

X線で銅錯体の構造をみる

関根 歩 (新潟県立新潟高等学校 2年)

担当教員: 湯川 靖彦

◇研究の目的・意義

高校の授業で習うテトラアンミン銅(II)は正方平面形の錯イオンで、銅(II)イオンを中心にして配位子となるアンモニアが正方形の各頂点に位置するように結合している。

また、高校の授業では、メタンやテトラアンミン亜鉛イオンのように一つの原子に四つの原子が結合している化合物は、殆どの場合一つの原子を中心に置き、他の四つの原子が四面体の各頂点に位置する正四面体形構造をとる。これは、中心原子の周りの四つの結合の持つ電子が互いにもっとも遠くに位置することによって結合電子対の反発力最小になるからだと考えられる。

したがって、テトラアンミン銅(II)の場合は、正四面体形になるよりも正方四面体になった方が安定する何らかの理由があると考えられる。

私は初めに高校の化学の資料集(図1)でテトラアンミン銅(II)を見たとき、何故このような構造になるのか分からなかったので正方平面形の構造をもつ錯イオンに非常に興味を持った。テトラアンミン亜鉛(II)は正四面体形なのに、テトラアンミン銅(II)が正方平面形であるということは、何らかのまだ私の知らない理由があるからだと思うからだ。

今回の実験では、普段高校では学ぶことのできない配位化学を学ぶことでテトラアンミン銅(II)が正方平面形となる理由を考え、実際に構造をX線結晶構造解析で結晶中のテトラアンミン銅(II)の構造調べ、その知識をもとに新しい構造をもつ銅錯体を合成することを目標にした。

◇研究の方法・プロセス

まず始めに、分子の構造を理解するための基礎化学について学ぶ。²⁾その後、更に詳しく構造を理解するために結晶場理論、配位子場理論について学び、³⁾そこからテトラアンミン銅(II)錯体が正方平面形の構造をする理由を考える。

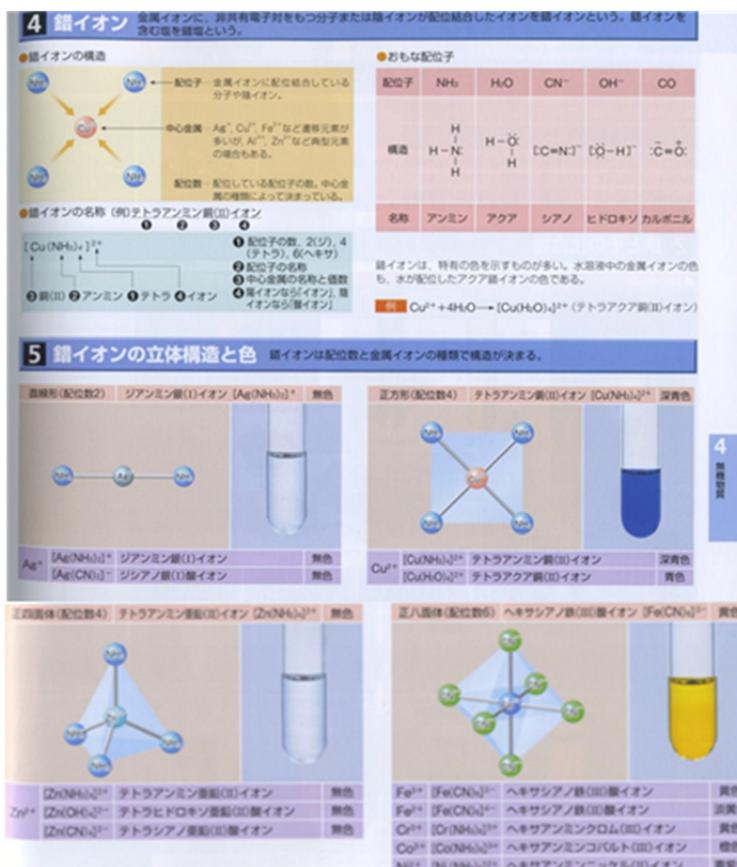


図1 テトラアンミン銅(II)およびテトラアンミン亜鉛(II)の構造について書かれている高校の化学の資料¹⁾

その次に錯体の構造を調べる際に用いる X 線結晶構造解析を学ぶ。最後に、硫酸テトラアンミン銅 (II) ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)⁴⁾ を合成して単結晶を調製し、X 線回折装置で回折データを測定して結晶構造解析を行い、テトラアンミン銅 (II) が実際に正方平面形であるかどうかを確認する。可能ならば、他の配位子をもつ新しい銅 (II) 錯体を合成し、その構造を調べる。

◇結果と考察

結晶場理論や配位子場理論を学習したところ、次のようなことがわかった。錯体には錯体の中心にある原子が d, s, p 軌道を用いて原子核を中心として正八面体の各頂点に位置するような 6 つのローブをもつ混成オービタルを形成するものがある。配位子が結合する際に、ヤーン・テラー効果により、z 軸方向のオービタルが長く、x 軸と y 軸方向のオービタルが短くなるように変形する。これらの理論によれば、正方平面形の錯イオンは混成軌道を作る錯イオンの中でも、z 軸方向の歪みが極端に長く、x 軸と y 軸にのみ配位子が結合した状態なのではないかと思う。

また、配位子の影響を受けてオービタルが歪んだ際に、それまで同じエネルギーだった d 軌道が、エネルギーの低いものと高いものに分かれる。正方平面形の錯イオンが正四面体よりも安定するのは、d 軌道の電子がどのように配置すれば全体として安定になるかが関係している。また、全ての d 軌道に電子が詰まっていると、d 軌道の電子のエネルギーは構造によって安定に成ることはない。この場合は結合電子対の反発が最も小さくなる正四面体形になるのではないかと思う。

◇今後の展望

今回は結晶場理論や配位子場理論を用いてテトラアンミン銅(II)がなぜ正方平面形になるのかを考察することができた。また、結晶場理論について学ぶことで錯体の形状や安定性についてイオン結合の側面から学び取ることができた。今後は、硫酸テトラアンミン銅 (II) ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)⁴⁾ を合成して単結晶を調製し、X 線回折装置で回折データを測定して結晶構造解析を行い、テトラアンミン銅 (II) が実際に正方平面形であるかどうかを確認する。さらに、今回テトラアンミン銅(II)について勉強することで得た知識を利用して、新しい形の錯体を合成していこうと思う。

◇主要参考文献

- 1) サイエンスビュー科学総合資料、実教出版、p. 139。
- 2) F. Basolo、R. C. Johnson 共著、フレッシュマンのための化学結合論、化学同人。
- 3) M. J. Winter 著、山田正一郎訳、配位化学(第2版)―金属錯体の化学―、化学同人。
- 4) 新実験科学講座 8Ⅲ、丸善、p. 1365。

<講座担当教員のコメント>

教科書を鵜呑みにせず、亜鉛 (II) の錯イオンがメタン分子と同じ構造をとるのに対し、銅 (II) の錯イオンがそれとは異なる構造をしていることに気付き、より深く調べてみようと思いついた着眼点は科学を研究する際に最も必要とされる能力であり、将来が楽しみである。