

## 無機化学特論 期末試験問題

問1 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) 一酸化炭素の定性的な分子軌道を図1に示す。これをふまえて、遷移金属-カルボニル錯体における金属-炭素結合が、遷移金属の軌道と一酸化炭素の軌道とがどのように重なり合って形成されているかを、例にならって図を描いたうえで文章で説明せよ（単に図を描いただけでは解答にならない）。
- (2) 遊離の一酸化炭素および一連の遷移金属カルボニル錯体の赤外線吸収スペクトルデータを表1に示す。表1から読み取れる事実を記せ。次いで、なぜそのような現象が観測されるのかを(1)をふまえて説明せよ。

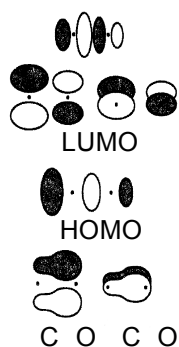


図1

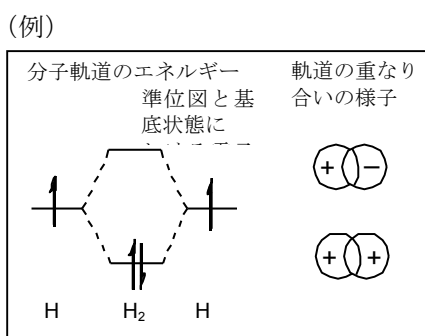


表1. 遊離の一酸化炭素および一連の遷移金属カルボニル錯体の赤外線吸収スペクトルデータ

Compound	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$
CO (free)	2143
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2000
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860
$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	1750

問2 遷移金属錯体を活用した有機分子の変換反応においては、種々の3級ホスフィン ( $\text{PR}_3$ ) またはホスファイト ( $\text{P}(\text{OR})_3$ ) が補助配位子として活用されることが多い。図1は横軸に Tolman の円錐角 (deg) を、縦軸に  $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$  および  $\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OR})_3\}$  における  $\nu_{\text{CO}}$  値 ( $\text{cm}^{-1}$ ) をとり、一連の3級ホスフィンおよびホスファイトについてプロットしたものである。以下の問いに答えよ。

- (1) Tolman の円錐角とはどのようなものであり、3級ホスフィンおよび3級ホスファイトのどのような性質を反映しているのかを記せ。
- (2)  $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$  および  $\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OR})_3\}$  における  $\nu_{\text{CO}}$  値が3級ホスフィンおよび3級ホスファイトのどのような性質を反映しているかを記せ。
- (3) 以下の図を参考に、3級ホスフィンおよび3級ホスファイトの配位子としての特徴を記せ。

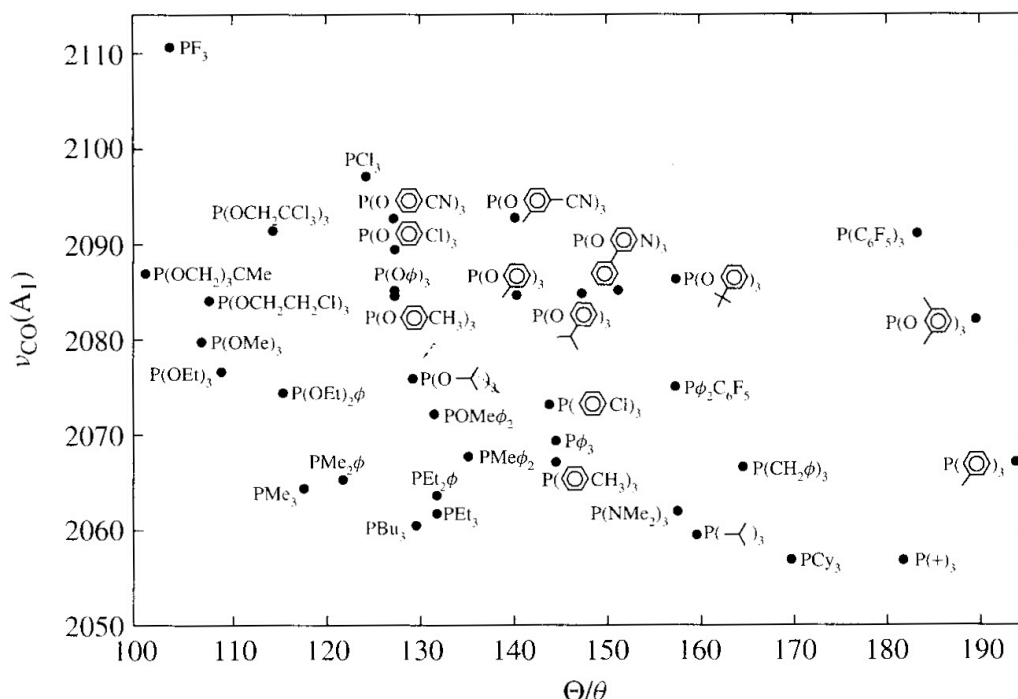


Figure 1. 横軸は Tolman の円錐角 (deg) を、縦軸は  $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$  及び  $\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OR})_3\}$  における  $\nu_{\text{CO}}$  値 ( $\text{cm}^{-1}$ ) を表わす。

問3 (40点)

(1) クラスタ  $\text{Fe}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{CO})_9$  および  $\text{Fe}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{CO})_{10}$  はいずれも EAN 則を満たし反磁性である (不対電子をもたない)。それぞれのクラスタについて総価電子数を導出し、その結果から Fe-Fe 結合の数を予想して構造式を記せ。

(2) 以下の(I)~(III)の反応のそれぞれについて最も適切と思われる反応機構を示せ。個々の素反応に説明を付けること (例: Ir-H 結合へのアルケンの挿入)。

