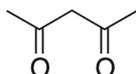




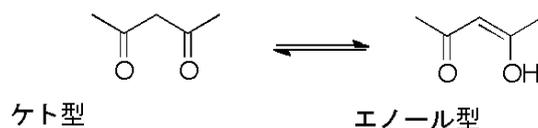
問題 34. アセチルアセトナト銅(II)の合成

1. 序文

アセチルアセトン(Hacac)は最も単純なβ(ベータ)-ジケトンである。



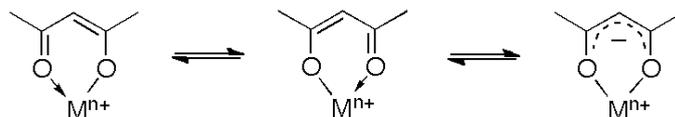
Hacacは一般にケト型、エノール型の二つの互変異性体として存在する。それらは溶液中で互いに素速く交換しており、気相中でも同様である。



水溶液中では、Hacacは水素イオン(H⁺)とアセチルアセトネート(エノラート)イオン(acac⁻)との平衡にある。解離定数K_aは1.51 × 10⁻⁹である。



アセチルアセトンは多くの遷移金属イオンと安定な錯体を形成する。その構造が明らかにされているほとんどの錯体において、一つの水素イオンを失ったHacacは二座配位子として働き、電子供給能を持つ二つの酸素原子を介して金属に結合し、キレート六員環を形成する。



アセチルアセトンは約60種の金属と中性の錯体を形成することが知られており、配位化学において最も有用で多く用いられるキレート配位子の一つである。

アセチルアセトナト銅(II)は配位子交換反応によって合成できる。



2. 薬品と試薬

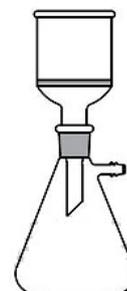
- アセチルアセトン



- 0.2 M 硫酸銅(CuSO_4)水溶液
- 25% アンモニア(NH_3)溶液
- 希塩酸
- 希積アンモニア水溶液
- ユニバーサルpH試験紙
- 銅の含有量を決定するための薬品類

3. 装置とガラス器具

- ガラスビーカー : 100 mL, 50 mL
- ピペット : 5 mL
- メスシリンダー : 50 mL
- 安全ピペッター(ゴム製)
- 時計皿
- ガラス棒
- 磁力かく拌機 (マグネチックスターラー)
- グラスフィルター
- (訳注: グラスフィルターと使用例は右図)
- 真空ポンプ
- 洗ビン
- 分析天秤(0.001 gまで読めるもの)



左 : Sintered glass funnel (焼結ガラス
スロート=グラスフィルター)
右 : 減圧ろ過での使い方の一例

4. 実験手順 :

ステップ1. アセチルアセトナト銅(II)の合成

1. 0.2 M硫酸銅水溶液25 mLを用いるとして、錯体の合成に必要な薬品の量を計算せよ。
2. アンモニウムアセチルアセトネート(NH_4acac)溶液を調製せよ : Hacac 対 NH_3 の比が1.0 対 0.9 になるように、50 mLガラスビーカー中、液体のアセチルアセトンに25%アンモニア水溶液(比重 0.90 g cm^{-3})をゆっくり加えよ。わずかのあいだ白色固体が生じ、その後完全



に溶けて透明の溶液が得られる。

3. アセチルアセトナト銅(II)を合成せよ：調製してすぐの NH_4acac 溶液(50%過剰に用いる)を25 mLの0.2 M硫酸銅水溶液とかく拌子の入った100 mLのガラスビーカー中に加えよ。マグネチックスターラー上で溶液のかく拌を始め、希塩酸と希アンモニア溶液を加えて混合液のpHが3~4になるように調節せよ。うすい青色のアセチルアセトナト銅(II)の固体が析出する。反応混合物をさらに30分かく拌し、析出を完了させる。減圧ろ過でガラスフィルター上に生成した固体を集め、少量の蒸留水で3回洗ってから時計皿に移し、120 °Cで30分乾燥する。0.001 gを読める分析天秤で生成物を秤量せよ。

ステップ2. 錯体中の銅含有量の決定

1. 学生は、生成物中の銅の含有量を決める適切な手順を提案せよ。
(ヒント： Cu^{2+} の濃度は、ヨウ素滴定法、EDTAを用いた錯滴定などによって決定できる)

5. 問題とデータ解析

1. 錯体の銅含有量を計算せよ。アセチルアセトナト銅(II)の適切な分子式を提案し、錯体合成におけるパーセント収率を計算せよ。
2. ステップ1(3)において、なぜ過剰の NH_4acac を用いるのか？なぜpHを3~4に調節する必要があるのか？
3. アセチルアセトナト銅(II)の分子構造を提案せよ。