

(5) アルキルリチウムのテトラメチルエチレンジアミン錯体が、アルキルリチウムの場合より反応性が高い理由を説明せよ。

アルキルリチウムでは、Li を中心とした多量体構造をとり、金属の反応部位が有機分子で遮られてしまうが、テトラメチルエチレンジアミン錯体では、かさ高い配位子によって Li 同士の多量体を形成することができず、単量体となる結果、Li 反応部位が外部にむき出しになり、反応性が高くなる。

(6) ヘモグロビンおよびミオグロビンの役割を各々説明せよ。また各々の構造の特徴を、類似する部分、異なる部分に着目して説明せよ。

ヘモグロビンは血中での酸素運搬機能を担い、肺で酸素を取り込んで筋肉末端まで輸送する。一方のミオグロビンは筋肉細胞において酸素貯蔵能を示し、ヘモグロビンから受け取った酸素を利用するまで保存する。

構造的には共に Fe にポルフィリン環が配位したヘムユニットを形成し、ヘモグロビンではヘムユニット 4 分子が会合して機能するのに対し、ミオグロビンでは 1 つの分子で機能する。

(7) ある八面体型 Ni^{2+} 錯体は、ラカーパラメータ $B = 1000 \text{ cm}^{-1}$ 、配位子場強度 $\Delta/B = 10$ であることがわかっている。図 1 を用いて、この錯体が紫外線～近赤外線領域 ($8000 \sim 50000 \text{ cm}^{-1}$ 程度) において示すスピン許容の吸収波長を全て計算せよ。

$\Delta/B = 10$ なので、図中の横軸 10 のところでの遷移を探す。スピン許容であるから、基底状態が 3A_2 なので、スピン多重項が 3 重項同士の遷移を見ればよい。図の緑の線を縦にたどると、まず 3T_2 と交差し (①)、続いて 3T_2 と交差 (②) する。これらの交差した場所の縦軸の値を読み取ると、 $B = 1000 \text{ cm}^{-1}$ とわかっているので、

$$\textcircled{1} : E/B = 10 \rightarrow E = 10000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\textcircled{2} : E/B = 16 \rightarrow E = 16000 \text{ cm}^{-1}$$

さらに上にたどると、 ${}^1E, {}^1T_2, {}^1A_1$ の順に交差するが、これらは 1 重項でスピン禁制なので吸収はほとんど起こらない。次の 3 重項との交差は 3T_1 で起こる (③) ので、縦軸を読み取ってやると

$$\textcircled{3} : E/B = 28 \rightarrow E = 28000 \text{ cm}^{-1}$$

それより高エネルギーとなる 3 重項は存在しないので、この 3 つの吸収波長を求めればよい。cm-1 単位で表されるエネルギーは、その逆数が相当する光の波長となるので、光の波長を通常は nm 単位で表すことを考えると、

$$\textcircled{1} : 1 / 10000 \text{ cm} \rightarrow 1.00 \times 10^{-4} \text{ cm} \rightarrow \underline{1000 \text{ nm}}$$

$$\textcircled{2} : 1 / 16000 \text{ cm} \rightarrow 6.25 \times 10^{-5} \text{ cm} \rightarrow \underline{625 \text{ nm}}$$

$$\textcircled{3} : 1 / 28000 \text{ cm} \rightarrow 3.57 \times 10^{-5} \text{ cm} \rightarrow \underline{357 \text{ nm}}$$

この 3 つが吸収波長として現れる。

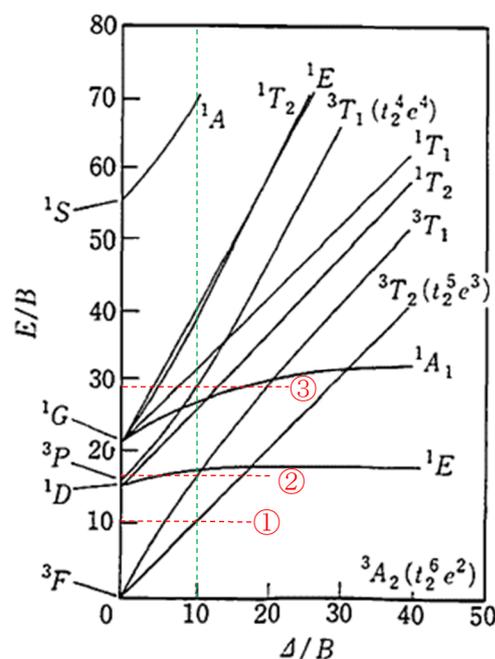
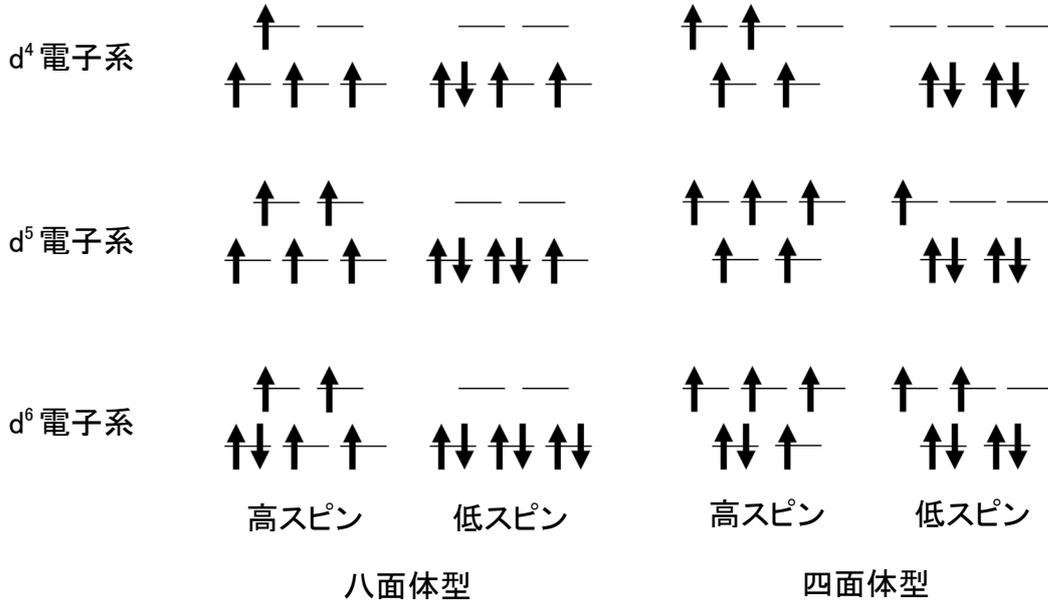


図 1 d^8 電子系の田辺-菅野準位図

(8) 四面体型の配位子場と、八面体型の配位子場の双方で高スピン状態と低スピン状態を取りうるのは d 電子がいくつかの場合か。該当する電子数の、四面体型および八面体型配位子場における高スピンおよび低スピン電子配置を全て描け。また、実際には四面体型の場合は、類似の配位子が配位した八面体型錯体よりも高スピン状態を取りやすい。その理由を説明せよ。

八面体場の場合は d^4-d^7 電子系で、四面体場の場合は d^3-d^6 電子系で高スピンと低スピンを取りうるので、 d^4-d^6 電子系について解答すればよい。



四面体型錯体の場合に類似の八面体型錯体よりも高スピン状態となりやすい理由は、配位子の数が少なく、また d 電子の分布が配位子の方に向いていないため、配位子場の影響が弱くなってしまい、弱配位子場条件、すなわち高スピン状態を取りやすい。

(9) ¹⁴C で標識された CO による原子団挿入反応では、図 2 のような変化が起こる。このことを踏まえて図 2 の反応経路を、中間体の構造を含めて段階的に図示し、反応機構を説明せよ。

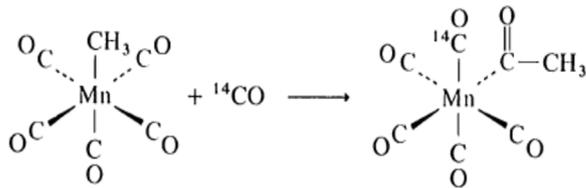


図 2 ¹⁴C で標識された CO による挿入反応

原子団挿入反応は、特定の配位子 (CH₃) と金属との配位結合の間に別の配位子 (CO) が割り込むのではなく、特定の配位子 (CH₃) の移転反応後の空いた配座に別の配位子 (¹⁴CO) が入り込む反応である。