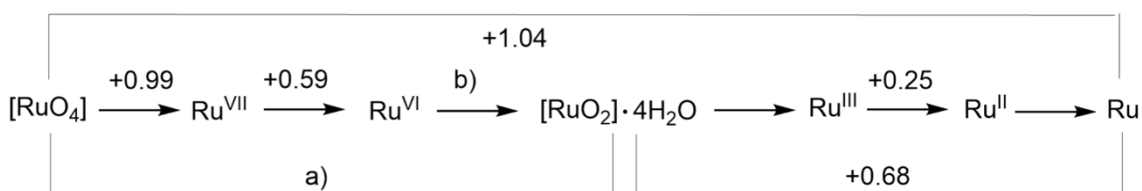


## 問題5. 二つの遷移金属 - 様々な酸化状態

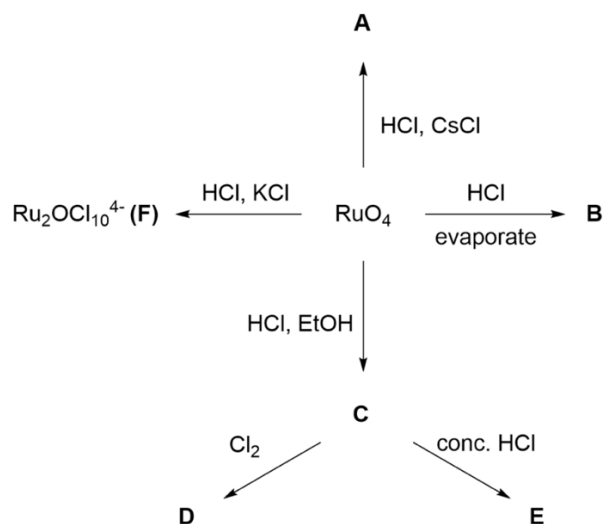
核分裂で生成されるルテニウム (Ru) 同位体のうち、<sup>103</sup>Ru及び<sup>106</sup>Ruは比較的長寿命であり、いずれも使用済み核燃料再処理時に発生する高レベル放射性廃棄物の抽出残渣に含まれている。特に、揮発性の高いRuO<sub>4</sub>は深刻な問題を引き起こす可能性があり、自然界へのルテニウムの流出の可能性を調査するため、酸化還元特性は重点的に研究されている。下図はルテニウムの酸性条件下におけるラチマー図である。



酸性条件 (pH = 0) におけるルテニウムのラチマー図 vs SHE (標準水素電極)

5.1 a)と b)に当てはまる値を求めよ。

ルテニウムが形成するクロロ錯体にはよく知られたものが多数ある。以下のスキーム2は、RuO<sub>4</sub>から出発しそのようなクロロ錯体が生成される反応を示している。



## 問題5. 二つの遷移金属 - 様々な酸化状態

AからEまでの化合物は全て6つの配位子を有し、これらの配位子は Cl, H<sub>2</sub>O, O, もしくはそれらの組み合わせから成る。さらに、これらの化合物に関する情報として次のものが与えられている。

| 化合物 | ルテニウムの酸化数 | 錯体の電荷 | 分子量 (g/mol) |
|-----|-----------|-------|-------------|
| A   | +VI       | -2    | 540.69      |
| B   | +III      |       | 262.05      |
| C   | +III      | -2    | MM > 260    |
| D   | +IV       | -2    |             |
| E   | +III      | -3    |             |

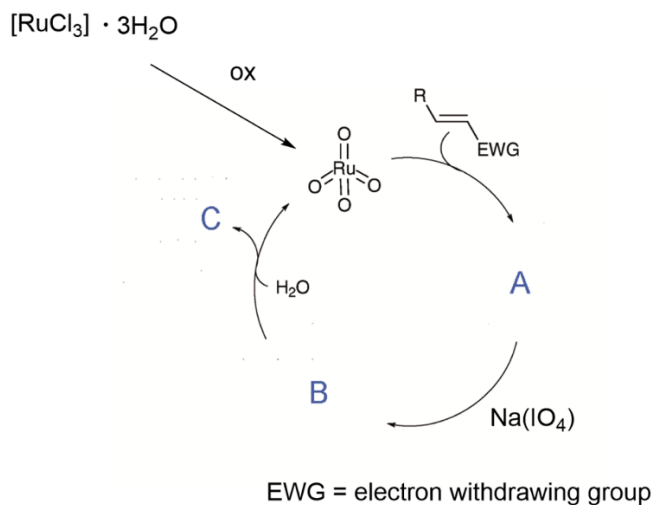
5.2 化合物AからEの分子式を求めよ。

5.3 化合物Fは Ru-O-Ru 結合を有している。化合物Fの構造を描写せよ。

5.4 RuO<sub>4</sub>から化合物Aを生成する反応の反応式を書け。

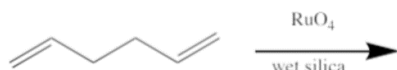
放射性廃棄物の処理に関する問題はさておき、近年、ルテニウムは触媒や生物無機化学の分野で非常に重要な役割を担っている。興味深い例として、「フラッシュジヒドロキシル化」と呼ばれる非常に速い触媒反応への[RuCl<sub>3</sub>] $\cdot$ 3H<sub>2</sub>Oの利用が挙げられる。この反応は[OsO<sub>4</sub>]を用いた有名なSharplessジヒドロキシル化に機構的に類似している。[RuCl<sub>3</sub>] $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O と Na(IO<sub>4</sub>) を(再)酸化剤として用いることで、アルケンの*syn*-ジヒドロキシル化反応が多数達成されている。この反応の一般的なスキームを次に示す。

問題5. 二つの遷移金属 - 様々な酸化状態



(脚注) electron withdrawing group : 電子求引基

- 5.5 A,B, 及び C に当てはまる構造をルイス構造式で書け。
- 5.6 全ての金属中心について形式酸化数を決定せよ。
- 5.7 反応中に1等量の水が放出されることに基づいて,フラッシュジヒドロキシル化により1,5-ジエンから得られる生成物を求めよ。



- 5.8 同じ反応条件下で1,6-ジエンから得られる生成物を求めよ。

塩基性水溶液におけるアルケンへの  $K[MnO_4]$  の付加においても、触媒的ではないが似た反応性を観察することができる。しかし、過マンガン酸は酸化力が強く、過剰酸化や酸化的開裂を引き起こす可能性がある。表1と表2には、それぞれ  $pH = 0$  と  $pH = 14$  における水中でのマンガンの半反応式が示されている。

## 問題5. 二つの遷移金属 - 様々な酸化状態

| Redox Reactions at pH 0                                | $E_0 / V$ |
|--|-----------|
| $Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$                        | -1.18     |
| $Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$                    | 1.51      |
| $MnO_2 + 4 H_3O^+ + e^- \rightarrow Mn^{3+} + 6 H_2O$  | 0.95      |
| $H_3MnO_4 + H_3O^+ + e^- \rightarrow MnO_2 + 3H_2O$    | 2.90      |
| $H_2MnO_4 + H_3O^+ + e^- \rightarrow H_3MnO_4 + H_2O$  | 1.28      |
| $MnO_4^- + 2H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2MnO_4 + 3H_2O$ | 0.92      |

Table 1

| Redox reactions at pH 14                               | $E_0 / V$ |
|--|-----------|
| $Mn(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Mn + 2OH^-$               | -1.56     |
| $Mn_2O_3 + 3H_2O + 2e^- \rightarrow 2Mn(OH)_2 + 2OH^-$ | -0.25     |
| $2MnO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3 + 2OH^-$     | 0.15      |
| $MnO_4^{3-} + 2H_2O + e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$   | 0.97      |
| $MnO_4^{2-} + e^- \rightarrow MnO_4^{3-}$              | 0.27      |
| $MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{3-}$                 | 0.56      |

Table 2

(脚注) Redox reaction : 酸化還元反応

5.9 表1と表2に示されているデータに基づいて pH = 0, 及び pH = 14 における水中でのマンガンのフロスト図を書け。

5.10 pH = 0, もしくは pH = 14 のどちらの場合において  $[MnO_4]^-$  の還元電位がより低くなるか答えよ。

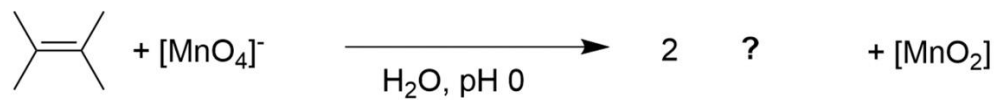
5.11 フロスト図に基づいて, 次の化学種が安定に存在できるか答えよ. もし不安定であれば, それらの化学種の pH = 0 における水中での反応を書け.



(ただし, pH = 0 における水中を仮定している)

## 問題5. 二つの遷移金属 - 様々な酸化状態

アルケンが過剰酸化されると、下の例のようにアルケンと対応するケトンが生成される。



5.12 上の図に当てはまる構造をルイス構造式で書け。

5.13 上記の酸化還元反応について全反応式を求めよ。