



化学グランプリ 2014

二次選考問題 解答例と解説

2014 年 8 月 22 日（金）実施

主催

日本化学会

「夢・化学 - 21」委員会

共催

科学技術振興機構（JST）

東北大学大学院理学研究科

東北大学大学院工学研究科

東北大学高度教養教育・学生支援機構

宮城教育大学

高等学校文化連盟全国自然科学専門部



出題のねらい

今回の二次選考を受験され、どのような感想をもたれたでしょうか。高校まではほとんど学習しない「錯体」が、一次選考に続いて二次選考にも出題されると予想した方は、おそらくほとんどいなかったのではないのでしょうか。

ご存知のとおり、化学の分野はとても幅広いものです。高校の教科書では、単に「化学」ですが、大学では、物理化学、量子化学、無機化学、分析化学、放射化学、有機化学、生物化学など、より専門化した内容に整理・分類され、それぞれの分野を深く学んでいきます。しかし、各分野はそれぞれが独立したものではなく、互いに密接に関連しており、各分野の成果が相乗的に働くことで、化学全体が発展してきました。

「錯体」を扱う分野を「錯体化学」といいますが、以前は配位子が比較的簡単な構造のものであったため、金属元素が主役であり、主に無機化学の一分野とみなされていました。ところが、今回のような有機化合物が配位子となる錯体が次々に合成され、その構造が明らかとなり、さらに配位子となる有機化合物が複雑多岐にわたるようになってきました。そして、現在の錯体化学者の中には、目的とする新しい錯体を合成するために、まず有機化合物である配位子を設計・合成することに多大な労力を費やしている研究者も少なくありません。こうなると、もはや錯体化学は無機化学の一分野にとどまりません。今回も、分析化学の実験でもよく用いられる吸光光度計が登場し、原子軌道やそのエネルギー準位など、物理化学や量子化学の分野にもまたがって出題されました。さらに、今回はあまり詳しく触れませんが、アミノ酸は生命を支える物質の1つであり、私たちの体の中で行われている様々な反応において、金属とアミノ酸との相互作用が重要な鍵となっているものが数多くあります。このような研究分野を「生物無機化学」といい、主に錯体化学の中の一分野となっています。

錯体化学を1つの例としましたが、他の分野でも同様に、化学の研究を行うには、あらゆる分野の知識が求められます。今回の錯体の実験を通して、そのことを実感していただければ幸いです。また、この二次選考では、比較的簡単な実験操作で化学反応が起こり、様々な色の変化が観察できます。試験とはいえ、化学ならではの楽しさを感じていただくことにも注意を払いました。

このグランプリの開催に関係した委員の先生方をはじめ日本化学会の関係者は、皆さんには何らかの形で将来の日本の科学技術を支え、担い、発展に貢献できる人材になってほしいと切に願っています。そのためには、幅広い基礎知識を学ぶことと同時に、ある特定の分野を深く掘り下げて自身の専門とし、さらには分野を横断して考える力(分野横断)や異分野の知識を融合して考える力(異分野融合)を身につけていくことが大切です。今回の二次選考を通じ、こうした意識を頭のどこか片隅においていただけると幸いです。そして、将来、皆さんの手で日本の科学技術を先導し、世界をリードしてください！

金属錯体の合成と構造

「錯体」は英語で"complex"といいます。形容詞としては、「複雑な」「複合の」という意味ですが、そこから派生して「理解しがたい」という意味もあります。名詞としては、「複合体」「集合体」というのが一般的な意味ですが、「コンプレックス」とカタカナにすると、すでに日本語として定着しています。広辞苑には、特に「劣等感」の意味である、とあります。本来の意味でも、そこから派生した意味でも、どちらにせよ、あまり印象の良くない言葉のようです。

"complex"と呼ばれる最初の「錯体」は、1798年にタッセール (B. M. Tassaert) が報告した塩化コバルト (Ⅲ) とアンモニアとの化合物 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ であるといわれています。コバルトの他にも、ニッケルやクロムなどの色鮮やかなアンモニア化合物が知られていました。しかし、これらの化合物は複雑でよくわからない「厄介もの」として、"complex"と呼ばれ続けていました。

その後、様々な化合物の研究が進み、1852年には、「原子はある一定の結合力(原子価)を持っている」という「原子価」の概念がフランクランド (E. Frankland) によって提唱されました。グランプリー一次選考問題で述べたように、炭素が四原子価であることを1858年に提唱したのはケクレ (F. A. Kekulé) ですが、実はこの二人の間には交流があり、フランクランドが主に無機化合物の反応を研究していた中から「原子価」の概念を提唱したのを受け、ケクレがこれを有機化合物に適用し、炭素が四原子価である、という結論に至ったとされています。

フランクランドは、金属の化合物の研究も行っており、亜鉛や水銀などは、それらの酸化物やヨウ化物などの化合物より、二原子価であるとししました。現在の化学式では、 ZnI_2 や ZnO 、 HgI_2 と表記されるので、確かに二原子価であると言えそうです。当時の化学者たちは、この「原子価」の概念を $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ にも当てはめようとしましたが、三原子価のコバルト (Ⅲ) イオンに、3つの塩化物イオンと6つのアンモニア分子をどのように結合させるのか、頭を悩ませていました。 CoCl_3 と NH_3 は、それぞれ単独で原子価を満たしている安定な化合物にもかかわらず、これらをどのように結合させると、 CoCl_3 と NH_3 と全く異なる別の安定な化合物ができるのか、いくつかの理論が提唱されましたが、その後の実験結果となかなか一致せずには放棄されてきました。その1つが、1869年に提唱された図 A1 の鎖状構造です。

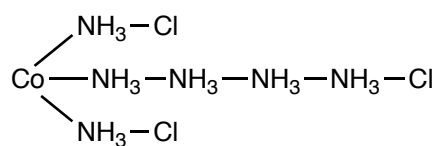


図 A1 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ の鎖状構造

「複雑」で「理解しがたい」この問題を一気に解決したのがウェルナー (A. Werner) です。彼は1893年に「ウェルナーの配位説」と呼ばれる概念を提唱しました。これは、多くの原子には、「主原子価」と「副原子価」の2つの型の「原子価」がある、というものです。現在の用語では、それぞれ「酸化数」と「配位数」に相当します。この「配位説」により、 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ は図 A2 のように表され、コバルト (Ⅲ) イオンの「主原子価3 (一で示す)」と「副原子価6 (…で示す)」のすべてを満たしています。

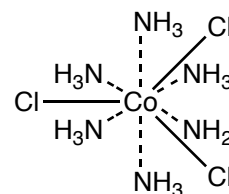


図 A2 「ウェルナーの配位説」による $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ の構造

さらにウェルナーは、この「副原子価」には、「中心原子のまわりに一定の方向を持っている」として、「副原子価」によって結合している分子やイオンの立体的な配置についても述べており、副原子価6には八面体六配位、副原子価4には平面四配位の構造を提案しています。平面四配位

の錯体として、当時知られていた 2 種類の白金 (II) 錯体 $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ の構造を図 A3 に示します。同じ配位子が隣り合う (a) のシス形と向かい合う (b) のトランス形の構造であり、これらは結晶の形や溶解性などがかなり異なります。今回合成した銅 (II) の錯体 A と錯体 B も、シス形とトランス形の幾何異性によって異なる性質を示します。八面体六配位構造の錯体の中にも、シス形とトランス形の異性が存在する場合は、グランプリ一次選考の解説で述べたとおりです。

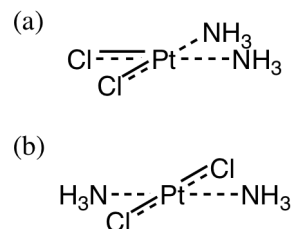


図 A3 「ウェルナーの配位説」による 2 種類の $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ の構造

ウェルナーがこの画期的な「配位説」を提唱した時、当時の化学者たちはすぐにこれを受け入れたわけではありません。ケクレがベンゼン環の正六角形構造を提唱した時と同じで、様々な疑問点が提示されました。1893 年に発表された「配位説」の論文に示された数々の錯体のほとんどは文献調査によるものであり、ウェルナー自身が行った実験ではありませんでした。その後ウェルナーは、自らの説を裏付けるために十数年を費やして数々の実験的証拠を積み上げました。八面体六配位型構造を証明するために用いられた手法は、この構造に特有の幾何異性体や鏡像異性体の存在やその数、さらには性質をも予想し、実際に錯体を合成して予想と実験結果を対応させるというものです。今回の錯体合成の実験は、まさにこのウェルナーの手法をなぞったものであると言えます。

ウェルナーはこれらの業績により、1913 年にノーベル化学賞を受賞しました。しかし、「副原子価」の本質を理解することはありませんでした。配位結合の本質である電子が発見されたのは 1897 年ですから、配位説はそれ以前に提唱されたものです。さらに、共有結合や配位結合などの化学結合が電子論的に解釈されるようになったのは、ウェルナーの死後、1920 年代になってからです。1929 年には、金属錯体の性質を説明するのに、現在でもよく用いられる「結晶場理論」が提唱され、今回の実験で見られるような、様々な金属錯体の美しい色や磁性などをわかりやすく定性的に説明できるようになりました。詳しくはあとで述べますが、この理論では、金属と配位子の結合を静電的、つまり純イオンの結合であるとして、金属の d 軌道が配位子の負電荷との静電的反発によってエネルギー的に分裂すると考えます。その後、この純イオンの「結晶場理論」は、金属と配位子の結合に共有結合的な要素、すなわち軌道の重なり合いの要素を取り入れ、分子軌道を考慮した「配位子場理論」に発展しました。

現在では、錯体はもはや「複雑」で「理解しがたい」「厄介もの」ではありません。構造や光・磁気・電氣的性質、反応性や機能性などの詳細が明らかにされ、それらの知見に基づいた新規錯体が次々と設計・合成されるようになってきています。有機合成化学においても、不斉触媒による有機合成反応 (2001 年ノーベル化学賞)、グランプリ一次選考で出題された金属カルベン錯体を触媒としたメタセシス反応 (2005 年ノーベル化学賞)、パラジウム錯体を触媒とした有機合成におけるクロスカップリング反応 (2010 年ノーベル化学賞) など、金属錯体を触媒とするものが数多くあります。このように、今や錯体は、化学のあらゆる分野で重要な位置を占めています。

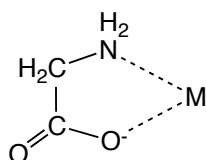
はじめに

金属と有機配位子との配位結合により、金属錯体が生成します。配位子となる有機分子またはイオンの構造の中で、どの原子が金属に配位結合をするか、考えてみましょう。

問 1 二座のキレート配位子であるグリシナトイオンは、金属にどのように配位するであろうか。配位子と金属が 1:1 であるときの配位結合の様子を図示せよ。図 2 はエチレンジアミンと金属 (M) との配位結合の様子を示す。これを参考にして、配位結合を点線で示し、配位子の中のどの原子が金属に配位結合しているのか明らかにすること。

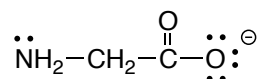
[解答例]

問 1



[解説]

グランプリ一次選考にもありましたが、配位結合をするには非共有電子対が必要です。グリシナトイオンが金属に配位結合する場合には、以下のように N と O⁻ の非共有電子対を用いて配位結合を形成します。



1. 金属錯体の組成を決定する

硫酸銅 (II) 水溶液とグリシンナトリウム水溶液を混合して、金属イオン (M) と配位子 (L) の合計濃度 $[M] + [L]$ を一定とし、配位子の濃度 $[L]$ が変化するような様々な溶液を作成し、それらの錯体の濃度、すなわち吸収極大での吸光度が最大となる混合比 $[L]/([M] + [L])$ を求めます。そして、その値から銅 (II) イオンに対して配位するグリシナトイオンの数を決定します。

問 2 試験管番号、それぞれの調製に使用した溶液の体積、測定された吸光度を記録し、金属イオン (M) と配位子 (L) の混合比 $[L]/([M] + [L])$ に対する吸光度のグラフを作成せよ。グラフの作成のしかたは、図 3 を参考にして、実線で示したグラフの縦軸と横軸には、目盛や数値などがわかるように記入すること。

問 3 実験データから、硫酸銅 (II) とグリシンナトリウムのモル吸光係数をそれぞれ求め、単位とともに答えよ。なお、今回の実験で用いたセルの光路長はすべて 1.00 cm であり、硫酸銅 (II) 水溶液とグリシンナトリウム水溶液は、どちらも $0.0500 \text{ mol L}^{-1}$ として計算せよ。

問4 硫酸銅(Ⅱ)とグリシンナトリウムを混合すると、反応が完全に進行して銅原子1個に対してグリシン n 個が結合した錯体のみが生成するものと仮定して、問2で測定値をプロットして得たグラフが計算上ではどのようなものになるかを考える。

0.05 mol L^{-1} 硫酸銅(Ⅱ)水溶液と 0.05 mol L^{-1} グリシンナトリウム水溶液を混合して得られる溶液の吸光度を A 、2種類の水溶液の混合比 $[L]/([M]+[L])$ を x 、硫酸銅、グリシンナトリウム、グリシナト銅(Ⅱ)錯体のモル吸光係数をそれぞれ ε_M 、 ε_L 、 ε_{ML} として、 A を x の関数として表す式をかけ。 x の範囲ごとに複数の式で表してもよい。

問5 問2のグラフより、グリシナト銅(Ⅱ)錯体の組成を決定することができる。次の問に答えよ。

- (1) 銅原子1個に対して何個のグリシンが結合した錯体が生成したかを決定せよ。また、その決定の過程を説明せよ。
- (2) 未知の有機化合物の構造を決定するために、炭素、水素、酸素および窒素などの主要構成元素を定量して、化合物に対する含有量を求める元素分析を最初に行うことが多い。それと同様に、金属錯体でも元素分析を行うことがある。問5(1)で決定した組成の錯体を元素分析すると、どのような結果が得られるであろうか。錯体中の炭素、水素、窒素の含有量を質量百分率(%)でそれぞれ求めよ。計算の過程も示すこと。

[解答例]

問2

測定カード

番号	①	②	③	④	⑤
硫酸銅(Ⅱ)/mL	4.00	3.20	2.40	1.60	0.80
グリシンナトリウム/mL	0.00	0.80	1.60	2.40	3.20
吸光度	0.144	0.323	0.499	0.666	0.454

番 号	⑥	⑦	⑧	⑨
硫酸銅(Ⅱ)/mL	0.00	1.30	2.00	1.20
グリシンナトリウム/mL	4.00	2.70	2.00	2.80
吸光度	0.002	0.723	0.596	0.681

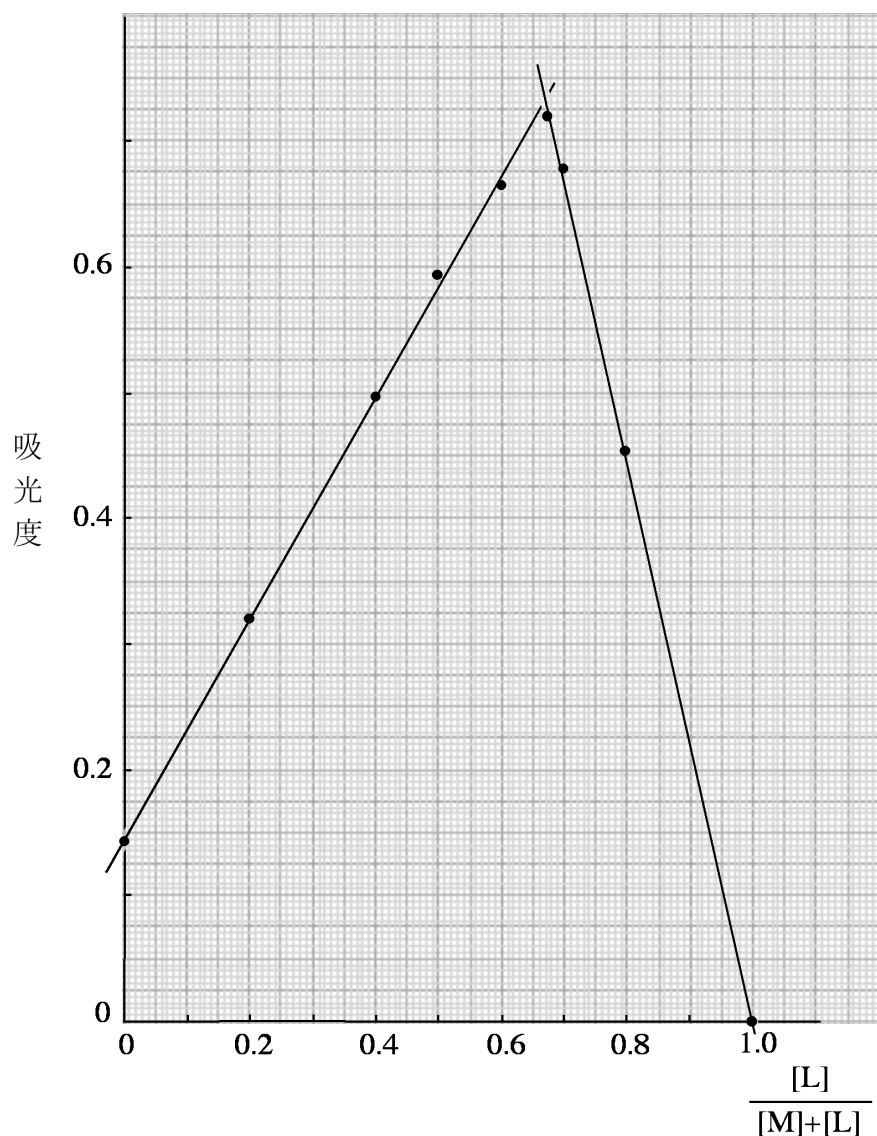


図 金属イオン (M) と配位子 (L) の混合比 $[L]/([M]+[L])$ に対する吸光度

問 3

硫酸銅 (Ⅱ) : 0.05 mol L^{-1} 硫酸銅 (Ⅱ) 水溶液のみの吸光度は、測定カードの溶液①である。

問 2 の解答例では、吸光度が 0.144 であり、光路長が 1.00 cm であるから、

$$0.144 \div 0.0500 (\text{mol L}^{-1}) \div 1.00 (\text{cm}) = 2.88 (\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$$

グリシンナトリウム : 0.05 mol L^{-1} グリシンナトリウム水溶液のみの吸光度は、測定カードの溶液⑥である。問 2 の解答例では、吸光度が 0.002 であり、光路長が 1.00 cm であるから、

$$0.002 \div 0.0500 (\text{mol L}^{-1}) \div 1.00 (\text{cm}) = 0.04 (\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$$

注) モル吸光係数の有効数字は、吸光度の実測値によって異なります。本実験では、吸光度の最小表示が 0.001 の吸光度計を使用しています。もし吸光度が 0.010~0.099 で有効数字が 2 桁であれば、モル吸光係数の有効数字も 2 桁となり、吸光度が 0.100~0.999 で有効数字が 3 桁であれば、モル吸光係数の有効数字も 3 桁となります。

問 4

硫酸銅（Ⅱ）とグリシンナトリウムの初濃度を、それぞれ C_M 、 C_L とすると、

$$C_M = 0.05(1-x), C_L = 0.05x$$

硫酸銅（Ⅱ）（M）が過剰時： $0 \leq x \leq n/(1+n)$

このとき、加えた配位子はすべて錯体 ML_n の配位子になっているので、錯体の濃度は、

$$[ML_n] = C_L \div n = 0.05x \div n \quad \text{である。}$$

$$[M] = C_M - [ML_n] = C_M - C_L \div n = 0.05 \times (1-x) - 0.05x \div n = 0.05 \times \{1 - x \times (1 + 1/n)\}$$

$$A = \epsilon_{ML} [ML_n] + \epsilon_M [M] = \epsilon_{ML} \times 0.05 \times (x \div n) + \epsilon_M \times 0.05 \times \{1 - (1 + 1/n)x\}$$

グリシンナトリウム（L）が過剰時： $n/(1+n) \leq x \leq 1$

このとき、加えた金属はすべて錯体 ML_n の配位子になっているので、錯体の濃度は、

$$[ML_n] = C_M = 0.05(1-x) \quad \text{である。}$$

$$[L] = C_M - [ML_n] \times n = 0.05x - 0.05(1-x) \times n = 0.05 \times (x - n + nx) = 0.05 \times \{(1+n)x - n\}$$

$$A = \epsilon_{ML} [ML_n] + \epsilon_L [L] = \epsilon_{ML} \times 0.05 \times (1-x) + \epsilon_L \times 0.05 \times \{(1+n)x - n\}$$

問 5

(1) 問 2 の解答例のグラフより、吸光度が最大になるのは、 $[L]/([M] + [L]) = 0.67$ であった。

$[L] = n[M]$ を代入すると、

$$n[M]/([M] + n[M]) = n/(1+n) = 0.67 \quad n=2$$

(2) 問 5 (1) より、錯体の化学式は $[Cu(NH_2CH_2COO)_2]$ となる。この錯体の式量は、

$$63.5 + (12.0 \times 2 + 1.0 \times 4 + 14.0 + 16.0 \times 2) \times 2 = 211.5$$

従って、C、H、N の質量百分率は、それぞれ

$$C: 12.0 \times 4 \div 211.5 \times 100 = 22.7\%$$

$$H: 1.0 \times 8 \div 211.5 \times 100 = 3.8\%$$

$$N: 14.0 \times 2 \div 211.5 \times 100 = 13.2\%$$

【解説】

連続変化法は、グランプリ一次選考の解説でも説明したように、錯体に限らず、2 つの成分が一定の比で会合体を生成する際の会合比を決定する方法として、広く用いられています。実験 1 より、650 nm に吸収極大をもつ錯体が、ビス（グリシナト）銅（Ⅱ） $[Cu(NH_2CH_2COO)_2]$ であることがわかります。

問 4 は、生成する錯体が 1 種類のみで反応は完全に進行するという理想的な条件を仮定した場合に、問 2 のグラフは計算上どのようなものになるかを求める問題で、 $[L]/([M] + [L]) = n/(1+n)$ の時に頂点となる 2 つの直線で表わされることがわかります。実際に測定した吸光度をプロットした問 2 のグラフも、測定点は 2 つの直線上にほぼ乗り、頂点、すなわち 2 つの直線の交点の位置から錯体の組成を求められます。

ただし、測定データが少なくとも 3 点無ければ、データがある直線上に並んでいるかどうかは確認できないはずで、実験 1 で初めの 6 つの試料を測定した後に追加の 3 つの試料を調製する際には、そのような考慮をしながら適切な組成の試料を調製しなければなりません。

グラフを書くときは、軸、軸の名称と必要ならばその単位（今回のグラフでは濃度比と吸光度なので、いずれも単位はありませんが）をきちんと書くようにしてください。

2. グリシナト銅（Ⅱ）錯体の合成

グリシナト銅（Ⅱ）の2種類の錯体を実際に合成してみましょう。

問6 この錯体合成では、金属イオンと配位子の物質量の比率が、実験1で決定した錯体の組成と同じになるような量を用いている。硫酸銅（Ⅱ）五水和物 0.25 g に対して、グリシンは何グラム必要かを算出せよ。計算の過程も示すこと。

問7 実験操作(1)～(3)の中で、様々な銅（Ⅱ）錯体が生成している。次の問に答えよ。

(1) 実験操作(2)の下線部 a の色が生じる原因となっている錯体は何か。立体構造がわかるように図示せよ。

(2) 実験操作(2)と(3)において、硫酸銅（Ⅱ）水溶液にアンモニア水を加えたのちに水酸化ナトリウムを加えた。このときに起こった水溶液の変化の様子を詳しく述べ、それぞれどのような化学変化が起こっているか、化学反応式を示して説明せよ。

問8 グリシナト銅（Ⅱ）錯体の吸収極大の波長が 650 nm であることより、吸収スペクトルと d 軌道のエネルギー準位の分裂について考察してみよう。次の問に答えよ。

(1) 物質と光との関係を議論するときには、1つの波の距離である波長のかわりに、 cm^{-1} を単位とした波数を用いることがある。波数とは、単位距離の間にある波の数である。波長 650 nm を波数に換算し、 cm^{-1} を単位として算出せよ。計算の過程も示すこと。

(2) グリシナト銅（Ⅱ）イオンにおける d 軌道のエネルギー準位の分裂の大きさ ΔE を見積もりたい。 kJ mol^{-1} を単位として ΔE を算出せよ。計算の過程も示すこと。

問9 分光化学系列を用いて、硫酸銅（Ⅱ）（水溶液中ではアクア錯体 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ となっている）と下線部 a の濃青色溶液の錯体、グリシナト銅（Ⅱ）錯体の色の違いを考えてみよう。グリシナト銅（Ⅱ）錯体に比べて、アクア錯体 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と下線部 a の濃青色溶液の錯体の可視光の吸収極大の波長は長い、それとも短いかを予想せよ。また、その予想の根拠を説明せよ。

[解答例]

問6

硫酸銅（Ⅱ）五水和物($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)の式量は、

$$63.5 + 32.1 + 16.0 \times 4 + (1.0 \times 2 + 16.0) \times 5 = 249.6$$

グリシン $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ の分子量は、

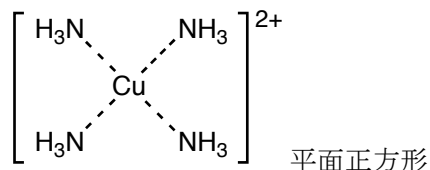
$$12.0 \times 2 + 1.0 \times 5 + 14.0 + 16.0 \times 2 = 75.0$$

グリシンは硫酸銅（Ⅱ）五水和物に対して2当量必要であるので、

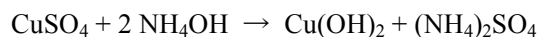
$$2 \times (0.25 \div 249.6) \times 75.0 = 0.15 \quad \text{となり、} 0.15 \text{ g のグリシンが必要である。}$$

問 7

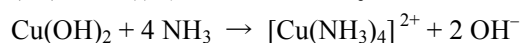
(1) テトラアンミン銅 (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



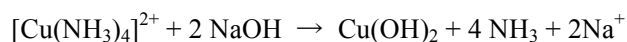
(2) 硫酸銅 (II) 水溶液にアンモニア水を加えると、まず淡青色沈殿が生成する。これは水酸化銅 (II) ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) である。



これにアンモニア水をさらに加えると、淡青色沈殿が溶け、濃青色溶液になる。これはテトラアンミン銅 (II) が生成するからである。



これに水酸化ナトリウム水溶液を加えると、淡青色沈殿の水酸化銅 (II) ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) が生成する。



問 8

(1) 650 nm は $650 \times 10^{-9} \text{ m}$ であり、これを逆数にして cm^{-1} に換算すると、
15400 cm^{-1} となる。

(2) 吸収波長と電子遷移のエネルギーの関係式に波長 650 nm などを代入し、アボガドロ定数をかけると、

$$6.626 \times 10^{-34} (\text{J s}) \times 2.998 \times 10^8 (\text{m s}^{-1}) \div (650 \times 10^{-9}) (\text{m}) \times 6.02 \times 10^{23} (\text{mol}^{-1}) \\ = 184 (\text{kJ mol}^{-1})$$

問 9

分光化学系列を見ると、配位子の配位原子がハロゲン、O、N、C の順番で d 軌道のエネルギー準位の分裂が大きくなっている。また、エネルギー準位の分裂が大きいと、吸収極大の波長は短くなる。

アクア銅 (II) 錯体 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$ とテトラアンミン銅 (II) 錯体 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ では、配位原子がそれぞれが O のみ、N のみである。ビス(グリシナト)銅 (II) 錯体 $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$ では、配位原子が O と N である。つまり、エネルギー準位の分裂が大きい順番は、



となり、吸収極大の波長は、



と長くなると予想される。

【解説】

銅（Ⅱ）錯体をはじめとして、金属錯体の美しい色の原因の1つは、金属と配位子が配位結合して錯体を形成すると、d 軌道のエネルギー準位が分裂し、この軌道の間での電子遷移が可視光の吸収によって起こることにあります。

金属イオンのまわりに何も無い状態では、金属イオンの5つのd 軌道（図A4）はすべて同じエネルギーを持っています。このような状態を「縮重している」といいます。図A5のように配位子がx、y、z軸上に等距離に近づき、八面体六配位の錯体を形成すると、配位子の非共有電子対の負電荷によって生じる静電場、つまり配位子場の作用により、金属イオンの5つのd 軌道のエネルギー準位に違いが生じます。d_{x²-y²}とd_{z²}は、x、y、z軸上に軌道が広がっており、ここに収容されるd 電子が静電的に反発されるのに対して、d_{xy}、d_{yz}、d_{xz}の軌道は、それぞれx、y、z軸上の間に広がっており、静電的反発が小さいことから、d_{x²-y²}とd_{z²}のエネルギー準位がd_{xy}、d_{yz}、d_{xz}よりも高くなります（図A6）。この分裂したd 軌道の間で、d 電子が光のエネルギーを吸収して遷移が起こり（d-d 遷移）、金属錯体に見られる特有の色の原因となります。このd-d 遷移による吸収スペクトルをd-d 吸収帯といいます。

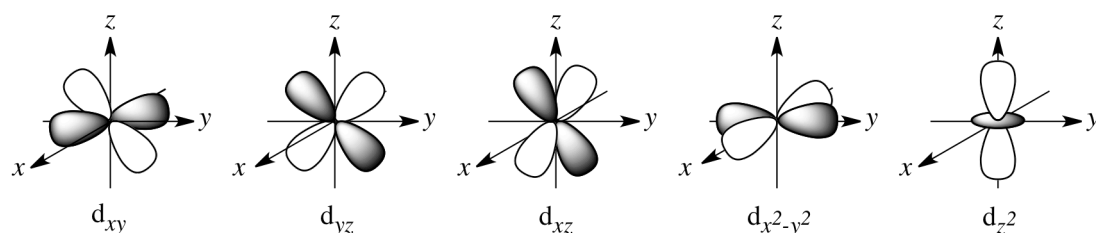


図 A4 5つのd 軌道

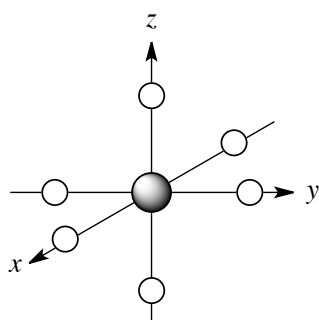


図 A5 八面体六配位錯体

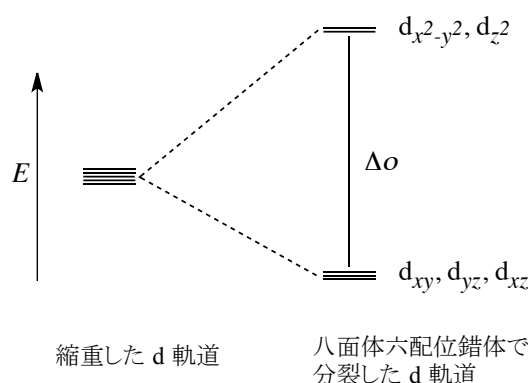


図 A6 八面体六配位錯体での配位子場分裂

これまでに様々な金属錯体の吸収スペクトルが測定されてきました。分光化学系列は、同じ中心金属に、様々な配位子を同じ構造をとるように配位させた錯体において、d-d 吸収帯の波長順に並べた配位子の序列です。すなわち、この順番を逆にすると、配位子が与えることのできるd 軌道のエネルギー準位の分裂の差となります。

金属に直接結合しているのは、配位子中の配位原子ですので、このd 軌道のエネルギー準位の分裂の差に影響を及ぼす大きな要因の1つが、配位原子の種類です。また、同じ配位原子の種類が同じでも、官能基が異なる配位子であれば、配位結合している非共有電子対の電子密度が異なりますので、d 軌道のエネルギー準位の分裂の差にも影響を及ぼします。これらの違いがある様々

な配位子を、分光化学系列では不等号により順番に並べてありますが、その間隔は等しいわけではありません。先述のように、配位原子の種類による影響が第一に重要な要因ですので、O で配位する H_2O 、 OH^- 、 RCOO^- の違いはそれほど大きくはない一方、O で配位する H_2O と N で配位する NH_3 の違いのほうが大きくなる傾向にあります。実際に、O と N の 2 種類の配位原子があるグリシナトイオンの分光化学系列での序列は、 H_2O と NH_3 の間になります。この問題冊子に記載されている分光化学系列は、今回の実験に関わる配位子を中心に抜粋したものであり、その他の様々な配位子を含めた分光化学系列が大学生向けの錯体化学や無機化学のテキストなどに記載されていますので、参考にしてみてください。

実際の d 軌道の分裂や d-d 吸収帯はもっと複雑であり、特に銅 (II) 錯体には、何本もの d-d 遷移が存在します。それは、銅 (II) 錯体は正八面体構造よりも、6 つの配位子のうちの 2 つの z 軸上の配位子が、他の 4 つの配位子よりも離れた構造、あるいは 2 つの z 軸上の配位子が完全に離れた平面正方形構造の方が安定であるからです。これらの構造の錯体では、図 A6 のような正八面体錯体で 2 つに分裂した d 軌道から、それぞれ複雑に分裂します。詳しいことはここでは省略しますが、d 軌道の分裂が複雑な錯体においても、たいていは分光化学系列をそのまま適用して、d-d 吸収帯による錯体の色の違いを説明することができます。問 9 での 3 つの銅 (II) 錯体であるアクア銅 (II) 錯体、ビスグリシナト銅 (II) 錯体、テトラアンミン銅 (II) の可視光での吸収極大波長は、それぞれ 795nm、650nm、590nm であり、この順番は分光化学系列からの予測と一致しています。

なお、実験 2-2 の加熱浴での実験は危険を伴いますので、指導者の下で行い、必要に応じてマグネティックスターラーで攪拌したり、沸騰石を入れたりして加熱をしてください。

3. グリシナト銅（Ⅱ）錯体の性質と構造

グリシナト銅（Ⅱ）の 2 種類の錯体は、同じ組成を持つが、構造が異なる異性体であることがわかってます。これらの錯体の性質を比較しながら、それぞれどのような構造であるかを考えてみましょう。

問 1 0 肉眼や顕微鏡による観察によって、錯体 A と錯体 B の 2 つの結晶がどのように違うのかを説明せよ。スケッチをしたり、そのスケッチをもとに説明したりしてもよい。

問 1 1 実験 3-2 の観察結果を詳しく述べ、錯体 A と錯体 B の結晶のうち、溶解度が大きいのはどちらの錯体か、説明せよ。図を示してもよい。

問 1 2 問 1 1 の解答より、錯体 A と錯体 B の構造を推定し、図を示して理由を説明せよ。ただし、錯体 A と錯体 B の配位数と立体構造は同じであり、錯体中の銅（Ⅱ）イオンにはグリシナトイオンのみが配位しているものとする。また、これらの錯体は、錯体 1 つの中に金属が 1 つのみ含まれる単核錯体であるとする。

問 1 3 錯体 A と錯体 B は、問 1 2 で解答した構造のほかに、別の立体構造の可能性はある。その錯体の構造がどのようなものか、説明せよ。ただし、この場合でも、錯体の組成と配位数は錯体 A および錯体 B と同じで、グリシナトイオンのみが配位した単核錯体であるとする。図を示してもよい。

問 1 4 問 1 3 で解答した立体構造の錯体には、異性体が存在するか。また、もし存在するとしたら、それらはどのような種類の異性体か。図を示して説明せよ。

[解答例]

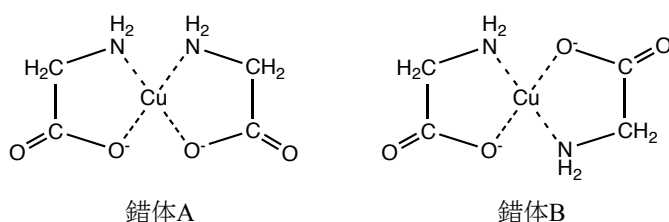
問 1 0

錯体 A は青色の針状結晶で、錯体 B は青紫色のりん片状結晶である。

問 1 1

錯体 A はすべて水に溶け、青色溶液になった。錯体 B は一部が溶けて青色溶液になり、そのほかは青紫色の結晶として溶けずに残っていた。錯体 A の方が溶解度が大きいことがわかる。

問 1 2



錯体 A と錯体 B は、平面四配位である。錯体 A は N と O がとなりあって配位するシス型で、錯体 B は N 同士と O 同士が向き合っているトランス型である。錯体 B のトランス型の構造では、グリシナトイオンの極性が打ち消されるので、極性が低くなるはずである。錯体 A は水に溶け、錯体 B は水に溶けないことより、錯体 B の方が錯体全体の極性が低いという実験結果と一致する。

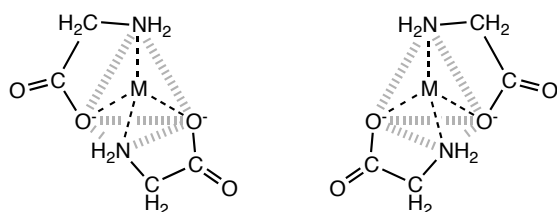
問 1 3

四配位の錯体の立体構造には、同じ配位数で四面体の可能性がある。



問 1 4

四面体のビス（グリシナト）錯体であれば、以下のような鏡像異性体が存在するはずである。



【解説】

問題中で述べたように、金属錯体の立体構造は多種多様で複雑です。このため、金属錯体では、同じ組成で同じ配位数でも立体構造が異なる立体異性体が多く存在します。配位数 6 の八面体錯体の異性体については、グランプリー一次選考で一部述べましたので、ここでは、配位数 4 の正方形と四面体の立体異性体について説明します。

立体異性体の数え方や考え方などは、有機化合物と基本的に同じです。有機化合物の立体異性体には、主に幾何異性体と鏡像異性体が存在します。炭素-炭素二重結合に対する置換基の配置が異なる有機化合物での幾何異性体（シス・トランス異性体）と同じように、正方形の錯体でもシス・トランス異性体が存在します。今回合成したシス型の錯体 A (*cis*-[Cu(NH₂CH₂COO)₂]) とトランス型の錯体 B (*trans*-[Cu(NH₂CH₂COO)₂]) はどちらも正方形で、互いに幾何異性体の関係にあ

ります。配位子の 2 つのグリシナトイオンの配置が異なるため、色や溶解度などの性質が異なります。

鏡像異性体は、実像と鏡像を重ねあわせることのできない構造を持つものです。有機化合物では、飽和炭素原子に結合する 4 つの置換基がすべて異なる不斉炭素原子が 1 個あると、一对の鏡像異性体が存在します。これは、飽和炭素原子が四面体構造であることによります。ただし、大学では、不斉炭素原子がなくても鏡像異性体が存在する場合や、あるいは不斉炭素原子が 2 個以上あると鏡像異性体が存在しない場合があることも学習するはずです。

四面体構造の金属錯体でも、鏡像異性体が存在する場合があります。有機化合物と同じように、4 つの配位子あるいは配位原子がすべて異なる場合 ($[MABCD]$ 型、図 A7) です。さらに、今回のグリシナトイオンや、グランプリ一次選考で出題された N,N -ジメチルエチレンジアミン ($(CH_3)_2NCH_2CH_2NH_2$) のような非対称なキレート二座配位子による錯体 ($[M(AB)_2]$ 型、図 A7) でも鏡像異性体が存在します。これらの実像と鏡像が本当に重ならないかどうか、分子模型を組み立てて確かめてみてください。もし、問 14 のような構造を持つビス (グリシナト) 銅 (II) 錯体が存在するとすれば、この四面体錯体と、正方形錯体である錯体 A および錯体 B は、互いに配位構造異性体という関係になります。

なお、実際の銅 (II) 錯体の多くは、水溶液中で平面正方形構造に対して垂直方向に水分子が配位した構造になっています。例えば、テトラアンミン銅 (II) 錯体 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ は、水溶液中では 2 つの水分子が平面四配位に対して垂直方向から配位しています。さらに、硫酸銅 (II) を水に溶かして生成するアクア錯体も、四配位というより、図 8A のようなゆがんだ六配位構造です。錯体 A と錯体 B も、結晶中で平面四配位構造に水分子の酸素が 2 つ配位した六配位構造であることがわかっています。このように、配位数 6 の銅 (II) 錯体では、正八面体から z 軸方向に伸びた構造になることが多く、これは銅 (II) 錯体の d 電子が 9 個であることに由来します。これをヤーン・テラー効果といいます。詳しくは、大学生向けの錯体化学や無機化学のテキストを参考にして勉強してみてください。

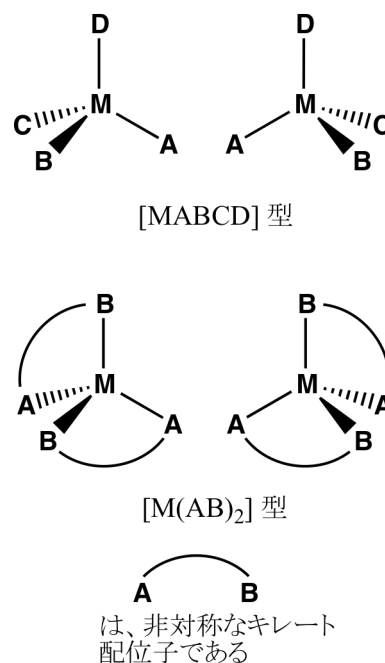


図 A7 四面体錯体の鏡像異性体

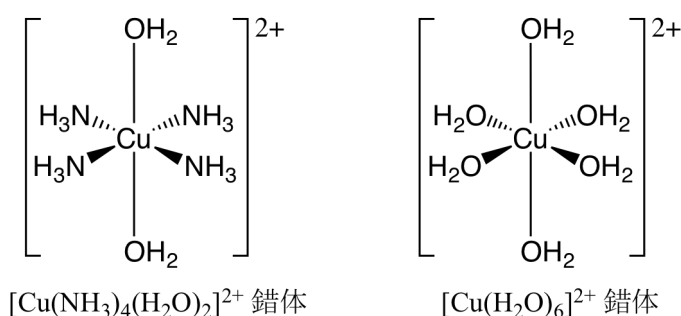


図 A8 ヤーン・テラー効果による銅 (II) 錯体のゆがんだ六配位構造