

実験 2 分光測定法（分光学）

[解説 1 : 分光学の基礎]

原子または分子が光を吸収または放出すると、電子状態、振動状態または回転状態などの準位間で電子遷移が起こる。これに伴うエネルギー変化 ΔE は吸収（もしくは放出）された光のエネルギー $h\nu$ に等しい（(2-1)式）。

$$\Delta E = h\nu \quad \cdots (2-1)$$

ここで h はプランク定数、 ν は光の振動数である。吸収された光を波長成分に分け、各成分の強度を測定・解析する方法を分光法といい、測定された各波長の強度分布を吸収スペクトルとよぶ。

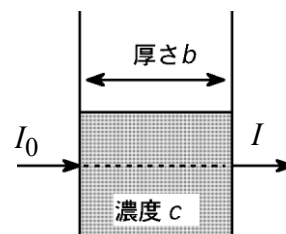


図 2-1 光の透過と強度

[解説 2 : Lambert-Beer(ランバート-ベール)の法則]

図 2-1 のように単色光（単波長の光）が媒質の中を通過するとき、光束に垂直な媒質の厚さ db の薄層を考えると、 db を通過後の光の減少率 $-dI/I$ は光の透過距離 db に比例し、 k_1' を比例定数とした (2-2)式が得られる。

$$k_1' db \quad \cdots (2-2)$$

(2-2)式について、左辺を I_0 から I まで、右辺を 0 から b まで積分すれば(2-3)式を得る。

$$= k_1' b \quad \cdots (2-3)$$

(2-3)式の対数を常用対数とし、比例定数 k_1' を k_1 に置き換えれば(2-4-1)式となる。

$$= k_1 b \quad \cdots (2-4-1) \quad \therefore \quad \cdots (2-4)$$

(2-4)式は強度 I_0 の光が厚さ b の媒質中を通過すると、強度が I まで低下すること示す。すなわち、溶液層の長さの増加に従い、透過光の強さは指数関数的に低下する。これを Lambert の法則という。図 2-1 において媒質が均一ならば、光束の単位断面積について光吸収する溶質分子の数 n は液相の長さ b に比例する。よって(2-4-1)式は(2-5)式のように書くこともできる（ k_2 は比例定数）。

$$k_2' n \quad \cdots (2-5)$$

$$k_2 c \quad \cdots (2-6)$$

また b が一定のとき、分子間に相互作用のほとんどない希薄溶液で n は溶液の濃度 c に比例するから、(2-6)式で表現することもできる（ k_2 は比例定数）。これを Beer の法則という。

Lambert の法則と Beer の法則は $\log(I_0/I)$ が媒質の長さ b にも、溶液の濃度 c にも比例することを示している。したがって $\log(I_0/I)$ はそれらの積にも比例し、(2-7)式で示せる。（ a は比例定数）

$$\log \frac{I_0}{I} = a b c \quad \cdots (2-7)$$

ここで a は、濃度 c を g/l などの単位で表わしたときの比例定数で、吸光係数 (absorptivity あるいは extinction coefficient) と呼ばれる。 c を mol/L 、 b を cm で表わしたときには a のかわりに特に ε を使い、これをモル吸光係数と呼ぶ。また I/I_0 を透過度 (transmittance) T で表わし、これを“%”で表現したときには透過率 (percent transmittance) $T(\%)$ と書く。さらに、 $\log(I_0/I)$ を吸光度 (absorbance) といい A または Abs で表わす。したがって(2-7)式は以下のような変形 ((2-8)式) が可能である。

$$Abs = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = a b c = \varepsilon b c \quad \cdots(2-8)$$

この法則を Lambert-Beer の法則という。この(2-8)式から、 ε と b が既知であれば、吸光度 A を測定することにより濃度 c が求められる。

Lambert-Beer の法則は光の吸収を定量分析に利用するための基本法則であるが、厳密に成り立つための条件を以下に挙げておく。

- a) 入射光は単色光である。
- b) 溶液界面における反射、光度計内部の迷光などが無い。
- c) 溶質または溶媒分子による散乱、懸濁物による乱反射がない (真溶液である)。
- d) 溶液濃度が変化しても溶質の化学種の溶存状態が一定で、濃度変化にともなう分子の解離や会合の平衡が移動しない。

[解説3：分光光度計]

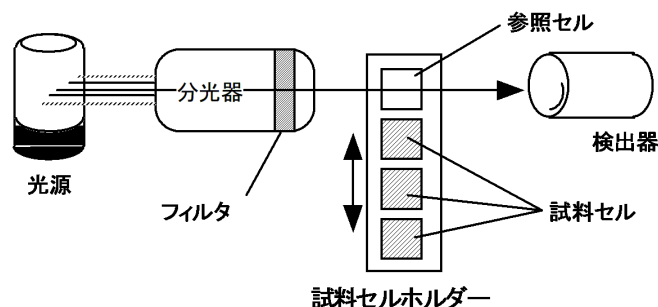


図 2-2 分光光度計 (概要)

分光光度計は、試料に特定の波長の光を当て、どの程度その光が吸収されるかを測定する装置である。図 2-2 に示したシングルビーム型の装置図でその概略を説明する。

光源から出た光は分光器 (回折格子と光学系から成る) とフィルタを経て単色光となり、試料セルに導かれる。試料セルを通過した光は検出器 (光電管など) でその強度が測定される。一般にセルホルダーには複数のセルを置けるようになっており、そのうちの一つに溶媒のみが入ったセルを参照セルとしておく。この参照セルの透過光の強度を測定することにより、Lambert-Beer 則に使われる I_0 が測定されることになる。一般にはこの段階で吸光度表示が 0 (ゼロ)、すなわち $T(\%)$ で 100% となるように表示を校正する。つづいて試料セルを光路において透過光の強度を測定することにより I が測定され、吸光度もしくは透過率として表示される。

本実験で用いる島津 UV-120 は典型的なシングルビーム型分光光度計であるが、一般にシングルビーム型では、測定波長を変更するたびに参照セルで吸光度 0 ($T\%$ で 100%) を校正しなければならない。光路を二つに分岐させ参照セルと試料セルを常に同時測定すれば、自動的に I_0 の校正ができ、この煩雑さは解消される。これがダブルビーム型分光光度計で、本実験で用いる日立 U-2000、島津 UV1800 あるいは島津 UV-160 はダブルビーム型で、他はシングルビーム型である。

[解説その 4 : 試料の取扱い]

本実験で用いるセル、ピペット、ビーカー、フラスコなどは常に清浄であるとは限らない。むしろ何らかの汚れが必ずついていると考えた方がよいであろう。たとえ純粋な水であっても、特定の濃度の試料に混入すればその溶液の濃度は変わってしまい、正確な測定ができなくなる。そのため必要に応じて「共洗い」という操作を行うが、共洗いしてはいけないケースもよくあるので、各自が理屈をよく考えた上で作業してほしい。

特に注意してほしいのは、こちらで用意した指定濃度の溶液の取り出しと、分光計のセルへの試料の導入である。実験 2B では各種の濃度の溶液をすでに用意してあるが、このびんに直接ピペットなどを差し込んではいけない。ピペットに付着した水などの混入で濃度が狂うからである。

また、セルへの試料の導入は、試料を調製したメスフラスコや三角フラスコから（もちろん共洗いも含めて）直接注ぎ入れるのがベストである。ピペットなどで移し替えようとすると、よほど丁寧にピペットの共洗いをしない限り、正確な濃度ではセルに試料が入らない。

【実験 2 (2A・2B) に関する注意】

本実験では、上記のように分光光度計での測定にセル（分光セル）を用いる。

このセルには 2 種類があり、石英セル（紫外+可視光用）とガラスセル（可視光用）が用意されている。石英セルは高価なので、破損に注意せよ。

本実験では、実験 2A では石英セル（116 室）、実験 2B ではガラスセルを用いる。よって、それぞれの実験に用意されたセルのみを使うこと。

（一般に分光セルは、見ただけでは石英セルかガラスセルかは区別できない。）

実験 2 A C T 錯体

[目的]

C T 錯体(Charge Transfer Complex)の吸収スペクトルを、電子供与体(Donor)濃度を変えて測定し、C T 錯体のモル吸光係数 ε と C T 錯体生成の平衡定数 K を求める。これらを通じて分光学の基礎と利用について学ぶ。

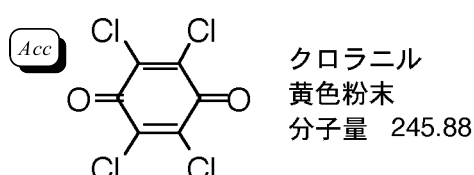
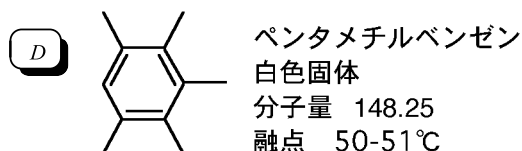
[解説 1 : C T 錯体のモル吸光係数 ε と平衡定数 K]

本章では電子受容体 (Acceptor) は Acc、電子供与体(Donor)は D、吸光度(Absorbance)は Abs として表記する。

電子を放出して陽イオンになりやすい分子すなわち電子供与体 D と、電子を受け取って陰イオンになりやすい分子すなわち電子受容体 Acc(Acceptor)が共存すると、電荷移動錯体 (CT 錯体、Charge Transfer Complex) あるいは EDA 錯体 (Electron Donor Acceptor Complex) と呼ばれる錯体 AccD を形成する ((2A-1)式)。



C T 錯体は基底状態では $\text{Acc} \cdots \text{D}$ というファンデルワールス力によりゆるく結合した状態にあるが、それぞれ電子を授受しやすい分子なので、 $\text{Acc}^- \cdots \text{D}^+$ という励起状態に遷移しやすい。したがってこの電子の遷移エネルギー ΔE に相当する波長の電磁波の吸収が起こりやすいため、通常 C T 錯体は可視あるいは紫外光領域に錯体特有の吸収がある。



本実験では電子供与体 D としてペンタメチルベンゼン、電子受容体 Acc としてクロラニルを用いる(変更する場合もある)。

(2-8)式の化学平衡が成り立てば、この反応の平衡定数 K は(2A-2)式で表わされる。

$$K = \frac{C_{\text{AccD}}}{(C_{\text{Acc}} - C_{\text{AccD}})(C_{\text{D}} - C_{\text{AccD}})} \quad \cdots (2A-2)$$

ここで C_{Acc} と C_{D} はそれぞれ電子受容体と供与体の初濃度であり、 C_{AccD} は C T 錯体の平衡濃度である。本来この式は濃度ではなく活量を用いて表現すべきであるが、希薄溶液であれば濃度と活量の差は充分小さいとして無視できる。

試料濃度を調整し $C_{\text{Acc}} \ll C_{\text{D}}$ の状態で測定を行えば、 $C_{\text{AccD}} \ll C_{\text{D}}$ も同時に成り立つので(2A-2)式は近似的に(2A-3)式で表現される。(以下、吸光度(A)を Abs として示す。)

$$K \cong \frac{C_{\text{AccD}}}{(C_{\text{Acc}} - C_{\text{AccD}})C_{\text{D}}} \quad C_{\text{AccD}} = \frac{\text{Abs}}{\varepsilon_{\text{AccD}} \cdot b} \quad \cdots (2A-3)$$

【重要】式(2-8)に示した通り、“Lambert-Beer の法則”をここでも基本の式とする。

$$Abs = \varepsilon b c \quad \cdots (2A-4)$$

ここでCT錯体のモル吸光係数を ε とすれば Lambert-Beer の法則によって(2A-4)式となるので、これを(2A-3)式に代入、変形すれば(2A-5)式を得る。

(※ 実はこの部分の式の展開で重要な前提があるが、課題 7) に関連するのでここでは明記しない。)

$$\frac{b \cdot C_{Acc}}{Abs} = \frac{1}{\varepsilon_{AccD} \cdot K} \cdot \frac{1}{C_D} + \frac{1}{\varepsilon_{AccD}} \quad \cdots (2A-5)$$

従って、 $1/C_D$ を横軸に、 $b \cdot C_{Acc}/Abs$ を縦軸にとってプロットすれば直線が得られ、切片と傾きから ε_{AccD} と K が求められることが期待される。(その理由を考え、課題 3)で答えよ。)

[器具と試薬]

- ・紫外可視分光光度計 1 台 (島津 UV-160 型 操作については付録 3 を参照、全班共有)
 - ・石英セル 2 個 (全班共有)
 - ・メスフラスコ 200mL 1 個 (全班共有 A 原液用)
 - 100mL 1 個 (D 原液用)
 - 25 mL 5 個 (サンプル 1 ~ 5 用)
 - ・ホールピペット 5 mL 1 本 (全班共有)
 - ・ビュレット 1 本
 - ・パストゥールピペット 1 本 (標線合わせ用の細いピペットのこと)
 - ・クロラニル (2,3,5,6-テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン)、ペンタメチルベンゼン、1,2-ジクロロエタン (沸点 83°C、以下「ジクロロエタン」と略記する)
- 他、廃液一時保管用などのビーカー類は、実験室窓側の棚から適宜出してよい。

[この実験における注意]

- ・ 実験全般において、水を用いないこと。 この実験では試料はすべて有機溶媒 (ジクロロエタン、アセトン) に溶解して用いるので、水で器具類を洗浄してはいけない。 水が混入するとデータに深刻な影響を与える。
- ・ 前の実験者が誤って水を用いた場合、まれにメスフラスコ、ホールピペット類が水で濡れていることがある。このような場合はいったんアセトンで水を除去し、アセトンをジクロロエタンで洗い出す。ジクロロエタンは水とは混ざらないのでこのように 2 段階の共洗いが必要となる。アセトンは黄テープを巻いた洗びんに入っている。
- ・ ジクロロエタンは揮発性が高く、メスフラスコなどのふたを開けたままにしておくと濃度が変化してしまいやすい。必要なとき以外は栓をきちんとしておく。栓などに析出した結晶は無視してもよい。ピペットやビュレットの先などで析出した場合は、ジクロロエタンを含ませたティッシュペーパーなどで軽く拭き取る。
- ・ ジクロロエタンは有毒なのでなるべく皮膚につけないこと。また蒸気を吸入しないためにも、試薬

びんやフラスコは必要なとき以外はなるべく栓をする。

- ・ この実験は混合を充分に行なわないと失敗する可能性が高い。メスフラスコ内での混合は栓をしてフラスコをさかさまにしたりしてよく振り混ぜること。
- ・ 分光計から出力される専用紙は有機溶媒に触れると変色して数値データが読めなくなる。従って、測定終了後は汚損しないうちにコピーしておくといよい。

[操作]

とくに班が多い場合は、適宜操作手順を工夫してよい。以下の番号順で実験しない方が早く終了する場合がある（同時進行で複数の操作を進めてもよい）。

1) ペンタメチルベンゼン原液（D 原液）とクロラニル原液（Acc 原液）の調製

ペンタメチルベンゼン約 1.853g を精秤し、100 mL メスフラスコ中でジクロロエタンに溶かし標線まで希釈する。これを D 原液とし、ビュレットに共洗いして移す。

クロラニル原液は個々の班で調製すると誤差が生じやすいので、実験を行う 3 班で共通のものを一本調製する。クロラニル約 187.3 mg を精秤し、200 mL メスフラスコ中でジクロロエタンに溶かし標線まで希釈する。これを Acc 原液とする。Acc 原液用の 5 mL ホールピペットも共有する。

なお、クロラニルが溶けにくい場合は、超音波洗浄機を使うとよい。その際は教員または補助員まで申し出よ。

【ここで調製した、D 原液・Acc 原液の各濃度を計算せよ（当日課題 1）で答えよ。】

2) 測定サンプルの調製

操作 1)で調製した D 原液と Acc 原液をビュレットとホールピペットで以下の表 2A-1 に従い 5 本の 25mL メスフラスコに入れ、さらにジクロロエタンで標線まで希釈する。これらをサンプル 1~5 とする。

表 2A-1 サンプル調製時の原液量.

サンプル番号	1	2	3	4	5
Acc原液量/ml	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
D原液量/ml	18.0	13.0	9.5	7.0	5.0

※ 標線までの希釈を忘れる班が多いので注意.

【ここで調製した、Acc 濃度 (C_{Acc}) およびサンプル 1~5 の各 D 濃度 (C_D) を計算せよ（当日課題 1）で答えよ。】

3) 原液の吸光度測定

参照セルと試料セルの両方に純粋なジクロロエタンを入れベースライン補正を行う。この後、試料セルに D 原液を入れて吸収スペクトルを測定する。同様に Acc 原液についても吸収スペクトルを測

定する。測定範囲は 350～700 nm とし、10 nm おきにプリンタ出力する。分光計の使用方法は各装置に備え付けの操作ガイドを参照せよ(島津 UV-160 については、本テキスト巻末の付録 3 を参照)。操作等に不明な点があれば、指導員ないし指導補助員に連絡せよ。

4) C T 錯体の吸光度測定

参照セルに純粋なジクロロエタン、試料セルにサンプル 1～5 を順に入れ、それぞれ吸収スペクトルを測定する。操作 3) で実施していればベースライン補正は不要である。測定範囲は 350～700 nm とし、10 nm おきにプリンタ出力する。またレポート課題で用いるので気温を記録しておく。

[後片付け]

廃液はすべてこの実験専用の有機廃液入れへ捨てる。セル、フラスコ、ピペット、ビュレット類はアセトンですすぎ、室温で放置する(水洗いしてはいけない)。また、爆発の危険性があるのでアセトンですすいだ容器を乾燥器に入れてはいけない。すすいだアセトンも有機廃液へ捨てる。アセトンは黄色テープの洗びんにある。(空になった場合は、教員または補助員まで申し出よ)

(参考) この実験は本来単に ϵ_{AccD} や K を求めるものにとどまらず、電子供与体のイオン化ポテンシャルや電子受容体の電子親和力、さらにはこれら C T 錯体の構造を推定するのに用いられる。詳しくは以下の参考書を参照してほしい。

参考書 小笠原正明、他編「新しい物理化学実験」、三共出版。
井本稔、仲矢忠雄著「有機反応論(上・下)」, 東京化学同人。
有機合成化学協会編「電荷移動錯体と有機合成」, 技報堂。

【本実験に関する注意】

本実験では、次のページの通り、課題 1)～7)が当日課題である。

よって、実験が終わったら直ちにグラフの作成を行い、当日課題に取り組むこと。(実験自体が終わっても、課題が完了していないと終了時刻を過ぎても口頭試問に進めないので要注意。)

また、レポート課題となっている課題 8)～9)についても、余裕があれば実験時間内に Excel 等で計算し、グラフを作成してよい。本実験のレポート課題は、比較的時間を要するものと考えて取り組むことを強く推奨する。

当日課題・レポート課題

レポート課題：(*印は当日課題)

- 1)* 実験の「操作 1」で調製した、Acc 原液および D 原液の各濃度(mol/L)を計算して求めよ。
- 2)* ① 実験の「操作 2」で調製した、サンプル 1~5 における、 C_{Acc} および C_D の各濃度 (C_{Acc} は 1 通り、 C_D は 5 通りの値となるはずである) をそれぞれ求めよ。
② 上記①より、 $C_{Acc} \ll C_D$ の関係がサンプル 1~5 のいずれの場合でも成り立つことを説明せよ。
- 3)* 実験の「操作 2」で調製したサンプル 1~5 の測定結果を 1 枚のグラフ として、波長 λ (x 軸) に対する 吸光度 Abs (y 軸) のスペクトル図を作成せよ (Excel 等を使って作図してもよい)。
- 4)* 実験の「操作 1」で調製した D 原液と Acc 原液について、波長 λ (x 軸) に対する 吸光度 Abs (y 軸) のスペクトルを、3)で作成のグラフとは別に 1 枚のグラフ として作成せよ (Excel 等を使って作図してもよい)。
- 5)* この実験の結果から、どのように ϵ_{AccD} および K を算出するのか、その手順を説明せよ。
(※ テキストの解説は意図的に曖昧にしておいたので、明確に述べよ。)
- 6)* ϵ_{AccD} および K の「単位」を、それぞれ説明をつけて答えよ。
- 7)* a) サンプル 1~5 の吸収は、すべての波長範囲での Abs が C T 錯体のみに由来するのではない。
そのため、単純に(2A-5)式を適用して ϵ_{AccD} 、 K を算出することはできない。
その原因は何か、具体的に説明せよ。
b) 上記 a)をもとに、(2A-5)式を適用できる吸光度(Abs)の波長範囲について説明せよ。
- 8) サンプル 1~5 の 440・520・550 nm の各波長における吸収について、1 枚のグラフ (Excel 等を使ってよい) に、 $1/C_D$ (x 軸) に対する $b \cdot C_{Acc}/Abs$ (y 軸) のプロットを行い、(2A-5)式で示される関係を作図せよ。(課題 2)で求めた、 C_{Acc} および C_D の値を用いて計算すること。)
- 9) ① 課題 8)で作成したプロットについて、それぞれの波長ごとに切片と傾きを最小二乗法で算出し、モル吸光係数 ϵ_{AccD} と平衡定数 K を算出せよ。最小二乗法の計算は PC を利用してよい。
(つまり、3 通りの波長それぞれについて、 ϵ_{AccD} と K が求められることになる。)
② 求めた 3 通りのモル吸光係数 ϵ_{AccD} と平衡定数 K について、どの値が妥当 (または不適切) であると推定されるか。説明せよ。

【以下は選択課題 (必修ではない。ただし正しく解答されたレポートには高評価を与える。)]

- 10) 分光計における光強度の検出においては、透過度 $T(\%)$ で常に $\pm 1 \times 10^{-3}$ 程度の絶対誤差がある。これを前提とした場合、分光法において吸光度(Abs) 0.05 付近と 1.95 付近では、どちらの吸光度の測定精度が高いと言えるか。定量的な比較を行い、理由とともに答えよ。

※ 濃厚溶液の濃度を知る目的で吸光度測定を行う場合、試料をそのまま (希釈せず) 測定してよいのかという問題と関係する。