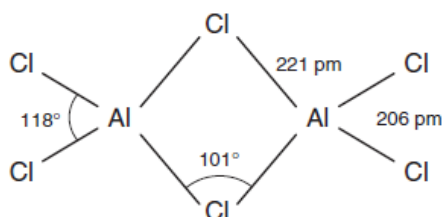




問題15. 含アルミニウム ϵ -Keggin型イオンの構造と合成

(20140306 修正：ピンク色の部分)

1. 塩化アルミニウムの二量体分子は、気相中で以下のような構造をとる：



1.1 二量体中のアルミニウム原子がとる混成軌道は何か？

1.2 二つのアルミニウム原子間の距離を求めなさい。

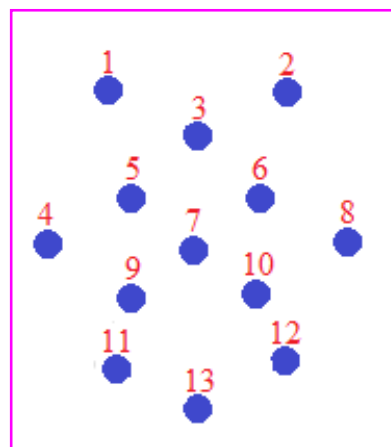
2. 塩化アルミニウムは塩基性溶液中で解離し、何種類かのアルミニウムのポリカチオン（

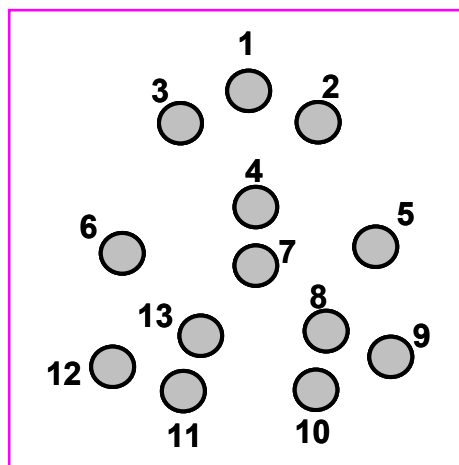
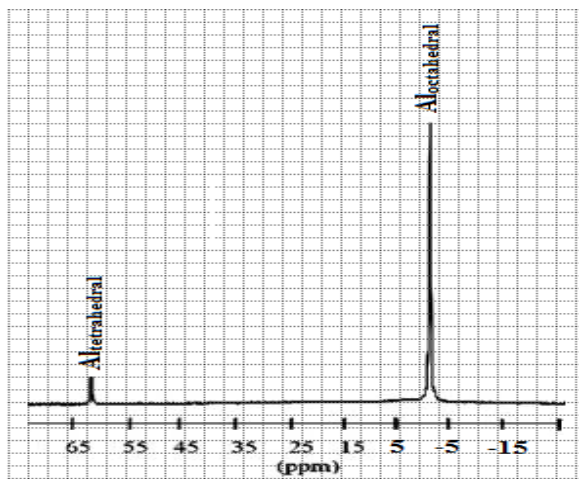
訳注：陽イオン部位を複数個持つイオン）を生成する。分子式 $[\text{Al}_{13}\text{O}_{28}\text{H}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_n$ で表される代表的な含アルミニウム-Keggin型イオン（以下、 Al_{13} -Keggin型イオンと表記）

は $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ の比が1.5から2.5の条件下で生成される。(取り纏め注：Keggin型イオンには、 $\alpha \sim \epsilon$ で表される五つの構造異性体がある。この Al_{13} は、 ϵ (イプシロン)と呼ばれる異性体構造を示す。通常Keggin型といった場合は α 異性体を指すことが多いので、原文にはタイトルを含めて異性体を示していないが、あまり適切ではない。) このイオンは、四面体型と八面体型のアルミニウム陽イオンのみで構成される。 Al_{13} -Keggin型イオンの

^{27}Al NMRスペクトルを以下に示す。64 ppmに見える鋭いシグナルは、Keggin型陽イオン中の、対応するAl原子（一つ、またはそれ以上）の非常に

対称性の高い環境を反映している。(取り纏め注：旧版でNMRの右にあった絵(右)は、 Al_{13} とは異なる異性体のものであり(β -Keggin型)、この構造では ^{27}Al NMRは強度比1:3:3:6の4本のシグナルを示すはずである(何故かは考えてみられたい)。そのため、下図を正しい異性体の図に差し替えた。なお、 β -Keggin型のポリアルミニウムイオンは現在までのところ知られていない。)





2.1 Al_{13} -Keggin型イオンの分子式中のnの値を決定しなさい。

2.2 ^{27}Al NMRスペクトルの各ピークを、右図に示したAl陽イオンに帰属しなさい。

2.3 Al_{13} -Keggin型イオン中で、四面体型のAl（一つ、またはそれ以上）は、他のAl原子と酸素原子架橋のみを介して結合している。 Al_{13} -Keggin型イオンの構造式を記せ。

2.4 隣接した八面体構造を架橋している酸素原子の数を決定しなさい。

2.5 NaOH と AlCl_3 溶液の反応で含アルミニウム-Keggin型イオンを調製する際の反応式を書きなさい。

3. 最近になって、機械化学合成と呼ばれる固相-固相間反応を用いた Al_{13} -Keggin型イオンの合成が報告された[J. Catal. 245 (2007) 346; Inorg. Chem. Commun. 11 (2008) 1125]。 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ と $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ の混合物を、大気圧条件下(25 °C, 1 atm)で、硬化した炭化ケイ素球3個（半径0.542 cm）と共に炭化ケイ素製のるつぼ（内容積15 cm^3 ）に加えた。その後、圧力が2.50 atmに落ち着くまで25 °Cで破碎を続けた。（ヒント：固体の反応物及び生成物の体積は無視できる）

3.1 塩化アルミニウム六水和物と炭酸アンモニウムから Al_{13} -Keggin型イオンを生成する反応式を書きなさい。

3.2 るつぼ中の Al_{13} -Keggin型陽イオンの数を決定しなさい。