

## 6.24/2013 学修相談実施報告

来室学生

三回生 男子 二名

計二名

### 質問内容

1. 反応速度の学生実験で得たデータを重み付き線形最小二乗法で処理する方法として gnuplot ([nū:]plot) を習った。基本的な手順に従ってやってみたが、うまく実行できないので教えて欲しい。
2. 学生実験でおこなった金属錯体の分光測定で、 $\text{Co}^{2+}$  および  $\text{Zn}^{2+}$  の配位化合物について、可視吸収スペクトルを配位子の濃度を変えて測定し、それぞれの吸光度の変化から、これら配位化合物の錯形成定数  $K_f$  とモル吸光定数  $\epsilon$  を求めた。得られた結果を金属イオンの違いに関係付けてどのように説明したらよいか教えてほしい。

### 回答内容

1. 相談室のパソコンに gnuplot がインストールされているので、それを用いて自分のデータを解析できるか、やってみるよと言った。データファイルの拡張子が .text になっていてデータを読み込むことができずにいるので、私自身のやり方でデータファイルを作成しやってみるように指示した。学生は一応、重み付き線形最小二乗法で解析しエラーバーを付してプロットできるようになったので、結果をプリントアウトして渡し、授業で習った手順でもう一度やってみるよにいった。
2. 錯形成定数  $K_f$  は熱力学量を用いてどのように表わされるか尋ねた。答はなかったが、 $K_f$  はいわば熱力学量で  $-RT \ln K_f = \Delta G^\circ$  の関係があるので、この式に基づいて考察すればよい、と回答。学生の得た結果では  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  で  $K_f$  に 3 倍の違いが見られたということであったが、3 倍程度では  $\Delta G^\circ$  は  $2.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  の違いにしかならないので、 $K_f$  の大きさの違いを、金属イオンの種類やそれらと配位子の結合の差等々、主に何に帰属できるか答えるのは難しいのではないかと回答。

吸収スペクトルについては、まずモル吸光係数について説明し、その次元を確認した。吸収遷移については例としてベンゼンの分子軌道を描いて、遷移と波長、遷移確率 ( $\epsilon$  の大きさ)、許容遷移などについて説明し、実験で得た  $\epsilon$  の場合にも 3 倍程度の差があるが、それを分子論的に説明するのは難しい。しかし実用上は意味がある差なので、物

質開発などでは大切かもしれない、と回答。次に d-軌道がいくつあるか尋ね、遷移金属錯体では（配位子場による）d-軌道の分裂に基づく d-d 電子遷移を考えればよいのではないかと、詳しくは配位化合物や遷移金属錯体に関する本を見つけて自分で調べるように、と回答。（6月26日の回答を参照下さい。）

## 6.26/2013 学修相談実施報告

来室学生

三回生 男子 三名、女子 一名

計四名

質問内容

1. 前回解析したデータは間違えて入力していたので、正しいデータで再度 gnuplot を用いた解析をしたい。
2. 示差熱分析で得た示差熱曲線の解析で、温度上昇曲線と下降曲線とから得られた融点（転移点）に大きな差が見られたが、何故か。またどちらを融点の値として採用すればよいか。
3. （前回と同じ学生ではない）金属錯体の分光測定で  $\text{Co}^{2+}$  および  $\text{Zn}^{2+}$  の配位化合物について得た錯形成定数  $K_f$  とモル吸光定数  $\epsilon$  の結果を、金属イオンの違いに関係付けてどのように説明したらよいか教えてほしい。 $K_f$  には 10 倍の差があるが、 $\epsilon$  の値はともに  $4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  の大きさで、吸収極大波長もほとんど同じである。

回答内容

1. 相談室のパソコンで再度解析させた。エラーバーを付したプロットで図全体がバランスよくプリントアウトされないので、プロット範囲を適切に指定すれば良いとその方法を教えた。
2. 融点計で目視しながら融点を測定する場合を例に、融解や転移は時間変化を通して観測しているもので、どうしても系は完全な平衡にはなく、変化にタイムラグが生じる。融解—凝固では過冷却液体の存在でわかるように、温度が凝固点以下に下がっているのに固化しないことがよくあり、タイムラグは凝固過程（温度下降）で大きいと考えられる。したがって融点は温度上昇曲線で得られたものを採用するのがよい、と回答。
3. 6月24日とほぼ同じ回答をしたが、今回の学生が得た  $K_f$  には 10 倍の差があるので、標準自由エネルギー変化の差として十分説明できるのではないかと。その差を何に帰属するかであるが、一つの考え方として、平衡の始状態 ( $M^{2+} + L$ )、終状態 ( $M^{2+}L$ ) いずれか一方の

$\Delta H^\circ$ 、 $\Delta S^\circ$ の差に帰属されないか考えてみてはどうか。錯体のモル吸光係数、吸収極大位置に大きな違いがないことを考えれば、平衡の始状態の差、例えば金属イオンの水和エネルギーの差をデータブックなどで調べてみるとよい、と回答。

吸収スペクトルの帰属については、d-d 遷移を基本に考えるとして説明していたが、学生の一人は  $Zn^{2+}$  の場合  $d^{10}$  になるので、分裂した d-軌道 5 個が埋まってしまう。電子遷移はどうなるのかと尋ねた。それで  $d^2sp^3$  の混成軌道を考えてはどうか、と答えたが、具体的なエネルギー準位と遷移についてはわからないままであった。

この週末図書館で調べてみたが、学生への回答は全く正しくないことがわかった。要点は (a) そもそも d-d 遷移は禁制遷移で  $\epsilon$  が 100 以下程度の弱い吸収である。一方、錯化合物の吸収帯の  $\epsilon$  は

$4 \times 10^4 M^{-1} cm^{-1}$  のオーダーの許容遷移で、d-d 遷移とは全く別の電子遷移である。

(b)  $d^0$ 、 $d^5$ 、 $d^{10}$  の遷移金属では d-d 遷移はない(これらの金属イオンの水溶液は無色)。

(c) d-d 遷移では配位子の分光系列がある。

(d) 配位子の種類によって MLCT または LMCT の吸収帯が観測され、これらの強度は d-d 遷移に基づくものより大きい。

(e) 金属イオンの配位により摂動を受けた配位子固有の吸収帯(ポルフィリンなど)の存在。配位子に大きく依存する。

などであるが、上記 (d) では金属イオンにほぼ無関係な  $\epsilon_{max}$ 、 $\lambda_{max}$  の説明が難しい。残るのは

(e) の可能性で、実際配位子の吸収帯が錯体の近くにあるので検討の余地はある。しかし実験で用いた配位子が何か書き留めていないので、今は何とも言えない。

錯体の吸収スペクトルに関して私に包括的な知識がなかったために、学生に適切な回答ができませんでした。授業で正しい説明をしていただければ幸いです。

(以上)