

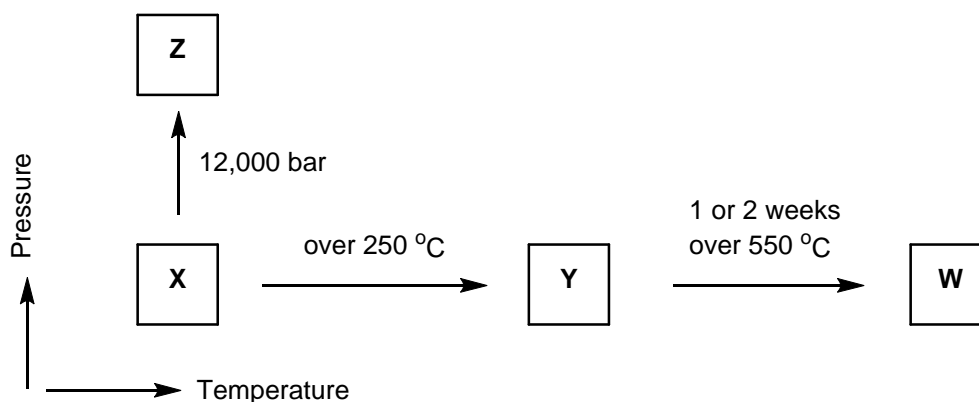
問題 12. 青色から緑色まで，トルコ石

サルダ湖は湖の青と砂の白が調和しており，そのターコイズブルーの美しさに見る者は魅了される．サルダ湖はトルコのブルドゥル県イェシロヴァ地区南部に位置し，近年その白い砂浜とターコイズブルーの湖水から「トルコのモルディブ」と呼ばれている．実は，ターコイズ（トルコ石）は不透明で青色から緑色を示す鉱物であり，宝石として知られている．トルコ石は化学式 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で表される銅とアルミニウムのリン酸塩水和物である．ターコイズという言葉は 17 世紀から使われており，「トルコ」という意味のフランス語“turquois”に由来する．これは，トルコ石がペルシャのホラーサーン地方からトルコを通して初めてヨーロッパに持ち込まれたためである．トルコ石にも含まれる元素でもあるリンは，生命にとって不可欠な元素である．ATP，ADP，DNA といった生体分子にはリン酸が含まれており，これなしでは私たちは生きて行けない．リンの化合物は私たちの骨や歯にも見られる．少数の例外を除き，リンを含む鉱物においてリンは最大の酸化数（訳注：+V）をとっている．今日のリンの主要な供給源である無機リン鉱石もアパタイト（訳注：リン酸塩鉱物）を含んでおり，その例に漏れない．リン酸化合物は農業において肥料として用いられるほか，動物の餌，ベーキングパウダーや小麦粉の膨張剤，飲料の添加物や医薬品にも用いられている．工業的には，硬水の軟化，防錆，防火，殺虫剤や洗剤，またリン単体の原料として利用されている．



サルダ湖

リンの同素体のうち重要なものは **X**, **Y**, **Z** の3つである。しかし、もう1つの同素体 **W** も知られている（下を参照）。**X** は柔らかいろう状の固体である。非常に有害で反応性の高い物質であり、また化学発光を示す。**X** の結晶は P_4 分子から構成されている。**Y** は **X** を日光照射下 $250\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱することで得られる。無毒かつ無臭であり、化学発光も示さない。**Y** は高分子固体として存在する。**Z** は **X** から不活性ガス下で生成する。**Z** はリンの最も安定な同素体であり、層状構造を有する。**W** は **Y** を $550\text{ }^\circ\text{C}$ 以上で1日焼成することで得られるリンの一形態である。



互いに変換可能なリンの同素体の一覧

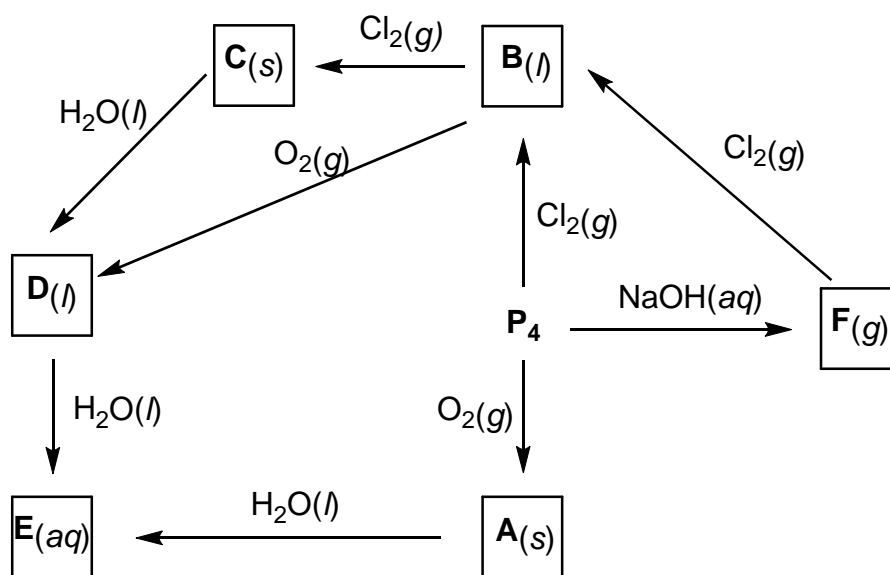
(Pressure: 圧力, Temperature: 温度, over $\sim\text{ }^\circ\text{C}$: $\sim\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 1 or 2 weeks: 1, 2 週間)

12.1. **X, Y, Z, W** で示されているリンの同素体をそれぞれ同定せよ.

12.2. リンの同素体 **X, Y, Z** の構造式を描き, **X** の立体構造を図で表せ.

12.3. P_4 は空気中では 35°C 付近で自然発火し, 酸化リンを生成する. そのため, P_4 は水中で保存される. P_4 が乾燥させたハロゲンと反応すると, ハロゲンの量に応じて三ハロゲン化リン (PX_3) または五ハロゲン化リン (PX_5) が得られる. PX_5 はハロゲンと PX_3 の反応によっても得られる. 五ハロゲン化リンは二段階の加水分解反応を経て酸を生成する. ハロゲン化ホスホリルは対応する五ハロゲン化リンを適切な量の水と反応させるか三ハロゲン化リンと酸素とを反応させることで得られる. 酸化リンを水へ加えるとシューッと音を立てて発熱し, 酸を生成する. P_4 と水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウムとの反応により, 気体のホスフィンが主生成物として, 亜リン酸ナトリウムもしくは亜リン酸カリウムが副生成物として得られる. ホスフィン塩化物は塩素中で自発的に燃焼し, 三ハロゲン化リン (PX_3) または五ハロゲン化リン (PX_5) が生成する.

化合物 **A-F** の化学式を書け.



リンが過剰量のハロゲンと反応すると, PCl_5 のような五配位化合物が得られる. PF_2Cl_3 のようなリンの混合五ハロゲン化物は, 一方のハロゲンを用いた三ハロゲン化リンに対してもう一方のハロゲンを付加させることで調製される.

12.4. PCl_5 と PF_2Cl_3 分子のルイス構造式を描け.

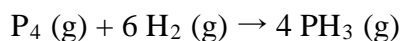
12.5. VSEPR 理論を用いて PCl_5 と PF_2Cl_3 の立体構造を予測せよ.

12.6. PCl_5 分子と PF_2Cl_3 分子の極性を見積もれ.

12.7. PCl_5 のアキシアル位の P-Cl 結合長とエクアトリアル位の P-Cl 結合長を比較せよ.

12.8. PF_2Cl_3 分子の混成を図示し (訳注: 図示とは、混成に伴い軌道のエネルギーが遊離の原子からどう変化したかを示せという意味である。リン原子の混成の種類が分かればよい。), どの混成軌道がアキシアル位, エクアトリアル位の結合に用いられているかを見積もれ.

12.9. 水素と白リンを原料とする PH_3 の合成を以下の反応式に示す. この反応の ΔH を結合エネルギーを用いて計算せよ (各単結合の結合エネルギーは, P-P: 213 kJ mol^{-1} , H-H: 435 kJ mol^{-1} , P-H: 326 kJ mol^{-1}).



有機リン化合物はリンを含む有機化合物である. リンは種々の酸化数をとることができるが, 有機リン化合物の多くはリン(V)化合物かリン(III)化合物である. 有機リン化合物は求核剤や配位子として広く用いられている. そのうち主な2つの応用はウィッティヒ反応での反応剤と均一系触媒 (訳注: 反応物と同じ溶液中に溶解して働く触媒. 特にこの文脈では金属錯体触媒のこと.) での補助配位子である. ホスフィン (訳注: PR_3) の求核性はハロゲン化アルキルとの反応によりホスホニウム塩を生成することからも分かる. ホスフィン是有機合成において求核性の触媒となる (例: ローハット・カーリエ (Rauhut-Currier) 反応, 森田・ベイリス・ヒルマン反応).

トリフェニルホスフィン (PPh_3) は有機化合物や有機金属化合物の合成でよく利用される有機リン化合物である. 化合物 **1** のトルエン溶液へ過剰量の PPh_3 を加え還流すると, まず化合物 **2** が生成し, その後化合物 **3** が生成する.

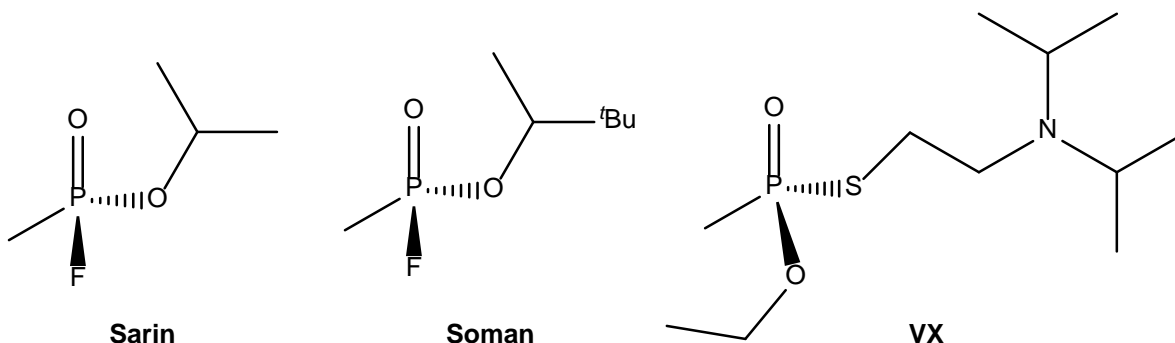
12.11.2 はフェイシャル (*fac*) 体かメリディオナル (*mer*) 体か推定せよ (訳注: *fac*, *mer* は八面体型錯体において同じ3つの配位子がある場合の配位子の位置関係を表す. *fac* は3つの配位子がすべて互いに *cis* の関係にあり, *mer* は3つの配位子が同一平面上にある.).

ヒント: 化合物2のIRスペクトルにおいて, 3つの吸収帯 (訳注: 2038 cm^{-1} , 1958 cm^{-1} , 1906 cm^{-1}) は同じ強度で観測された. $^1\text{H NMR}$ でカルベン配位子のプロトンは多重線として現れる.

12.12.3 は *cis* 体か *trans* 体か (訳注: PPh_3 について) 推定せよ.

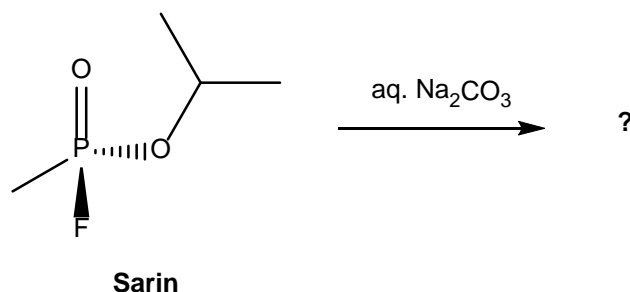
ヒント: 化合物3のIRスペクトルにおいて, 2つの吸収帯 1944 cm^{-1} , 1860 cm^{-1} はほぼ同じ強度で観測された. $^{31}\text{P NMR}$ スペクトルでは1つのピークのみが見られた. (訳注: $^{31}\text{P NMR}$ のピークの本数は $^1\text{H NMR}$ や $^{13}\text{C NMR}$ と同じく, 異なる化学的環境にあるリン原子の数を反映する.)

サリン, ソマン, VX ガスのような一部の有機リン化合物は室温で液体でありながらよく「神経ガス」と呼ばれている. 1997年の化学兵器禁止条約に署名した国々は, 2012年までに化学兵器の開発を禁止するとともに化学兵器とその製造施設を破棄することで合意した. サリンは室温下 Na_2CO_3 水溶液による加水分解で処理することができ, NaF と有機リン酸化合物のナトリウム塩を生成する. 神経剤 VX ガスの加水分解はより困難である. VX ガスは室温下では NaOH 水溶液との反応が遅く, 360 K で数時間反応を行う必要がある.



(Sarin: サリン, Soman: ソマン)

12.13. 以下の加水分解反応で生じる有機リン塩を決定せよ.



CO, PF₃, PCl₃を配位子にもつ2つの八面体型クロム錯体が以下の問いで取り上げられている。八面体錯体では、配位により生じる分子軌道は6つのσドナー配位子が金属のd軌道へ2電子を供与した結果であるとみることができ、この結合をσ結合と呼ぶ。一方、配位子がp, d, π*軌道を持つ場合は八面体錯体においてπ結合を形成することも可能である。CO, CN⁻, ホスフィン (PR₃) はπアクセプターであり、金属のd軌道と相互作用できる空軌道を持つ。ほとんどの場合、金属からのπ逆供与が支配的となり、電子密度が金属から配位子へ移動する。(訳注: 金属と配位子のπ結合の多くは金属d軌道上の電子が配位子の空軌道へ供与されることで生成している。この金属から配位子への電子の供与は通常配位結合と逆であるため、逆供与と呼ばれる。ホスフィンの場合、金属からの電子を受け取れるp, d, π*軌道は存在せず、代わりにP-C結合のσ*軌道が金属のd軌道と相互作用している。) π結合はカルボニル錯体やホスフィン錯体の金属-配位子結合のエネルギーや結合長に影響を与える。

上記のπ相互作用を考慮して以下の問いに答えよ。

12.14. Cr(CO)₅(PF₃)とCr(CO)₅(PCl₃)のうちC-O結合長が短いのはどちらか。

12.15. Cr(CO)₅(PF₃)とCr(CO)₅(PCl₃)のうち、IRスペクトルでC-O伸縮の吸収帯が高エネルギー側に出るのはどちらか。