

# Preparatory Problems IChO 2012

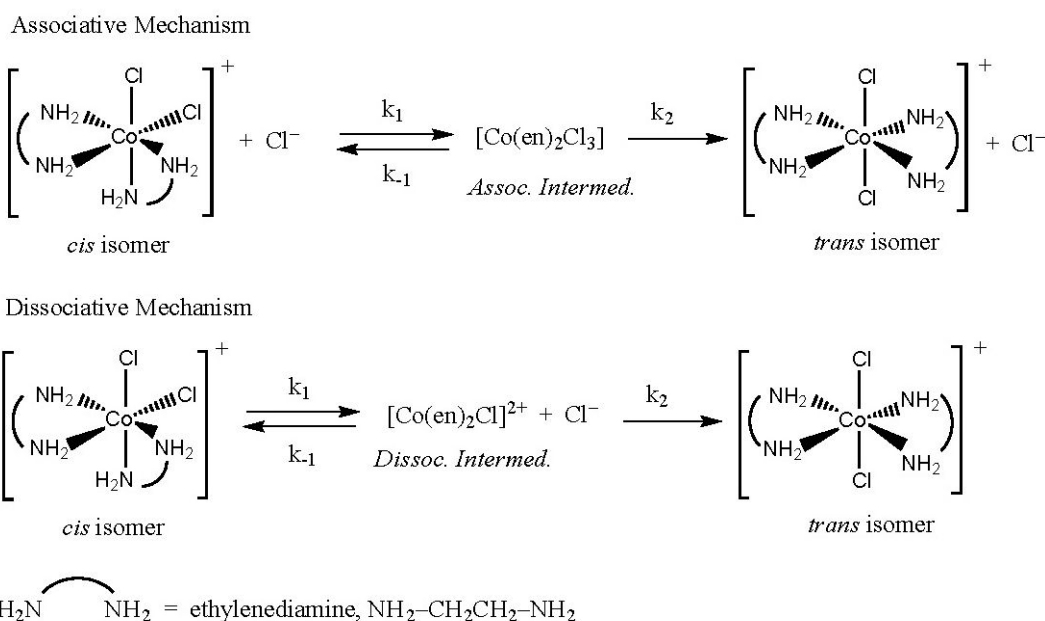
## Theoretical Problems

### 問題 13: 八面体錯体異性化の反応速度論と反応機構

遷移金属の錯体は様々な反応を起こす。その中には電子移動、置換、転位、配位子上での反応などが含まれる。これらの反応の中には徹底的に研究されていて反応機構が一般的によく理解されているものもある。この問題は六配位錯体の異性化の反応速度論について調べるものであり、定常状態近似を用いて二つの可能な反応経路における反応速度式を導く。

(訳者注：定常状態近似とは小さな濃度で存在する反応中間体の濃度変化を、反応機構中の主な反応種の濃度変化と比較して無視できるとして  $d[A]/dt = 0$  とおく近似である。ここで  $[A]$  は反応中間体の濃度である。)

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  陽イオン (ここで  $\text{en} =$  エチレンジアミン) のシス異性体が、 $\text{Cl}^-$  イオンの存在下でトランス異性体に変換される反応機構としては、a) 会合機構と b) 解離機構の二つが考えられる。



図の説明：

Associative Mechanism: 会合機構 ; Dissociative Mechanism: 解離機構 ; *cis isomer*: シス異性体 ; *trans isomer*: トランス異性体 ; Assoc. Intermed.: 会合中間体 ; Dissoc. Intermed.: 解離中間体 ; ethylenediamine: エチレンジアミン。

a) 上記のそれぞれの機構に対し、定常状態近似を用いて反応速度式を導け。

- b) 二つの機構において、(i) 最初のステップが律速段階のときと、(ii) 二番目のステップが律速段階のときにそれぞれの反応速度式がどうなるかを示せ。
- c) 以上四つのそれぞれの場合において、測定される速度定数 $k_{\text{obs}}$ を導け。
- d) 会合機構において、測定された反応速度式に基づいてどのステップが律速段階であるかを判断することは可能か。