

高校化学教科書における テトラアンミン銅(II)イオンの配位数の表記について

野口 大介

長崎大学

I. はじめに

青色の硫酸銅(II) CuSO_4 水溶液に濃アンモニア水を加えると溶液が深青色となり, Cu^{2+} に4つのアンモニア NH_3 分子が配位結合して生じるテトラアンミン銅(II)イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ は, 高校化学において代表的な錯イオンの一つとして学ばれてきた(図1). 高等学校で始めに学ばれる「化学基礎」の教科書では, 化学結合の一種である配位結合を教授する際に, テトラアンミン銅(II)イオンが扱われている. また, 化学基礎履修後の, 基礎を付さない「化学」の教科書では, 遷移元素の特徴として有色の錯イオンが存在することを教示する場面でも扱われている. 加えて, 高分子の単元では, 再生繊維である銅アンモニアレーヨン(キュプラ)をつくる際に, セルロースを可溶化するシュバイツァー試薬の成分としても扱われている. 教科書の多く, 例えば, 「実教出版・化学基礎 academia(化基703)」(検定済年2021年)には, テトラアンミン

銅(II)イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の構造は「正方形(配位数4)」とされ, 現行の高校における「化学基礎」および「化学」の教科書において, テトラアンミン銅(II)イオンの形はすべて正方形で統一されている.

一方, 高校化学の多くの検定済教科書で他に銅(II)錯イオンの構造が扱われている例として, 硫酸銅(II)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造がある. 硫酸銅(II)五水和物の結晶中では, (テトラアンミン銅(II)イオンと同様に) Cu^{2+} には水分子4つが正方形になるように配位数4で配位結合したうえで, Cu^{2+} の上下に硫酸イオン SO_4^{2-} の酸素原子が配位結合(あるいはイオン結合)するとともに, 配位している水分子と硫酸イオンの間に水1分子が水素結合した構造をとることが説明されている. このように, Cu^{2+} の錯イオンは理想的には4配位正方形であるが, 化学的環境によっては配位数が4から6まで増加しうることが明らかである.

そこで本稿では, 同じく銅(II)錯イオンであるテトラアンミン銅(II)イオンの配位数が化学的環境によって変わりうる点を, 各教科書がどのように扱っているか調査した結果を報告し, 望ましい記述がどうあるべきかを考えていくことにする.

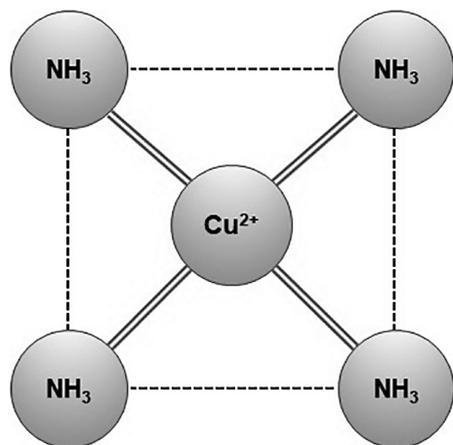


図1 テトラアンミン銅(II)イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の模式図

II. 教科書における $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の配位数の表記の違い

理想的にはテトラアンミン銅(II)イオンは4配位正方形であるわけだが, 個別の事例に踏み込んで実際に即した記述を行った(化学基礎履修後の生徒が学ぶ)化学の教科書がある. 一つは「新興出版社啓林館・高等学校 化学(化学705)」(検定済年2021年)である. 同書の244ページには, 正方形のテトラアンミン銅(II)イオンの構造を図示したうえで, 脚注で, 『 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ には, さらに水分子 H_2O が配位結合して配位数6の構造になるため, 実際の形はほぼ正八

面体である』(下線は筆者による)としている。

そしてもう一つ、「第一学習社・高等学校 化学(化学708)」(検定済年2021年)の235ページには、脚注で、『テトラアンミン銅(II)イオンは、実際には水分子が結合し、四角錐形(5配位)や八面体形(6配位)を取る場合が多い』(下線は筆者による)としている。

一方で、「実教出版・化学 academia(化学703)」, 「数研出版・化学(化学706)」および「東京書籍・化学 vol.2 物質編(化学701)」(ともに検定済年2021年)では配位数4のみの記述である。よって、現段階では教科書によってテトラアンミン銅(II)イオンの配位数の説明はまちまちであり、生徒の学ぶ内容が違ってくるのがわかる。

では、高校化学の教科書はテトラアンミン銅(II)イオンの配位数を、どう記述するべきだろうか。

III. テトラアンミン銅(II)錯体の結晶構造からの提案

テトラアンミン銅(II)イオンに限らず、一般に錯イオンは水溶液中で水分子(もしくは配位子としての陰イオン)が順次配位し、それらの構造の平衡状態として存在する。実験環境下で、結晶性がよいものが優先的に析出するので、X線結晶構造解析データには、水分子や陰イオンが配位した高配位のものも報告される。

日本化学会「化学と教育」誌では、テトラアンミン銅(II)イオンを含む結晶のX線構造解析や溶液X線解析法に基づく研究を参照しつつ、その構造を、

『1個の水分子が平面上に結合している構造をとる』(大瀧, 2000),

『平面型の $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ は特別な対イオンの場合にのみ現れるのであって、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ では5配位である』(村上, 2000),

『銅(II)錯イオンの立体構造に関する記述が実体に合わない』(村上, 加藤, 2003)

とした意見がかつて示されている。

これを受け、筆者はこれまでに報告されている34種類のテトラアンミン銅(II)錯体のX線結晶構造解析データをケンブリッジ結晶学データセンター(CCDC)より取得し、それらの構造を分析した(Noguchi, 2022)。それによると、対イオンや結晶溶媒の違いによる特段に大きな差異はなく、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の基本構造が4配位正方形であること自体には間違いがなさそうである。

一方、4配位正方形と判別できるのは全体のおよそ半分にとどまり、残り半分は5配位や6配位である。

高校化学では、まず化学の基本的概念の理解と基本的な知識の習得が重要であり、高校化学の教科書がテトラアンミン銅(II)イオンの配位数を教示するならば、「化学基礎」の教科書では、現状の通り、

『 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ は、平面内に4個の NH_3 分子が配位結合した正方形(配位数4)』

としたうえで、理系を選択する生徒が学ぶことの多いより専門性の高い「化学」の教科書においては、まぢまぢな説明がなされている現状の扱いから、脚注などで、第一学習社の教科書の記述に倣って、

『化学的環境次第では、1個の水分子が平面上に結合した四角錐(配位数5)や、2個の水分子が平面の上下に結合した八面体(配位数6)をとりうる』などの補足的な記述を統一的に示すよう、実際に即した説明へ変更されていくことが、生徒の学ぶ内容が教科書によって変わってしまう現状よりも、適切ではないだろうか。

謝辞

東京農工大学名誉教授の重原淳孝先生よりご助言を、長崎県立長崎西高等学校教諭の権藤好信先生より文献調査でご協力頂いたことに、感謝申し上げます。本研究の一部は長崎大学卓越大学院プログラムの助成を受けた。

文献

- 村上祐(2000): 銅(II)錯イオンは4配位正方形か? 化学と教育, 48, 12, 838.
- 村上祐, 加藤綾子(2003): 高校化学教育における錯イオンの取扱い—銅(II)錯イオンの構造に関するアンケート調査結果からの提案—, 化学と教育, 51, 1, 58–61.
- Noguchi, D. (2022): The CCDC database of crystal structures of tetraamminecopper(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: Complicated geometry of a well-known complex ion. *Journal of the Korean Chemical Society*, 66, 1, 61–66.
- 大瀧仁志(2000): 溶液中のイオンの形と色, 化学と教育, 48, 6, 356–359.

(受付日2022年4月18日; 受理日2022年9月2日)

〔問い合わせ先〕

〒852-8521 長崎県長崎市文教町1-14
長崎大学大学院工学研究科教育研究支援部
野口 大介
e-mail: a.chemist.noguchi.d@gmail.com