

分光光度法による錯形成平衡定数の決定

Determination of Complexation Formation Equilibria by Spectroscopic Methods

小林 真紀恵・小川 昭二郎

Makie KOBAYASHI and Syojiro OGAWA

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

錯化合物の化学量論および錯化合物の平衡定数の決定において、分光光度法がしばしば用いられている。供与体と受容体の間の錯化合物（電荷移動系または水素結合系）および金属イオンと配位子の間の錯化合物は分光光度法で調べられるのが一般的である。

分光光度法では、錯化合物が分離された状態でなくても測定が可能で、かなり不安定な錯体形成に対する証拠が得られることや、化学量論、自由エネルギー、さらに錯形成のエンタルピーやエントロピーを求めることができるため、非常に有用である。¹

また、錯化合物の化学量論は通常はモル比法 (molar ratio method) または連続変化法 (method of continuous variation) を用いて決定される。モル比法では、一方の反応員の濃度を一定に保ち、他方の濃度を増加する。濃度を変化させる成分の濃度に対して吸光度をプロットすると錯化合物の化学量論が成立する濃度で折れ曲がりを示す。Job による連続変化法では、この成分のモル濃度は一定に保つが、その比を変化させる。²

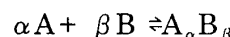
ここでは、これらの錯化合物の分光光度法を用いた平衡定数と化学量論の決定方法をいくつか紹介する。

2. モル比法

① Benesi and Hildebrand の式

錯体の化学量論を求める最もシンプルな方法は、芳香族炭化水素とヨウ素の系について調べた Benesi と Hildebrand² の研究によるものである。

四塩化炭素やヘキサン等の不活性な溶媒ではヨウ素の吸収が無い 297nm に、ベンゼン中のヨウ素の吸収スペクトル測定では吸収があることから、ヨウ素—ベンゼン錯体が形成されていることが分かった。この 297nm の吸収帯はいわゆる電荷移動帯 (charge-transfer band) である。



$$K = \frac{[A]^{\alpha}[B]^{\beta}}{[A_{\alpha}B_{\beta}]}$$

一定の [A] と変化する [B] の溶液における $\log [A_{\alpha}B_{\beta}]$ は、 $\log [B]$ に対して傾き β の直線となる。同様に、[B] が一定で [A] が変化する場合には、 $\log [A]$ に対して傾き α の直線となる。[A] あるいは [B] を一定にするには、その成分をもう一方に対して大過剰の濃度で用いればよい。ここでベンゼン—ヨウ素錯体を例にあげて考えてみる。平衡時は次の等式が成り立つ。

$$K = \frac{[C_6H_6 \cdot I_2]}{[C_6H_6][I_2]}$$

$$= \frac{c}{(c_1 - c)(c_A - c)} \quad (1)$$

ここで c は錯体の濃度であり、 c_1 と c_A はそれぞれヨウ素とベンゼンの初期濃度を示している。ここで $c_A \gg c_1$ なので、 c は c_A に関しては無視できる。すなわち(1)'が成り立つ。

$$K = \frac{c}{c_A(c_1 - c)} \quad (1)'$$

ここで、錯体の吸光係数 ϵ_C は直接的に数値を求めることができないが、錯体濃度 c と次のような関係にある。

$$\epsilon_C = \frac{A}{cb} \quad (2)$$

ここで A は吸光度を、 b は測定におけるセルの光路長を示す。式(1)と式(2)より、

$$\frac{c_1 b}{A} = \frac{1}{c_A K \epsilon_C} + \frac{1}{\epsilon_C} \quad (3)$$

となる。この等式は $c_1 b/A$ と $1/c_A$ のプロットが $1/K\epsilon_C$ の傾きを持つ直線となることを示しており、その切片は $1/\epsilon_C$ である。すなわちこのプロットが直線になれば、 K と ϵ_C を求めることができる。

この等式は幅広く利用されている³が、全ての場合に適用できるというわけではない。

② Rose and Drago の式

式(3)の ϵ_C を $\epsilon_C - \epsilon_I$ に、 A を $A - A^0$ (A^0 は初期吸光度) に置き換え、 c が c_A に関して無視できるという前提を除いた、さらに一般的な方法(絶対法)が、Rose と Drago⁵ によって提案されている。

$$K^{-1} = \frac{A - A^0}{\epsilon_C - \epsilon_I} - c_1 - c_A + \frac{c_A c_1 (\epsilon_C - \epsilon_I)}{A - A^0} \quad (4)$$

また、与えられた波長において吸収帯の重なりがなく電荷移動帯の場合には、 A^0 と ϵ_I は 0 なので式(4)は以下ようになる。

$$K^{-1} = \frac{A}{\epsilon_C} - c_1 - c_A + \frac{c_A c_1}{A} \epsilon_C \quad (6)$$

式(6)の $A/\epsilon_C - c_1$ が無視できると、Benesi and Hildebrand の式(3)と等しくなる。

一般式(4)は2つの未知数 K^{-1} と ϵ_C を含んでいる。これは異なる濃度(すなわち c_A と c_A' , A と A') における実験から導いた2つの式(4)を用意すれば、 ϵ_C を求めることができる。しかし、これだけでは信頼性が少し欠けるので、ランダムに選んだいくつかの異なる実験を行い、グラフにおけるそれぞれの交

点の平均値から2つの未知数を求めるのが好ましい。

Fig.1はいくつかの c_A と c_1 の組み合わせを式(4)に代入し、適当な ϵ_C と K^{-1} を算出した曲線である。

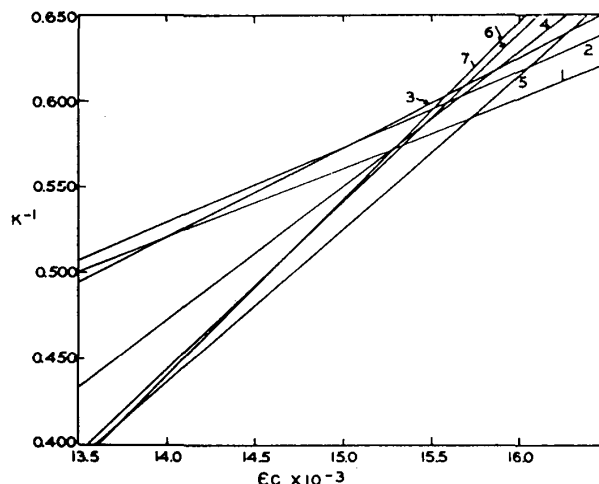
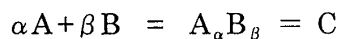


Fig. 1.

$$c_1 = 17.4 \times 10^{-5} \text{ M}, \quad c_A = 0.0433 \sim 1.00 \text{ M}$$

3. 連続変化法

錯体の化学量論を求めるための実験方法は、そのほとんどが 1:1 錯体である分子錯体で幅広く用いられている。しかしイオン錯体の分野では、複核錯体も多くあり、錯体の化学量論を求めるための、より組織的な方法が展開されてきた。なかでも最もよく知られているものが、Job の連続変化法⁶ である。この方法は、錯形成する濃度 M の2つの成分 A と B の溶液を体積比 $x:(1-x)$ で混合した溶液の吸収スペクトルの分析に基づくものである。ここで、2つの溶液を混合しても体積の変化は起こらないものとする。平衡時は次のように表わすことができる。



$$K = \frac{[A]^\alpha [B]^\beta}{[C]} \quad (7)$$

ここで K は錯体 C の不安定度定数を示す。濃度 M の等モルの溶液 A と B を $x:(1-x)$ の割合で混合すると、

$$xM = [A] + \alpha [C] = c_A \quad (8)$$

$$(1-x)M = [B] + \beta [C] = c_B \quad (9)$$

ここで[A]や[B]は実際の濃度を示し、 α と β はフリーな状態と錯形成をした状態の両方を合わせたAとBの全量を示している。

ここで、3つの構成物A, B, そしてCが任意の波長において Beer の法則に従い、測定に使うセルの光路長が1 cmであるなら吸光度 A は、

$$A = \epsilon_C [C] + \epsilon_A [A] + \epsilon_B [B]$$

$$\Delta A = A - \epsilon_A [A] - \epsilon_B [B] = \epsilon_C [C] \quad (10)$$

ΔA は実際の溶液の吸光度と錯形成していない混合溶液の吸光度の差であり、[C]に比例している。波長は ϵ_C と ϵ_A , ϵ_B との差が大きい波長を選ぶのがよいが、 ϵ_A , ϵ_B が0である波長が最も扱いやすい。

ΔA とモル分率 x とのプロットは極大値をもつ曲線となる。(Fig.2)

$$x = \frac{\alpha}{(\alpha + \beta)} \quad (11)$$

ここで式(7), (8), (9)より、

$$K[C] = [xM - \alpha[C]]^\alpha [(1-x)M - \beta[C]]^\beta$$

となり、両辺の対数をとると、

$$\ln K + \ln [C] = \alpha \ln [xM - \alpha[C]] + \beta \ln [(1-x)M - \beta[C]]$$

となる。ここで x に関して両辺を微分すると、

$$\frac{d \ln [C]}{dx} = \frac{\alpha \left[M - \alpha \frac{d[C]}{dx} \right]}{xM - \alpha[C]} + \frac{\beta \left[-M - \beta \frac{d[C]}{dx} \right]}{(1-x)M - \beta[C]} \quad (12)$$

となる。

ΔA は[C]に比例するので、 ΔA と x とのプロットにおける極大値では $d[C]/dx = 0$, $d \ln [C]/dx = 0$ である。すると式(12)は次のようになる。

$$\frac{\alpha M}{\alpha M - \alpha[C]} = \frac{\beta M}{(1-x)M - \beta[C]}$$

したがって、一連の溶液の ΔA と x をプロットし、その極大値を求めるという簡単な手段によって、化学量論を求めることができる。化学量論が求められ

れば、不安定度定数 K も簡単に求めることができる。Job の連続変化法はモル比法よりも優れていて、非常に多くの研究に用いられているが、使用する濃度範囲で Beer の法則が成立していることが重要である。Job の方法は成分の間で一連の錯体が生成する場合にも拡張されている。

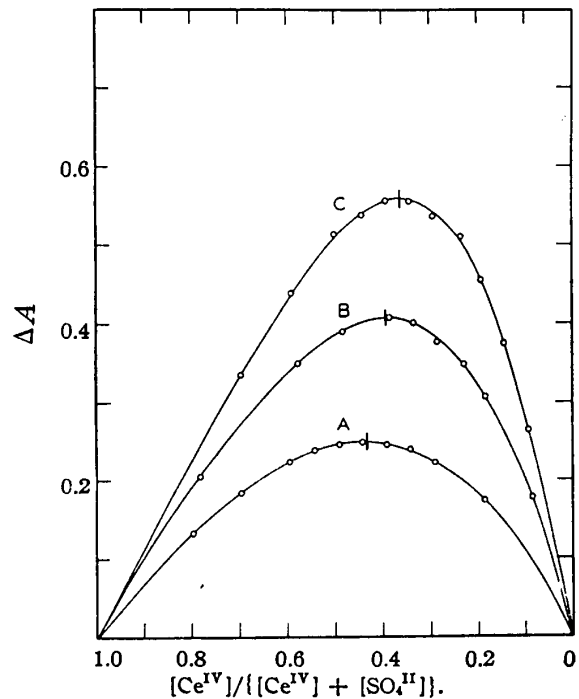
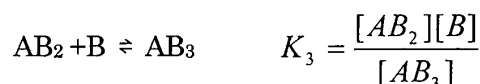
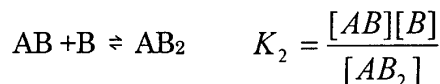
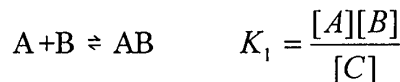


Fig.2 —Method of continuous variations: A, $[Ce^{IV}] + [SO_4^{II}]$ is 0.00493 M; B, $[Ce^{IV}] + [SO_4^{II}]$ is 0.00988 M; C, $[Ce^{IV}] + [SO_4^{II}]$ is 0.0198 M.

最も困難な問題は、カチオン A とアニオン (あるいは中性のリガンド) B との平衡である。いくつかの錯形成の過程があり、たいていは部分的に溶液に解離している。それぞれの平衡は以下になる。



etc. (13)

ここで K_1, K_2, K_3 は錯体の不安定度定数を示している。

問題は2つの補助的な概念である形成因子 (formation function) \bar{n} と対応溶液 (corresponding solution) である。形成因子 \bar{n} は A の全濃度を示す c_A と B の全濃度を示す c_B の溶液において、様々な錯体で結合している B の濃度として決定される。そしてフリーなリガンドの濃度のみにおける因子であり、様々な平衡定数である。すなわち、

$$\bar{n} = \frac{[B_{\text{compl}}]}{[A_{\text{total}}]} = \frac{(c_B - [B])}{c_A}$$

である。この様々な平衡を表す因子を用いると、次のような式が成り立つ。

$$\bar{n} = \frac{K_1[B] + 2K_1K_2[B]^2 + 3K_1K_2K_3[B]^3 + \dots}{1 + K_1[B] + K_1K_2[B]^2 + K_1K_2K_3[B]^3 + \dots}$$

ここで、 $\log B$ と \bar{n} のプロットは典型的な滴定曲線を描く。しかし、連続する平衡定数の比が1に近づくとき滴定曲線は小さな値になる。これは、 $\log B$ と \bar{n} の連続した段階をそれぞれ独立したものとして考えているのにそれぞれの段階が独立しておらず、それゆえに連続した近似値による平衡定数の計算が比較的簡単な問題となるからである。

\bar{n} の計算には錯体を形成している B の濃度が必要である。これは対応溶液の方法によって求めることができる。式(13)のそれぞれの式は一定の[B]では $[A]/[AB]$, $[AB]/[AB]^2$ らは一定であるということを示している。すなわち、 $[A]+[AB]+[AB_2]+\dots=c_A$ であり、 $[A]/c_A$, $[AB]/c_A$, $[AB_2]/c_A$ は一定である。さらに吸光度 A は次式で与えられる。

$$A = [A] \epsilon_A + [AB] \epsilon_{AB} + [AB_2] \epsilon_{AB_2} + \dots$$

A/c_A は同じ濃度[B]のすべての溶液(対応溶液で同一の \bar{n} を持っている。)におけるいかなる波長でも一定である。もし2つの溶液が A に対して c_A' , c_A'' で、B に対して c_B' , c_B'' であったら、

$$\bar{n} = \frac{c_B' - [B]}{c_A'} = \frac{c_B'' - [B]}{c_A''} = \frac{c_B' - c_B''}{c_A' - c_A''}$$

となり、 \bar{n} と [B] を求めることができる。

このように平衡定数の決定には対応溶液の一連のペアが必要である。2つの濃度 c_A' , c_A'' を選ぶことによって必要なデータを得ることができる。この方法は無機化学において幅広い応用が見出されている。

4. おわりに

現在検討を進めている 2,9-ビスドデカノイルアミノ-1,10-フェナントロリンは、リチウムイオンと 1:1 錯体を形成することがこれまでの結果よりわかっている。しかし、どれだけ安定な状態で錯形成をしているかということは定量的にはまだ解明できていない。一方、ジブチルジシアノマクロサイクルのリチウムイオンとの 1:1 錯体では、Rose and Drago の式から錯形成平衡定数を求めることができた。8 フェナントロリンに関してもこれらの分光光度法による錯形成平衡定数を求める方法を参考にして、錯形成の安定度定数を求めていく必要がある。さらに定量的な錯形成の安定度定数をもとに、対アニオンや溶媒による錯形成の違いについて検討を進めていく予定である。

【参考文献】

- 1) H. H. Jaffe and Milton Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy* John Wiley and Sons, Newyork, 1962.
- 2) C. N. R. Rao 著, 中川正澄 訳, 「紫外・可視スペクトル」, 東京化学同人, 1970
- 3) H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2703 (1949)
- 4) K. H. Takemura, M. D. Cameron, and M. S. Newman, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3280 (1953)
- 5) N. J. Rose and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 6138 (1959)
- 6) P. Job, *Ann. Chim.* [9], 10, 113 (1928)
- 7) R. M. Moore and R. C. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 167 (1945)
- 8) S. Ogawa, T. Uchida, T. Uchida, T. Hirano, M. Saburi, and Y. Uchida, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1649, (1990)