

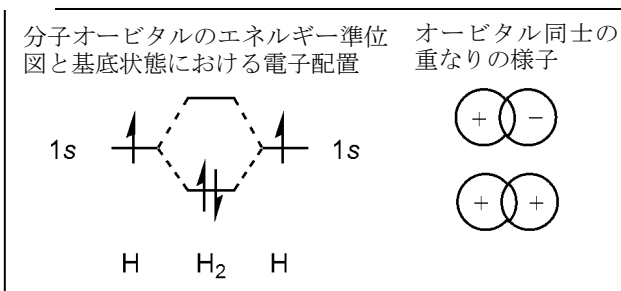
無機化学特論 期末試験問題

【注意】 解答にあたっては、「考えの筋道」（どのような思考過程を経て結論に至ったのか）を明快に記すよう特に留意すること。単に図のみあるいは結論のみを記しただけでは不十分です。

問1 多くの遷移金属錯体は18電子則に従うが、例外がいくつもある。平面4配位構造の d^8 金属錯体はその代表例の一つである。以下の問いに答えよ。

(例)

- (1) 平面4配位構造の d^8 金属錯体 ML_4 の定性的な分子オービタルのエネルギー準位図と基底状態の電子配置、オービタルの重なり合いの様子を例にならって示せ。ただし、中心金属Mのオービタルと配位子Lのオービタル同士は σ 型の重なりのみを形成するものとする。



- (2) (1)をふまえ、平面4配位構造の d^8 金属錯体が18電子則に従わない理由を記せ。
- (3) 平面4配位構造の d^8 金属錯体以外に18電子則に従わない化合物の例を挙げよ。ついでその化合物がなぜ18電子則に従わないと考えられるかを記せ。

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) 遷移金属錯体上のCO配位子は、しばしば遷移金属に配位していないCO分子よりも高い求電子性を有する。これは遷移金属とのどのような相互作用に起因するものかと考えられるか。遷移金属のオービタルとCOのオービタルとのどのような相互作用により遷移金属-CO結合が形成されているかを図示したうえで説明せよ。
- (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。以下の問いに答えよ。
- (i) $W(CO)_6$ および $(OC)_5W\{=CMe(OMe)\}$ の中心金属の形式酸化数および錯体の電子数を記せ。
- (ii) $W(CO)_6$ から $(OC)_5W\{=CMe(OMe)\}$ への変換機構を示せ。

【裏面に続く】

問3 メタロセン型ジルコニウム錯体を触媒とするプロピレンの立体規則性重合について、以下の(1)～(5)の問いに答えよ。



- (1) アイソタクティックな head-to-tail ポリプロピレンの構造式を示し、その構造上の特徴を日本語で述べよ。
- (2) ジメチル錯体 **1** とメチルアルミノキサン $(\text{MeAlO})_x(\text{MAO})$ との反応により触媒活性種である 14 電子のカチオン性アルキル錯体が生成しうる。この反応における MAO の役割を日本語で説明せよ。また、生成物である錯体の電子数の数え方を説明し、14 電子の錯体であることを示せ。
- (3) 錯体 **A** の金属-アルキル結合に 1 分子のプロピレンが挿入することで生じうる 4 種類の 14 電子錯体の構造式を示せ。それらの錯体中に不斉炭素が存在する場合、その立体化学を明確に表すこと。ただし、錯体 **A** の構造式における *polym.* は重合過程にある炭素数 300 以上のアルキル鎖を、また、四角形は空の配位座を表すものとし、解答の構造式中にもこれらの表記を用いてよい。
- (4) 前問で示した 4 種類の錯体のうち、最も生成しやすいと考えられるものはどれか。その錯体の構造式の下に **A1** と番号を記せ。また、その錯体が他の 3 つの錯体と比較してなぜ生成しやすいのかを、「re-面」、「si-面」、「1 級アルキル」、「2 級アルキル」という用語を用いて説明せよ。
- (5) 錯体 **A1** の金属-アルキル結合に 1 分子のプロピレンが挿入する際に、最も生成しやすいと考えられる 14 電子のアルキル錯体 **A2** の構造式を示せ。不斉炭素原子の立体化学を明確に示し、その立体化学が生じる理由を説明せよ。