

4 錯体に関連する設問.

問1. 遷移金属自由イオンの3d軌道は五重縮重の状態にある. 結晶場理論によれば, 金属が錯体を形成するとき, この縮重の一部が解ける. 6個の配位子が正八面体型に配位した錯体では, 配位子のつくる結晶場のため, 五重縮重の3d軌道は,  $t_{2g}$ 軌道と,  $e_g$ 軌道に分裂する.  $Co^{3+}$ 錯体(正八面体構造)において, 結晶場分裂したd軌道での, 高スピン状態と低スピン状態における電子配置をおのおの図示せよ.(完全解)

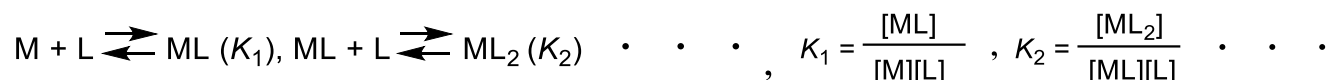
問2. 錯体の発色の理由がd-d遷移によるものであるという前提で考えた時, 下記の錯体1~5の中で, 水溶液中において無色透明であると予想される錯体はどれか. 番号で答えよ.

1.  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$     2.  $[Fe(CN)_6]^{3-}$     3.  $[Ag(NH_3)_2]^+$     4.  $[Fe(CN)_6]^{4-}$     5.  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

問3.  $[CrBrCl(en)(NH_3)_2]^+$ には, いくつの異性体が存在するか. ただし, この錯体は, 正八面体型錯体であり, 本問では, 鏡像異性体は区別しないで1つと数えることとする.

5 錯体の安定性に関する問題

金属イオン(M)に, 複数の配位子(L)が結合していく場合, 以下のような反応式で反応が記述でき, 各式の安定度定数( $K_1, K_2, \dots$ )を逐次安定度定数という.



$Cu^{2+}$ と2種の配位子( $NH_3$ , trien)との錯体形成時の錯体安定度定数を以下の表に示した.(対数の底は10)(trien = トリエチレンテトラミン)

銅(II)イオンと各種アミン類との錯体の安定度定数				
配位子	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$
$NH_3$	4.3	3.7	3.0	2.0
trien	20.5			

問1. 以下の文章中の空欄を指示に従い埋めよ.

希アンモニア水と希塩酸とを用いて, 遊離のアンモニア濃度が0.10 mol/LであるpH 10.0の緩衝溶液500 mLを調整した. この緩衝溶液に1.0 mmolの銅(II)塩を溶かし, 銅アンミン錯体を生成させた. このとき, 錯体を形成していない銅イオンの濃度 $[Cu^{2+}]$ を計算すると, 全銅(II)化学種の濃度を $[Cu^{2+}]_{total}$ とすれば, 右式(☆)のようになる.

$$[Cu^{2+}] = \frac{[Cu^{2+}]_{total}}{1 + \textcircled{1} [NH_3] + \textcircled{2} [NH_3]^2 + \textcircled{3} [NH_3]^3 + \textcircled{4} [NH_3]^4} \quad \dots \quad (\star)$$

ここで,  $[Cu^{2+}]_{total} = \textcircled{5}$  mol/Lなので, アンモニアの濃度と比べて十分小さい. したがって, 溶液中の遊離のアンモニア濃度は,  $[NH_3] = 0.10$  mol/Lと考えてよく, ☆式に数値を代入すれば, 錯体を形成していない銅(II)イオンの濃度 $[Cu^{2+}]$ は計算できる. ①から④の空欄を, 逐次安定度定数の記号 $K_1, K_2, K_3, K_4$ を用いて埋めよ. また, ⑤には数値を埋めよ.

問2.  $[Cu(trien)]^{2+}$ の構造式を記せ.

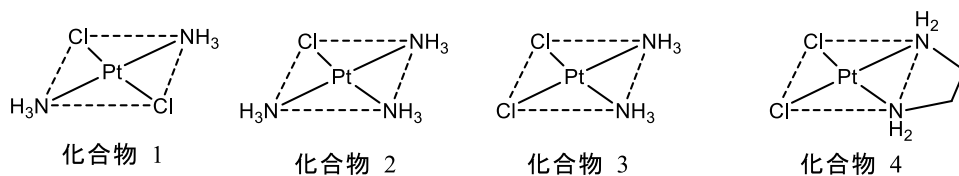
問3. キレートを形成した場合には, 単座配位子だけの場合よりも大きな安定度定数を示す. これを⑥効果という. 空欄⑥を用語で埋めよ.

6 金属含有医薬品(シスプラチン)に関する問題

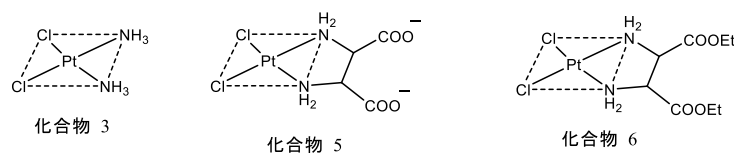
(SP4-2)-Diamminedichloridoplatinum(II)(以下, シスプラチン)に関する以下の問いに答えよ.

問1. 白金に配位する化学種を種々変換した化合物が合成され, 抗腫瘍活性が試験されてきた. 化合物3はシスプラチンである. これら化合物が, 抗腫瘍活性を示すために必要な条件がいくつか存在する. 以下の(1), (2)の事実からわかることを各々説明せよ.(構造式中の点線は平面を示すための補助線である)

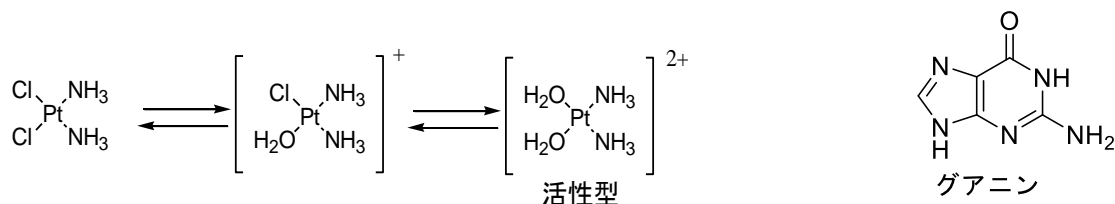
(1) 化合物1, 2には抗腫瘍活性がないが, 化合物3, 4は抗腫瘍活性を有する.



(2) 化合物5には抗腫瘍活性がないが, 化合物3と6は抗腫瘍活性を有する.

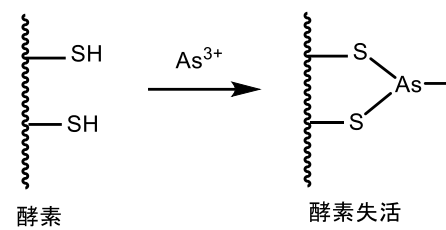


問2. シスプラチンは, 細胞内で, 核酸塩基の窒素原子と配位子交換を起こすことにより, その薬理作用を発現する. シスプラチンは細胞膜通過後に活性型となった後, 核酸塩基との配位子交換を起こす. 次式での1段階目の配位子交換反応の機構を, 専門用語を用いて説明せよ. また, 配位子交換を起こすドナー原子は, 例えばグアニンであれば, どの原子か, 構造式中に, 丸印をつけよ.



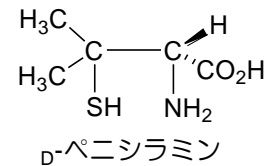
7 キレート医薬品、金属含有医薬品、生体内金属錯体に関する問題.

毒物を解毒する医薬品には様々なものがある。毒物が有害金属の場合、金属イオンと錯体を形成することによって金属イオンを解毒するリガンド性薬剤としてよく知られているものには①ジメルカプロール、②D-ペニシラミン、③EDTA・2Naなどがある。以下の問いに答えよ。

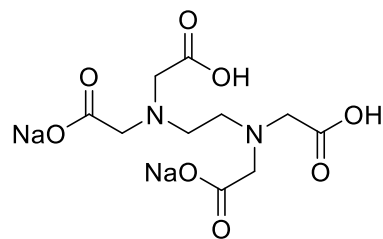


問1. 下線部①のジメルカプロールは、ヒ素中毒の解毒剤となる。ジメルカプロールの構造を示し、解毒において、この化合物のどのような性質を利用したのかを簡単に説明せよ。なお、右図に示したように、ヒ素により酵素が失活していることを前提に答えよ。

問2. 下線部②のペニシラミンが $\text{Hg}^{2+}$ の解毒薬として働くとき、何座配位子として働くと考えられるか、また、 $\text{Hg}^{2+}$ にD-ペニシラミン1分子が配位したときの錯体の模式図を図示せよ。



問3. 下線部③のエデト酸ナトリウム (EDTA・2Na) は最大6座配位子として機能できる配位子であり、金属イオン、特に鉛・カドミウムの体外排泄に有効である。EDTA・2Naが6座配位子として機能するときの、ドナー原子はどれか。構造式中に、丸をつけよ。



EDTA・2Na

(終わり)