

6. グリシナト銅(II)の合成

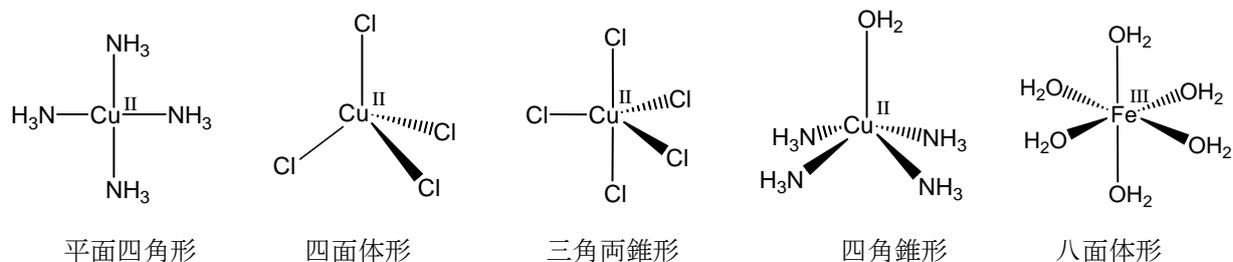
[目的] アミノ酸が金属イオンに配位して、錯体を形成することを学ぶ。

[解説]

1. 金属錯体

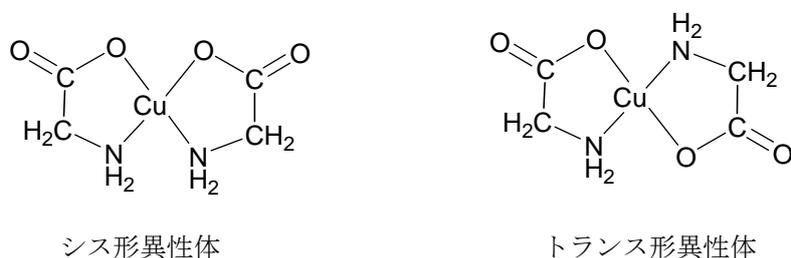
水溶液中の金属イオンは、それ単独で存在しているわけではなく、数個の水の酸素原子とゆるく結合している。たとえば、 Fe^{3+} の水溶液では $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (淡紫色) の状態であるが、これに塩酸を加えると黄色くなるのは、 $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ や $[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ などが生じるためである。金属陽イオンには Cl^- などの陰イオンの他に、水の酸素原子やアンモニアの窒素原子のように非結合電子対を持った原子が結合する。これを配位結合といい、金属に配位している分子やイオンを配位子という。

金属イオンの種類によって、金属原子に結合する原子の個数(配位数)や幾何構造が異なる。鉄 Fe^{3+} やコバルト Co^{3+} の錯体は六配位八面体形がほとんどであるが、銅 Cu^{2+} の錯体は四配位(平面形か四面体形)、五配位(四角錐形か三角両錐形)、六配位(八面体形)と多様である。



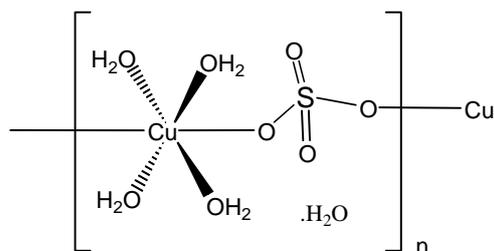
2. 配位異性体

金属錯体を構成する配位子の種類や個数が同じでも、構造が異なるものを配位異性体という。本実験では、2分子のグリシン(中性のグリシン分子から水素が1個はずれた陰イオンを **gly** と書く)と銅 Cu^{2+} とを結合させて、グリシナト銅錯体 $[\text{Cu}(\text{gly})_2]$ を合成する。この錯体は平面4配位型のため、シス形とトランス形の二種類の異性体が存在する。



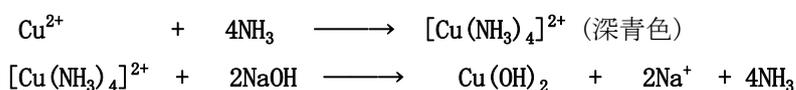
3. 結晶水

化合物が結晶化する際に、水などの溶媒分子が結晶中に取りこまれることがある。これを結晶溶媒(水の場合は結晶水)と呼ぶ。硫酸銅5水和物の結晶の実体は次の構造式で示すように、銅アクア錯体が硫酸イオン(SO_4^{2-})で架橋されたポリマーである。銅原子1個に対して水分子5個のうち、4つが配位子、1つが結晶水である。この結晶を加熱すると、結晶水が飛び、配位している水分子も脱離する。このため、青色の結晶が無色になる。水分を与えると、再び銅アクア錯体になり青色にもどる。

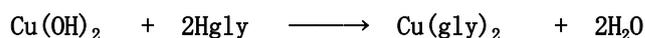


[実験]

硫酸銅 5 水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (式量 249.69) 0.75 g を 50 ml ビーカーに入れ、それに蒸留水 3 ml を駒込ピペットで加える。ウォーターバスターラーを用いて(実験全体を通して、温度は約 60°C に保ち続ける)、その湯浴中で小型ビーカーの中を良くかき混ぜて、結晶を溶かす。次に、溶液を攪拌しながら 6M アンモニア水 (NH_4OH) を加えていき¹⁾、全体が溶けて深青色の均一な溶液になったらやめる(使用したアンモニア水の量をメモしておくこと)。²⁾ 次に、溶液を攪拌しながら、1.5M NaOH を駒込ピペットで少しずつ(合計 4 ml) 加えていくと、青白色の水酸化銅の沈殿が生じる。³⁾ この沈殿を吸引ろ過する(4 ページ参照)。



グリシン 0.45 g を 50 ml ビーカーに入れ、蒸留水 5 ml を加えて湯浴中で溶かす。先にろ別した水酸化銅の沈殿をこの溶液の中に入れ、蒸留水 10 ml を加えてから、約 60°C (湯浴中) で 10 分間かき混ぜ続ける(ビーカーの中で起こる変化を観察し、メモしておくこと)。約 60°C に保ったまま、さらに 10 分間放置する。この段階で、グリシナト銅 (II) のトランス体の結晶が析出するはずである。溶液が温かいうちに熱時自然ろ過し、ろ液を蒸発皿で受ける。もし結晶が得られていたら、それをルーペで観察する。蒸発皿の中のろ液は、室温になるまで放冷する。メタノール 5 ml を加えてから、蒸発皿の外側を氷水で冷却し十分に結晶を成長させる。吸引ろ過によって溶媒を除去してから、結晶の色や形をルーペで観察する。実験途中の、溶液が温かい段階で析出する結晶はトランス体であり、最終的に得られる繊維状の結晶はシス体のはずである。



[課題]

1. グリシナト銅 (II) の理論収量を計算しなさい(途中の計算式も示すこと)。ただし、最終的に得られるグリシナト銅の結晶は 1 水和物 $\text{Cu}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (式量 229.7) であることに注意する。
2. 硫酸銅 (II) 5 水和物の結晶は加熱すると無色になるが、グリシナト銅 (II) 1 水和物の結晶は加熱しても無色にはならない。どうしてこのような違いが起こるのか、説明しなさい。

- 1) 水酸化銅 (II) の合成の際に、溶液が強いアルカリ性になるので、保護メガネを必ずかけること。
- 2) よくかき混ぜて、青白い部分が生じなくなったら終了する。試薬びんのキャップ 3~4 回程度のはず。
- 3) 水酸化銅の沈殿がはっきり出ないようならば、1.5M NaOH を再度作り、沈殿が出るまで追加する。