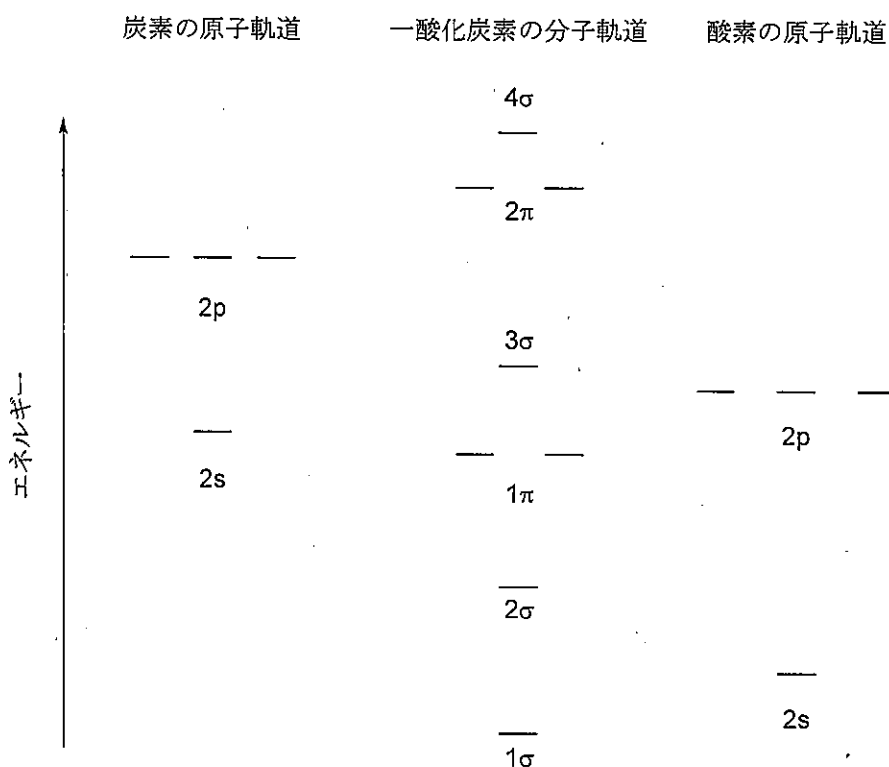


図 1. 炭素の原子軌道, 酸素の原子軌道, 一酸化炭素の分子軌道のエネルギー準位模式図. ただし内殻電子の軌道のエネルギー準位は省略してある.

[Inorganic and Analytical Chemistry: Standard]

Answer the following problems (1) and (2).

- (1) Choose one term among (a)–(c) of Group A and choose one term among (d)–(f) of Group B, and explain them briefly. If necessary, figures can be used in your explanation.

Group A

Group B

(a) Reversed phase chromatography

(d) Electron-deficient compound

(b) Polarography

(e) Chelate effect

(c) Standard electrode potential

(f) Tolman cone angle

- (2) Carbon monoxide is one of the ligands commonly used in coordination chemistry. Answer the following questions (g) through (m). If necessary, figures can be used in your explanation.

(g) Figure 1 schematically shows energy levels of molecular orbital of carbon monoxide. The energy levels of inner-shell electrons are omitted. Copy Figure 1 on the answer sheet and show the electron configurations of carbon, carbon monoxide, and oxygen in the ground state by \uparrow and \downarrow representing different spin states.

(h) Calculate the bond order between carbon and oxygen of carbon monoxide, and explain how to derive the bond order from the electron configuration.

(i) Carbon monoxide in the gaseous state shows absorption of C–O stretching vibration at 2143 cm^{-1} in the infrared spectrum. Do the transition metal carbonyl complexes show C–O stretching vibration in the high energy region or in the low energy region compared to the carbon monoxide in the gaseous state? Explain briefly along with the reason.

(j) Chromium reacts with carbon monoxide to form a stable mononuclear carbonyl complex $\text{Cr}(\text{CO})_x$ in accordance with eighteen electron rule. Estimate the number x of carbon monoxide in the chromium complex and draw the three-dimensional structure of $\text{Cr}(\text{CO})_x$.

(k) $\text{Cr}(\text{CO})_x$ of problem (j) reacts with benzene to produce a stable organic chromium compound having a composition of $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_y$. Estimate the number y of carbon monoxide in the chromium complex and draw the three-dimensional structure of $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_y$.

(l) Draw the three-dimensional structure of the Fischer chromium carbene complex obtained

when $\text{Cr}(\text{CO})_x$ of problem (j) reacts with an equivalent amount of phenyllithium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$) and subsequently reacts with an equivalent amount of iodomethane (CH_3I).

- (m) When the variable-temperature ^1H NMR of the complex described in problem (l) is measured, the proton signal of the methyl group is observed as one signal at room temperature. It splits into two signals via a broad peak as the temperature is gradually decreased. Next, when temperature is elevated from this state, they return to a single signal at room temperature via a broad peak. Explain briefly the reason for the spectral change based on the resonance structure of chromium carbene complex.

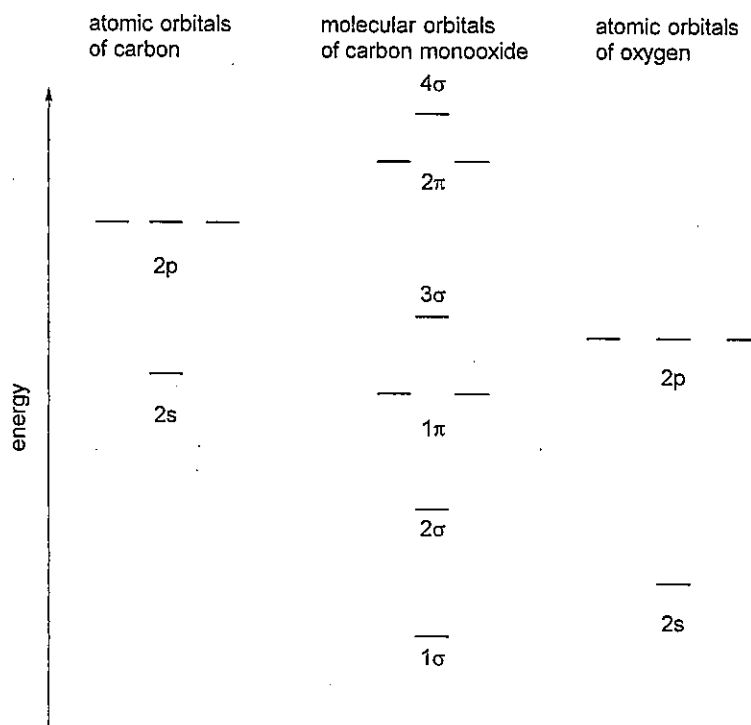


Figure 1. Schematic diagram of energy levels of atomic orbital of carbon, atomic orbital of oxygen, and molecular orbitals of carbon monoxide. The energy levels of inner-shell orbital electrons are omitted.