

課題 4 遷移金属錯体と磁性

遷移金属錯体は、元素や酸化状態、および配位子の種類・数などによって様々な物性を示す。この課題は、遷移金属錯体に親しみその構造と物性について理解を深めることを目的とし、正八面体型の錯体を中心に

- (1) 高スピン・低スピン錯体の合成と磁化率の測定
- (2) 光学異性体の分割

を行う。対象としては(1)については鉄の錯体を、(2)についてはコバルトのエチレンジアミン錯体を取り上げる。

0. 背景

0-1 正八面体構造型錯体

古く 19 世紀半ばごろまでには、コバルトやクロムについて金属原子 1 個に対しアンモニアや塩素を 6 個ともなった MX_6 型の多彩な化合物が現れることが知られ、種々の知見が積み重ねられたものの、その構造についてはなかなか究明が進まなかった。そうした中、ウェルナー (A. Werner 1866-1919) は正八面体型の構造を提案し (時にウェルナー 26 才)、多くの MX_4YZ 型 ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ など) の錯体

について、色や溶解度の異なる異性体が 2 種類 (*cis* と *trans*) しか現れないことなどからそれを検証した。さらにウェルナーはこの正八面体型の構造に基づけば光学異性体が存在することを予想し、1910 年代に至って実際に光学異性体が得られることを示し、正八面体型の構造は広く化学者に受け入れられるものとなった。こうした“化学的”なアプローチによる錯体構造は、その後の X 線を用いた結晶構造解析によって確実なものとなった。錯体の最初の絶対配置の決定は $\text{Co}(\text{en})_3$ 塩について行われ、 $(+)\text{[Co}(\text{en})_3]$ の絶対配置は図 3 のように定められた (en = エチレンジアミン $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)。

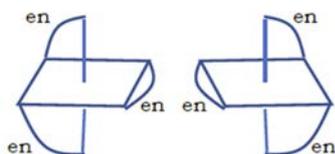


図 2 トリスエチレンジアミン錯体の対掌体。 $[\text{Co}(\text{en})_3]$ の光学分割を報じた Werner の論文[2]の図の模写。

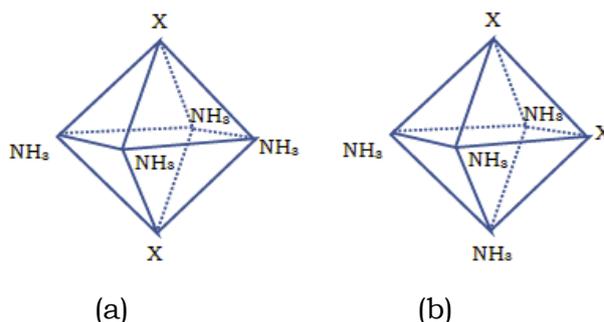


図 1 正八面体構造型錯体。Werner の論文[1]中、正八面体型構造で $[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$ 型の錯体について 2 種類の異性体が存在することを説明できることを述べた部分の図の模写。

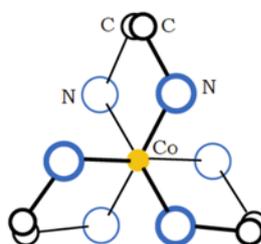


図 3 $(+)\text{[Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の絶対配置 (Λ)。齊藤らの報文[3]の図から作成。

本課題では塩化コバルト(II)からトリス(エチレンジアミン)コバルト(III) ($\text{Co}(\text{en})_3$) 塩を合成し、その(+) Λ 酒石酸との塩のジアステレオマーの溶解度の差 ($(+)\text{[Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と(+) Λ 酒石酸の塩の方が、 $(-)\text{[Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と(+) Λ 酒石酸の塩より溶解度が低い) を利用して $(+)\text{[Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の光学分割を行い、

遷移金属錯体と磁性

対掌体が同じ吸収スペクトルを示す一方で、異なる旋光性を示すことを確認する。余裕があればトリス(エチレンジアミン)クロム(III) Cr(en)_3 塩の光学分割に挑戦するのも可である。

0-2 正八面体構造型錯体の電子軌道と磁化率

0-2-1 正八面体構造型錯体の電子軌道

孤立原子の d 軌道は 5 重に縮退しており、最大 10 個の電子を収容することができる。xyz 3 軸方向に配位子が配位した正八面体構造の錯体においては、一部縮退が解けて 3 重に縮退した t_{2g} 軌道と 2 重に縮退した e_g 軌道に分裂する (図 4)。こうして現れるエネルギー分裂は結晶場分裂あるいは配位子場分裂とよばれ、そのギャップはおよそ数 eV 程度である。この分裂幅は可視光のエネルギー領域に相当するため、遷移金属は様々な色どりをみせる。また軌道に収容される電子のスピンの状態は、錯体の磁氣的性質に反映される。



図 4 正八面体構造の錯体における d 軌道のエネルギーレベル。 t_{2g} と e_g は群論の記号である。

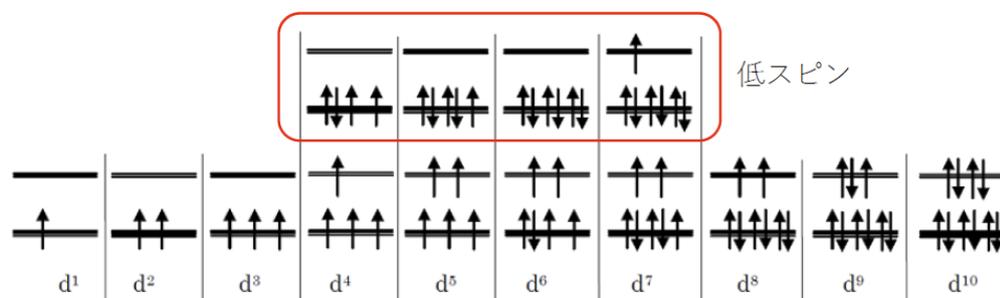


図 5 正八面体構造錯体の基底状態の d 電子配置。

図 5 に、正八面体構造の錯体において中心金属原子の d 電子を 1 個から 10 個まで増やしていった時の t_{2g} 軌道と e_g 軌道に入る電子の様子を模式的に示す。フントの規則によれば、電子は軌道間の反発エネルギーを小さくするために、スピンの平行になるように軌道に入っていく。ただし d 軌道の電子数が 4~7 個の場合には、フントの規則が必ずしも成り立たない。d 軌道の電子スピンの平行になるように詰めた配置を取る錯体を高スピン錯体、スピンの反平行になり電子対をつくる配置を取る錯体を低スピン錯体と呼ぶ。 t_{2g} 軌道と e_g 軌道の分裂幅が大きくなると、低スピン錯体の方が安定になる場合もある。また d 軌道の電子数が 6 個の低スピン錯体は不対電子を持たないので、常磁性を示さず反磁性になることが多い*。

0-2-2 原子のスピン状態と磁化率

上に述べた d 電子の電子配置は錯体の示す磁化率と深くかかわっている (磁化率と磁化率の測定に関わっては資料編 II-16 参照。なおここでは資料編 (及び磁気化学の慣習) にならって E-H 対応の立場で記述してある)。

アルミ缶は磁石につかないが、スチール缶は磁石につく。日常的にはこうして大まかに物質の磁氣的な性質を分類しているが、さらに感度の高い測定をすることで、磁石につかない物質 (非磁性物質) にも、磁石を近づけると反発するもの (反磁性 diamagnetism) と、弱いながらも磁

* 混成軌道を考える立場からは d^2sp^3 (あるいは sp^3d^2) の混成で正八面体型の軌道を構成して説明することになる。

遷移金属錯体と磁性

石に引き寄せられるもの（常磁性 paramagnetism）とがあることがわかる。この反磁性的な性質はあまり温度に依存しないが、常磁性的な性質は温度に依存し、非磁性物質の磁化率 χ の温度依存性はおおむね次のように表される（キュリーの法則。 χ_m はモル磁化率）：

$$\chi_m = \frac{C}{T} + \chi_D \quad (1)$$

ここで C はキュリー定数と呼ばれる定数で ($C > 0$)、 χ_D は反磁性磁化率に相当し ($\chi_D < 0$)、通常反磁性の寄与はけた違いに小さく「補正項」として扱われることも多い*。

常磁性的な性質は、分子が微小な磁石のようにふるまい、それが磁場の作用で整列することによって生まれると考えることができる。この微小な磁石の磁気モーメントを μ_m とすると、キュリー定数は次式のように表される (μ_0 は磁気定数 (真空の透磁率)、 k_B はボルツマン定数、 N_A はアボガドロ定数)：

$$C = \frac{N_A \mu_m^2}{3 \mu_0 k_B} \quad (2)$$

この微小な磁石がもつばら電子スピンの由来すると考えると (スピン単独 spin-only 近似)、測定された磁化率から不対電子の数 n が推定できる。CGS emu 単位系におけるモル磁化率 χ_m (CGS emu)を用いて次の関係が成立する：

$$8.0 (\chi_m(\text{CGS emu})/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}) (T / \text{K}) = n(n + 2) \quad (3)$$

たとえば K 大学の優秀な学生が測定した鉄シュウ酸錯体のカリウム塩 (トリスオキサラト鉄(III)酸カリウム三水塩 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) の室温付近でのモル磁化率は $1.42 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (CGS emu) であったが†、ここから計算される不対電子数は $n = 4.9$ となり、 Fe^{3+} の高スピン状態として予想される $n = 5$ とほぼ一致する。なお磁化率が小さい場合には、(1)式の反磁性の項の寄与が無視できず、反磁性の寄与の補正を加える必要がある。反磁性の寄与は分子を構成する原子・原子団からの寄与 (パスカル定数) の総和で評価できることが知られている。

1. 鉄のビピリジン錯体の合成と磁化率の測定

鉄の 2 価 (d^6) と 3 価 (d^5) の錯体は、配位子の種類によって低スピン型の電子配置を取り、特に 2 価の低スピン型錯体では反磁性を示すようになることが知られている。ここでは 2 価と 3 価で鮮やかな色のコントラストを見せる鉄の 2,2'-ビピリジン錯体を合成し、高スピン型の電子配置を取る硫酸アンモニウム鉄(II) (モル塩)、鉄(III)シュウ酸錯体と磁化率を比較する。また非ウエルナー型錯体の典型であるフェロセン $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ などの磁化率についても検討する。フェロセンは昇華精製した後、使用する。

1-1. 鉄のビピリジン錯体の合成

鉄の 2,2'-ビピリジン錯体は鉄(II)については赤 ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$)、鉄(III)については青 ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$) と顕著な色の違いを見せ、酸化還元指示薬として用いられている‡。ここでは容易

* 温度に依存しない常磁性 (TIP) の寄与が存在することも知られている。

† 24 グループの結果中、あまりに外れている 7 グループの結果を除いた平均。

‡ 類縁化合物である鉄の σ -フェナントロリン錯体は吸光光度法による鉄の定量に用いられ、酸化還元指示薬としてはフェロイン ferroin という名前でも知られている。

遷移金属錯体と磁性

に配位子交換が起きて生成しやすい鉄(II)のビピリジン錯体を経て、銀(I)を触媒に、ペルオキシ二硫酸(過硫酸)で酸化することで鉄(III)のビピリジン錯体を合成する。鉄のビピリジン錯体はFe(II)、Fe(III)ともに過塩素酸塩が難溶であることを利用して結晶として分取する。

なお鉄(III)のビピリジン錯体は標準酸化還元電位が 1.03 V とほぼ臭素の酸化還元電位に匹敵し、鉄(III)のビピリジン錯体は容易に還元されて赤色を呈するようになる。また光に当たると分解して赤色を呈するようになるので、遮光保存するのが望ましい。

1-1-1. トリス(2,2'-ビピリジン)鉄(II)過塩素酸塩の合成



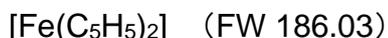
硫酸アンモニウム鉄(II)六水塩(モル塩、 $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ FW 392.14) 0.1 g を 15 mL の遠沈管に取り、水 5 mL を加えて溶かす。ここに用意してある 2%ビピリジン溶液(0.05 mol/L 硫酸含有) 6 mL を加えよく混ぜる。生成した深赤色の溶液を湯浴中で加熱し、用意してある 30%過塩素酸ナトリウム溶液 0.3 mL を加えて混ぜると暗赤色のビピリジン錯体の過塩素酸塩の結晶が生成する。しばらく放冷して結晶の析出が一段落したら、氷冷して結晶を十分析出させる。生成した結晶を吸引ろ過して分取し、1%程度に希釈した過塩素酸ナトリウム溶液 5 mL 程度で洗浄した後、ろ紙上で乾燥する。

1-1-2. トリス(2,2'-ビピリジン)鉄(III)過塩素酸塩の合成



硫酸アンモニウム鉄(II)六水塩 0.1 g を 15 mL の遠沈管に取り 0.5 mL 程度の水を加えて溶かす。ここに用意してある 2%ビピリジン溶液(0.05 mol/L 硫酸含有) 6 mL を加えよく混ぜる。生成した深赤色の溶液を氷冷後、ペルオキシ二硫酸アンモニウム(過硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 0.2 g を 1 mL の水に溶かした溶液を加えてよく混和する。沈殿が生じるが構わずここに 0.1 mol/L 硝酸銀溶液を数滴加え、再びよく混和し、ときどき振り混ぜながら室温になるまで放置する。赤色の沈殿が溶解し、溶液が濁りを帯びた緑色を呈するようになったら、遠心分離して沈殿を除き(主に酸化銀(I,III) Ag_4O_4 とされる茶色の沈殿)、濃青色の上澄みを別の遠心管に取り、用意してある 30%過塩素酸ナトリウム溶液 0.5 mL を加えて混和し、氷冷して結晶を析出させる。生成した青緑色のビピリジン錯体の過塩素酸塩の結晶を吸引ろ過して分取し、1%程度に希釈した過塩素酸ナトリウム溶液 5 mL 程度で洗浄した後、ろ紙上で乾燥する。

1-2. フェロセンの昇華精製



用意されているフェロセン(m.p. 175°C) 約 0.2 g を取り、固まりがあれば薬匙を用いて粉碎して外径 16.5 mm のサンプル管に入れる。天板温度を 160°C 程度に設定したホットプレート上にアルミブロックを置き、サンプル管の上部に水で濡らしたろ紙を巻き付け、サンプル管下部をアルミブロックに挿入、加熱して、フェロセンを昇華させる。30分程度たち昇華が一段落したら、アルミブロックからサンプル管を取り出して放冷し、析出した精製フェロセンの結晶を掻き出す。

1-3. 磁化率の測定(資料編 II-16 参照)

測定には Sherwood Scientific 社製の磁気天秤 MSB-MKI を用いる。この磁気天秤では不均一な磁場中に試料を置いた時に働く力を測定し、標準物質の場合と比較することで試料の磁化率を測

遷移金属錯体と磁性

定する。今回はトリス(エチレンジアミン)ニッケルチオ硫酸塩 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$ ($\text{en} = \text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8$, FW351.11) を標準物質として、試料の磁化率を決定する。 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$ の質量磁化率は $11.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (CGS emu) とする。

磁気天秤による測定は下記 (1) ~ (5) の手順に従って、まず標準物質であるトリス(エチレンジアミン)ニッケルチオ硫酸塩についての測定を行った後、(A) モール塩 (硫酸鉄(II)アンモニウム六水塩 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) について行い、測定 of 健全性を確認する。モール塩の室温における質量磁化率は $32.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (CGS emu) とされている。もし得られた値が $\pm 20\%$ 以上外れていた場合には、試料管のテープの位置などを調整して測定をやり直す。測定 of 健全性が確認出来たら、(B) 鉄シュウ酸錯体 (トリス(オキサラト)鉄(III)酸カリウム三水塩 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、(C) 鉄(II)ビピリジン錯体過塩素酸塩、(D) 鉄(III)ビピリジン錯体過塩素酸塩、(E) フェロセン ($[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$) について磁化率の測定を行う。余裕があれば(F) トリス(アセチルアセトナト)鉄(III) ($[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$) についても測定してみよ。

- (1) 測定試料を 0.1 g 程度取り、必要があれば素焼きの板の上ですり潰して細粉にする (今回の実験では反磁性の試料の測定も行うので、ステンレス製の薬匙を使用するのは避け、プラスチック製のスパチュラを使用する)。
- (2) 磁気天秤 MSB-MKI に何も入れない状態で ZERO つまみを回して表示値を 0 に合わせた後、空の試料管をセットして値を読み取る ($\times 1$ の RANGE で読み取る)。
- (3) 空の試料管の重さを 0.1 mg まで精確にはかり、測定試料を、トントン (タッピング) しながら、およそ 3 cm の高さになるように詰め、重さを 0.1 mg まで精確にはかる。
- (4) 測定試料を詰めた部分の長さを直尺で 0.1 mm まで読む。
- (5) 磁気天秤に何も入れない状態で ZERO つまみを回して表示値を 0 に合わせた後、測定試料を入れた試料管をセットして値を読み取る ($\times 1$ の RANGE で読み取る)。

<検討>

- (1) 式(4)から質量磁化率を計算し、それぞれの物質のモル磁化率を求めよ。ここで L は詰めた試料の長さ、 w は試料の重さ、 R は磁気天秤の表示値であり、添え字 0 は標準物質トリス(エチレンジアミン)ニッケルチオ硫酸塩 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$ の結果、 x は空の試料管の値を示す。

$$\chi_g = \frac{(L/w)(R - R_x)}{(L_0/w_0)(R_0 - R_x)} \times 11.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \quad (4)$$

- (2) 反磁性の寄与の補正を行い*、式(3)を用いて測定した錯体試料における不対電子数を推定し、(A)~(D)については結晶場の理論による予測と比較せよ。また(E)フェロセンについてはどのような説明が可能か考えてみよ。

2. コバルト(III)エチレンジアミン錯体の合成と光学分割、旋光度の測定

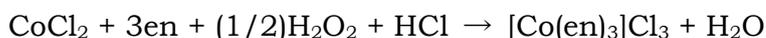
3 価のコバルトは配位子と強く結合し配位子の交換が起きにくい。このため幾何異性体や光学異

* 参考文献[4]参照。文献[4]によると反磁性補正の値はモル質量 MW の数値 $MW = MW/\text{g mol}^{-1}$ から、CGS emu 単位で近似的に $-MW/2 \times 10^{-6}$ で与えられるので、これに従ってもよい。

遷移金属錯体と磁性

性体を単離することができる。ここではトリス（エチレンジアミン）コバルト(III)塩の光学分割を行い、アタゴ社のポータブル屈折旋光計 RePo-5 を用いて光学分割した塩の旋光度を測定する。

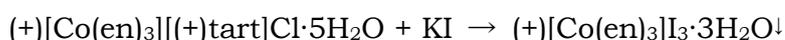
実験はまずコバルト(II)のエチレンジアミン錯体を、過炭酸ナトリウム（炭酸ナトリウムの過酸化水素付加体 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot (3/2)\text{H}_2\text{O}_2$ ）を用いて酸化してコバルト(III)のエチレンジアミン（en）錯体を得る（実際に得られるのは、NaCl を含んだ複塩 $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot (1/2)\text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ である）：



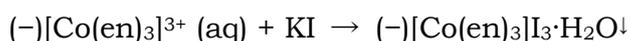
得られたラセミ体のコバルト(III)のエチレンジアミン錯体(±)[Co(en)₃]³⁺に、(+)酒石酸（L-酒石酸）塩を加え、溶解度の低い(+)[Co(en)₃]³⁺の(+)酒石酸塩を分取する。



得られた(+)酒石酸塩は、より溶解度の低いヨウ化物として単離する。



また(+)[Co(en)₃]³⁺を(+)酒石酸塩として除いた溶液から、(-)[Co(en)₃]³⁺をヨウ化物として単離する。



この一連の操作で特に注意すべきは、ヨウ化物イオンの濃度を十分高く保っておかないと、[Co(en)₃]₃I₃の溶解度が大きくなることで、安易に水で洗浄を繰り返すと収率が大きく低下する。このことは[Co(en)₃]₃Cl₃についても同様で、塩化ナトリウムを過剰に加えているのは、[Co(en)₃]₃Cl₃の溶解度を下げるためである。またラセミ体のヨウ化物(±)[Co(en)₃]₃I₃の溶解度の方が(+)[Co(en)₃]₃I₃（あるいは(-)[Co(en)₃]₃I₃）より低い*、安易に再結晶を行うと、かえって光学純度の低下を招くことがあるので注意する。

2-1. トリス(エチレンジアミン)コバルト(III)塩の合成



塩化コバルト(II)六水和物（CoCl₂·6H₂O）1.0 g を 15 mL の遠沈管に取り、25w/v%エチレンジアミン溶液 4 mL を加えよく混和する。この溶液を氷冷し、振り混ぜながら 6 mol/L 塩酸 2 mL を加えた後 †、過炭酸ナトリウム（Na₂CO₃·1.5H₂O₂）0.4 g を加えて混和して溶解させ、暗赤色になった溶液を湯浴中で 30 分程度加熱する（気体が発生することがある。遠心管の蓋を固く閉めないようにする）。暗い橙色になった溶液を湯浴から取り出し、飽和食塩水 5 mL を加えて氷冷すると橙色の結晶が析出してくる。吸引ろ過して結晶を採取し、5 mL 程度の 10% 程度の食塩水（飽和食塩水を 3 倍程度に希釈したもの）で洗浄した後、少量のメタノールで洗浄し、ろ紙上で乾燥する。ここで得られるのはラセミ体のコバルト(III)のエチレンジアミン錯体の塩化ナトリウムとの複塩 (±)[Co(en)₃]₃Cl₃·(1/2)NaCl·3H₂O で、このまま以降の操作に用いる。収量は 1.5 g 程度（収量が 0.5 g に満たない場合は、再度合成に挑戦することを推奨する）。

* ラセミ体の結晶の方が密度が高く溶解度も低いことが多い（ヴァラッハ Wallach 則）

† ここで塩酸を加えるのは pH の調整のためで、塩酸を加えないと後で水酸化コバルト(III)の沈殿が生じることがある。

2-2. トリス(エチレンジアミン)コバルト(III)塩の光学分割

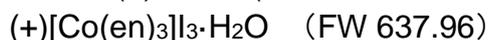
2-2-1. (+)酒石酸塩としての(+)-トリス(エチレンジアミン)コバルト(III)の光学分割



3-1 で合成したエチレンジアミンコバルト(III)錯体の複塩 ($(\pm)[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3\cdot(1/2)\text{NaCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) をサンプル管に 0.8 g (1.9 mmol) とり、(+)-酒石酸二ナトリウム二水塩 ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ FW 230.08) 1.0 g (4.3 mmol) と水を 3 mL 加えて、水浴中あるいはホットプレート上で攪拌しながら加熱溶解させる。サンプル管に蓋をして(パラフィルムを用いてもよい)、できた濃い橙色の溶液を冷蔵庫中 5°C 程度に一夜放置し結晶を析出させる*。

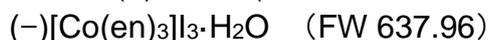
しばらく氷冷した後、スポイト(あるいはパスツールピペット)を用いて溶液を分取し、析出してきた $(+)[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の(+)-酒石酸塩 ($(+)[\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) の結晶を採取する(結晶が微細な場合には吸引ろ過する)。分取した溶液は(-)体を含んでいるので、希釈等せずに別途 3-2-3 で用いる。採取した結晶はまず 30%メタノール溶液 3 mL で洗浄後、メタノール 3 mL で洗浄し、ろ紙上で乾燥させる。

2-2-2. (+)-トリス(エチレンジアミン)コバルト(III)ヨウ化物の合成



得られた $(+)[\text{Co}(\text{en})_3]$ の(+)-酒石酸塩 0.4 g に水 1.5 mL を加え、湯浴中で加熱し溶解させた後、ヨウ化カリウム 0.8 g を加えると橙色の沈殿 ($(+)[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$) が生成する。よく振り混ぜヨウ化カリウムを完全に溶解させてから、氷冷してしばらく置き、吸引ろ過して沈殿を分取する。沈殿は 30 w/v%ヨウ化カリウム溶液 2 mL で洗浄後、メタノール 4 mL で洗浄し、ろ紙上で乾燥する。

2-2-3. (-)-トリス(エチレンジアミン)コバルト(III)ヨウ化物の合成



$(+)[\text{Co}(\text{en})_3]$ を(+)-酒石酸塩結晶として除いた溶液を十分氷冷し、析出してくる結晶があれば、スポイト(あるいはパスツールピペット)を用いて溶液を分取する。分取した溶液を湯浴中で加熱し、ヨウ化カリウム 1.2 g を加えると橙色の沈殿 ($(-)[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$) が生成する。よく振り混ぜヨウ化カリウムを完全に溶解させてから、氷冷してしばらく置き、吸引ろ過して沈殿を分取する†。沈殿は 30 w/v%ヨウ化カリウム溶液 2 mL で洗浄後、メタノール 4 mL で洗浄し、ろ紙上で乾燥する。

* この結晶の析出には時間がかかる。急ぐ場合には氷冷してもよいが、結晶が微細になり分取操作に手間取ることがある。なお、使用する水の量が少なかつたりした場合、原料の $(\pm)[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ の塩が析出してきて、得られる結晶が不均質になることがあるが少量であれば無視してよい。不安がある場合には、分け取った溶液の旋光度を測定してみよ。所期の通りの $(+)[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の酒石酸塩の結晶が得られているなら、結晶を採取した後の溶液は左旋性を示すはずである(RePo-5を用いておよそ $-2.0^\circ \sim -1.5^\circ$ 程度。 $(-)[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の旋光能の方が(+)-酒石酸の旋光能より大きい)。
† 溶解度の低いラセミ体 ($(\pm)[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$) を除くため、ここで得た結晶に 5 mL 程度の水を加えて湯浴中 50~60°C に加熱して溶解し、ヨウ化カリウム 1 g 程度を加えて析出するラセミ体を熱時除去して後、氷冷して析出してくる純度の高い(-)体を得るという手順を加えてもよい。

2-3. トリス(エチレンジアミン)コバルト(III)塩の旋光能と吸収スペクトルの測定

光学活性な物質の溶液中を偏光した光が進むとき、光の振動面の回転の度合い（旋光度）は、通過する距離と溶液濃度に比例する。この比例係数が物質の旋光能と言われるもので、歴史的な経緯もあって、通常、旋光能は 589 nm（ナトリウムの発光スペクトルの D 線相当）の光に対し、光路長 10 cm、濃度 1 g/cm³ に換算した比旋光度 **specific rotation** で示され、しばしば $[\alpha]_D$ と表記される*（温度 t °C を右肩に表示し $[\alpha]_D^{20}$ などと表記されることもある）。

旋光度は実用的には糖度の決定に用いられ、本課題で使用するアタゴ社製の屈折旋光計 RePo-5 は試料量 3 mL で、容易に $\pm 0.01^\circ$ の分解能で、589 nm における光路長 2.0 cm での旋光度を測定できる（再現性は $\pm 0.05^\circ$ 、精度は $\pm 0.1^\circ$ を保証するとしている）。かりに 4.0 w/v% (= 0.040 g/mL) 溶液で RePo-5 の示す旋光度 (A.R.) が 0.56° であれば、比旋光度 $[\alpha]_D$ は、 $0.56^\circ \times [(1 \text{ g/mL}) / (0.040 \text{ g/mL}) \times (10 \text{ cm} / 2.0 \text{ cm})] = 70^\circ$ ということになる。また屈折率も同時に得られるので、調製した溶液の濃度の評価に利用できる †。

なお光学純度と呼ばれるものは、測定された比旋光度を、純粋な対掌体の比旋光度で割ったもので、試料中に含まれる対掌体のモル分率の差 $|x(+)-x(-)|$ に相当する（対掌体過剰 **enantiomeric excess** と呼ばれ **ee** と略されることも多い）。したがって例えば (+) 体の光学純度 80% が、(+) と (-) の対掌体の組成比（対掌体比 **enantiomeric ratio** と呼ばれ **er** と略される）でいうと (+) 体 90% に対応することに注意する。

実験では下記の手順に沿って、まずショ糖溶液について RePo-5 を用いた旋光度測定の健全性を確認した後、合成した (+) および (-) トリス(エチレンジアミン)コバルト(III)塩溶液それぞれの旋光度を測定し光学純度を決定する。また吸収スペクトルを測定し、(+) 体と (-) 体で吸収スペクトルが一致することを確認する。

- (1) 水について RePo-5 で旋光度と屈折率、温度を測定し、旋光度が 0 であり、屈折率が 1.3331 (20°C) 程度であることを確認する。その後ショ糖の 5~15 mass% 程度の水溶液を 4 g 程度、0.1 mass% の桁まで精確に調製し、RePo-5 で旋光度と屈折率、温度、Brix 値を測定し、Brix 値が調製した濃度と一致すること、比旋光度が文献値 ($[\alpha]_D^{20} = 66.5^\circ$) と一致することを確認する。
- (2) 合成した (+) トリス(エチレンジアミン)コバルト(III)ヨウ化物 ($[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0.1~0.2 g 程度を 1 mg まで精確に秤量してサンプル管に取り、水 4 mL 程度を加えて溶かす。完全に溶解

* 単位をあからさまに書くと $[\text{dm}^{-1} \text{g}^{-1} \text{cm}^3] = [\text{deg}^{-1} \text{cm}^2]$ になるが (dag はデカグラム = 10 g)、単に $[\text{deg}]$ と略されることが多い。モル旋光度 $[M]_D$ と呼ばれるものは、通常、モル質量を M g/mol とし $M[\alpha]_D/100$ で与えられ、吸光係数でもよく使用されるような $[\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}]$ という単位が用いられる。固体では旋光能が大きいので、1 mm あたりの値が用いられることがあるので注意する（単位 $[\text{deg} \text{mm}^{-1} \text{g}^{-1} \text{cm}^3]$ ）。

† 糖度について実用的に **Brix** 度と呼ばれるものが用いられ（塩分濃度におけるボーメ Baumé 度に相当）、測定される密度や屈折率についてショ糖の 1 mass% が 1 °Brix になるように決められている。こうした対応については国際砂糖分析統一委員会 (ICUMSA) が大きな権威を持っている。なお ICUMSA は旋光度とショ糖濃度の対応についても規定しており、「国際糖度」（記号 **Z**）と呼ばれるものが使用されることもある（26 g/100 mL のショ糖溶液が 100°Z に対応する）。

遷移金属錯体と磁性

しないようなら水を加えて清澄な溶液にする。溶液全量を 0.01 g まで精確に秤量した後、RePo-5 で旋光度と屈折率、温度を測定する。測定後、旋光度を測定した溶液をサンプル管に回収し、しばらく氷冷する。結晶が析出してきた場合には（ラセミ体の結晶）、上澄みをスポイトで別のサンプル管に採り、この溶液について再度 RePo-5 で旋光度と屈折率、温度を測定する。同様に (-)体についても測定する。旋光度測定に用いた溶液は、吸光スペクトルの測定に用いるので捨てない。

(3) 測定した(+)体と(-)体の比旋光度から、文献値 ((+)[Co(en)₃]I₃·H₂O について $[\alpha]_D^{20} = 89^\circ$) を用いて、それぞれの光学純度を求める。氷冷してラセミ体を除いた溶液については、濃度が屈折率に比例すると仮定し、元の溶液の濃度を c_0 、屈折率を n_0 として $c_0 \times (n - n_w) / (n_0 - n_w)$ で濃度を評価すればよい。ここで n_w は水の屈折率。

(4) 旋光測定に用いた溶液を 10 倍に希釈し、CHEMUSB 4 吸光光度計を用いて吸収スペクトルを測定し、(+)体と(-)体で吸収スペクトルが一致することを確認する。興味のあるものは ATR 法で赤外吸収スペクトルを取って比較してみよ。

<検討>

(1) トリス(エチレンジアミン)コバルト(III)錯体は、活性炭の存在下、ラセミ化を起こすことが知られている。旋光度を測定した残液 ((+)体でも(-)体でもよい) を遠沈管に取り、活性炭を少量加えて振り混ぜ、湯浴中で 30 分程度加熱して冷まし、遠心後、上澄みの旋光度を測定して旋光度がどう変化するか調べてみよ。

(2) 【余裕があれば】グルコースやフルクトースは結晶を水に溶かすとアノマー間の互変異性平衡が生じて、旋光度が変化していく (変旋光 mutarotation)。用意してあるフルクトース (あるいはグルコース) を 0.2 g 程度取って 3 mL 程度の水に溶かし、旋光度が時間とともにどのように変化するか調べてみよ。またフルクトースは温度によってアノマーの比率に差異が現れることが知られている。糖分を多く含んだ清涼飲料水の旋光度が、氷冷した時変化するかどうか調べてみよ。

(3) 【余裕があれば】トリス(エチレンジアミン)クロム(III) Cr(en)₃ 錯体は、トリス(エチレンジアミン)コバルト(III)錯体とよく似た色調を持つが、常磁性で、その酒石酸塩を用いた光学分割はそのままでは溶解度の差が小さく成功しないことが知られている。しかしリチウムとの酒石酸複塩におけるジアステレオマーの溶解度差は大きく、光学分割が可能となる [7]。興味のあるものは教員・TA に申し出て、用意してある塩化トリス(エチレンジアミン)クロム(III)について、磁化率の測定、光学分割を試みてみよ。

参考文献

[1] A. Werner, Z. anorg. Chem. 3 (1893) 267; 和訳「化学の原典 II 錯体化学」、山崎一雄訳、学会出版センター1983; 英訳 Classics in Coordination Chemistry, Part 1, translated by G.B. Kauffman, Dover, 1968; ちなみに本邦初訳は理科大学 R. M. 生, 東京化学會誌, 19 (1898) 249, 592, 678.

[2] A. Werner, Ber. Deut. Chem. Ges. 45 (1912) 121.

[3] Y. Saito, K. Nakatsu, M. Shiro, H. Kuroya, Bull. Chem. Soc. Jpn. 30 (1957) 795; Acta Cryst. 8 (1955) 729; 齊藤自身による和訳・解説「化学の原典 II 錯体化学」、学会出版センター

1983.

[4] G. A. Bain, J.E. Berry, *J. Chem. Educ.* 85 (2008) 532.

[5] F. H. Burstall, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* 1952 (1952) 3570.

[6] G. S. Girolami, T. B. Rauchfuss, R. J. Angelici, "Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry," 3rd ed., University Science Books, 1999.

[7] F. Galsbøl, *Inorg. Synth.* 12 (1970) 269.