

# カルボン酸を配位子とした酸化銅(II)による金属錯体の合成

4年C組 坂野 文香

4年C組 安浪 涼花

指導教員 越野 省三

## 1. 概要

今回、私たちはカルボン酸を配位子とした酸化銅(II)による錯体の合成を試みた。これら2つの物質の比を変えて合成を行い、錯体ができることを期待して実験を試みた。酸化銅(II)と酢酸との反応では黒色沈殿物が生成された。ギ酸との反応では茶色沈殿物が生成され、青色水溶液になった。実験の結果から実験に用いる配位子の種類によって反応に違いがあることがわかった。

キーワード 酸化銅(II)、カルボン酸、錯体合成

## 2. はじめに

カルボン酸は架橋構造をとりうる配位子の一つである。合成に架橋構造を持つ配位子を用いることで物質が多核錯体になる可能性が高くなる。また、多核錯体には特徴のある性質を持つ物質も報告されている。そこで、今回、合成にカルボン酸を用いることにした。

酢酸の構造式は図1のように表される。

酢酸イオンのカルボキシル基の2つの酸素原子には図2のように電子が均等に分布して2つの酸素原子を区別することはできない。(非局在化)

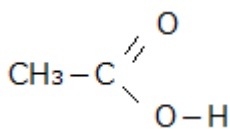


図1

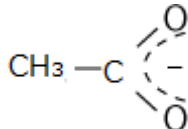


図2

また、ギ酸は図3のように表される。

図4も図2と同様に、2つの酸素原子を

区別することはできない。

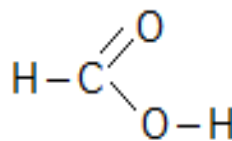


図3

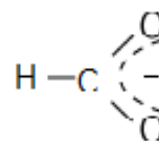


図4

直鎖カルボン酸は炭素数の少ないものからギ酸(R=H)、酢酸(R=CH<sub>3</sub>)、プロピオン酸(R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、酪酸(R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)、吉草酸(R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)、カプロン(R=C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)、エナント(R=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)、カプリル(R=C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)、ペラルゴン(R=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)、カプリン(R=C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>)、ラウリン(R=C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>)、ミリスチン(R=C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>)、パルミチン(R=C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>)、マルガリン(R=C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)、ステアリン(R=C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>)などがある。

配位子とは孤立電子対を持つ基を有し、この基が金属と配位結合して錯体を合成するものである。

今回合成に使用したCu<sup>2+</sup>は図5のように正八面体の6つの頂点に、配位子が結合する6配位の金属イオンである。

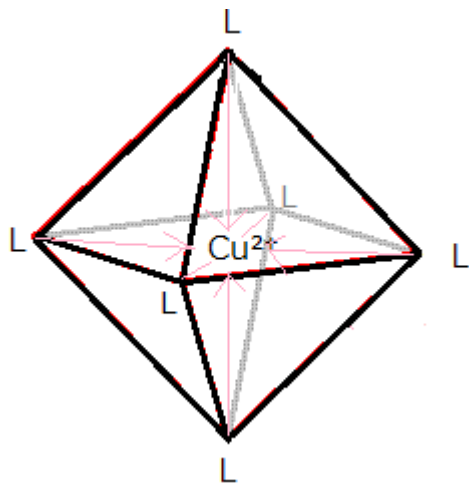


図 5

また、 $\text{Cu}^{2+}$ は6配位なので4配位の $\text{Zn}^{2+}$ や2配位の $\text{Ag}^+$ よりも多様な錯体を合成する可能性がある。そこで今回、銅の酸化物である酸化銅を合成に用いることにした。

$\text{Cu}^{2+}$ の個数が増加すると配位子の結合の仕方によって、図5とは異なる、 $\text{Cu}^{2+}$ を2個以上持つ多核錯体の構造をとることも考えられる。

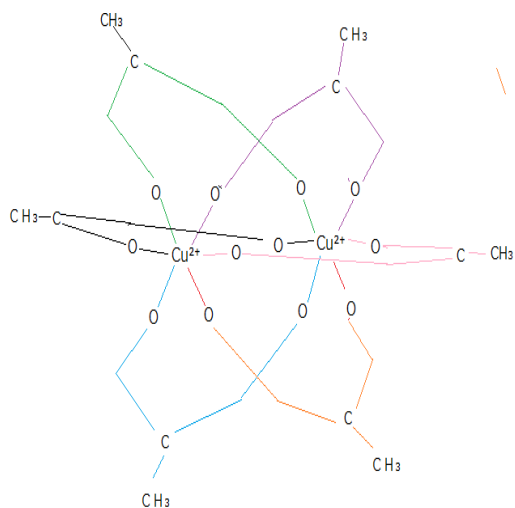


図 6

図6は $\text{CH}_3\text{COO}^-$ が架橋配位した $\text{Cu}^{2+}$ の錯体の一例である。

### 3. 実験

- ① 酸化銅(II)0.04g (0.01mol)、ギ酸 $19\mu\text{L}$ を水15mLに加えた。



図 7

- ② マグネティックスターラーで、2日攪拌した。



図 8

- ③ 底に沈殿した茶色の粉末状の物質を吸引過した。

以下同様に、攪拌時間・カルボン酸と酸化銅(II)の物質量の比を変えて実験を行った結果を示す。

実験	ギ酸( $\mu\text{L}$ )	酢酸( $\mu\text{L}$ )	攪拌時間 (日)	溶液の色	沈殿物の色
1	19		2	青緑	茶・多い
2	38		2	青緑	黒茶
3	57		2	青緑	茶
4	76		2	水色	茶・少ない
5	95		2	青緑	茶
6		28.5	1.5	黒	黒
7		57	1.5	青黒	黒
8		85.5	1.5	黒	黒
9		114	1.5	青黒	黒
10		142.5	1.5	青黒	黒

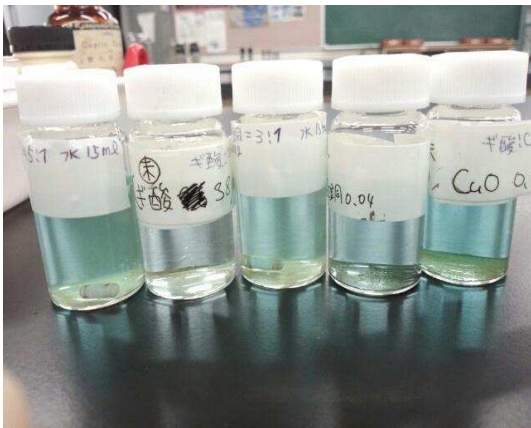


図9

左から順に実験5、4、3、2、1の攪拌後の様子である。ギ酸を配位子として合成した溶液の色は水色になっている。



図10

左から順に実験10、9、8、7、6の攪拌後の様子である。酢酸を配位子として合成した溶液にはほぼすべてに黒色沈殿物が見られるが、色には変化がなかった。

#### 4. 考察



図11 実験1

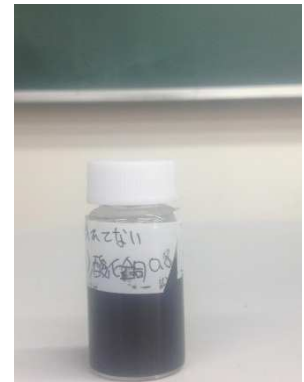


図12 実験6

実験1と実験6を比べると、実験1は図11のように茶色の粉末が沈殿し、溶液が青色に変化していたが、実験6は図12のように黒色の粉末が沈殿したままで溶液の色に変化がなかった。ギ酸を配位子として用いた溶液が青くなっていたことから、実験1

は何らかの反応をしていたのではないかと  
思われる。反応に違いがあったのは、ギ酸  
と酢酸の構造上の違い、アルデヒド基  
(C-H-O)の有無が関係しているのではない  
かと考えられる。

ギ酸のアルデヒド基は還元性を持つので、  
相手を還元し、自らは酸化されやすい。  
さらに酸化銅(II)は水に溶けないという性  
質がある。これらより溶液の色が青くなっ  
たのは、アルデヒド基が酸化銅(II)の持つ  
 $O^{2+}$ を奪い、水溶液が青系統の色を示すこ  
とが多い $Cu^{2+}$ が溶液中に存在しているからで  
はないかと考えられる。

一方、実験6で酢酸の溶液に反応が見ら  
れず、 $Cu^{2+}$ が存在していないのは、酢酸が  
アルデヒド基を持たず還元性がないためだ  
と考えられる。

よって、この実験から酢酸あるいはギ酸  
を配位子とした酸化銅(II)との合成反応で  
は、配位子の還元性の有無が関わっていると  
推測される。

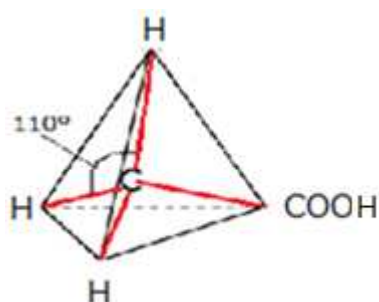


図 13

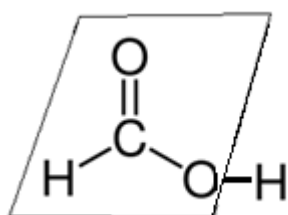


図 14

また、図13のように酢酸イオンのメチル  
基の水素-炭素-水素の結合角は $110^\circ$ である。

一方、ギ酸イオンは図14のように炭素、  
水素、酸素の4つの原子が同一平面上にあ  
る。つまりギ酸イオンは酢酸イオンと比べ  
ると、かさ高さが小さいため配位結合する  
際に金属イオンに接近しやすい。このこと  
も、反応に違いがあった原因の1つではな  
いかと考える。

## 5. 今後の課題

ギ酸や酢酸以外のカルボン酸と酸化銅  
(II)や水酸化銅(II)との合成を行っていく  
予定である。また合成された化合物の性質  
を調べ、何らかの規則性を考えていきたい。

## 6. 謝辞

今回はサイエンス研究会化学班の活動に  
おきまして指導教員の越野先生に多大なご  
指導を賜りました。また、その他教員の方々  
にも多大なご指導をいただきました。

この場で、深く感謝申し上げます。

## 7. 参考文献

[1] カルボン酸物質の一覧表

[HTTP://JA.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/%E3%82%AB%E3%83%AB%E3%83%9C%E3%83%B3%E9%85%B8](http://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%AB%E3%83%AB%E3%83%9C%E3%83%B3%E9%85%B8)

[2] アルデヒド基の基礎知識

[HTTP://WWW.WDIC.ORG/W/SCI/%E3%82%A2%E3%83%AB%E3%83%87%E3%83%92%E3%83%89%E5%9F%BA](http://www.wdic.org/w/sci/%E3%82%A2%E3%83%AB%E3%83%87%E3%83%92%E3%83%89%E5%9F%BA)

[3] 金属錯体

[HTTP://WWW.CH.NAGASAKI-U.AC.JP/COO/GUIDE/COMPLEXES.HTM](http://www.ch.nagasaki-u.ac.jp/coo/guide/complexes.htm)