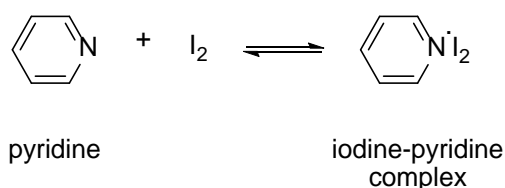


問題 P3. 分光光度測定による錯生成定数の決定

本課題では、 I_2 のピリジン (pyr) への配位を分光光度測定によって観測することで、錯生成反応の平衡定数 (K) を決定する。 I_2 と I_2 pyr錯体は電磁放射線の可視光領域を吸収するが、pyrは無色であるため吸収を持たない。pyrの濃度とヨウ素の総濃度を変化させてスペクトルの変化を分析することで錯生成反応の K を決定することができる。



訳注) pyridine:ピリジン iodine-pyridine complex: ヨウ素-ピリジン複合体

注意: 分光光度測定を除くすべての実験操作はドラフト内で行うこと。実験が終わったら廃液や薬品は指定された場所に置くこと。

試薬

化学式	名前	状態	GHS Hazard 表示
C_5H_5N	ピリジン (pyr)	液体	H225, H302 + H312 + H332, H315, H319; P210, P280, P301 + P312 + P330, P302 + P352 + P312, P304 + P340 + P312, P305 + P351 + P338
C_6H_{12}	シクロヘキサ ン	液体	H225, H304, H315, H336, H410, P210, P273, P301 + P310 + P331, P302 + P352
I_2	ヨウ素	固体	H312 + H332, H315, H319, H335, H372, H400, P273, P280, P302 + P352 + P312, P304 + P340 + P312, P305 + P351 + P338, P314

ガラス器具と実験装置

- 分光光度計
- UV-visガラス製、石英製、あるいはプラスチック製の吸光キュベット(吸光セル) 2
- 50 mL 栓付きメスフラスコ 1
- 25 mL 栓付きメスフラスコ 6
- 1mL ピペット 1
- 10mL ピペット 1
- 安全ピペッター 1

試薬と標準溶液

1. 0.050 M pyrシクロヘキサン溶液 (濃度は正確に定量してあり、各生徒に50 mLずつ配布される).

2. 0.010 M I_2 シクロヘキサン溶液 (濃度は正確に定量してあり、各生徒に25mLずつ配布される).

実験手順

1. 表に記載されている規定量の標準溶液を、F-0, F-1, F-2, F-3, F-4, F-5とラベルされた6つの25 mLメスフラスコにピペットで移しシクロヘキサンを標線まで加えて希釈する。その後よく混合する。

フラスコ	加えるpyr 標準溶液の体積/mL	加えるI ₂ 標準溶液の体積/mL
F-0	0.0	1.0
F-1	1.0	1.0
F-2	2.0	1.0
F-3	3.0	1.0
F-4	4.0	1.0
F-5	5.0	1.0

2. ガラス製の吸光セルを2つ用意し、一方をサンプルセル、もう一方をレファレンスセルとする。両方のセルに溶媒（シクロヘキサン）を加え、波長350 nmから800 nmまで吸光度をスキャンしてベースラインを記録する。
3. 記録したベースラインを用いてすべてのサンプルのスペクトルを記録する。
4. ブランクの吸光を引いて各スペクトルの2つの吸収極大波長の吸光度を求める。（訳注：最近の分光光度計ではブランク補正を自動で行ってくれるものもある。用いる測定機器の仕様を把握しておくこと）

錯形成反応では平衡定数（ K ）は次のように定義される。

$$K = \frac{[I_2 \cdot pyr]}{[I_2][pyr]}$$

サンプル溶液の系列が、一定量の I_2 に対し加えるpyrの量が増加していることを考慮せよ。 $I_{2(0)}$ を I_2 の総濃度とすると、次の式が成り立つ。

$$[I_2] = [I_{2(0)}] - [I_2 \cdot pyr]$$

K の式を変形すると次のようになる。

$$\frac{[I_2 \cdot pyr]}{[pyr]} = K[I_2]$$

$$\frac{[I_2 \cdot pyr]}{[pyr]} = K([I_{2(0)}] - [I_2 \cdot pyr])$$

前の関係式より、 $\frac{[I_2 \cdot pyr]}{[pyr]}$ を縦軸、 $[I_2 \cdot pyr]$ を横軸に取ったグラフをプロットすると、傾きは $-K$ に等しくなる。

$[I_2 \cdot pyr]$ の値がわかっているならば、下の関係式から $[pyr]$ を求めることができる。

$$pyr_0 = [total\ pyr] = [I_2 \cdot pyr] + [pyr]$$

$[I_2 \cdot pyr]$ を決定するために吸光度を用いる。 I_2 と $I_2 \cdot pyr$ が波長 λ でそれぞれ吸収をもつがpyrはその波長の吸収をもたないと仮定する。さらに光路長が1 cmと仮定してBeerの法則の関係式から光路長の項を無視できるものとする。すると任意の波長における吸光度は I_2 と $I_2 \cdot pyr$ の吸光の和になる。

$$A = \varepsilon_{I_2 \cdot pyr}[I_2 \cdot pyr] + \varepsilon_{I_2}[I_2]$$

ここに $[I_2] = [I_{2(0)}] - [I_2 \cdot pyr]$ を代入することで、次の関係式が導かれる。

$$A = \varepsilon_{I_2 \cdot pyr}[I_2 \cdot pyr] + \varepsilon_{I_2}[I_{2(0)}] - \varepsilon_{I_2}[I_2 \cdot pyr]$$

前の関係式の $\varepsilon_{I_2}[I_{2(0)}]$ はpyrを加える前の初期吸光度 A_0 に等しいので、

$$A = [I_2 \cdot pyr](\varepsilon_{I_2 \cdot pyr} - \varepsilon_{I_2}) + A_0$$

ここで、 $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{I_2.pyr} - \varepsilon_{I_2}$ 、 $\Delta A = A - A_0$ とする。 ΔA はpyrを加えたサンプルの吸光度からpyrを加えていないサンプルの吸光度を引いたものである。

$[I_2.pyr] = \frac{\Delta A}{\Delta\varepsilon} \times \frac{[I_2.pyr]}{[pyr]} = K([I_{2(0)}] - [I_2.pyr])$ に代入すると次の関係式が得られる。

$$\frac{\Delta A}{[pyr]} = K\Delta\varepsilon[I_{2(0)}] - K\Delta A$$

この関係式は*Scatchard equation*として知られている。

計算と分析

P3.1. $[free\ pyr]$ をヨウ素と複合体を形成していないピリジンの濃度とする。

$\frac{\Delta A}{[free\ pyr]}$ を縦軸、 ΔA を横軸に取ったグラフ(*Scatchard plot*)を書け。

P3.2. グラフの傾きから錯形成反応の**K**の値を決定せよ。

P3.3. 切片から $\Delta\varepsilon$ の値を求めよ。

P3.4. I_2 の吸収バンドから ε_{I_2} の値を決定せよ。

P3.5. $\varepsilon_{I_2.pyr}$ の値を決定せよ。

P3.6. この実験で等吸収点（訳注：サンプルの濃度にかかわらず全てのサンプルが同じ吸光度を示す光の波長）があるかどうか観察せよ。

P3.7. 前問で等吸収点がある場合、なぜ等吸収点が観察されるか説明せよ。