



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

問題 2 高原子価遷移金属イオンの安定化

高原子価遷移金属の酸フッ化物カチオンはあまり知られていない。その中では、 OsO_3F^+ 、 OsO_2F_3^+ 、および $\mu\text{-F}(\text{OsO}_2\text{F}_3)_2^+$ がある。ここで $\mu\text{-F}$ とは、2つの Os 原子を架橋している F イオンを表している。

最近の研究 (*Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 271) で、 $[\text{OsO}_2\text{F}_3][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ 塩の合成方法が報告されている。強力なルイス酸である液体の SbF_5 中に、固体の *cis*- OsO_2F_4 を 25 °C で溶かし、過剰に存在する SbF_5 を 0 °C で減圧し除去することで、 $[\text{OsO}_2\text{F}_3][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ が合成できる。この $[\text{OsO}_2\text{F}_3][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ の結晶構造は、XRD 測定によると、 OsO_2F_3^+ カチオンと、フッ素原子が架橋した $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ アニオンで構成されている。0 °C にて強力に減圧することで、オレンジ色の結晶である $[\text{OsO}_2\text{F}_3][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ は SbF_5 を失い、 $[\mu\text{-F}(\text{OsO}_2\text{F}_3)_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ 塩が得られる。どちらの塩のオスmium原子も固相では 6 配位である。しかし SbF_5 溶液中では、 ^{19}F -NMR およびラマン測定によると、三方両錐型の OsO_2F_3^+ カチオン中における 5 配位のオスmium原子の存在が示唆されている。

- $[\text{OsO}_2\text{F}_3][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ および $[\mu\text{-F}(\text{OsO}_2\text{F}_3)_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ の生成反応を化学量論式で示せ。
- 三方両錐型の OsO_2F_3^+ カチオンがとることが可能な幾何異性体をすべて描け。
- OsO_2F_3^+ および $\mu\text{-F}(\text{OsO}_2\text{F}_3)_2^+$ 中の Os 原子の酸化数を記せ。
- Os 原子と架橋している F 原子との間の結合が自由に回転すれば、 $\mu\text{-F}(\text{OsO}_2\text{F}_3)_2^+$ カチオン錯体は単核の八面体型のオスmium錯体 ($[\text{OsO}_2\text{F}_3\text{X}]^+$ 、 $\text{X} = \text{F}-\text{OsO}_2\text{F}_3$) として表すことができる。X が単座の配位子であると仮定し、考えられ得る $[\text{OsO}_2\text{F}_3\text{X}]^+$ 錯体の幾何異性体をすべて描け。このとき、 $[\text{OsO}_2\text{F}_3\text{X}]^+$ の光学異性体は存在するか？