

問題 9. 金属錯体の異性現象

鉄、銅、白金、銀や金のような遷移元素は人間社会の発展に中心的な役割を果たしてきた。19世紀の終わりにアルフレッド・ウェルナーは配位化学の分野を発展させ、この分野から生まれた考え方は現代化学全体の発展に重要であった。これらの元素やその化合物は現在数えきれないくらいの用途に使われていて、さらに生物学におけるそれらの重要性も広く認識されている。

A. 異性現象

錯体はいくつかの形式の異性現象を示す。

- 「立体異性体」は同じ構造式（訳者補足：原子と原子のつながる順序が同じという意味でここでは使われている）を持つが、空間における原子の配列に違いがあるものである。立体異性体には光学異性体（エナンチオマー）や幾何異性体（ジアステレオマー）が含まれる。
- 「構造異性体」は同じ化学式を持つが、原子と原子のつながる順序に違いがあるものである。

a) 次の四配位平面四角形型白金(II)錯体にはいくつの立体異性体が予想されるか。各立体異性体の構造図を描け。

- (PPh₃)₂PtCl₂ (Ph はフェニル基)
- [Pt(NH₃)(pyridine)(NO₂)(NH₂OH)]⁺ (1926年にロシアの化学者チェルネーエフは初めてこの化合物の一連のジアステレオマーを合成した。) (ここでNO₂⁻とNH₂OHは白金(II)イオンにN原子を介して結合している。)
- Pt(en)Cl₂ (ここでenはエチレンジアミン、H₂NCH₂CH₂NH₂を示す)

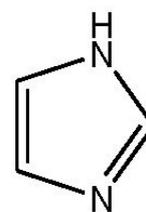
b) 次の六配位八面体型のコバルト(III)錯体とクロム(III)錯体の各立体異性体の図を描け。

- Co(py)₃Cl₃ (ここでpyはピリジンを示す)
- [Cr(ox)₂(H₂O)₂]⁻ (ここでoxはシュウ酸イオン[O₂C-CO₂]²⁻である)
- [Co(en)(NH₃)₂Cl₂]⁺

B. 化学治療薬

これまで、がんの治療薬となる遷移金属錯体を発見する真剣な努力がなされてきた。特に重要な最近発見された例がRu(III)錯体で、その錯陰イオンの化学式は

[Ru(DMSO)(imidazole)Cl₄]⁻である。DMSO 配位子 (ジメチルスルホキシド [(CH₃)₂SO]) がO原子あるいはS原子のどちらでも金属イオンに結び付くことができるということもあって、ジメチルスルホキシドが配位した錯体は興味深い。

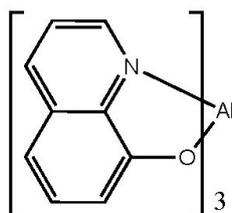


Imidazole

c) [Ru(DMSO)(imidazole)Cl₄]⁻において、可能な立体異性体と構造異性体の合計数はいくらか？

C. 有機発光ダイオードOLEDとアルミニウム錯体

有機発光ダイオード (OLED) では、有機化合物のフィルムが電流に応じて発光する。現在、OLEDはコンピュータモニター、携帯電話およびパーソナル・デジタル・アシスタント (PDA) の表示画面に使われている。OLEDに利用され成功している分子の一つは、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム(III)錯体である。異なる置換基を導入することによって、異なる波長の光を発する。



8-hydroxyquinoline (C₉H₆NO) complex of Al³⁺

図の説明：Al³⁺イオンの8-ヒドロキシキノリン(C₉H₆NO)錯体

この水に溶けない化合物は、また試料中のアルミニウムの重量分析でも使われる。

d) Al³⁺イオンの周囲が八面体型の構造になると仮定して、(C₉H₆NO)₃Alの錯体にはいくつの立体異性体が可能か？そのうち少なくとも一つの立体異性体の図を描け。