

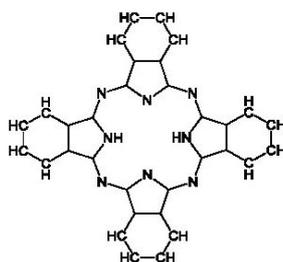
Preparatory Problems IChO 2012

Theoretical Problems

問題14. 金属フタロシアニン：還元反応の機構

フタロシアニンとその金属錯体は1920年に、1,2-ジアノベンゼン（フタロニトリル）を銅の容器の中で加熱したときに偶然発見された。驚くほど熱的に安定な青色の粉末が得られたのである。熱的な安定性と並んで、金属フタロシアニンは多様な酸化反応の優れた触媒としての性質を有している。フタロシアニン類のこのような性質は、様々な酸化状態の金属を安定化することができるというフタロシアニン2価陰イオン（ジアニオン）（Pc）配位子の能力によるものである。以下の問題にこのことが示されている。

- a) 金属と結合していないフタロシアニン分子の各原子の結合の順序は下図に示してある。これに基づいて、フタロシアニン鉄(III)塩化物の構造を描き、（配位子Pcの）正しい二重結合の様子を示せ。



- b) 亜ジチオン酸陰イオンは水溶液中で、ある種の遊離基（フリーラジカル）であるその単量体（モノマー） SO_2^- との間の平衡にある。亜ジチオン酸陰イオンのルイス（Lewis）構造を描き、さらに亜ジチオン酸陰イオンの SO_2^- への解離反応式を書け。
- c) 別の還元された硫黄の化学種として、スルホキシル酸水素ナトリウム NaHSO_2 も知られている。適当な還元剤を用いて亜ジチオン酸陰イオンとスルホキシル酸水素陰イオンの両方を段階的に合成するのに、どのような硫黄化合物（硫黄化学種）がよく利用されるか示せ。
- d) 以下の問題はフタロシアニン錯体の亜ジチオン酸陰イオンによる還元に関するものである。
- i. 次の反応速度式 $(\text{rate}_1 = k [\text{PcFe}^{\text{III}}][\text{S}_2\text{O}_4^{2-}])$ は亜ジチオン酸陰イオンによるフタロ

シアニン鉄(III) (PcFe^{III})のフタロシアニン鉄(II)への還元反応 (下式) に関するものである。



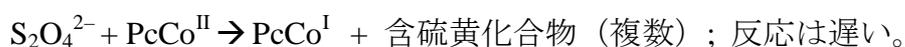
$$\text{rate}_1 = k [\text{PcFe}^{\text{III}}][\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]$$

ii. 対照的に、フタロシアニン鉄(II)のフタロシアニン鉄(I)への還元 (下式) に対しては、次の反応速度式 ($\text{rate}_2 = k [\text{PcFe}^{\text{II}}][\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]^{0.5}$) が得られる。



$$\text{rate}_2 = k [\text{PcFe}^{\text{II}}][\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]^{0.5}$$

iii. フタロシアニンコバルト(II)を亜ジチオン酸陰イオンによってフタロシアニンコバルト(I)に還元する反応に対しては、これとは別の反応速度式 ($\text{rate}_3 = k_3 [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]$) が得られている。



$$\text{rate}_3 = k_3 [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]$$

上に示した三つの反応について、観察された反応速度式の次数の違いを説明できるような反応機構を提案せよ。