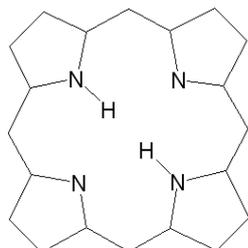


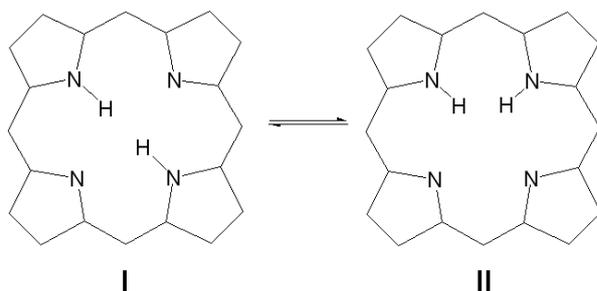
問題 16 ポルフィンとその金属錯体

ポルフィンはポルフィリン類の中で最も単純な分子である。その構造は、四つのピロール環からなっており、完全に平面である。全ての炭素原子、窒素原子は sp^2 混成である。従って、この分子の中には共役二重結合系がある。ポルフィンの σ 骨格を下に示す。



a) ポルフィン共役二重結合系にはいくつの π 電子が含まれているか？分子は芳香族性があるか？ポルフィンの構造を、共役二重結合系を形成している二重結合がどれか分かるように描け。

中心の窒素原子のうち二つは水素が結合している。この水素は若干酸性であり、下の図のように通常の条件では容易に隣の窒素原子に移ることができる。



b) I と II はどのような異性体か？水素原子が移動することによって、共役二重結合系にどのような影響が生じるか？（異性体 I に比べて、異性体 II の二重結合系に含まれる π 電子の数は多いか？少ないか？）異性体 II について、二重結合を含んだ構造を示せ。

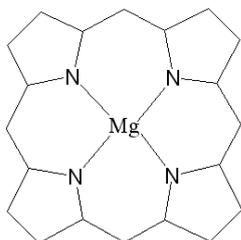
ポルフィン分子の炭素原子に結合した水素原子は他の基に置換することができる。例えば、ポルフィン環にメチル基を導入する場合を考えよう。通常の条件では、この置換反応の後にも窒素上の水素の移動は影響を受けず、溶液中で連続的に起こる。

c) 異なる構造のモノメチルポルフィリンはいくつ生成する可能性があるか？

ポルフィン環にさらにもう一つのメチル基を導入しよう。

d) この場合には異性体はいくつ生成する可能性があるか？

ポルフィンの金属錯体は容易に合成することができる。中でも、マグネシウム錯体は合成によって得られるクロフィルのモデル化合物であり、重要である。その σ 構造を下に示す。



e) この場合、有機環部分の π 電子のうち、いくつの電子が共役結合系に使われているか？
有機環に一つのメチル基が導入されたメチル Mg ポルフィンのうち、異性体はいくつあるか？

鉄ポルフィン錯体 (P) も多数合成されている。これらの鉄錯体はポルフィンのヘテロ大環状分子ならではの特徴を示す。上記の例と同様に有機環状分子にさらに置換基を導入することができる。また、鉄原子の二箇所のアキシアル位 (訳注：ポルフィン平面に対して上下) に対して、二つの配位子をさらに結合することができる。この錯形成は二段階の反応である。つまり、もともと四配位の鉄が、配位子 (L) と結合して五配位 (PL) となり、さらに二つ目の配位子と結合して六配位 (PL₂) となる。しかし、多くの場合錯体 PL₂ が速やかに生じてしまうため、錯体 PL を得ることは非常に困難である。非配位性溶媒中での鉄ポルフィン錯体に対するピリジンの錯形成について、分光学的手法によりこの二段階の反応を以下のような平衡として観測することができる。(訳注：下式中の=は、平衡を示す矢印の文字化けである)



f) $K_1 < K_2$ の関係は特殊である。通常が多塩基酸 (訳注：リン酸など多価の酸) の連続した解離定数については、このような関係は生じないが、それはなぜか？

この錯形成反応について、配位子 L について平衡濃度が 0.1 mol/dm^3 に達したと仮定しよう。

g) 五配位の中間体がほとんど存在しないことを示せ。

錯体 PL を溶液中で生成できるとし、速度論的安定性のため錯体 PL の溶液中での濃度が 0.1 mol/dm^3 に達したと仮定しよう。その反応系はある時間経過すると平衡に達する。
(訳注：熱力学的には不安定な化合物であっても、それが他の化合物へと変換する際のエネルギー障壁が十分高ければ安定に存在しうる。このことを速度論的安定性という。)

h) 温度は速度論的安定性にどのように影響するか？

i) 平衡に達したとき、P、PL、PL₂ および L の濃度はどのようになるか？