

### 問題 17：カメレオンのようなコバルト

人類の生命活動で得られる最も価値のある生産物は情報である、と常日頃より考えられている。情報機密のために多大な労力が注がれることから、情報の重要性がうかがえる。このような情報の機密性を確保するために、暗号は便利な方法であると考えられている。暗号文作成については、加熱などの特殊な処理により見えるようになる感応性インクなどの開発が必要不可欠である。歴史的にもこのようなインクの調製例は多く知られており、例えばその中にはコバルト(II)塩も含まれている。コバルトインクが薄いピンク色の時は、紙の上で乾かした時はほとんど見るできない。しかし、ろうソクの炎で加熱することで、このようなインクで記された文字が明るい青色の文章として見えるようになる。

上記のコバルト(II)塩の色変化を利用した応用例が乾燥剤である。コバルト(II)塩を含浸させたシリカゲルの青い粒をデシケーター中で試料の乾燥に用いることで、この粒は最後にはピンク色となる。これは、シリカゲルの交換・再生(たくさんの水を吸着してしまっているのを、乾燥させる)の合図である。同様に $\text{CoCl}_2$ の飽和水溶液に浸漬させた紙は、乾燥空気中では $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を形成し青くなり、湿度の高い雰囲気では $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のピンク色に戻る。このようにして、この紙は湿度計として使える。

1. 以下の熱力学的データを用い、このような湿度計の色が変化する湿度(%)を決定せよ。

Compound	$-\Delta_f H_{298}^\circ, \text{kJ mol}^{-1}$	$S_{298}^\circ, \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{cr})}$	2113.0	346.0
$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{cr})}$	1538.6	211.4
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$	285.8	70.1
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	241.8	188.7

上記のような「ピンク(時には紫)色 $\leftrightarrow$ 青色」の色の変化は、 $\text{Co}^{2+}$ イオンの八面体 $\leftrightarrow$ 四面体の配位構造変化と関係している。前に示した例では $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_{\text{oct}}^{2+} \leftrightarrow$

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_{\text{tet}}^{2+}$ の変化である。一般に四面体構造をもつ配位錯体は八面体のものほど例は多くはないが、 $\text{Co}^{2+}$ の場合は特徴的に、四面体錯体と八面体錯体が共存する。

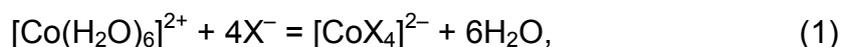
2. このような挙動の理由を理解するために、以下の八面体および四面体錯体について考えてみよう。

- a)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  と  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ ,
- b)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  と  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ .

八面体および四面体配位子場の場合について、全ての金属 3d 軌道 (d 軌道の分裂パラメーター $\Delta$ ) のエネルギー準位を図に表せ。上で用いたそれぞれのイオンについて適切な図を用い、金属の d 軌道にあるべき電子を加えよ。それぞれのイオンの結晶場安定エネルギー (CFSE) を計算せよ。

得られた結果を比較し結論を導け。

3. 以下の反応は、平衡のシフトに関するルシャトリエの法則を説明するために教科書などで利用されている。



$\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$

もし過剰に $\text{X}^-$ を含む塩を加えた場合、溶液は青色となり、水を加えて希釈すると薄いピンクに戻る。

- a) 反応(1)における、エンタルピー( $\Delta_r H_{298}^\circ$ )とエントロピー( $\Delta_r S_{298}^\circ$ )変化の符号を予想せよ。
- b) 平衡式(1)に対して温度はどんな影響を生み出すか。
- c) 反応(1)にてKClもしくはKSCNが $\text{X}^-$ の原料とする。同じモル数存在した場合、どちらの塩が平衡(1)を右側に大きくシフトさせるか? HSAB則を用いて説明せよ。

4. 平衡(2)について考える。



a) もしLがピリジン (py)の場合、配位子 X ( $\text{Cl}^-$  もしくは  $\text{I}^-$ ) では、どちらが平衡(2)を右にシフトするか? HSAB則を用いて説明せよ。

b) もしLが $\text{PH}_3$ 、配位子Xが $\text{Cl}^-$ もしくは $\text{I}^-$ の場合どちらが平衡(2)を右にシフトするか？ HSAB則を用いて説明せよ。

c) 配位化合物 $[\text{CoX}_2\text{L}_2]$  (ただし  $\text{L} = \text{py}$ 、 $\text{X} = \text{Cl}^-$ ) には、青色と紫色の2色が存在する。青色の構造はかなり明白であるが、紫色はそれほど明白ではない。紫色の構造について、コバルトイオンの配位の仕方を表すのに十分な大きさに描け。

下記の色変化について、上記のような  $\text{Co(II)}$  の配位化学に関する知識を用いて説明してもよい。

冷却条件 ( $0^\circ\text{C}$ ) にて、 $\text{NaOH}$  溶液を  $\text{Co(II)}$  溶液に滴下すると、青色の沈殿物が得られる。沈殿物を室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) で放置するとピンク色になる。沈殿物にさらにアルカリ溶液を加えた場合、溶解して青色の溶液になる。

5. 上記の色変化の反応式を記せ。