

無機化学特論 期末試験問題

問1 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 (PR_3) またはホスファイト ($P(OR)_3$) 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 $Ni(CO)_3(PR_3)$ および $Ni(CO)_3\{P(OR)_3\}$ における ν_{CO} 値 (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) 遷移金属中心とCOとの結合が互いのどのようなオービタル同士のどのような重なり合いの結果として形成されているかを図示し、文章で説明せよ。
- (3) $Ni(CO)_3(PR_3)$ および $Ni(CO)_3\{P(OR)_3\}$ における ν_{CO} 値が3級ホスフィンおよび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。
- (4) 以下の図を参考にして、3級ホスフィンの配位子としての特徴を記せ。

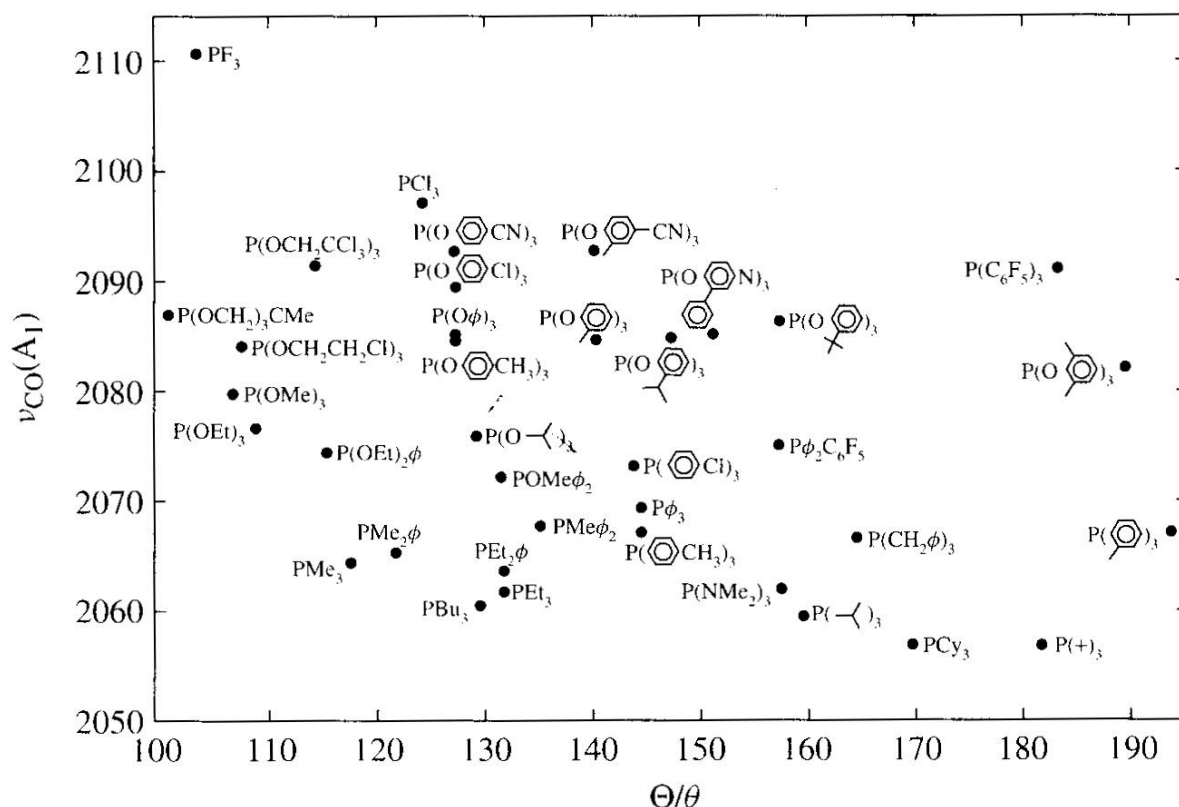
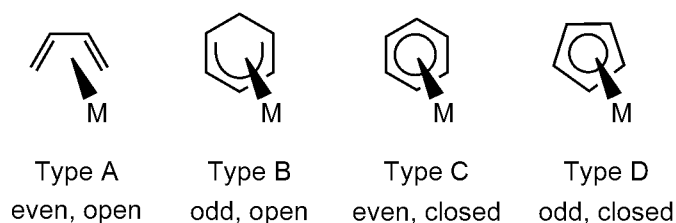


Figure 1. 横軸は Tolman の円錐角 (deg) を、縦軸は $Ni(CO)_3(PR_3)$ における ν_{CO} 値 (cm^{-1}) を表わす。

問2 遷移金属フラグメントに結合したポリエンおよびポリエニル配位子に対し、求核剤による付加反応が容易に進行することが知られている。Green、Davies、Mingos は、錯体中のどのポリエンまたはポリエニル配位子のどの部位が求核付加を受けるかに関して、ある明確な反応パターン (Green-Davies-Mingos Rules) が存在することを見出した。

- (1) 遷移金属中心と π アリル基との結合が、互いのどのようなオービタル同士のような重なり合いの結果として形成されているかを図示し、文章で説明せよ。
- (2) 遷移金属中心とブタジエンとの結合が、互いのどのようなオービタル同士のような重なり合いの結果として形成されているかを図示し、文章で説明せよ。
- (3) ポリエンおよびポリエニル配位子が結合している遷移金属フラグメントがどのような性質を有する場合に、ポリエンおよびポリエニル配位子に対する求核付加反応が進行しやすくなるか。遷移金属フラグメントの σ 酸性と π 塩基性に注目して記せ。
- (4) Fig. 1 に示す 4 種類のポリエンおよびポリエニル配位子 (Type A ~ Type D) について、相対的な反応性の大小関係を記せ。

Fig. 1



- (5) (4) で記した反応性の差はどのように理解することができるのかを記せ。
- (6) 以下に示す (A) ~ (C) と H との反応により生成すると考えられる化合物の構造を記せ。

