

3章 【錯体合成Ⅰ】

テーマ1: d, fブロック元素の化学・色と磁性・酸素運搬モデル錯体

I. 目的

- ◎ 置換不活性 (inert) な **Co(III)** 錯体 (例えば, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ や $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ など) を合成し, 性質を調べる。
- ◎ 置換活性 (labile) な **Co(II)** 錯体 (例えば, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ や $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ など) を合成し, 性質を調べる。
- ◎ d, f ブロック元素錯体の電子スペクトルを測定し, d, f 軌道と電子遷移の関係について理解を深める。
- ◎ 生体内における酸素運搬体のモデル錯体を合成し, O_2 と反応させ酸素運搬体に関する理解を深める。
- ◎ 錯体の色や磁性などを調べ, 量子化学 (電子状態) に基づく考察をすることによって理解を深める。

II. 器具および試薬

- ◎ 試薬・薬包紙・薬さじは共用テーブルに置いてある。薬さじはそれぞれの薬品ごとに用意してあるので, 別の試薬の薬さじは使わないこと。試薬・薬さじは, 使用後は元の場所に戻すこと。
- ◎ 試薬をこぼさないように注意し, 秤量後は試薬びんのふたを必ず閉める。
- ◎ 精密天秤を使用する必要があると思われる場合は, 天秤室の精密天秤を使用する。その際は, 備え付けの使用記録ノートに必要事項を記入すること。
- ◎ 器具を破損した場合は, 危険がないよう速やかに片づけた後, 準備室にある『破損届』に必要事項を記入して教員に届け, 指示を受けること。

【器具】ウォーターバス(アイスバス兼用)×2, 三脚, ガスバーナー, アスピレーター, ヌツチェ, 吸引びん, ビーカー (50 mL×2, 100 mL×3, 300 mL×3), メスシリンダー (100 mL), メスフラスコ (100 mL), 温度計, ホールピペット (10 mL), 駒込ピペット (10 mL), メスピペット (10 mL), 目盛なしピペット, ピッペ, スポイト, サンプル管 (20 mL)×25, ガラス棒, 洗瓶 (100 mL)×3, 洗瓶 (500 mL), 薬さじ, スパチュラ, ピンセット, 注射筒 (50 mL, 100 mL), ピンチコック (モール式)×2, 集気瓶, 水槽, シリコンチューブ (5 cm × 2), タイゴンチューブ (20 cm), ルアーフィッティング (2 種類), コバルトガラス, バイルシユタイン試験棒。

【試薬】コバルト, 塩化コバルト(II) 六水和物, 塩化ネオジム(III) 六水和物, 塩化アンモニウム, アンモニア水, 過酸化水素水(30%), 塩酸, 硝酸, 水酸化ナトリウム, アセトン, メタノール, エタノール, 塩化ナトリウム, 塩化カルシウム二水和物, 塩化リチウム (無水), 塩化カリウム, 塩化ストロンチウム六水和物, 流動パラフィン, エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物。

III. 注意事項

ゴーグル着用は習慣づけることに意味がある!

- ◎ **時間厳守 (遅刻禁止)**。班単位で実験を行うので, 実験開始前に班内で手順をよく相談し, 一致協力して実験を行うこと。現代では, 化学の実験や研究は 1 人ではできない。上司・同僚とのコミュニケーション能力は必要不可欠である。無機化学実験は, 日報は班単位, レポートは個人単位で提出する。成績はレポートおよび筆記試験で決定する。欠席・遅刻, レポート提出遅れは大幅な減点。
- ◎ **各自, 実験ノート, グラフ用紙, 筆記用具, 電卓を用意する。**必要に応じて, 色鉛筆, 定規, シール (ラベル) などを用意するとよい。
- ◎ 白衣には名札を着ける。また, **ゴーグルは常時着用 (実験室はゴーグル着用エリア!)**。プリント, ノート, ゴーグル等には名前を記入する。長い髪は事故の原因になりやすいのでコンパクトにまとめておく。サンダル等, 不安定な履き物も危険である。無機化学実験の時間中, 班員で相談して適宜休憩をとって構わないが, 白衣を着たまま 1 3 号館の敷地の外に行かないようにしよう (白衣には薬品が付着していることがあるため)。**実験室での飲食も厳禁である。**
- ◎ 実験日を迎える前に予めプリントを良く読み, 不明なキーワードは化学辞典等で調べるなど, 予習を十分にすること。実験の目的を正しく理解し, 扱う器具・機器・試薬の性質をよく調べ, 当日の実験操作の順序をよく考え, 実験の結果を予め推測しておく。実験日当日は, 各自, 自分の実験ノートに記録をとりながら実験を行う。紙切れなどに記録すると散逸するので必ず実験ノートに記録

する。

- ◎ 日報報告に行く前に、班員全員で実験結果について十分に議論・検討をすませておくこと。日報は実験結果を簡潔に記し(当たり前のことだが、プリントに記載してある実験手順を写すのではなく、自分たちが行った実験結果を記載すること)、測定データ(吸収スペクトル)を持参し、班員全員で教員に報告する。報告後、教員には日報のみ提出すればよい(最終日には合成した錯体も提出する)。
- ◎ 錯体の合成実験において、収量収率の議論は有効数字3桁で十分である(例えば収率23.4%など)。一方、1桁では不十分である(収率23.4%を20%としたり45.6%を50%とするのは大雑把すぎる)。とは言っても5桁での議論は意味がない(例えば収率を12.345%と求めたとして果たしてその実験は二度と再現できるだろうか)。収量、収率で3桁の議論をするためには、原料試薬の秤量時にも有効数字3桁を確保しておかなければならない。例えばプリントに原料試薬を2g量り取ると記載してある場合、天秤で一生懸命“2.00g”を量り取ることには意味はなく、結果として“2.03g”や“1.98g”であっても何の問題はないが、天秤が表示した有効数字3桁の測量値を実験ノートに記録しておかなかった場合、2.00gであったのか2.03gであったのか1.98gであったのか分からなくなってしまい、結果としてなんと有効数字は1桁になってしまう。“2g”と“2.00g”の意味は違うことを意識して、天秤の示した値はその場で実験ノートに正確に転記することが極めて重要である。
- ◎ レポートに、器具および試薬、注意事項、実験手順など、プリントに記載されている内容をそのまま書き写す必要はない。自班の実験結果(何をどうやって、結果どうなったのか)およびその考察を、十分に吟味して自分の文章で記入する。実験に対する感想は、考察とは別の項目とすること。レポート作成にあたっては、まず、自分の実験ノートをよく読み、結論が何かを判断し、それをわかりやすく説明する筋道をたてる。目的とした結果が得られないこともよくあるが、一般に自然科学の実験レポートではネガティブな結果もポジティブな結果と同様に価値があるので事実をありのままに書くことが必要である。次に、結論を説明するのに必要なデータを表や図にまとめ、実験結果と考察を下書きする。実験の目的や背景などを緒言に書き、レポート全体を誤りなく、わかりやすくかつできるだけ簡潔になるように訂正を重ねる。最後に感想を書く。推奨するレポートの構成は以下の通り。

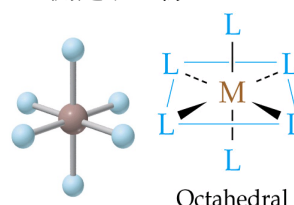
- ① 表紙： 実験タイトル、実験日とレポート提出日、班名、学生番号、氏名、共同実験者名。
- ② 緒言(または 導入、はじめに、など)： 実験の目的、背景、理論など。
- ③ 実験と結果： 何をどうやって、どのようになったのか。事実のみを書く。この項に意見を書いてはいけない。事実と意見が混同され、誤解を招く恐れがある。
- ④ 考察： 実験結果の評価、目的以外の新しい事実の探求、検討課題など。
- ⑤ 文献： 実験の準備やレポート作成にあたって、参考とした書籍等のリストを記載する。
- ⑥ 感想： この実験を通して思ったこと、感じたことを記載する。(今後の無機化学実験の参考にしたいので、率直な感想をぜひ書いてください)

- ◎ 図や表を示すときは、必ずそれが何を示すかを説明する文章をつける。たとえ本文に説明があったとしても、図や表には必ず表題をつける。また、図や表には、必ず番号をつける。図表の番号と題目は、表の場合は上部に、図の場合は下部に書く決まりがある。数値には何の数値かを示し、その単位を必ず書くこと。
図においては、横軸縦軸の定義を絶対に忘れてはいけない。本文で図表を引用するときは、図表番号を引用すればよい(例えば「～錯体の吸収スペクトルを測定した(図1)。」など)。
- ◎ 考察を書く際は図書館等を利用して文献調査すること。インターネットでの情報検索も便利だが、情報源としての信頼性に問題がある場合も多いため、最終的には書籍等の文献にあたることを推奨する。図書館 Web ページ (www.lib.ous.ac.jp) の蔵書検索を利用するとよい。なお、考察のないレポートは点数がつかないので注意すること。他人の考察をコピーするのも不可である。
- ◎ どんなに記憶に自信のある人でも、あとになると忘れてしまう。必ず実験日のうちに、各自が自分の実験ノートに実験結果を記録する。もし、実験結果がはじめの予測と異なった場合でも、途中の記録がよく書かれていれば、その理由をあとになって考察することができる。いつも客観的に事実をありのままに記録することが大切である。ノートには毎回日付(年(西暦)・月・日)を記入、ページ番号もうつ。
- ◎ 特に錯体の実験では色の変化を随時観察することが重要である。色の変化は化学種の変化を意味する。色の変化が伴う実験の際は必ず班員全員が立ち会うようにし、その場で各自記録する。実験は一部の班員が不参加の実験がないよう原則として分担せず全員で行う。色の記録には色鉛筆が便利

- ◎ 危険な薬品を使用するので、プリントを注意深く読み、説明をよく聞くこと。予め扱う試薬の性質は、化学辞典等で調べておく。不明の点があれば、指導者（教員・大学院生）によく確かめる。
- ◎ 重金属含有廃液は指定した廃液容器に入れ、決して流しに捨ててはいけない。廃液の溶液が酸性の場合は、ソーダ灰（炭酸ナトリウム）で中和してから（pH 試験紙で確認後）、指定の廃液容器に入れる。
- ◎ 酸やアルカリは、中和してから指定した廃液容器に入れる。決して流しに捨ててはいけない。
- ◎ 怪我をしないこと、他人に危害を加えないことに最大の注意を払うこと。自分の実験台の上はもちろのこと、通路の整理整頓にも注意する。万一の怪我や事故の発生時は、大声を出して付近の人に助けてもらうこと。どんな場合でも、まず水のあるところに行き、以下の処置をする。

- 薬品が皮膚についた：水洗い…ひどい時は病院に行くこと
- や け ど ： 30 分以上水で冷却…ひどい時は病院に行くこと
- 目に薬品が入った：水洗い…必ず眼科病院に行くこと

IV. 實驗操作

$$2\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 + 10\text{NH}_3 + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$


- ★《第1日目》 ※濃アンモニア水のアンモニア濃度が低いと収率が低くなることもあるので注意！

- *a) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$: $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ は錯イオンであり，その大括弧“ $[\quad]$ ”内の Cl^- は“ $[\quad]$ ”外の Cl^- と区別される。“ $[\quad]$ ”内を錯体の内圏 (inner sphere) と呼び，そこにある配位子を内圏配位子，または単に配位子と呼ぶ。一方，“ $[\quad]$ ”の外側を外圏 (outer sphere) と呼び，“ $[\quad]$ ”の外側のイオンは外圏イオンと呼ぶ。

★ 《第2日目》

- 3-3

員に相談すること。錯体（粉末 or 結晶）は必要に応じ拡大鏡（ルーペ）で観察すると良い。拡大鏡は、ドラフトの前の机に置いてある。もし、単結晶であれば、キラリと光る結晶面が観察できるはずである。合成した錯体は、第3日目の日報提出時に班単位でサンプル管(20 mL)に入れて提出する（日付、試料名、班名、収量、収率をラベルに記入、日付は西暦も記入する）。ラベルには適当な紙を用い、テープでとめれば良い。

- 6) 合成した錯体の吸収スペクトルを測定する。測定には、10 mm プラスチックセルを用いる。約 300 mg を精秤し(例えば 298.7 mg)、水に溶かして、100 mL とする（メスフラスコ使用）。分光光度計を用いて、350 nm ～ 600 nm の範囲で吸光度を測定し、横軸：**Wavelength / nm**、縦軸：**Abs.**のグラフを作成せよ。その際、日付、測定した錯体名、溶媒、セルの種類など必要な情報をその場で書き込んでおくこと。**Abs.**(吸光度) = ϵ (モル吸光係数 [$M^{-1} cm^{-1}$]) $\times c$ (モル濃度 [M]) $\times l$ (セル光路長[cm]) の関係を用いて、吸収極大値の ϵ の値を計算せよ。レポート作成の際には、横軸：**Wavelength / nm**、縦軸： $\epsilon / M^{-1} cm^{-1}$ のグラフを作成する（グラフの縦軸を **Abs.**から ϵ に書き換えるだけでよい）。

【2】**[Co(H₂O)(NH₃)₅](NO₃)₃（ペンタアンミンアクアコバルト(III)硝酸塩, pentaammineaquacobalt(III) nitrate) の合成** ※合成した錯体の収量を測定する際には、上皿天秤を使用する。

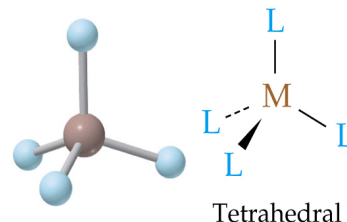
◎合成はドラフトの中で行う。悪臭を実験室内に放出しないよう十分留意すること。

★《第2日目》

- 1) 第1日目に合成した**[CoCl(NH₃)₅]Cl₂** (4 g)を、水 (100 mL)と濃アンモニア水 (10 mL) の混合液に加え、完全に溶けるまでウォーターバス中で加熱する。ウォーターバスは、ドラフトに設置してある共用ウォーターバス(なべ)を用いればよい。
- 2) 吸引ろ過して不溶物を取り除き、ろ液を氷で冷却し、濃硝酸 (20 mL)を加える。濃硝酸は、最初、少量ずつよくかき混ぜながら加え、まず、アンモニアを中和してから（液の温度が中和熱のために上がるから、10 °C を越さないよう冷やす）、残りの濃硝酸を一時に加えると、淡朱色の結晶性粉末が析出する。
- 3) 沈殿を吸引ろ過し、少量の冷水で素早く洗い、さらに、氷冷した少量のメタノールで洗い、風乾する（空気の流れて乾燥させる）。※参考データ: 収量 約 3 g, 溶解度 5.0 g / 100 g の水(15 °C)。

★《第3日目》

- 4) 合成した**[Co(H₂O)(NH₃)₅](NO₃)₃**の収量を上皿天秤で測定し（有効数字は3桁）、収率を計算する。実験室に掲示してある表に収量、収率を書き込んで他班の値と比較検討する。合成した錯体は、第3日目の日報提出時に班単位でサンプル管(20 mL)に入れて提出する（日付、試料名、班名、収量、収率をラベルに明確に記入すること。日付は月日のみでなく、西暦で表記した年も記入すること）。錯体（粉末 or 結晶）は必要に応じ拡大鏡（ルーペ）で観察すると良い。拡大鏡は、ドラフトの前の机に置いてある。
- 5) 合成した錯体の吸収スペクトルを測定する。測定には、10 mm プラスチックセルを用いる。約 300 mg を精秤し(例えば 298.7 mg)、水に溶かして 100 mL とする（メスフラスコ使用）。分光光度計を用いて、350 nm ～ 600 nm の範囲で吸光度を測定し、横軸：**Wavelength / nm**、縦軸：**Abs.**のグラフを作成せよ。その際、日付、測定した錯体名、溶媒、セルの種類など必要な情報をその場で書き込んでおくこと。**Abs.**(吸光度) = ϵ (モル吸光係数 [$M^{-1} cm^{-1}$]) $\times c$ (モル濃度 [M]) $\times l$ (セル光路長[cm]) の関係を用いて、吸収極大値の ϵ の値を計算せよ。レポート作成の際には、横軸：**Wavelength / nm**、縦軸： $\epsilon / M^{-1} cm^{-1}$ のグラフを作成する（グラフの縦軸を **Abs.**から ϵ に書き換えるだけでよい）。



【3】Co 金属, Co(II) 錯体, Co(III) 錯体の性質

★《第1日目》～Co 金属の性質～

- 1) Co 金属を一粒、用意する。
- 2) 20 mL サンプル管に濃塩酸を約 10 mL 入れ、Co 金属を一粒加えて変化を観察・記録せよ。反応の際に気体が発生するので、完全にフタを閉めてはいけな。また、Co 金属を直接手で触れてはいけな。なお、濃い色がつくまでには時間を要する。完全にフタを閉めずに（フタをサンプル管の上に載せるだけ）、第2日目まで放置せよ。なお、サンプル管の中身は少量とはいえ濃塩酸であるから、不注意でサンプル管が転倒しないよう、置く場所には注意せよ（実験機の中央付近などがよい）。

★《第2日目》～ Co(III) 錯体の配位子交換速度, Co(II) 錯体の配位子交換反応 ～

- 3) 2 の溶液に十分に色が付いたことを確認した後（もし、十分に濃い青色でなかった場合は、教員に相談せよ）、別のサンプル管(20 mL)にその溶液を約 2 mL とり、徐々に純水を滴下して色の変化を観察・記録せよ。実験終了後、未反応の金属 Co は回収し、指定の回収瓶または容器に入れること。
- 4) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ (約 120 mg) を水約 40 mL に溶かす。^{*b)} この溶液を 4 本の 20 mL サンプル管に、それぞれ約 10 mL ずつ入れ、塩酸と NaOH 水溶液を利用してそれぞれ、①強酸性、②弱酸性、③中性、④弱塩基性にして（pH 試験紙により確認、溶液の色の変化や、変化する速度を観察・記録せよ。強酸性では赤紫色の沈殿が生じ、弱酸性では色に変化は見られず、中性では長時間（数時間～数日）放置すれば徐々に淡朱色～赤色に、弱塩基性では数分で赤色に変化するはずである。
- 5) 青ゲル（青色シリカゲル）を数粒、薬包紙の上に取り出し、空气中に放置して色の変化を観察する。
- 6) 2 g の塩化コバルト(II)六水和物 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 100 mL ビーカーに入れ、水 40 mL を加えて溶かす。
- 7) 6 の溶液 4 mL に 8 mL の濃塩酸を静かに注いで色の変化を記録せよ。さらに、水 8 mL を静かに注いで色の変化、温度の変化を観察・記録せよ。7～15 の実験には、20 mL サンプル管を用いよ。
- 8) 6 の溶液 8 mL にアセトン 8 mL を、溶液が混ざらないように静かに注ぐ。色の変化を観察・記録せよ。
- 9) 6 の溶液 4 mL に水 4 mL を加える。この溶液に 8 mL の濃塩酸を加えると溶液の色は紫色になる。もし溶液の色が青色なら、紫色になるまで水をゆっくり加える。この紫色の溶液を二つの 20 mL サンプル管にわけ、一方はウォーターバス（各班で用意）により加熱（温湯程度から始めて様子を見ながら必要なら温度を上げていく）、もう一方はアイスバス（塩水浴）により冷却し^{*c)}、色の変化を観察・記録せよ。^{*d)} 温湯につけたサンプル管の下半分を氷浴につけるとどうなるか。
- 10) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g) にメタノール 5 mL を加えて溶かす。温度変化による色の変化を観察せよ。^{*d)} まず、ウォーターバスにより加熱（50 °C 程度）、次にアイスバス（塩水浴）により冷却し^{*c)}、色の変化を観察・記録せよ。^{*e)} 微妙な色合い、色の濃さの変化を、よく観察・比較・記録すること。
- 11) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g) にエタノール 5 mL を加えて溶かす。10 と同様、サーモクロミズムの有無を確かめよ。
- 12) 10 の溶液を使って、ろ紙に筆で絵を描き、乾燥させる。次に、この乾燥したろ紙を実験室の乾燥器でさらに乾燥させる。これを湿度の高い空气中に放置する。色の変化を記録せよ。^{*f)}
- 13) 6 の溶液 4 mL に NaCl を溶けなくなるまで加えて溶かし、NaCl が飽和した状態での色の変化を記録せよ（NaCl が少し底に溶け残っている状態にする）。
- 14) NaCl の代わりに CaCl_2 , LiCl , KCl , SrCl_2 を用いて 13 と同様に、これらの塩が飽和した状態での色の変化を記録せよ（この時、これらの塩が溶け残り、少し底に残っている状態にする）。塩の溶解時、発熱する場合もあるので注意する。
- 15) 14 で SrCl_2 を飽和させた液は、温湯で温めて色の変化を見よ。
- 16) 白金線（もしくは、ステンレス製トングでつかんだ鉄線（の先）をガスバーナーの炎で色が付かなくなるまで焼き（多少橙色が残っていても構わない）、炎から出して冷やした後、白金線の先に 13 の実験の液を付着させ、ガスバーナーの炎に入れて炎色反応を観察、炎の色を記録せよ。
- 17) 16 の炎の色を、今度はコバルトガラスを通して観察、記録せよ。色はどう変わったか。
- 18) 14 の実験の液（4 種類）を用い、16～17 と同様の実験を行ってそれぞれ観察・記録せよ。
- 19) 銅の棒（バイルシュタイン試験棒）の先をガスバーナーで炎に色がつかなくなるまで焼き、炎から出してすぐに ①ハロゲンを含まないラップ(約 1 cm×1 cm)を棒の先に付着させて溶かし、再度炎の中に入れて炎の色を観察せよ。引き続いて棒の先を再度、炎に色がつかなくなるまで焼き、今度は ②ハロゲンを含むラップ(約 1 cm×1 cm)で同様に実験せよ。

～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．

- ^{*b)} 改めて調製せずとも、3-4 頁の $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ の合成 ★《第2日目》6) の溶液をそのまま約 40 mL 用いればよい。
- ^{*c)} 寒剤（氷と塩類の混合物）として、塩化ナトリウム（塩の混合比 22.4 質量%のとき -21.2 °C）が用意してある。適宜用いよ。寒剤用の塩化ナトリウムは、試薬とは別に用意してある。試薬瓶の塩化ナトリウムは、寒剤には用いないこと。
- ^{*d)} 高温（50 °C 程度の温湯）、室温、低温（アイスバス（塩水浴））の 3 種類を試せばよい。メタノールの沸点は 64.7 °C である。サンプル管のフタを閉めていると、気化した有機溶媒の圧力でフタが飛んでしまう。安全のため、フタは完全に閉めないように。また、気化した有機溶媒への引火にも十分注意すること（ガスバーナーの火を消してから実験すること）。
- ^{*e)} 温度変化により溶液の色が可逆的に変化する。この現象は一般に、サーモクロミズム (thermochromism) と呼ばれる。

★《第3日目》～ ヘモグロビン，ヘモシアニン等，生体内酸素運搬体の機能モデル錯体 ～
 μ -ペルオキシドビス[ペンタアンミンコバルト(III)]イオン $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2)\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ の合成

-
- A diagram showing a hand turning a glass bottle upside down in a tank of water. The bottle is partially filled with a gas, indicated by bubbles rising from the inverted mouth. A vertical rod with a downward arrow is positioned next to the bottle. The tank is labeled 'WATER' at the bottom.

3-6

水酸化コバルト(II) の沈殿が生じないようにするためである。25 の攪拌が不足しても、水酸化コバルト(II) が生じてしまう。

- *h) 注射器等の先に流動パラフィンがついているとチューブが抜けやすい。トイレットペーパーなどでよく拭いておくこと。
- *i) 38～39 で注射器を振る際に液が飛び散らないよう、シリコンチューブ内の液体はトイレットペーパーなどで取り除いておくこと。

【4】常磁性(paramagnetism)と反磁性 (diamagnetism)

- ◎この実験では強力な磁石を用いるので、心臓ペースメーカー、金属性人工骨などの医療機器を使用している方は、この実験には参加しないように(該当の方は磁石に近づいてはいけません)。
→該当の方は実験オリエンテーション後、実験開始日までに教員にその旨連絡して相談すること。
- ◎銀行カード、クレジットカードなどの磁気カード、時計などの電子機器、精密機器、いずれも磁石に近づけると壊れる恐れがあるので、決して磁石には近づけないように。
- ◎実験開始前に準備室の教員のところまで、各班、希土類磁石 rare earth magnet (Nd 磁石)実験セット一式を借りに行く。実験終了後は、直ちに準備室に返却すること(危険防止のため)。

【ネオジム磁石実験セットの中身】・・・Nd 磁石(代表的な化学組成)： $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
・立方体 Nd 磁石 5 個 ・1 円硬貨 ・消しゴム ・ガウス加速器実験装置
・アルミニウムレール ・球形の Nd 磁石 3 個 ・針(サンプル管入) ・アルミホイル
・パイプ(アクリル、銅、アルミニウム) ・球形の銅球 3 個
・旧・50 円硬貨(ニッケル 100%)・MagIQup ・磁気ビュワシート ・磁性流体

- ◎立方体の Nd 磁石どうしをくっつけると、あまりの強さに指を挟んで血豆を作ってしまったたり、Nd 磁石が割れたりするなど、怪我や事故の原因となる。他班の Nd 磁石と近寄せないように注意する
→球形の Nd 磁石は磁石どうしを衝突させる実験に用いる。以下、2～6 の指示に従って実験すること。

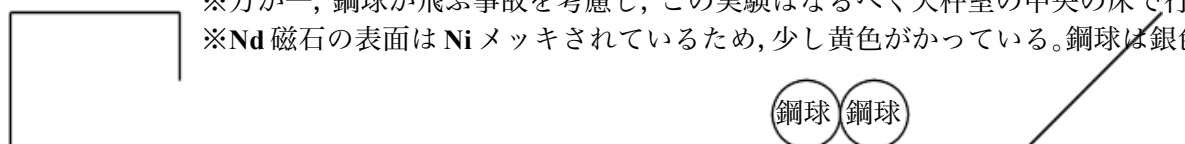
★《第1日目》ネオジム(III)アqua錯体の吸収スペクトル

- 1) 0.1 g の塩化ネオジム(III) 六水和物 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 10 mm セルに入れ、水 3 mL を加えて溶かす。
 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の結晶は吸湿性である。使用後すぐに試薬瓶の蓋をすること。
この溶液の吸収スペクトルを分光光度計を用いて、500 nm ～ 800 nm の範囲で測定し、横軸：**Wavelength / nm**、縦軸：**Abs.**のグラフを作成せよ。**Abs.**(吸光度) = ϵ (モル吸光係数 [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$])
× c (モル濃度 [M]) × l (セル光路長[cm]) の関係を用いて、主なピークの吸収極大値のモル吸光係数 ϵ を計算せよ(有効数字 1～2 桁の精度の概数 ϵ 値で構わない)。

★《第1日目》～ネオジム磁石の性質、電磁誘導、身近な常磁性物質と反磁性物質～

- 2) Nd 磁石がいかに強い磁石であるか確かめる。以下 2～13 の実験は、銅球が実験の衝撃で飛び出して周囲のガラス器具を破壊する恐れがあるので、必ず「天秤室の床」で行うこと。決して大実験室の実験台の上で行ってはならない。
- 3) まず、床の上にレールを設置する。レールの上に銅球を二つ置く。※斜面のないレールの場合もある

※万が一、銅球が飛ぶ事故を考慮し、この実験はなるべく天秤室の中央の床で行う。
※Nd 磁石の表面は Ni メッキされているため、少し黄色がかった。銅球は銀色。

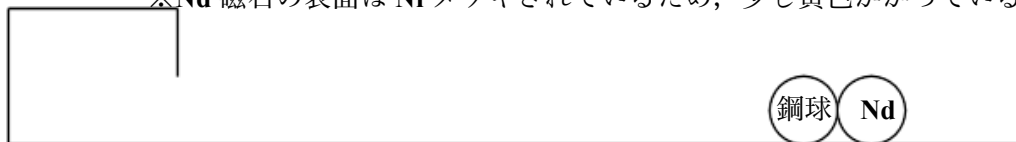


- 4) 斜面の上から銅球を静かに落としてみよ。あるいは斜面を下りきった所から銅球を転がしてみよ。
何度かこの実験を繰り返し、運動量保存則^{*j)} とエネルギー保存則^{*k)} を確認せよ。



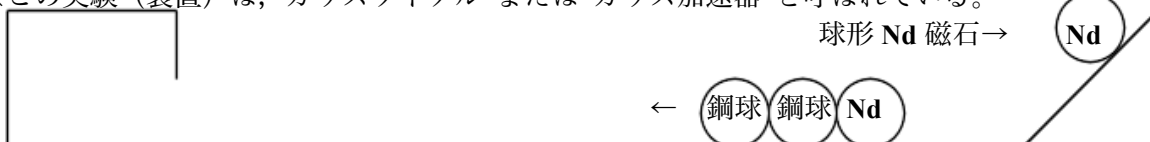
- 5) 今度は、レールの上に銅球 1 個と Nd 磁石球 1 個を下図のように置く。

※Nd 磁石の表面は Ni メッキされているため、少し黄色がかったいる。銅球は銀色。



- 6) 銅球の左にさらに銅球 1 個を接するように置き、斜面の上から Nd 磁石球を静かに落としてみよ。あるいは斜面の上からではなく、斜面を下りきった所からそっと Nd 磁石球を転がしてみよ。何度かこの実験を繰り返し、なぜこのような現象が起こるのか考察せよ。

※この実験（装置）は、“ガウスライフル”または“ガウス加速器”と呼ばれている。



- 7) アルミニウム製“コ”の字型レールを床に置き、片側を適当な台（例えば書籍など）で持ち上げよ（右図参照）。

- 8) “コ”の字型レールの上方に銅球

を置き、レールの下まで転がり落ちるのに要するおおよその時間を計測せよ。

- 9) “コ”の字型レールの上方に Nd 磁石球を置き、8 と同様に実験・計測せよ。

- 10) アクリルパイプを床に対して垂直に維持し、パイプの上端から Nd 磁石球を入れてみよ。

- 11) アルミニウムパイプを用いて、10 と同様に実験せよ。

- 12) 銅パイプを用いて、10 と同様に実験せよ。11 と 12 の実験は班員全員、一人ずつ自分自身で行うこと。11 と 12 の実験では、パイプの上から磁石球が落下していく様子を覗き込んで観察すると良い。

- 13) 机の上の 1 円玉の上に立方形 Nd 磁石をのせ、Nd 磁石を素早く急に上に持ち上げるとどうなるか。また、1 円玉を縦に立ててそのそばで Nd 磁石を素早く動かすとどうなるか。くれぐれも銀行カードなどの磁気カードを Nd 磁石に近づけないよう注意すること。

- 14) 消しゴムに立てた針の先端に、断面が逆 V 字型の細長いアルミホイルの中心部分をのせて（突き刺さず、のせるだけ）、僅かな力で（そよ風のような力でも）アルミホイルが滑らかに自由に回転できるようにさせてやる。この状態でアルミホイルの一端に Nd 磁石を近づけるとどうなるか。^{*j)}

- 15) シャープ芯を水平な机の上に置き、その上にシャープ芯を十字にのせ、僅かな力で回転できるようにバランスをとり、上にのせた芯の一端に、横から立方形 Nd 磁石を近づけるとどう回転するか。

- 16) マジキャップ(MagIQup)という Nd 磁石の玩具がある。この磁石プレートどうしはどのような向きでも結合し、決して反発することがない。どのような内部構造（仕組み）なのであろうか。磁気ビュワシート（シートに鉄鱗片を封入したマイクロカプセルを均一に加工したもの）によってプレートの磁界を確認し、この仕組みを推定せよ。この仕組みは「磁力構造接続体」という特許になっている。

- 17) プラスチック容器に入った磁性流体に、容器の底から立方形 Nd 磁石を近づけてみよ。Nd 磁石の距離を変えると、見られる現象の様子も変化する。スケッチして原理を議論せよ。

～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．

*j) 運動量保存則 (law of conservation of momentum): ある種の条件のもとで、系の全運動量が不変に保たれるという法則。質点間にはたらく内力が作用反作用の法則に従う場合には、この系に外力が作用しないかぎり系の全運動量は保存される。

*k) エネルギー保存則 (law of conservation of energy): 全エネルギー（運動エネルギーと位置エネルギーの和）は一定である（保存される）。

*l) 部屋の中のわずかな気流で（実験者の手の動きによる気流の乱れもでも）動いてしまうので注意せよ。倉庫部屋や天秤室など、気流の静かな（気流が停止している）部屋が良い（エアコンや換気扇は一時的に停止する必要がある）。

V. 日報報告事項・・・吸収スペクトル等の図は日報提出時に教員に見せるだけで良く、提出する必要はない。

★《第1日目》

- ・【1】 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ の合成結果（反応の様子、生成物の色など）
- ・【3】Co 金属を濃塩酸に加える実験の結果
- ・【4】Nd(III)アクア錯体の吸収スペクトル（縦軸は Abs.）， λ_{max} の ϵ 値（有効数字 1～2 桁）
- ・【4】Nd 磁石の実験結果

★《第2日目》

- ・【1】 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ の収量(g)，収率(%)
- ・【1】 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ の吸収スペクトル（縦軸は Abs.で構わない），吸収極大の ϵ 値
- ・【2】 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$ の合成結果（反応の様子、生成物の色など）
- ・【3】“Co 金属，Co(II)錯体，Co(III)錯体の性質”の実験結果

★《第3日目》

- ・【3】 O_2 吸収実験の結果
- ・【2】 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$ の収量(g)，収率(%)
- ・【2】 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$ の吸収スペクトル（縦軸は Abs.で構わない），吸収極大の ϵ 値
- ・【1】，【2】合成した錯体の提出（ $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ ， $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$ ）

VI. 演習問題 ※自主的な学習のために掲載した演習問題であり、レポートに回答を書く必要はない。

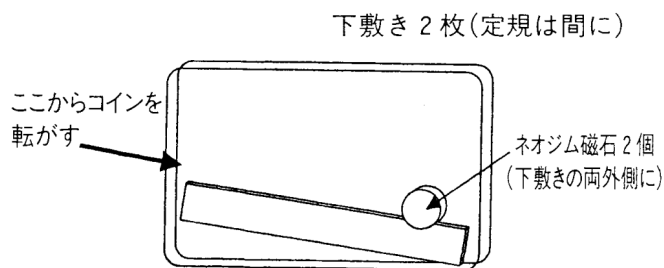
- 1) $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ は $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を出発原料として合成した。合成のどの段階で、コバルトの酸化数は+2 価から+3 価に変化したのだろうか。合成の過程で観察した色の変化、現象（発泡、発熱、沈殿の生成など）は、いったい何が起こったのであろうか。合成時に用いた試薬（濃アンモニア水、過酸化水素水など）や操作（加熱、攪拌、洗浄など）は、どのような役割をもっているのだろうか。
- 2) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$ は $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ を出発原料として合成した。合成のどの段階で、コバルトの配位子は塩化物イオンからアクアに変化したのだろうか。合成時に用いた試薬（アンモニア水、濃硝酸など）は、どのような役割をもっているのだろうか。
- 3) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ や $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ など錯体は、それぞれ特定の波長の光を吸収し、逆にそれ以外の波長の光は吸収しない。白色光を錯体に照射した場合、特定の波長の光が吸収される結果、吸収されなかった波長の光が我々の目に入るので、我々は錯体には色が着いていると感じる。錯体に吸収された光のエネルギーは、いったいどこへ消えたのであろうか。いや、消えるわけではない。光は錯体の中の何かが受け取り、そのエネルギーは何に使われ、そして、最後はどうなったのであろうか。
- 4) 槌田龍太郎の分光化学系列として知られている“分光化学系列 spectrochemical series”は、正八面体錯体における配位子場の強さ、すなわち d 軌道の分裂エネルギーの、配位子の種類の違いによる大小関係を並べたものであるが、配位子の種類を変えたとき、錯体の色、吸収極大波長は、具体的にはどう変化するのだろうか。d 軌道の分裂エネルギーと吸収極大波長の関係はどうなっているのか。長波長の光と短波長の光では、どちらのエネルギーが大きいのだろうか。具体的には例えば、 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ の吸収極大波長は 534 nm であるが、d 軌道の分裂エネルギーは何 eV であろうか。
- 5) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ と $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ の可視部吸収極大波長を比較したとき、それらは槌田の分光化学系列として知られている“分光化学系列 spectrochemical series”に従っているか。今回の一連の実験では、この2種類の錯体以外に分光化学系列で検討できる錯体が登場している（吸収スペクトルは測定していない）。その錯体とは **Co 金属, Co(II)錯体, Co(III)錯体の性質**★《第2日目》4 の④弱塩基性で生成した $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ であるが、予想される吸収極大波長はどれぐらいだろうか。
- 6) 塩化コバルト水溶液はピンク色であるが、塩化ナトリウム水溶液、塩化カリウム水溶液、塩化リチウム水溶液、塩化ストロンチウム水溶液は無色である。それはなぜか。
- 7) 塩化ネオジム水溶液の吸収スペクトルは、なぜあのようにシャープな尖った形をしているのだろうか。コバルト錯体の吸収スペクトルとは明らかに特徴が違う。それはなぜだろうか。ネオジムとは周期表のどこにあるのか。ネオジムイオンと同じようにシャープな形の吸収スペクトルを示す金属イオンは他にあってと思うか。ネオジムイオンのモル吸光係数が小さかったのはなぜだろうか。
- 8) “錯体化学”の分野では、歴史的に“Co(III)の化学”が研究されてきた。周期表に数ある遷移金属、数ある酸化数の中で、なぜ特に3 価のコバルトが選ばれて研究に用いられてきたのだろうか。Co(II)錯体、

Co(III)錯体の配位子交換反応の速度は、自班の実験ではどのように違っていたか。

- 9) 濃青色の $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ は Co 金属を濃塩酸に溶かして合成した。Co 金属の酸化数はいくつか。
- 10) 濃青色の $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ 塩酸水溶液に水を加えていったとき、溶液の色は濃青色から薄いピンク色へと変化し、 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ が生成した。両者は同じ 2 価のコバルト錯体であるのに、クロリド錯体は濃青色、アクア錯体は薄いピンク色と、吸収する光の波長は全く異なり、色の濃さ（モル吸収係数）もかなり異なる（モル吸収係数は、50 倍以上違う）。3 価のコバルト錯体 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ と $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ の実験では、配位子をクロリド（塩化物イオン）からアクア（水）に交換した場合、分光化学系列に従って吸収極大波長は短波長側に 42 nm 程移動したが、モル吸収係数はそれほど大きな変化はなかった。なぜ 2 価のコバルト錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ と $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の場合は、3 価のコバルト錯体 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ と $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ と違って、配位子を塩化物イオンからアクアに交換した場合にモル吸収係数が約 50 倍以上も大きく異なったのか。
- 11) Co 金属, Co(II)錯体, Co(III)錯体の性質★《第2日目》13～14 の実験で、なぜ加える塩の種類によって溶液の色が異なるのであろうか。今回の実験では行っていないが、塩化アルミニウムを用いた場合は、何色になると予想できるだろうか。（IX. 参考データ(p. 3-18)を参照）
- 12) Co 金属, Co(II)錯体, Co(III)錯体の性質★《第2日目》15 の実験で、なぜ塩化ストロンチウムを飽和させた溶液については、温湯で温めると色が変化するのだろうか。
- 13) Co 金属, Co(II)錯体, Co(III)錯体の性質★《第2日目》4 の①強酸性で、赤紫色の沈殿が生じたのはなぜか。沈殿の正体は何か。
- 14) Co 金属, Co(II)錯体, Co(III)錯体の性質★《第2日目》8, 10～11 の実験で、なぜ溶媒の種類によって溶液の色が異なるのであろうか。さらに 9～11 では、なぜ温度の違いによって溶液の色が異なるのであろうか。
- 15) Co 金属, Co(II)錯体, Co(III)錯体の性質★《第2日目》16～18 の実験で、なぜ塩の種類によって炎色反応の色が異なるのか。ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩などの結晶または水溶液はいずれも白色（無色）であるのに、鮮やかな炎色反応を示す。一方、コバルト塩の結晶または水溶液は赤紫色など鮮やかな色であるのに、炎色反応は示さない。物質の色の原理と炎色反応の色の原理はどう異なるのだろうか。
- 16) 青色コバルトガラスは、家庭用の様々なガラス製品（コップ、皿、インテリア等）にも多用されている。炎色反応を観察する際、青色のコバルトガラスを通して炎の色を見る方法は一般的に良く用いられるが、どのような必要があつて青色コバルトガラスを通して炎の色を見るのだろうか。
- 17) 乾燥剤としてよく用いられる塩化カルシウムは、寒剤（氷と塩類の混合物）としてもよく用いられる。塩の混合比 30.2 質量%のとき、 $-49.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで下げることができる。ところが Co 金属, Co(II)錯体, Co(III)錯体の性質★《第2日目》14 の実験では塩化カルシウムを加えて溶かしたとき、かなりの発熱が見られた。同じ塩化カルシウムに関する、これら二つの相反する現象は、どう理解したら良いのだろうか。
- 18) $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\mu\text{-O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ に EDTA 溶液または塩酸を加えて酸素が発生したのは、それぞれなぜなのだろうか。
- 19) EDTA のナトリウム塩はエデト酸塩とも呼ばれ、洗剤、石鹼、歯磨剤、化粧品、シャンプー等の中に「金属封鎖剤」としてよく添加されている。洗剤の濁りや石鹼の劣化を防ぎ、使用時に金属石鹼（石けんカス）の生成を防ぐ（結果として石鹼はよく溶け、よく泡立つようになる）役割があるが、なぜエデト酸塩はそのような効果を有しているのだろうか。また、環境中にエデト酸塩を放出すると水生生物に悪影響があるのではないかと懸念されているが、それはなぜであろうか。また、無機化学実験では EDTA 含有コバルト廃液を、その他のコバルト廃液と別に回収している。EDTA が含まれないコバルト廃液はフェライト法や硫化物法で沈殿化処理が可能だが、EDTA 含有コバルト廃液はそのような処理ができない。なぜだろうか。フェライト法、硫化物法とはどのような方法であろうか。
- 20) 血液中の酸素運搬体ヘモグロビンと $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2^{2-})\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ は、何がどう異なるか。このコバルト錯体の、代替血液（人工血液）としての実用化を検討した場合、どのような問題点があり、またどのような改善と工夫が必要であると考えられるだろうか。
- 21) 同じ Co(III) 錯体でも、 $\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$ は常磁性であるのに対し、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ は反磁性であるという。同じ三価のコバルト錯体ということは d 電子の数は同じであるはずなのに、なぜ両者は磁性が異なるのか。違いは配位子である。ということは、分光化学系列からこの事実が理解できないだろうか。

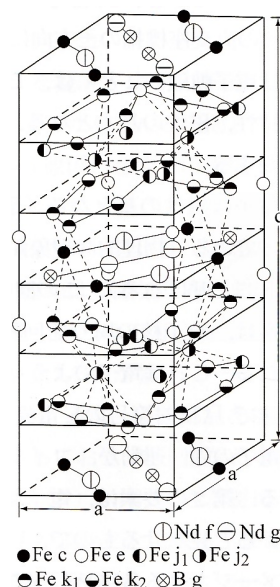
- 22) 世の中すべての物質は、磁場の中に置くと、その物質に多かれ少なかれ力が働くという。例えば、常磁性物質は磁石に引き寄せられ、反磁性物質は磁石から逃げようとする。物質が常磁性であるのか反磁性であるのか、またその強さはどれくらいであるのかは、磁気天秤（最近では超伝導量子干渉素子(SQUID, Superconducting QUantum Interference Device)で磁化を測定すればわかるという。磁気天秤もしくは超伝導量子干渉素子(SQUID)とはどのような仕組みの装置なのであろうか、また磁化率と不対電子の数はどのような関係なのであろうか。
- 23) 酸素分子は常磁性、窒素分子は反磁性である。空気を構成するこれら二種類の等核二原子分子は、なぜ磁性が異なるのであろうか。ちなみに水素分子、水素分子、二酸化炭素分子、ベンゼン分子、ネオン原子（単原子分子）は反磁性、一酸化窒素分子は常磁性である。
- 24) 電磁調理器(IH ジャーなど) は、どのような原理で加熱されるのであろうか。電磁調理器に適した鍋の材質は何であるか。またその理由は何であるか。
- 25) 3-16 ページの磁化率グラフによると、**Fe** はとても強く磁石にくっつき、**Ni** も強くくっつく。**Cr** も弱いながらも常磁性である。ところが、**Fe**: 74%, **Cr**: 18%, **Ni**: 8%からなる“ステンレス”は、ほとんど磁石にくっつかない。なぜか。
- 26) **Cu**: 71%, **Mn**: 20%, **Al**: 9%からなる“ホイスラー合金”は、とても強く磁石にくっつく合金である。しかし、磁化率グラフによれば主成分の **Cu** は反磁性である。**Mn** や **Al** も弱い常磁性である。なぜか。

- 27) 右図のように、透明な下敷き 2 枚の間に定規を斜めに挟んで入れ、外側から円板型 **Nd** 磁石を 2 個つける。この装置に硬貨を入れて転がすと、**Nd** 磁石のところでブレーキがかかる。ブレーキのかかり方は硬貨の材質や質量などで変わるため 硬貨を自動的に選別できる。硬貨の落とし方や 落ちる角度をうまく調整し、落ちるところに 紙コップなどを



置けば、硬貨選別器のモデルを作ることができる。なぜ **Nd** 磁石のところに硬貨が来るとブレーキがかかるのだろうか。 **Al** や **Cu** 製丸パイプや“コ”の字型レールに **Nd** 磁石球を落としたり転がしたりした実験結果とどう関係するか。

- 28) **Nd** 磁石は右図に示すように、一見すると複雑な結晶構造である。しかし、基本組成は、**Nd**, **Fe**, **B** の 3 元素が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 組成で規則的に混じり合ったものである。**Nd** の 4f 電子, **Fe** の 3d 電子, **B** の 2p 電子が関わる電子構造で、その物理的性質が発現する。つまり、なぜ強い永久磁石になるのかはそれらの電子の相互作用で説明できる。どのように説明できるか。

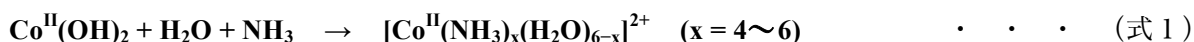


VII. 解説

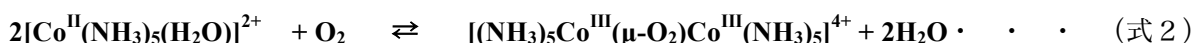
今日では数百種類（あるいはそれ以上）におよぶ **Co(III)** 単核錯体が合成されている。その目的の多くは研究用で、錯体の立体構造や結合状態について詳しく研究するためである。なぜ **Co(III)** 錯体は多種類合成され、研究に用いられるのだろうか。その理由の一つは、**Co(III)** 錯体の配位子が入れ替わる反応が遅いことがあげられる。このような錯体は、置換不活性錯体(inert complex)と呼ばれる。逆に配位子置換が速く進む錯体は置換活性錯体 (labile complex) と呼ばれる。例えばアンモニア NH_3 6分子が配位した橙色の錯体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 塩の中性水溶液は室温で何ヶ月も変化しない。アンモニア NH_3 1分子の代わりに塩化物イオンの入った赤紫色の $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 塩の水溶液は酸性では室温で何日も変化しないが、中性にすると数時間で赤色に変化していく。これは Cl^- の代わりに水が配位した錯体 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ になるためである。また、弱塩基性では数分で赤色の $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ となる。このように配位子の置換速度は錯体の種類や反応条件で変わるが、一般的に、**Co(III)** 単核錯体の配位子置換速度は著しく遅い。このことは塩化コバルト(II)のピンク色水溶液に濃塩酸を加えたとき、混ざるにつれて瞬間的に紫色→青紫色→青色と変化していく変化に比べて違いが大きい。この置換不活性が **Co(III)** 単核錯体の大きい特色である。他に置換不活性な錯体を与えるのは **Cr(III)** イオンのほか、白金族元素 (**Pt**, **Ir**, **Rh**, **Pd**) など小数のものにすぎない。水は強い配位子だから、金属元素イオンに配位しやすく、多くの金属錯体は水に溶かすと直ちにアクア錯体になってしまう。置換活性な錯体はいろいろな配位子をもつ錯体をつくりにくく、ことに混合配位子錯体は極めて得にくい。錯体に関する基礎研究には多種類の錯体を合成して、吸収スペクトルや磁化率その他の性質を調べることが必要だが、それには **Co(III)** 錯体が極めて便利である。また、**Co(III)** 錯体の色は配位子交換により顕著に変化することも重要である。すなわち、**Co(III)** 錯体は、人間の目に感ずる範囲（可視部）の波長をもつ光を吸収するので、配位子を変えると色が顕著に変わるが、同じ置換不活性錯体のうちでも白金族元素の錯体は、主に紫外光を吸収し、配位子が交換しても色の変化は僅かである。さらに、白金族元素は高価で研究に不便だったことも、錯体化学が歴史的に **Co(III)** 錯体を中心に研究がすすめられた理由である。今回の無機化学実験【錯体合成 I】では、限られた時間の中で代表的な **Co(III)** 錯体、**Co(II)** 錯体を自ら合成し、その基本的な性質を確かめる。配位子交換によって変化するコバルト錯体の、虹の七色のごとく変化に富んだ多種多様な色彩を楽しんでいただければ幸いである。

生体内での呼吸における酸素 O_2 の役割、光合成における酸素 O_2 の生成などは、生物学的に重要な酸化還元反応、電子移動、原子移動、光化学的過程の実例であり、酸素運搬体の機能を理解する目的で、 O_2 と金属錯体との相互作用に関する多くの研究が行われてきた。それらの研究の結果は、生物学的な問題の解明のみならず、 O_2 分子が酸化剤として働く道筋の理解にも寄与している。 O_2 と結合する d ブロック金属で、酸素運搬体のモデル系として役立つものの中で、酸素による酸化反応の一般的な様子を最もよく示しているのは、おそらくコバルト錯体である。第3日目に合成する μ -ペルオキシドビス[ペンタアンミンコバルト(III)]イオン $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2)\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ は、その代表的な酸素運搬体（酸素キャリアー, oxygen carrier）モデル錯体であり、天然の酸素輸送システムのモデルとして多くの研究者により活発に研究対象とされてきた有名な錯体である。第3日目の実験を以下に解説する。

塩化コバルト(II)水溶液にアンモニア水を加えると、赤っぽいゼラチン状の沈殿 $\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を生ずるが、さらにアンモニア水を加えてゆくといったん生じた沈殿が溶けて橙色の溶液となる（ただし、このとき空気に触れないように注意して実験しないと綺麗な溶液は得られない）。これは **Co(II)** イオンの周りにアンモニアが並んだ錯イオンが生じたためである。アンモニアの濃度が十分に高いと6分子の NH_3 が **Co(II)** イオンの周りに並んだ $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ができるが、それほど濃度が高くないときは NH_3 と H_2O と両方が **Co(II)** イオンの周りに並んだ錯イオン、 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ や $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ などとなる。赤っぽいゼラチン状の沈殿をアンモニア水に溶かしたときに生じた橙色水溶液は、以下の式で表すと $x = 4 \sim 6$ の錯イオンを含む混合物の水溶液となっている。



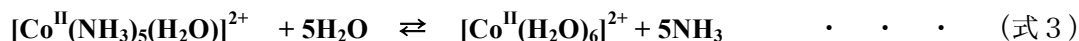
こうしてつくった橙色溶液を空気と振り混ぜると、どんどん色が濃くなってきて濃褐色になってしまう。この酸素吸収反応はごく速やかに進行し、酸素か **Co(II)** 錯体かどちらかが反応し終わってしまうまで進んでしまう。橙色溶液は水溶液の組成や pH などの条件により 式1 における $x = 4 \sim 6$ の値をとるが、 $x = 5$ のときに酸素吸収が最も生じやすい。この時の反応式は以下の通りである。



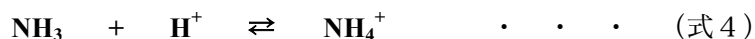
この反応は平衡反応であり、右向きの反応と左向きの反応が同時に起こって、一定濃度の錯体を生じ

て釣り合っている。この平衡成立はきわめて速やかである。また、平衡は右側に著しく偏っており、ゆえに注射器中では、酸素吸収液に空気中の酸素はほとんど残りなく吸収されてしまう。

O_2^{2-} イオンで架橋された複核錯体に塩酸を加えて酸性にすると酸素が発生してくるのは、式2の左向き反応による。式2左辺の **Co(II)** 錯体は式1右辺のような平衡にあり、酸性溶液中では以下の式(式3)で表す平衡が右向きに進行して $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ を生じ、溶液の色はピンク色になる。



これは酸性溶液中では、アンモニア NH_3 は H^+ と結合してアンモニウムイオン NH_4^+ になってしまう(式4)からである。アンモニウムイオン NH_4^+ には **Co(II)** イオンへの配位能力はない。



エチレンジアミン四酢酸 (**EDTA**) の塩基性溶液を加えた場合は、式3右辺の $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と edta^{4-} との間に以下(式5)のような平衡が成立する。

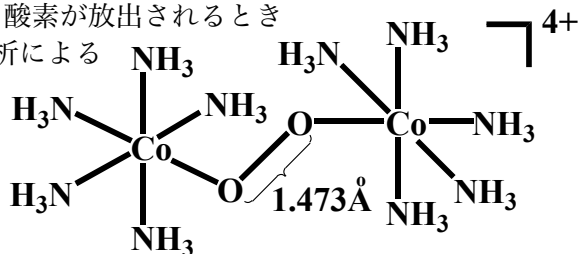
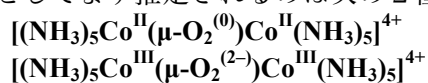


エチレンジアミンテトラアセタト錯体 $[\text{Co}(\text{edta})]^{2-}$ は極めて安定な青色化合物で、式5の平衡は著しく右に偏っている。その結果、溶液中のアクア錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の濃度は極めて低くなり、式3の平衡は右に向かって進み、式2の平衡は左に向かって進む。このように、塩酸または **EDTA** の塩基性溶液を加えた際の μ -ペルオキシドビス[ペンタアンミンコバルト(III)]イオンの分解反応は、ル・シャトリエの法則を考えるだけで理解することができる。

第3日目に行う酸素吸収実験では塩化コバルト(II)を出発原料に用いるが、塩化コバルト(II)の代わりに硝酸コバルト(II)を用いて同様に実験を行うと、 μ -ペルオキシドビス[ペンタアンミンコバルト(III)]イオンを硝酸塩として結晶化することができる。実験で得られた濃褐色の $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2)\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ 溶液を濃縮していくと、褐色の柱状結晶 $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2)\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が析出する。この結晶のX線構造解析結果によると **O-O** 距離は 1.473 Å であり、これは過酸化水素(hydrogen peroxide) H_2O_2 の **O-O** 距離 (1.49 Å) とほぼ同じである。

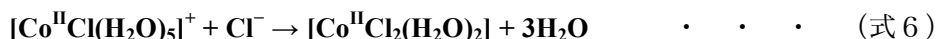
硝酸コバルト(II)にアンモニア水を加えた溶液に、空気を通ずる代わりに酸素の同位体 ^{18}O からなる酸素 $^{18}\text{O}_2$ を反応させ結晶をつくり、取り出した結晶を塩酸で分解して酸素を放出させ、その ^{18}O 含有量を調べると、始めに加えた ^{18}O が完全に回収されていることが判明する。すなわち、**Co(III)** をつないでいる O_2 の部分は吸収した O_2 分子から生まれたものであり、酸素が放出されるとき

もその部分が O_2 となってくることがわかる。X線構造解析によると結晶中での原子配置は詳細に明らかになるが、各原子がどのような電子状態をとっているかまではわからない。この複核錯体においてコバルト原子と酸素分子の可能な電子状態としてまず推定されるのは次の2種である。



結晶構造中では錯体一つにつき対イオンとして硝酸イオン NO_3^- が四つ発見されており、硝酸イオンが-1 価以外のイオンになることは考えられないので錯イオンが+4 価という電荷数をもつことは確実視してよい。このことは複核錯体水溶液の電導度からも明らかに示される。しかし、錯陽イオンの中でコバルト原子と酸素分子がどのように電荷を分けあっているかについては、上記2種の可能性が考えられる。2種の電子状態のどちらが正しいかは磁化率の測定によって判明する。この錯体は測定によると反磁性(diamagnetism)である。つまり、磁石に近づけようとすると反発を受ける。このような性質はその物質中にある電子がすべて対になっていることを示している。もし不対電子が存在するとその物質は磁石に引きつけられる(常磁性 paramagnetism)。コバルト $_{27}\text{Co}$ は合計27個の電子を持っており2価陽イオンの状態では全電子数25と奇数であるから、どうしても不対電子が生まれてしまう。また酸素分子の電子総数は16であるが、気体分子は常磁性である。このように考えると $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2^{(0)})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ の状態ではありえないことがわかる。コバルト $_{27}\text{Co}$ が3価陽イオンになると電子総数は24となる。コバルト3価陽イオンの化合物は大部分反磁性であり、ことに周りに窒素原子と酸素原子を配位させた場合には例外なく反磁性になっている。また、過氧化物(陰イオンの名称)(peroxide) O_2^{2-} も、他の化合物の例から間違いなく不対電子を持たない状態であることが知られている。以上の考察に基づいて、複核錯体の電子状態は $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2^{(2-)})\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ であると判明する。

“Co(II) 錯体の性質”の実験では、希薄な水溶液での化学種 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ が、塩化物イオン濃度の増加によって、最終的には $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ となる。 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ は正八面体(octahedron)型錯体 (O_h 対称) であり、藍色から黄緑色にかけての光 (430 nm~570 nm) を吸収し、その補色である赤色 (ピンク色) を示す。 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ は正四面体 (tetrahedron) 型錯体 (T_d 対称) であり、赤から黄橙色の光 (580 ~740 nm) を吸収するので、その補色である青色に見える。最初、アクア錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ のピンク色水溶液に、徐々に塩化物イオンを加えていったとき、まずは一つ目のアクア配位子が塩化物イオンに置き換わるが、その際に色はわずかにしか変化しない。次に、二つ目のアクア配位子が塩化物イオンに置き換わったときにコバルト(II)錯体は八面体配位から四面体配位へと変わり、青色になる。すなわち、 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ は八面体構造をとりピンク色であるが、 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ は四面体構造をとり青色である。“Co(II)錯体の性質”の実験で塩化物イオンの濃度を増加させていった色の変化する(ピンク色→青色)際には、以下の式6のような反応が起こっていると考えられる。

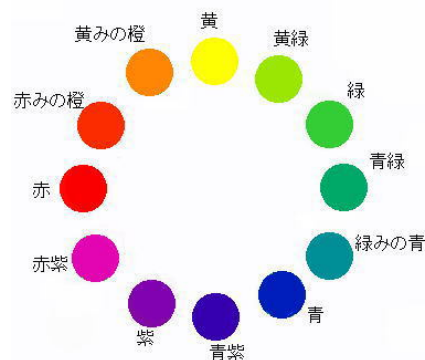
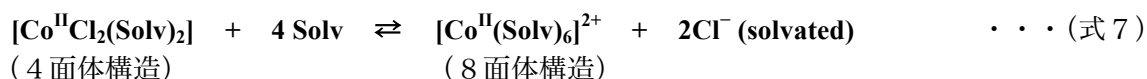


この反応は吸熱反応で温度を上昇させると有利に進行する。また、水の代わりに有機溶媒を用いても有利に進行する(有機溶媒を用いると水分子の1個かそれ以上の水分子が有機溶媒に置き換わる)。

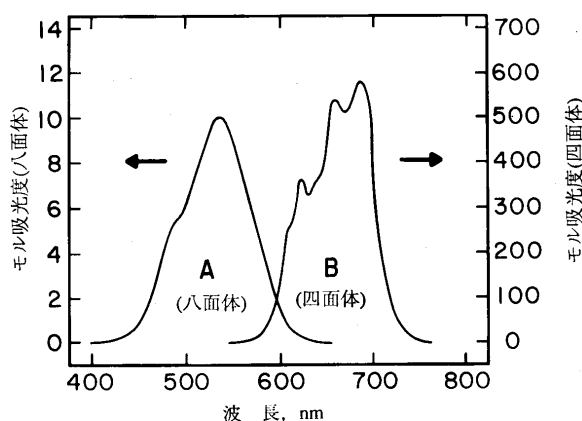
水溶液中の四面体構造(濃青色) $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ のモル吸光度は、八面体構造(淡ピンク色) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ のモル吸光度に比べて50~100倍大きい(右図)。モル吸光度が大きく違うと、色の変化は鋭くなる。すなわち、青色を完全に支配的にするには、10%以下のコバルト錯体が八面体型から四面体型へ変化すればよい。

塩化コバルト(II)を水、メタノール、エタノール、アセトンに溶かす実験では、溶液の色には様々な変化が見られる。溶媒の極性や配位能を表わす経験的パラメータは溶媒パラメータ-solvent parameter と呼ばれ、様々な種類の溶媒パラメータの中でも、ミクロな溶媒-溶質相互作用のパラメータとして、溶媒の電子供与能力を表わすドナー数(donor number, DN), 溶媒の電子受容能力を表わすアクセプター数(acceptor number, AN)がよく使われる。ドナー数は溶媒と SbCl_5 との反応熱に基づき、アクセプター数は溶媒中のトリエチルホスフィンオキシドの ^{31}P -NMR の化学シフトを用いて決められており、通常、両者は1組のパラメータとして利用される。ドナー数、アクセプター数は数字が大きいほどドナー性(ルイス塩基性)、アクセプター性(ルイス酸性)が大きい。 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を水、メタノール、エタノール、アセトンにそれぞれ溶かすと、ピンク色、青紫色、濃紺色とさまざまな色の溶液になる。この中でメタノール溶液は氷(0℃)で冷やすとピンク色に変わり、お湯(60℃)につけるとエタノール溶液と同じ濃紺色に変わる。エタノール溶液の色は氷(0℃)では変化しないが、アセトン+ドライアイス(-80℃)ではピンク色に変わる。さらに面白いことには、アセトン溶液はいくら低温にしてもピンク色にはならず、わずかに青色が薄くなる程度で顕著なサーモクロミズムは観測できない。

次式で示す塩化コバルトが溶媒に溶ける反応は発熱反応で、低温では反応は右に、高温では左に傾く。



波 長 (nm)	色 相
380 ~ 430	青 紫
430 ~ 460	青
460 ~ 500	青 緑
500 ~ 570	緑
570 ~ 590	黄 緑
590 ~ 610	黄 橙
610 ~ 780	赤



Co(H₂O)₆²⁺(曲線 A)とCoCl₄²⁻(曲線 B)の吸収スペクトル

溶媒	ドナー数	アクセプター数
アセトン	17.0	12.5
エタノール	-----	37.9
メタノール	19.1	41.5
水	16.4	54.8

用される。ドナー数、アクセプター数は数字が大きいほどドナー性(ルイス塩基性)、アクセプター性(ルイス酸性)が大きい。 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を水、メタノール、エタノール、アセトンにそれぞれ溶かすと、ピンク色、青紫色、濃紺色とさまざまな色の溶液になる。この中でメタノール溶液は氷(0℃)で冷やすとピンク色に変わり、お湯(60℃)につけるとエタノール溶液と同じ濃紺色に変わる。エタノール溶液の色は氷(0℃)では変化しないが、アセトン+ドライアイス(-80℃)ではピンク色に変わる。さらに面白いことには、アセトン溶液はいくら低温にしてもピンク色にはならず、わずかに青色が薄くなる程度で顕著なサーモクロミズムは観測できない。

次式で示す塩化コバルトが溶媒に溶ける反応は発熱反応で、低温では反応は右に、高温では左に傾く。

ここで **Solv** は溶媒分子を、**solvated** は溶媒和を表す。この反応が右向きに進行するためには、左辺の塩化コバルトから遊離してくる塩化物イオンを、溶媒がどれだけ安定に溶媒和できるかという点が重要である。水のようなプロトン性溶媒では文句なく反応は右側に進むが、アセトンのような非プロトン性溶媒では、アクセプター数が極めて小さいため、塩化物イオンを溶媒和できない。そのため塩化物イオンはコバルトイオンに配位して安定化する。結局、アセトン溶液ではいくら低温にしたところで遊離の塩化物イオンはできず、2種類の **Cl⁻** が配位した **Co(II)** 錯体となる(不均一化する)しかない(式8)。

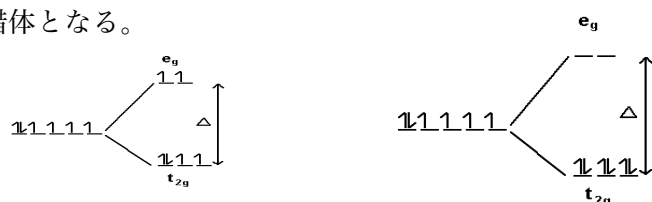
このとき四面体構造の $[\text{CoCl}_2(\text{Solv})_2]$ や $[\text{CoCl}_3(\text{Solv})]^-$ のモル吸光度は、八面体構造の $[\text{CoCl}(\text{Solv})_5]^+$ のモル吸光度に比べて約 100 倍大きく、多少ピンク色の $[\text{CoCl}(\text{Solv})_5]^+$ が生成しても、四面体構造の色（濃紺色）に隠されてしまう。ピンク色の塩化コバルト水溶液に、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウムをそれぞれ溶けるだけ溶かした際、なぜ塩化リチウムと塩化カルシウムを加えた場合は濃青色になったのか、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ストロンチウムを加えた場合は色調こそ変化すれど基本的にピンク色のままなのか、なぜ塩化ストロンチウムを加えた場合は加熱したら濃青色になったのか、3-18 ページの“無機化合物の溶解度”からそれぞれ無機塩の“飽和溶液 100 g に含まれる無水物の質量/g”を読み取り、その飽和溶液の密度を“無機化合物水溶液の密度（多項式近似）”で計算して求め飽和溶液における塩化物イオンの濃度（mol/L）を計算したうえで、式 6 (3-14 ページ参照) とル・シャトリエの法則 (3-13 ページ、を考えるだけで容易に理解できよう。

バイルシュタイン試験 (Beilstein test)は、ロシアの有機化学者 Friedrich Konrad Beilstein (1838.2.17～1906.10.18) によって案出されたハロゲン検出法である。Beilstein は有機化合物の百科全書“バイルシュタイン・ハンドブック”(Beilsteins Handbuch der organischen Chemie)の著者としても有名である。強熱して表面に酸化銅(II)の被膜をつくった銅線に微量の試料をつけ、ブンゼンバーナーの酸化炎で加熱するとハロゲンの存在により青～青緑色の炎色が認められる。試料中に成分元素としてハロゲンがあった場合、酸化銅(II)とハロゲンが化合しハロゲン化銅イオンが生成する(塩素であれば塩化銅イオン CuCl^+ が生成する)。金属銅や酸化銅(II)はバーナーの炎の中の温度では昇華せず、炎色反応は示さない。しかし、ハ

ロゲン化銅は、バーナーの炎の温度で昇華し、銅イオンの青色～青緑色の炎色反応を示すのである。操作法が簡単で、ハロゲンに対してきわめて感度が高いので、バイルシュタイン試験はハロゲン検出法として広く用いられている。なおチオ尿素、キノリノール、ピリジン誘導体なども炎色反応を起こすが、フッ素を含む化合物は炎色反応を起こさない。エミッヒ法 (Emich's method) の中にも有機物中ハロゲン簡易検出法がある。この方法では白金線で小さい輪をつくり、そこに粉末酸化銅と混ぜた有機物試料をのせて加熱する。試料中にハロゲンが含まれていれば緑色の炎が見える。

今回の“錯体合成 I”では、溶液中のコバルト(II)錯体は正 8 面体構造 (6 配位) の場合はピンク色、正 4 面体構造 (4 配位) の場合は濃青色となり、また正 8 面体構造 (6 配位) のコバルト(III)錯体、 $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$ の場合は X の配位子の種類を変えていくと、配位子場の強さの大小により d 軌道の分裂の大きさが異なることから、黄色～橙色～紅色～紫色～青～緑と色が変わるなど、錯体の“形”や“配位子”の違いにより千差万別に色が変わることを学んだ。この錯体の色は、錯体の基底状態の最外殻電子 (d-d 遷移の場合は d 軌道の電子) が、さらに外側の空軌道 (d-d 遷移の場合は d 軌道) へ遷移することに原因がある。すなわち、錯体 (錯体の結晶、もしくは溶媒に溶解した錯体) に白色光を照射した場合、遷移元の軌道と遷移先の軌道のエネルギー差に相当するエネルギーをもつ波長の光のみが吸収される結果、その補色が色として感じられるのである。すなわち、錯体の色は、特定の波長の光の吸収による。一方、炎色反応は吸収ではなく、特定の波長の光の放出、すなわち、これは発光である。

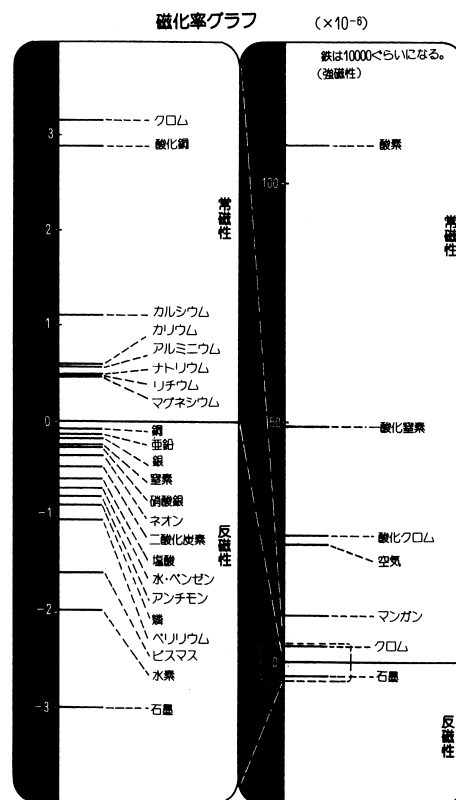
d 軌道が部分的に電子で満たされた d ブロック元素 (遷移金属元素) は、酸化されてイオンとなった場合は通常、水、アンモニア、塩化物イオンなど、何らかの配位子が配位して錯体となる。錯体の特徴は前述のようにその電子構造に起因して色がついていることであるが、もう一つの大きな特徴はその電子構造に起因して、様々な磁性が観測できることである。例えば、同じ Co(III) 錯体でも、 $\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$ は常磁性であるのに対し、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ は反磁性である。これはアンモニアに比べて、フッ化物イオンの配位子場が小さいことに原因がある (3-17 ページの分光化学系列を参照せよ)。 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ はフッ化物イオンの配位子場が小さいので d 軌道の分裂は小さく、高スピン錯体となる。ところが $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の場合は、 NH_3 の配位子場が大きいので d 軌道の分裂は大きく、低スピン錯体となる。



高スピン錯体

低スピン錯体

世の中すべての物質は磁場の中に置くと、その物質に多かれ少なかれ力が働く。すなわち、すべての物質は、常磁性 (磁石に引き寄せられる) か、反磁性 (磁石から逃げようとする) のどちらかである。今回の実験では、強力なネオジム磁石を用いて、身近な反磁性物質を探る。グラフアイトはとても強い反磁性物質であることが実感できるであろう (右表を参照せよ)。なお、Nd 磁石は Nd, Fe, B からなる成形焼結品 (例えば $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) で、日本で開発された強力な永久磁石である。マイク、スピーカー、パソコンのハードディスクなど、私たちの身のまわりの様々な場面で、この小形で強力な永久磁石は大活躍している。“錯体合成 I”では 1 日目にネオジムイオンの吸収スペクトルを測定したが、たいへんシャープな波形の吸収スペクトルであった。これは希土類元素イオンの水溶液に共通して見られる特徴である。d ブロック元素とは違った f ブロック元素の化学も、たいへん奥が深い。是非、専門書等で勉強していただきたい。



VIII. 参考文献

- 1) S. F. A. Kettle 著, “錯体の化学”, 培風館 1972.
- 2) 柴田村治著, “錯体化学入門”, 共立出版 1979.
- 3) 中原昭次, 山内修著, “入門生物無機化学”, 化学同人 1979.
- 4) 日本化学会編, 化学の原典 第 II 期, “1 錯体化学”, 学会出版センター 1983.
- 5) 松島美一, 高島良正著, “生命の無機化学”, 廣川書店 1984.

- 6) F. A. Cotton, G. Wilkinson 著, “原書第 4 版 無機化学 (上)・(下)”, 培風館 1988.
- 7) 齊藤一夫著, 日本化学会編, “新しい錯体の化学”, 大日本図書 1986.
- 8) 木田茂夫著, “無機化学”, 裳華房 1989.
- 9) 西田雄三著, “無機生体化学”, 裳華房 1994.
- 10) 水町邦彦, 福田豊著, “プログラム学習 錯体化学”, 講談社サイエンティフィク 1991.
- 11) 西本吉助他著, “色はどうして出るのーミクロの世界の秘密ー”, 裳華房 1991.
- 12) 桜井弘, 田中久著, “生物無機化学 第 2 版”, 廣川書店 1995.
- 13) 日本化学会編, “季刊 化学総説 24 生物無機化学の新展開”, 学会出版センター 1995.
- 14) 日本化学会編, “楽しい化学の実験室 II”, 東京化学同人 1995.
- 15) 福田豊, 海崎純男, 北川進, 伊藤翼編, “詳説 無機化学”, 講談社サイエンティフィク 1996.
- 16) 桜井弘編, “元素 1 1 1 の新知識 第 2 版 増補版”, 講談社ブルーバックス 2013.
- 17) 川邊岩夫著, “希土類の化学—量子論・熱力学・地球科学—”, 名古屋大学出版会 2015.
- 18) Theodore Gray 著, 若林文高監修, “世界で一番美しい元素図鑑”, 創元社 2010.
- 19) Dan Green 著, 坂根弦太監修, “元素のひみつ”, 小学館 2013.
- 20) 足立吟也著, “入門 レアアースの化学”, 化学同人 2015.
- 21) 蛋白質研究奨励会編, “タンパク質ものがたり 私たちの生命を支えるもの”, 化学同人 1998.
- 22) 飛田満彦著, “色彩科学 色素の色と化学構造”, 丸善 1998.
- 23) J. A. Cowan 著, “コーワン無機生化学”, 化学同人 1998.
- 24) 山崎一雄ほか著, “化学選書 錯体化学 改訂版”, 裳華房 1999.
- 25) 中原勝儼著, “化学の話シリーズ 9 色の科学 改訂版”, 培風館 1999.
- 26) 荻野博, 飛田博実, 岡崎雅明著, “基本無機化学 第 2 版”, 東京化学同人 2006.
- 27) 岩本振武他著, “大学院 錯体化学”, 講談社サイエンティフィク 2000.
- 28) D.F. Shriver 他著, “シュライバー・アトキンス無機化学 第 4 版(上)・(下)”, 東京化学同人 2008.
- 29) Simon Quellen Field, “Gonzo gizmos: projects & devices to channel your inner geek”, Chicago Review Press 2002.
- 30) G. L. Miessler, D. A. Tarr 著, “ミースラー・タール 無機化学 II 錯体化学とその応用”, 丸善 2003.
- 31) 海崎純男著, “金属錯体の色と構造—電子スペクトルと機能物性の基礎”, 三共出版 2015.
- 32) 神山新一著, “磁性流体入門”, 産業図書 1989.
- 33) 山口博司著, “磁性流体”, 森北出版 2011.
- 34) 武富荒, 近角聡信著, “磁性流体—基礎と応用—”, 日刊工業新聞社 1988.
- 35) 佐川真人, 浜野正昭, 平林眞編, “永久磁石—材料科学と応用—”, アグネ技術センター 2007.
- 36) 佐川真人監修, “ネオジム磁石のすべて—レアアースで地球を守ろう—”, アグネ技術センター 2011.
- 37) 佐川真人, 浜野正昭著, “図解 希土類磁石”, 日刊工業新聞社 2012.
- 38) 長谷川靖哉, 伊藤肇著, “錯体化学 基礎から応用まで”, 講談社 2014.
- 39) 寺西利治, 山田真実, 鳥本司著, “ナノコロイド: 合成・物性・機能”, 近代科学社 2014.
- 40) 桑嶋幹, 久保敬次著, “「機能性プラスチック」のキホン”, ソフトバンククリエイティブ 2011.
- 41) 尾上順著, “量子論の基礎から学べる量子化学”, 近代化学社 2012.

IX. 参考データ

1. Nd^{3+} の吸収極大波長とそのモル吸光係数^{*1, 2)}

λ / nm	$\varepsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	λ / nm	$\varepsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	λ / nm	$\varepsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
272.8	0.210	365.0	0.025	523.5	1.68
287.0	0.185	379.6	0.067	575.5	6.93
350.4	2.60	394.2	0.025	683.0	0.336
354.0	5.20	450.8	0.025	739.5	7.20
361.1	0.042	521.6	4.41	794.0	11.78

2. ^{つちだ} 槌田龍太郎の分光化学系列(spectrochemical series)^{*3, 4)}

Co(III) , Cr(III) 錯体において, 第一, 第二吸収帯は, 配位子の次の順序に従って, 低エネルギー側 (長波長側) に移動する。言い換えると, この順序に従って, 正八面体型錯体における配位子場の強さ, ま

たは d 軌道の分裂エネルギー (Δ_o) の大きさが小さくなる。

※ Δ_o の大きさの相対的順序は，中心金属を変えてもあまり変化しない (Δ_o の値そのものは金属が変わると変わる)。

$\text{CN}^- > \text{C}_5\text{H}_5^- > \text{NO}_2^-, \text{SO}_3^{2-} > \text{bpy}, \text{phen} > \text{trien}, \text{dien}, \text{en} > \text{NH}_3, \text{py} > \text{gly}^- > \text{edta}^{4-} > \text{acac}^- > \text{ONO}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{NCS}^- > \text{ox}^{2-} > \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-} > \text{RCO}_2^-, \text{OH}^-, \text{CO}_3^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{SCN}^- > \text{F}^- > (\text{RO})_2\text{PS}_2^- > \text{N}_3^- > \text{Cl}^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{I}^-$

3. $[\text{Co}^{\text{III}}\text{X}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$ 錯陽イオンの色と第一吸収帯

配位子 X	X の名称	配位 原子	錯体 の色	λ (nm) ^{*5)}	配位子 X	X の名称	配位 原子	錯体 の色	λ (nm) ^{*5)}
CN^-	cyanido	C	橙黄	441(57)	CH_3CO_2^-	acetato	O	赤	502(75)
SO_3^{2-}	sulfito	S	褐	456(150)	OH^-	hydroxido	O	赤	503(63)
NO_2^-	nitro	N	褐黄	458(100)	Hox^-	hydrogenoxalato	O	赤	505(73)
$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5^-$	benzenesulfinato	S	褐	465(204)	$\text{OCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	dimethylformamide	O	赤	506(78)
NCCH_3	acetonitrile	N	黄	467(63)	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	thiosulfato	S	暗赤	510(66)
NH_3	ammine	N	橙	476(57)	SCN^-	thiocyanato	S	紫	512(74)
NCNH_2	cyanamide	N	橙	480(77)	F^-	fluorido	F	紫紅	514(47)
ONO^-	nitrito	O	紅	491(72)	$\text{OC}(\text{NH}_2)_2$	urea	O	紅	517(79)
H_2O	aqua	O	橙赤	492(48)	CH_3SO_3^-	methanesulfonato	O	紅	518(53)
NCSe^-	isoselenocyanato	N	赤橙	493(163)	$\text{OS}(\text{CH}_3)_2$	dimethylsulfoxide	O	赤紫	518(60)
NCS^-	isothiocyanato	N	橙紅	498(179)	N_3^-	azido	N	褐赤	519(260)
CH_3OH	methanol	O	紅	499(48)	SeO_3^{2-}	selenito	O	深赤	520(60)
NO_3^-	nitrate	O	紅	500(59)	Cl^-	chlorido	Cl	紫赤	534(50)
NCO^-	isocyanato	N	赤	500(114)	Br^-	bromido	Br	青紫	552(58)
Hgly	glycine	O	橙赤	500(69)	I^-	iodido	I	黄緑	584(80)

4. 水に対する無機化合物の溶解度^{*6, 7)}

化合物	0 °C	10 °C	20 °C	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	80 °C	100 °C
塩化カリウム	21.92	23.8	25.5	26.4	27.1	28.6	30.0	31.4	33.9	36.0
塩化ナトリウム	26.3	26.31	26.38	26.43	26.50	26.65	26.83	27.05	27.54	28.2
塩化ストロンチウム	30.3	32.3	34.6	35.7	36.9	39.4	42.3	46.6	48.2	50.3
塩化アルミニウム	30.5	31.7	31.8	31.9	32.0	32.1	32.2	32.3	32.7	33.3
塩化カルシウム	37.3	39.3	42.7	45.3	50.0	53.4	56.6	57.8	59.5	61.4
塩化リチウム	40.9	42.7	45.35	45.85	46.3	47.3	48.3	49.6	52.8	56.1

5. 無機化合物水溶液の密度 (多項式近似)^{*7, 8)}

化合物	温度	$\alpha/10^{-8}$	$\beta/10^{-6}$	$\gamma/10^{-5}$	$\delta/10^{-2}$	ε
塩化カリウム	25 °C		0.300027	1.31029	0.629819	0.997123
塩化ナトリウム	25 °C		0.339931	1.39329	0.699864	0.997062
塩化ストロンチウム	25 °C	4.37721	-2.46018	11.6710	0.833898	0.997909
塩化アルミニウム	18 °C		0.789032	2.42028	0.881359	0.998673
塩化カルシウム	25 °C		0.0660589	4.55456	0.795074	0.997606
塩化リチウム	25 °C	-0.423002	0.879299	-1.55400	0.580771	0.997130

～．．．．．

*1) C. V. Banks, D. W. Klingman, *Anal. Chim. Acta*, **15**, 356(1956).

*2) E. I. Onstott, C. J. Brown, *Anal. Chem.*, **30**, 172(1958).

*3) R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **13**, 388(1938).

*4) Y. Shimura, R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 311(1956).

*5) 波長 λ / nm (モル吸光係数 ε / $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

*6) 飽和溶液 100g 中に含まれる無水物の質量/g (質量%).

*7) 日本化学会編, “改訂 4 版 化学便覧 基礎編”, 丸善 1996.

*8) 密度 $\rho/\text{g cm}^{-3} = \alpha c^4 + \beta c^3 + \gamma c^2 + \delta c + \varepsilon$, 組成 c / 質量%.

【錯体合成 I】で扱う試薬，化合物の化学物質名（日本語，英語），化学式，分子量（式量）

化合物名	化学式, [CAS RN]	f.w.
ペンタアンミンクロリドコバルト(Ⅲ)塩化物 pentaamminechloridocobalt(Ⅲ) chloride	$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ [CoCl(NH ₃) ₅] ²⁺ : [14970-14-0]	250.44
ペンタアンミンアクアコバルト(Ⅲ)硝酸塩 pentaammineaquacobalt(Ⅲ) nitrate	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$ [Co(H ₂ O)(NH ₃) ₅] ³⁺ : [14403-82-8]	348.12
塩化コバルト六水和物 cobalt(Ⅱ) chloride hexahydrate	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [7791-13-1]	237.93
ヘキサアンミンコバルト(Ⅱ)塩化物 hexaamminecobalt(Ⅱ) chloride	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ : [15365-75-0]	232.02
塩化アンモニウム ammonium chloride	NH_4Cl [12125-02-9]	53.491
エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 di-sodium dihydrogen ethylenediaminetetraacetate dihydrate = エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩二水和物 ethylenediaminetetraacetic acid, disodium salt dihydrate	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6381-92-6]	372.24
塩化ネオジウム六水和物 neodymium chloride hexahydrate	$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [13477-89-9]	358.69
塩化カルシウム二水和物 calcium chloride dihydrate	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10035-04-8]	147.01
塩化カリウム potassium chloride	KCl [7447-40-7]	74.551
塩化リチウム（無水） lithium chloride, anhydrous	LiCl [7447-41-8]	42.394
塩化ナトリウム sodium chloride	NaCl [7647-14-5]	58.443
塩化ストロンチウム六水和物 strontium chloride hexahydrate	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [10025-70-4]	266.62
コバルト（粒状） cobalt, granular	Co [7440-48-4]	58.933
水酸化ナトリウム sodium hydroxide	NaOH [1310-73-2]	39.997
アンモニア水（28%） ammonia solution (28%)	NH_3 [1336-21-6]	17.031
過酸化水素水（30%） hydrogen peroxide (30%)	H_2O_2 [7722-84-1]	34.015
塩酸（35%） hydrochloric acid (35%)	HCl [7647-01-0]	36.461
硝酸（比重 1.38, 60%） nitric acid (S. G. = 1.38, 60%)	HNO_3 [7697-37-2]	63.013
メタノール methanol	CH_3OH [67-56-1]	32.042
エタノール（95V%） ethanol (99.5V%)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [64-17-5]	46.068
アセトン acetone	CH_3COCH_3 [67-64-1]	58.079
窒素 nitrogen	N_2 [7727-37-9]	28.013
酸素 oxygen	O_2 [7782-44-7]	31.999
水 water	H_2O [7732-18-5]	18.015
青色シリカゲル silica gel = シリカゲル（青色，球状，大粒，塩化コバルト付）	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}, \text{CoCl}_2$ silica gel: [7631-86-9]	
流動パラフィン ρ (20°C) 0.872 g/mL paraffin liquid	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ [8012-95-1]	

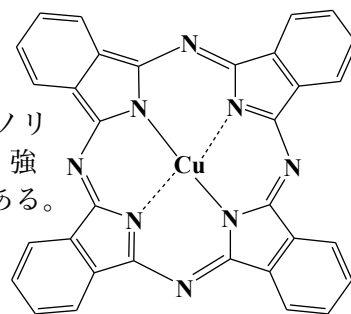
【錯体合成Ⅱ】

テーマ2：Cu, Mo, W, Al 錯体・色と発光

I. 目的

① 機能性色素フタロシアニン(phthalocyanine, **pc** と略記)を実際に合成することにより, 化学工業的にも生物化学的にも重要なフタロシアニンとポルフィリンの化学について理解を深める。

- ・ 尿素, 無水フタル酸, 塩化銅(I) およびホウ酸をよく混合し, 融解することによりフタロシアニン銅(II) 錯体 (**Cu-pc**)を合成する。
- ・ **Cu-pc** の結晶は紫青色, 乾いた粉末は 光沢のある青色であり, キノリンなどの高沸点有機溶媒に可溶で, 熱にも安定で, 昇華精製でき, 強アルカリにも強酸にも安定である。光に対してもきわめて安定である。水や通常の有機溶媒に不溶, ピリジン, キノリンなど軸方向に配位しやすい分子をもつ液体に溶け, 高温で1-クロロナフタレン, 濃硫酸に溶ける。リン酸, クロロ硫酸などにも溶ける。

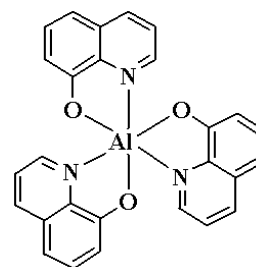


フタロシアニン銅(II)錯体

- ・ **pc** 化合物は, 大環状 π 電子系の中心に金属イオンが配位した構造であり, 中心金属を変えることにより, その特性を変化させることができる。
- ・ 今回の **Cu-pc** の合成は, Wyler 法を用いている。Wyler 法は, 無水フタル酸を大過剰の尿素の存在下, 金属塩と高温 (200 °C 前後) で反応させる方法である。実際に代表的青色顔料である **Cu-pc** は, この方法により工業的に大量生産されている。尿素は窒素源となるだけではなく, 溶媒, 脱水剤として重要な役割を果たしており, 例えば, 尿素の代わりに窒素源としてアンモニアを実験に用いた場合には, フタロシアニン錯体は生成しにくい。Wyler 法における **pc** 骨格の形成は, 本質的には脱水縮合反応である。なお, Wyler 法では, ルイス酸を反応の触媒として用いている。

②発光 (ルミネセンス), 有機ELについても理解を深める。

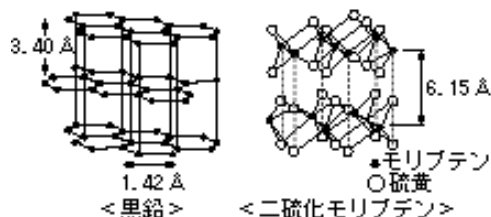
- ・ ルミネセンスとは, 物質中の電子が種々な刺激により基底状態から励起状態に遷移し, 再び基底状態に戻るときに起きる発光現象およびその際に放出される光のことである。放出される光は, 減衰時間の短い蛍光と減衰時間の長いりん光とに分類されている。
- ・ エレクトロルミネッセンス (EL) 素子とは, 蛍光性化合物に電場を加えて励起させることにより発光させる自己発光型素子のことである。
- ・ 有機ELという技術の出発点となり, 今なお優れた電子輸送性発光材料として使われている有名な“**Alq₃**” (トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)錯体, $[\text{Al}(\text{qn})_3] = [\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]$) を合成し, この錯体が示すフォトルミネセンスを確認する。



$[\text{Al}(\text{qn})_3]$ (**Alq₃**)

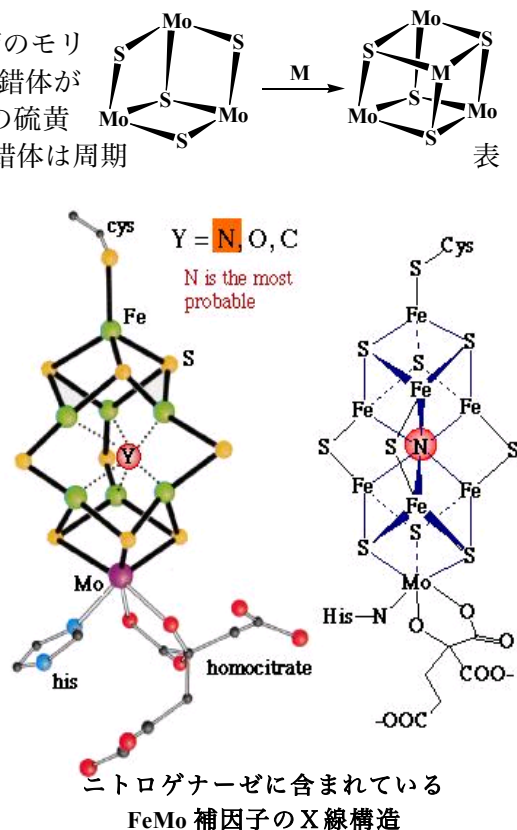
③モリブデン, タングステンの多彩な化学を学ぶ。

- ・ タングステン酸イオンを用いて, 金属に配位した酸素は容易に硫黄に置き換わることを確かめる。水素イオンの触媒作用についても考察する。
- ・ テトラチオモリブデン酸 MoS_4^{2-} は空気中で放置すると徐々に黒色の二硫化モリブデン **MoS₂** に変化する。**MoS₂** は天然では輝水鉛鉱(molybdenite)として産する。層状構造をもち, **Mo** は6配位で, S^{2-} は3角柱を形成する。層状にはがれやすく軟かく, 摩擦係数が極めて小さい。グラファイトと並ぶ優れた固体潤滑剤であり, 金属表面にコーティングして用いたり, 潤滑油やグリースなどに分散させて用いられている。
- ・ テトラチオモリブデン酸 MoS_4^{2-} は, ウィルソン病 (銅の代謝異常により肝臓・腎臓・脳に銅



が沈着する遺伝病)の優れた治療薬でもある。 MoS_4^{2-} は体内の銅と反応して硫黄架橋混合金属錯体を生成し、血清アルブミンと共に錯体として体から排せつすることにより、有害である銅のレベルを下げる。

- MS_4^{2-} ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) の合成法の条件を変えると、6 価のモリブデンが還元されて5 価になり、硫黄が架橋して複核錯体ができる。5 価の硫黄架橋複核錯体を還元すると4 価の硫黄架橋不完全キューバン型三核錯体ができる。4 価の三核錯体は周期の様々な金属や金属イオン(クロム, 鉄, コバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛, ガリウム, ゲルマニウム, ヒ素, パラジウム, カドミウム, インジウム, スズ, アンチモン, 水銀, タリウム, 鉛など)を取り込んで混合金属キューバン型骨格をもつクラスター錯体を生成する。このような混合金属キューバン型クラスター骨格は、例えば、マメ科植物の根瘤(根瘤菌 *Rhizobium* が根に寄生したもの)に含まれる窒素を固定するニトロゲナーゼ(nitrogenase, 分子量 22 万の FeMo タンパク質と分子量 64000 の Fe タンパク質とからなる)のモデル錯体の研究に関係している。窒素を還元してアンモニアとするこの窒素固定の過程は、地球上の窒素循環の一部として、また、植物の窒素栄養源の確保から、人類の存亡に関わる極めて重要な過程である。



II. 器具および試薬

◎注意事項は【錯体合成 I】に準ずる。

【器具】pH 試験紙, アイスバス (ウォーターバス), アスピレーター, ヌツチェ (ブフナー形), 吸引びん, ビーカー(100 mL)×5, ビーカー(200 mL)×2, ビーカー(300 mL)×2, 三角フラスコ(200 mL)×3, メスシリンダー(100 mL), メスフラスコ(100 mL)×2, ホールピペット(10 mL), 駒込ピペット(10 mL), 目盛なしピペット×2, ピップ, スポイト(シリコン帽), サンプル管(20 mL)×5, ガラス棒×2, 洗瓶(100 mL)×2, 洗瓶(500 mL), 葉さじ, スパチラ, プラスチック製三角フラスコ, カセロール, 乳鉢乳棒, 三脚, ガスバーナー, 白プラスチック皿×4, トング

【試薬】タングステン(VI) 酸ナトリウム二水和物, 酢酸, 塩酸, 酢酸アンモニウム, 硫化ナトリウム九水和物, 塩化コバルト(II)六水和物, 塩化ニッケル(II)六水和物, 塩化銅(II)二水和物, 硫酸銅(II)五水和物, 塩化鉄(III)六水和物, 塩化マンガン(II)四水和物, 炭酸ナトリウム, 炭酸水素ナトリウム, 炭酸アンモニウム, メタノール, 尿素, 無水フタル酸, 塩化銅(I), ホウ酸, 水酸化ナトリウム, 水酸化カリウム, 8-キノリノール

III. 実験操作

【1】 $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ (テトラチオタングステン酸(VI)アンモニウム) の合成

◎2~3 の実験操作は硫化水素ガスの発生を伴うので、ドラフトの中で行う。

◎合成に用いる試薬の秤量には上皿天秤を使用, 精密天秤を用いる必要はない。

★《第1日目》

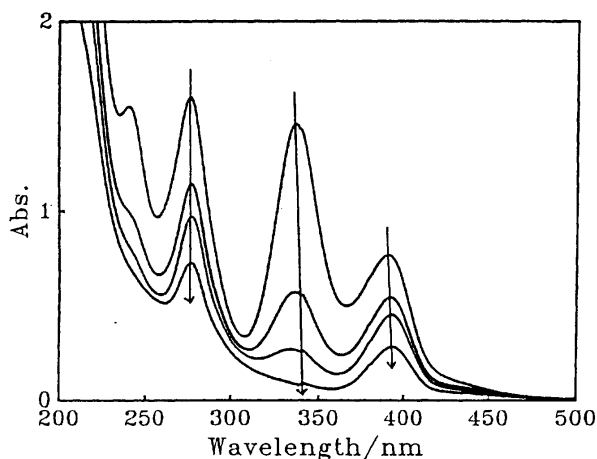
- 1) タングステン酸ナトリウム二水和物 ($5.0 \text{ g}, 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$) を水 (40 mL) に加えて溶かす。
- 2) 1 の溶液に硫化ナトリウム九水和物 ($20 \text{ g}, 7.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$) を加えて完全に溶かす。
- 3) 2 の溶液を氷冷し (アイスバス使用), ガラス棒でよくかき混ぜながら, 酢酸 (40 mL) をゆっくりと加える(駒込ピペット使用)。色は黄色から黄褐色に変わる。ラップでビーカーにふたをする。
- 4) pH 試験紙を用いて, 溶液の pH を測定する(pH = 約 4.5)。
- 5) しばらく時間をおき (1 時間以上) ^{a)}, 紫外・可視分光光度計で溶液の吸収スペクトル (200 nm~500 nm, 石英 10 mm セル) を測定する。溶液は水で適当に希釈する必要がある (Abs. で 2 を越えてはいけない)。印刷された波形をよく見る。

~~~~~

\*a) この間にフタロシアン銅錯体の合成を行い、溶液はなるべく長い時間放置して少しでも反応を進行させる。とは言っても、長くて2時間も置けばとりあえずは十分である。

\*b) 右上の吸収スペクトルの図は  $\text{WO}_4^{2-} \rightarrow \text{WS}_4^{2-}$  の経時変化の様子を示している。これを参考に判断し、溶液中で十分反応が進行して  $\text{WS}_4^{2-}$  が生成していることを確認する。

\*c) この操作で目的錯体  $\text{WS}_4^{2-}$  は沈殿物ではなく、ろ液に含まれている。沈殿物を水で洗ってはいけない。ろ液に水が加わってしまうと、pH もずれてしまうし、錯体濃度も変化してしまい、この後、酢酸アンモニウムを加えて数日間放置しても、目的の錯体結晶  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  が全く析出してこなくなってしまう。



pH を約 4.5 に調整した溶液の  
吸収スペクトルの経時変化

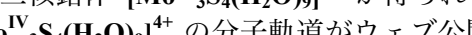
## ★ 《第2日目》

- 7) 吸引ろ過して目的物の  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  を取り出す。結晶は水冷したメタノールで洗浄し、10 分間程度風乾する（洗浄、風乾はヌッチェの上でそのまま行えばよい）。
- 8) 得られた結晶（粉末）の重量を測定し（有効数字は3桁で十分）、サンプル管(20 mL)に保管する。結晶（粉末）の入ったサンプル管は、第3日目の日報提出時に提出する(日付、サンプル名、班名、収量、純度、収率などをラベルに書いて張り付ける)。適当な紙片をテープでとめることでラベルとする。
- 9) 得られた結晶（粉末）を 10～15 mg 秤量し（精密天秤使用）、水に溶かして 100 mL とする。この溶液を 10.0 mL はかりとり、水で全量を 100 mL とする。紫外・可視分光光度計で、溶液の吸収スペクトル(200 nm～500 nm、石英 10 mm セル)を測定し、結晶（粉末）の純度・収率を計算する。この時の吸光度は 2 以下（0.4 付近が最も精度が高い）で測定する必要がある。 $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  のモル吸光係数は  $15710 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (392 nm)である。錯体の収量、純度、収率は壁に掲示してある表に記入し、他班の値と比較する。

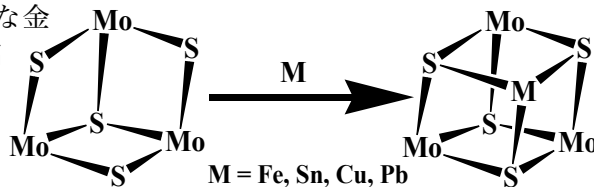
## ☆ 化合物の名称 ～俗名・慣用名・旧名～

- ・苛性ソーダ → 水酸化ナトリウム  $\text{NaOH}$       ・重曹 → 炭酸水素ナトリウム  $\text{NaHCO}_3$   
 ・ソーダ灰 → 炭酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{CO}_3$       ・アルミナ(alumina) → 酸化アルミニウム  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 ・塩安 → 塩化アンモニウム  $\text{NH}_4\text{Cl}$       ・水ガラス → ケイ酸ナトリウム水溶液  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
 ・シリカ (silica) → 酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$       ・塩化第二鉄 → 塩化鉄(III)  $\text{FeCl}_3$

【2】硫黄架橋不完全キューバン型<sup>\*d)</sup>モリブデンクラスター錯体の金属取り込み反応

- ◎ 単核錯体  $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{S}_4]^{2-}$  を還元剤で還元すると、三核錯体  $[\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  が得られる（今回の無機化学実験では時間の関係上、行わない）。 $[\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  の分子軌道がウェブ公開されているので、参照されたい。http://www.chem.ous.ac.jp/~gsakane/venus/c01/c01.html
- ◎ この三核錯体  $[\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  は周期表の様々な金属と直接反応して骨核中にその金属を取り込み、四核錯体（例えば鉄を反応させた場合は、 $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ）となる。
- ◎ この実験では三核錯体  $[\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  に鉄、スズ、銅を反応させてみる。
- 

$\text{M} = \text{Fe, Sn, Cu, Pb}$
- 金属原子の取り込み反応



## 金属取り込み反応

★《第3日目》

- 1) 硫黄架橋不完全キューバン型モリブデン三核錯体  $[\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  の 1M HCl 溶液を約 2 mL とり、四つの白プラスチック皿に約 0.5 mL ずつ入れる（三核錯体溶液約 2 mL は試薬瓶から採液する）。
- 2) 三つの白プラスチック皿にそれぞれ Fe, Sn, Cu を少量入れ、それぞれの溶液の色の変化を観察する。
- 3) 三核錯体溶液約 2.5 mL を分光セルに入れ、可視部の吸収スペクトルを測定せよ。
- 4) 3 で測定したセルに、Fe, Sn, Cu をいずれか一種類の金属を少量入れて色が変化した後、再度、吸収スペクトルを測定してみよ（2 で一番色が変わったと思う金属を選べばよい）。
- 5) まだ金属を入れていない三核錯体の入った白プラスチック皿一つに、Mg を少量入れて、変化の様子を観察、記録せよ。
- 6) ドラフトにて、長さ 1 cm 程度の Mg リボンをステンレッシングでつかみ、ガスバーナーの炎に入れて燃やしてみよ。なお、Mg の燃焼はたいへんに眩しいので、実験を行うときは周囲の人間に注意を喚起した上で、目を細めて観察するなど、くれぐれも十分注意すること。

～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～

※参考データ：これまでに  $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$  骨格をもつ錯体には、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、ロジウム、パラジウム、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、イリジウム、白金、水銀、タリウム、鉛、ビスマスなどの金属原子が取り込まれ、混合金属錯体が得られている。また、アセチレンやその誘導体などの有機物も金属原子と同じように取り込まれ、C-S 結合をもつ錯体を得られる。

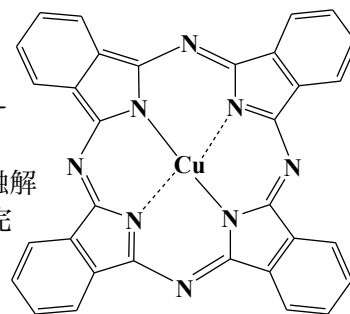
\*d) キューバン型 (cubane type)：キューバン（クバンともいう）とは、有機分子  $\text{C}_8\text{H}_8$  のことである。正式名称を pentacyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,7</sup>]octane、慣用名を“cubane”という。正六面体状の炭素骨格をもつ五環性の脂環式炭化水素で化学的に安定な化合物である (CAS[277-10-1])。キューバン型 (cubane type) とは、この有機分子“cubane”のようなサイコロ型のことで、例えば、生体内の鉄-硫黄タンパク質のフェレドキシン活性部位の鉄-硫黄クラスター (iron-sulfur cluster) や、植物の光合成における「光化学系 II」の「酸素発生複合体」の  $\text{Mn}_3\text{CaO}_4$  骨格なども、みなキューバン型骨格である。キューバン型の一隅の原子が欠けたものを不完全キューバン型 (incomplete cubane type) と呼んでいる。

### 【3】フタロシアニン銅(II)錯体 (Cu-pc) の合成

◎合成はドラフトの中で行う。悪臭を実験室に放出しないよう、十分留意すること。また、くれぐれも火傷もしないように。

★《第1日目》

- 1) 尿素 5.0 g、無水フタル酸 3.3 g、塩化銅(I) 0.5 g、ホウ酸 0.2 g をカセロールに入れてよく混合し、ドラフト中で加熱する。
- 2) 温度が 150 °C 付近になるとアンモニア臭のするガスが盛んに発生し、融解液は粘性を増してくる。さらに 200 °C くらいまで温度を上げて反応を完結させる。反応の終わり頃には金属に似た反射色を示す紫がかった深青色の固体となる。加熱時間が必要以上に長すぎると、器の底が所々赤く点火したようになり、生成物が黒い粉末に変化してしまう。
- 3) 反応が完結した後放冷し、生じた塊を乳鉢で細かく砕きヌッチェに移して、温めた約 2 M の NaOH 水溶液、温めた約 2 M の HCl で洗った後、水でよく洗って風乾する（空気の流れで乾燥させる）。
- 4) 得られた錯体の質量を測定し、純度を 100 % と仮定して収率を求めよ。<sup>\*e)</sup>
- 5) 得られた錯体はサンプル管に入れ、ラベルに必要な情報（年月日、班名、錯体名、収量）を記入して3日目の日報提出時に教員に提出せよ。
- 6) カセロールの汚れは、トイレットペーパー等で拭き取るだけでよい。拭き取った紙等は、指定の薬品付着ゴミ入れに廃棄すること。通常の燃えるゴミとして捨ててはいけない。



～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～．．．～

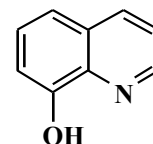
\*e) 収率 (yield)とは、化学反応で出発物から目的物が理論的に生成する量に対して、実際に生じた目的物の量の割合を%で示した値のことである。錯体合成において配位子が過剰な場合は金属元素に着目し、金属元素を含む原料からの収率を求める。すなわち、原料の金属元素がすべて目的錯体になったときが

収率 100%である。

#### 【4】有機 EL (エレクトロルミネッセンス) 素子の電子輸送性発光材料として有名な“Alq<sub>3</sub>”(トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III) 錯体, [Al(qn)<sub>3</sub>] = [Al(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>3</sub>]) の合成

◎ ルミネッセンス (luminescence)とは、物質中の電子が種々な刺激により基底状態から励起状態に遷移し、再び基底状態に戻るときに起きる発光現象およびその際に放出される光のことである。放出される光は、減衰時間の短い蛍光 (fluorescence)と減衰時間の長いりん光 (phosphorescence)とに分類されている。発光を生じる刺激の種類により、ルミネッセンスにはそれぞれ異なった名称が与えられている。以下に名称例を列記する。

1. フォトルミネッセンス (光ルミネッセンス, photoluminescence)
2. ケミルミネッセンス (化学発光, chemiluminescence)
3. トライボルミネッセンス (摩擦発光, 摩擦ルミネッセンス, triboluminescence)
4. エレクトロルミネッセンス (電界発光, 電場発光, EL, electroluminescence)
5. バイオルミネッセンス (生物発光, 生物ルミネッセンス, bioluminescence)
6. ソノルミネッセンス (音ルミネッセンス, sonoluminescence)
7. サーモルミネッセンス (熱発光, 熱ルミネッセンス, thermoluminescence)
8. エレクトロケミルミネッセンス (電気化学発光, electrochemiluminescence)
9. ソノケミカルルミネッセンス (音化学ルミネッセンス, sonochemiluminescence)
10. X線ルミネッセンス (X-ray luminescence)
11. 陰極線ルミネッセンス (cathode luminescence)



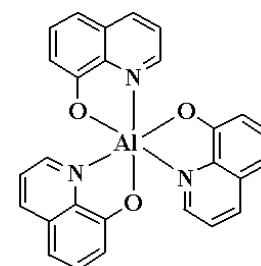
8-キノリノール

◎ エレクトロルミネッセンス (EL) 素子とは、蛍光性化合物に電場を加えて励起させることにより発光させる自己発光型素子のことである。

◎ 今回は、有機 EL という技術の出発点となり、今なお優れた電子輸送性発光材料として使われている有名な“Alq<sub>3</sub>”(トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)錯体, [Al(qn)<sub>3</sub>] = [Al(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>3</sub>]) を合成し、この錯体が生ずるフォトルミネッセンスを確認する。

◎ 使用する発光材料の種類により有機 EL 素子と無機 EL 素子に分類されており、共に液晶ディスプレイやプラズマディスプレイに次ぐ次世代フラットパネルディスプレイとして、一部はすでに実用化されている。

◎ 需要に伴いより優れた発光材料の開発は近年たいへん活発であり、高輝度で長寿命な発光材料が探索されている。歴史的には、有機 EL では 8-キノリノール (オキシシン) Hqn = C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO を配位子とするアルミニウム錯体 ([Al(qn)<sub>3</sub>] = [Al(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>3</sub>])、無機 EL では硫化亜鉛 (ZnS)から研究が始まっており、現在でも有機 EL では 8-キノリノール類を配位子とする錯体系、無機 EL では硫化亜鉛系の化合物が、それぞれ優れた発光材料の代表例として基礎・開発研究に広く使用されている。



[Al(qn)<sub>3</sub>] (Alq<sub>3</sub>)

◎ 8-キノリノール (オキシシン) は歴史の古い有機試薬の一つで、水相に存在する様々な金属イオンに対して混合物からの分離のために、キレート生成最適 pH の違いが分析化学の分野で詳細に研究され実用化されてきた。

◎ 1987 年、イーストマンコダック社の Tang らは 8-キノリノールが配位したアルミニウム錯体 ([Al(qn)<sub>3</sub>] = [Al(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>3</sub>]) が緑色発光有機 EL 素子の発光材料として有用であることを報告した。以来、8-キノリノール類が配位した様々な錯体がにわかに有機 EL 素子の発光材料として注目を集めている。キノリン錯体以外の発光材料 (例えばフルオロポリマー、イリジウム錯体など) も数多く開発されており、より高輝度で長寿命な発光材料の探索が現在も続いている。

#### ★ 《第2日目》

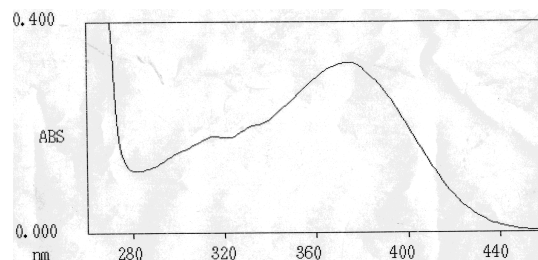
1) この操作は必ずドラフトで行う。H<sub>2</sub> ガス、HCl ガスの発生を伴い、また発泡により強酸性溶液が飛び散ることもあり、手袋、ゴーグルの着用を改めて確認した後に実験を開始せよ。ビーカー (100 mL) に濃塩酸 3 mL を入れ、アルミ箔 0.05 g を少しずつ (例えば 5 回～10 回に分けて) 加えて溶かす。この反応は発熱を伴うので注意せよ。発泡が止み完全にアルミ箔が溶けたら、水を加えて全量を約 30

- mL とする (ビーカーの液量目盛りによる目分量で十分)。反応の様子, 色の変化を観察・記録せよ。
- 2) pH 試験紙で溶液の pH を確認後, 溶液をかき混ぜながら  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を少しずつ, やがて発泡が止むまで加えよ。加え終わったら再び溶液(白い粥状沈殿の上澄み液)の pH を確認せよ。白い粥状沈殿は pH 3 付近から沈殿し始め, pH 6.5~7.5 で沈殿は完成, pH 9~10 位になるとその溶解が目立ってくる。
  - 3) 白い粥状沈殿が消失するまで, 攪拌しながら  $2\text{M HCl}$  を徐々に加えよ。その後, 再度 pH を確認せよ。
  - 4) 別のビーカー (50 mL or 100 mL) に 8-キノリノールを 0.8 g 入れ,  $1\text{M HCl}$  10 mL を加えて 8-キノリノールを完全に溶かす。溶液の色を確認せよ。
  - 5) 3 の溶液に, 4 の溶液を加えよ。
  - 6) 5 の溶液に,  $1\text{M NaOH}$  水溶液を少しずつ加えて最終的に pH を約 7 にせよ。pH は随時試験紙により確認し, また溶液の色の変化, 状態の変化を逐次観察・記録せよ。目的錯体である  $[\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]$  は pH 2.8 で沈殿し始め, pH 4.2~9.8 で定量的に完全沈殿する。この沈殿は結晶性でろ別しやすく, 水に対して難溶性であり, ろ別, 乾燥したものは吸湿性が少ない。
  - 7) 吸引ろ過して目的錯体  $[\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]$  を取り出す。結晶 (粉末) は水で洗浄し, しばらく風乾する (洗浄, 風乾はヌッチェの上でそのまま行えばよい)。 $[\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]$  は水には溶けないがメタノールには溶けるので, メタノールで洗浄してはいけない。
  - 8) 完全に乾燥していなくても良いので, ペースト状の目的錯体を葉さじですくい取り, ビーカー (100 mL) に入れ, 乾燥器の中に入れて乾燥させる。ろ紙くずが混入するので, 強く擦り取ってはいけない。
  - 9) 目的錯体  $[\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]$  を取り終わったらろ紙は, 乾燥させた後, 学生実験倉庫部屋に持ってゆき, 部屋の照明を消した後, 用意してある紫外線ランプを照射して蛍光を観察せよ。うまく有機 EL 発光材料 (蛍光材料) である  $[\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]$  が合成できていれば, かなり明るく光るはずである。

※注意! 紫外線ランプは常に下に向け, 決して横や上に向けてはいけない。  
また, 覗き込んだり他人に向けてもいけない。紫外線は決して目に入れてはいけない。

#### ★《第3日目》

- 10) 8 で乾燥させた錯体の重量を測定し (有効数字は 3 桁で十分), サンプル管 (20 mL) に保管する。結晶 (粉末) の入ったサンプル管は, 第 3 日目の日報提出時に提出する (日付, サンプル名, 班名, 収量, 純度, 収率などをラベルに書いて張り付ける)。適当な紙をラベルとし, テープでとめれば良い。
- 11) 得られた結晶 (粉末) を 2~3 mg 秤量し (精密天秤使用), メタノールに溶かして 100 mL とする。紫外部の測定可能な分光光度計で 溶液の吸収スペクトル (260 nm~460 nm, 石英ガラス 10 mm セル) を測定し, 結晶 (粉末) の純度・収率を計算する。なお, 純度 100 % の  $[\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]$  2.55 mg を秤量し, メタノールに溶かして 100 mL とし, 石英ガラスセル (光路長 10 mm) に入れて吸収スペクトルを測定したところ, 吸収極大波長は 374 nm, 吸光度は 0.322 であった (右図)。各自,  $[\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]$  のモル吸光係数を計算し, 自班で合成した  $[\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]$  の純度を求めよ。収量, 純度, 収率は壁に掲示してある表に記入し, 他班の値と比較する。



## IV. 日報報告事項

- ・吸収スペクトル等の図は日報提出時, 教員に見せるだけで良く, 提出する必要はない。

#### ★《第1日目》

- ・【1】  $[\text{WS}_4]^{2-}$  の吸収スペクトル (縦軸は Abs.)
- ・【1】  $(\text{NH}_4)_2[\text{WS}_4]$  の合成結果 (反応の様子, 生成物の色など)
- ・【3】 フタロシアニン銅錯体の合成結果 ※【 】内は実験番号

#### ★《第2日目》

- ・【1】  $(\text{NH}_4)_2[\text{WS}_4]$  の収量 (g), 純度 (%), 収率 (%)
- ・【1】  $(\text{NH}_4)_2[\text{WS}_4]$  の吸収スペクトル (縦軸は Abs. で構わない), 吸収極大の  $\epsilon$  値
- ・【4】  $\text{Alq}_3$  の合成結果 (反応の様子 (特に色), 生成物の色など), 蛍光観察結果

#### ★《第3日目》

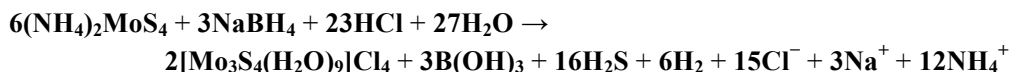
- ・【4】  $\text{Alq}_3$  の収量 (g), 純度 (%), 収率 (%)

- ・【4】  $\text{Alq}_3$  の吸収スペクトル（縦軸は **Abs.** で構わない），吸収極大の  $\epsilon$  値
- ・【2】  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  と金属との反応，吸収スペクトル（縦軸は **Abs.** で構わない），**Mg** の燃焼
- ・【1】【3】【4】 合成した錯体の提出（3種類： $(\text{NH}_4)_2[\text{WS}_4]$ ，フタロシアニン銅， $\text{Alq}_3$ ）

## V. 演習問題

※自主的な学習のための問題。レポートに回答を書く必要はない。【 】は関連するキーワード。

- 1)  $\text{WS}_4^{2-}$  は  $\text{WO}_4^{2-}$  を出発原料として合成した。合成のどの段階で **O** は **S** に置き換わったのだろうか。合成時に用いた試薬（硫化ナトリウム，酢酸など）は，どのような役割をもっているのだろうか。また，この合成で加える酢酸の量を 40 mL から 10 mL に変える ( $\text{pH} = 6.1$ ) と，溶液中で  $\text{WS}_4^{2-}$  は生成しない。なぜ加えた酢酸の量に依存して反応生成物が異なると思うか。  
【水素イオン指数，酸解離定数，水，アクア錯体，ヒドロキシ錯体，オキソ酸，チオ酸】
- 2) 溶液中に  $\text{WS}_4^{2-}$  が生成した後，酢酸アンモニウムを加えたのは何のためか。  
【対イオン，塩，溶解度，溶解度積，結晶成長，沈殿，飽和，過飽和】
- 3)  $\text{MoS}_4^{2-}$  は  $\text{MoO}_4^{2-}$  を出発原料として合成できる(3-28 頁参照)。 $\text{WS}_4^{2-}$  の合成法と比較検討せよ。  
【元素の族，モリブデン，タングステン，水素イオン指数，HSAB 理論】
- 4)  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  は  $\text{MoS}_4^{2-}$  を出発原料として合成できる。 $\text{MoS}_4^{2-}$  を出発原料とする場合の反応式は以下の通りである。



$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  は，例えばニッケル金属と反応して混合金属キューバン型  $\text{Mo}_3\text{NiS}_4$  骨格をもつクラスター錯体となる（下式）。



一連の反応でモリブデンの形式的酸化数はどのように変化しているか，また，その変化に伴って錯体 1 分子中に含まれる金属の数はどのように変化しているか。

【形式的酸化数，単核錯体，複核錯体，多核錯体，酸化還元，水素化ホウ素ナトリウム】

- 5)  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  にマグネシウム金属を反応させた実験では，いったい何が起こったのか。**Fe**，**Cu**，**Sn** と **Mg** とでは，何がどう違うのか。なぜ **Mg** だけは簡単に空气中で燃えるのか。  
【酸化還元電位，硫化物の溶解度積，親和性，HSAB(hard and soft acids and bases)の概念】
- 6) ポルフィリン配位子にマグネシウムイオンが取り込まれると何になるか。  
【生物無機化学，葉緑素，光合成，ポルフィリン，苦汁，生体必須元素】
- 7) マメ科植物（クローバー，アルファルファ，ソラマメ，エンドウなど）の根粒では，窒素固定酵素ニトロゲナーゼが窒素を固定している（空気中の窒素  $\text{N}_2$  からアンモニア  $\text{NH}_3$  を合成している）。ニトロゲナーゼの活性中心には硫黄架橋キューバン型  $\text{Fe}_4\text{S}_4$  骨格や硫黄で架橋したモリブデン・鉄合金属クラスター骨格などが含まれている。三核錯体  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  やその金属取り込み反応生成物は，ニトロゲナーゼの活性中心モデルクラスターに関連がある。ニトロゲナーゼ中心骨核と  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  の構造を比較検討せよ。  
【鉄-硫黄クラスター，フェレドキシン，非ヘム鉄タンパク質，FeMo 補因子】
- 8) 分光光度計で吸収スペクトルを測定するとき，石英ガラスセルを用いたのはなぜか。錯体合成 I ではプラスチックセル，もしくはガラスセルを用いて測定しているが，何が違うのか。石英ガラスもシリカゲルも石英も水晶も酸化ケイ素である。何がどう違うのか。  
【二酸化ケイ素，石英（水晶），紫外線，真空紫外線，透過率，網目修飾イオン，紫外線透過】
- 9) フタロシアニン銅と，ヘモグロビンのヘム，それぞれの構造を比較してどこが似ているのか，どこが異なっているのか。【ポルフィリン，フタロシアニン，大環状配位子】
- 10)  $\text{Alq}_3$  の合成，まず濃塩酸にアルミ箔を加えて溶かしたが，これはどのような反応が起こっているのだろうか。その後，炭酸ナトリウムを加えたときに発生した気体は何であるか。また，生成した白色粥状沈殿の正体は何であるか。さらに塩酸を加えると白色粥状沈殿が消失したが，これは何が起こ

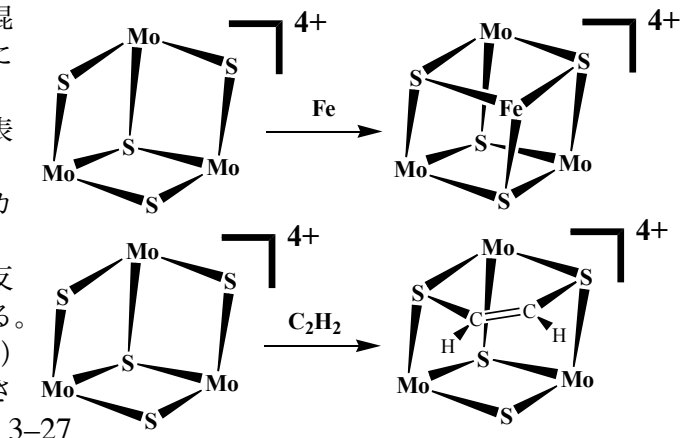
ったのか。【両性金属，両性酸化物，アルミナ，水酸化アルミニウム，ゲル，制酸剤，胃薬】

- 11) 8-キノリノール(8-ヒドロキシキノリン，あるいはオキシシンとも呼ばれる)は白色の結晶であるのに，塩酸に溶かすと黄色になった。これは何が起こったのであろうか。  
【分析化学，定量分析化学，オキシシン，キレート試薬】
- 12)  $\text{Alq}_3$  の合成の際，最終的に水酸化ナトリウムで溶液の pH を上げたが，なぜ pH を上げる必要があったのか。【重量分析，液-液間抽出，キレート抽出，比色分析，蛍光分析，オキシシン，溶解度】
- 13) 有機 EL ディスプレイのフルカラー化に必要な発光材料の条件とは何か。  
【光の三原色，素子寿命，輝度減衰曲線，電流，電圧に対する輝度特性，CIE 色度図】
- 14) 有機 EL 素子の発光材料としては  $\text{Alq}_3$  が歴史的に有名であるが，現在ではもっと多種多様な発光材料が開発・実用化されている。どのような種類があるか。  
【有機 EL，OLED，低分子系材料，高分子系材料】
- 15) 現在では有機 EL 素子の発光材料としては，蛍光材料よりも燐光材料に注目が集まっている。なぜ，蛍光材料よりも燐光材料の方が優れているのだろうか。  
【光取出効率，内部量子効率，外部量子効率，理論限界，一重項状態，三重項状態】
- 16) 現在では優れた有機 EL 素子の発光材料として，白金錯体，イリジウム錯体に注目が集まっている。なぜ周期表の下の方の重金属元素錯体が発光材料として有利なのか。  
【蛍光と燐光，燐光有機 EL 素子， $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 】
- 17) 有機 EL 素子は，ITO という透明電極の上に構築される。ITO とは何か。有機 EL ディスプレイ以外に ITO は現在，どのような用途に使われているか。  
【インジウム，スズ，酸化物，薄膜】
- 18) 8-キノリノールまたはその誘導体は，医薬品としての用途もある。どのような効能があるのか。  
【キノホルム，薬害スモン，抗アメーバー剤，戦時医薬品】
- 19) 8-キノリノールまたはその誘導体，およびそれらが配位した錯体には，その他多種多様な用途がある。社会でどのような場面でどのように用いられているのであろうか。  
【抗菌，抗黴，農薬，ゴルフ場，オキシシン銅，インジウムオキシシン液，シンチグラフィー】

## VI. 解説

### 【1】 $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ (テトラチオタングステン酸(VI)アンモニウム) の合成

錯体合成 I ではコバルトの単核錯体，複核錯体を扱ったが，錯体合成 II ではモリブデンおよびタングステンの単核錯体，三核錯体，四核錯体を扱う。モリブデン，およびタングステンは各種の酸化状態 (−II, 0, I, II, III, IV, V, VI) をとることに加え，その立体化学は広く変化しやすく，それらの化学は遷移元素の中で最も複雑なものである。また，モリブデンは生物学的に活性な遷移元素の一つであり，ニトロゲナーゼ (大気中の  $\text{N}_2$  を  $\text{NH}_3$  あるいはその誘導体に還元する) と呼ばれる酵素の機能中に，あるいは硝酸塩の還元と関連している酵素中に，そしてさらになおその他の生物学的な過程に，密接に含まれている。モリブデンの化学 (および関連してタングステンの化学) が，1970 年頃より現在に至るまで活発に研究されているが，これは主としてそれらの生物学的過程に関連している可能性があるためである。今回の錯体合成 II では，ニトロゲナーゼの中心骨格である硫黄架橋モリブデン鉄混合金属クラスター<sup>\*e)</sup>に関連して，硫黄架橋不完全キューバン型モリブデン三核錯体を扱う。この不完全キューバン型錯体  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  ( $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  と表現してもよい) は，酸性溶液中で鉄と反応して，不完全キューバン型の空いている一隅に鉄を取り込み，混合金属キューバン型モリブデン鉄クラスター錯体になる (右図，※配位子は図の簡略化のため省略)。この不完全キューバン型錯体は，鉄以外にも周期表の様々な金属 (コバルト，ニッケル，銅，亜鉛，ガリウム，ゲルマニウム，砒素，パラジウム，カドミウム，インジウム，スズ，アンチモン，白金，水銀，タリウム，鉛，ビスマスなど) と同様に反応して様々な混合金属クラスター錯体を生成する。あるいは金属イオン (例えば， $\text{Sn}^{2+}$ ， $\text{Cr}^{2+}$ ， $\text{Cu}^+$  など) とも反応して骨格中に金属イオンを取り込む。さ

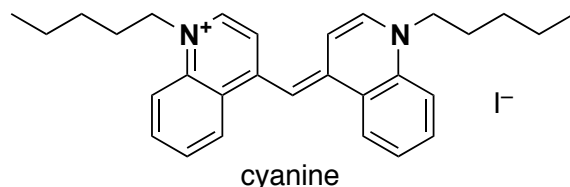




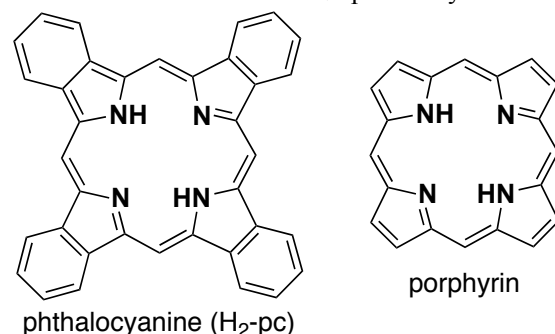
1927 年、*o*-ジブロモベンゼンとシアン化銅(II)をピリジン中で加熱すると青色の不溶物が生じることが見つかったが、特にそれ以上の研究はなされなかった。1928 年、スコットランドの Scottish Dyes Co. Ltd.の工場でフタルイミド(phthalimide)を製造するプラントが運転されていた。ホウロウ容器の中で溶融した無水フタル酸にアンモニアを通すと、無色の結晶であるフタルイミドが合成される。このとき、Scottish Dyes Co. Ltd.の化学者が、容器の底、壁や蓋に、極めて安定な青色の不純物が付着していることを見つけた。実は、ホウロウ容器に傷があり、鉄が露出していたのである。化学者が調べたところ、青色の不純物は容器の鉄とその中身との化学反応で生じていることが判明し、鉄の変わりにニッケルや銅など他の金属を反応させてみたところ、色の異なった物質が合成された。

1929 年、Scottish Dyes Co. Ltd.の親会社である英国 Imperial Chemical Industries PLC (ICI)は、London の Imperial College of Science and Technology の教授 Sir (Reginald) Patrick Linstead にこの青色物質の試料を送り、研究助成金も支給して青色物質の研究を依頼した。

1934 年に Linstead とその共同研究者達は、この物質の化学構造を決定して phthalocyanine と名付けた。命名の語源は、ギリシャ語の **Naphtha** (ナフサ=石油)、および **Cyanine** (シアニン=濃青色) である。シアニン色素 (cyanine dye) のうち、最も簡単な構造のシアニン(Cyanine; 右図) は、キノリンとγ-メチルキノリンとの等量混合物にヨウ化ペンチルを作用させたものをアルカリで処理して得られる染料だが、フタロシアニンとは色が似ているという以外、例えば構造的にはまったく関係がない。フタロシアニン発見当時、青色色素はシアニン色素しか知られておらず、フタル酸から合成された青い色素ということで Linstead らがこの新規物質をフタロシアニン (**phthalocyanine**)と命名したのである。1934~1936 年、J. Monteath Robertson により phthalocyanine の X 線構造解析が行われて、Linstead らの提出した化学構造が正しいことが確認された。



フタロシアニンの構造は、ポルフィリン環のメチレン基を四つともアザ(N)に置き換えたテトラアザポルフィリンであり、動物や植物など生命の中で重要な役割を果たしているポルフィリン類の類似物質である。ポルフィリンそのものは天然に存在しないが、誘導体である各種ポルフィリンには鉄、銅、マグネシウムなどを中心原子とする分子内錯塩が天然に見出されており、生理的に重要なものが多い。例えばヘモグロビン、



シトクロム、カタラーゼなどには鉄ポルフィリンであるヘムまたはヘマチンが含まれ、植物の葉緑体にはマグネシウムの入ったクロロフィルが存在する。また、抗悪性貧血作用をもつビタミン B<sub>12</sub> (vitamin B<sub>12</sub>)には、コバルトが入っている。人類が初めて合成したポルフィリン類であるフタロシアニンはその後、活発に研究され、全元素の約3分の2の元素について、**M-pc** が合成されている。中には純度よく合成することが困難である錯体や、水分により分解しやすい錯体もあるが、多くは安定な錯体であり、いろいろな応用特性も調べられている。そして、それらの優れた物性により、現在我々の生活の多種多様な場面で活躍している。例えば、フタロシアニン銅(II)錯体 **Cu-pc** は、酸やアルカリに対しても、また光に対しても極めて安定な錯体であり、鮮やかな青色を示す代表的な青色顔料(フタロシアニンブルー)である。色相鮮明で耐候性、耐光性にすぐれた青色顔料として、大量に製造されている。例えば東海道・山陽新幹線の車輛塗装として使われていることは有名である。またフタロシアニンの周りのベンゼン環を塩素化した錯体は、鮮やかな緑色を示す代表的な緑色顔料(フタロシアニングリーン)であり、こちらは例えば東北新幹線の車輛塗装として使われている。**M-pc** は、様々な反応の触媒としても用いられている。**M-pc** は先にも述べたがポルフィリン類縁体である。

生体内の酸化酵素の多くは金属錯体であり、例えばオキシゲナーゼ、オキシダーゼ、ペルオキシダーゼ、カタラーゼ、チトクロームには鉄ポルフィリンを含むヘムタンパク質が含まれており、強力な酸化触媒として知られている。また、補酵素であるビタミン B<sub>12</sub>はコバルトポルフィリン錯体である。このような天然ポルフィリン錯体の触媒活性を背景に、いわば人工ポルフィリン類錯体である **M-pc** の触媒活性が期待され、研究、実用化されてきたのである。**M-pc** は触媒として以下のような特性が期待できる。

- ① 中心に、実用的に重要な、ほとんどすべての金属を導入でき、金属の特性に応じた種々の反応の触媒となりうる。
- ② 配位子であるフタロシアニン環は平面性が高く、中心金属の第5、第6の配位座にドナー性分

子が配位しやすい。

- ③ フタロシアニン環は電子の受容体にも供与体にもなりうる。また、多電子過程が可能である。
- ④ 高分子化することができ、それによりミクロ的反応場を設計できる。
- ⑤ 耐熱性に優れ、高温反応にも適応できる。

また、**M-pc** は、半導体としての性質も有している。**H<sub>2</sub>-pc** と **Cu-pc** が半導体挙動を示すことを Eley が 1948 年に報告(D. D. Eley, *Nature*, **162**, 819(1948))して以来、**M-pc** の電氣的挙動について関心が高まり、活発に研究されるようになった。その結果、例えば **M-pc** の導電率の変化を利用して、各種ガスセンサーが実用化されている。**M-pc** は、中心金属と大きな $\pi$ 電子雲の2種の吸着サイトを持っており、中心金属は電子供与性分子と配位結合を介して相互作用し、 $\pi$ 電子雲は電子受容性分子と電荷移動を伴う相互作用をする。その結果、**M-pc** の導電率が変化する。センサー素子はこの現象を利用して作られている。さらに **M-pc** は、光伝導（内部光電効果：絶縁体や半導体に光を照射したとき電気伝導率が増加する現象のこと）も有している。**M-pc** の光伝導は Putseiko が 1949 年に報告して以来活発に研究され、現在では **M-pc** の最も実用的に利用されている特性である。例えば、電荷発生物質として **M-pc** は、電子写真感光体に実用化されている。光と電気を変換できるこのすぐれた性質を利用して、**M-pc** は太陽電池、カラーセンサー、画像読みとりセンサー、有機 EL 素子などにも実用化されている。また、例えば光ディスクでは、半導体レーザーの光を記録材料が吸収して熱エネルギーに変換し、その熱により記録材料が変形、変質することを利用しているが、**M-pc** は半導体レーザーの発振波長域に吸収を有しており、無機系材料よりも熱伝導率が十分に小さく、耐久性（保存安定性、繰り返し再生）に関する耐光性、耐候性、耐湿性、耐熱性に極めて優れており、優れた光ディスク用記録媒体として実用化されている。

**M-pc** は、分子相互の空間的配置により、光・電子機能が著しく変化する。逆に言えば、分子の配列を最適化することで、より高次の機能が発現する可能性も秘めている。**M-pc** の空間配置を人工的に制御し、例えば分子素子としての応用も研究されている。現代社会で **M-pc** の用途は例えば以下に示すように無数にあり、現在もさらに日々研究開発が進んでいる。

- ・感光体 ・有機半導体 ・二次電池、燃料電池
- ・光記録媒体 (CD, CD-R 用色素) ・有機 EL ディスプレイの発光材料 ・蛍光物質
- ・液晶ディスプレイのカラーフィルター ・太陽電池 (フタロシアニン太陽電池) ・殺菌機能
- ・電池 (M-pc 酸化還元二次電池など) ・癌の光化学治療薬 ・潤滑材 ・分子素子
- ・センサー素子 (NO<sub>x</sub> センサー, ハロゲンセンサー, pH センサー, 溶存酸素センサー)
- ・触媒 (酸化, 還元, カルボニル化, 分解, 脱塩素化, 脱カルボニル化, 重合)
- ・光化学触媒 ・消臭剤 (悪臭の実用レベルでの消臭)
- ・変異原物質の吸着 (青綿, ブルーコットン) . . . . .

このように、フタロシアニン錯体、ポルフィリン錯体は現代社会では多種多様な機能性材料として、あるいは植物や動物の体内で起こっている多種多様な反応を理解するためのモデル錯体として、活発に研究されている。フタロシアニン、ポルフィリンについては、以下の書籍を一読されることを勧める。

生化学の魔術師 ポルフィリン(ポピュラーサイエンス)

本体価格：¥1,300 出版：裳華房

サイズ：B 6 判 / 205 p

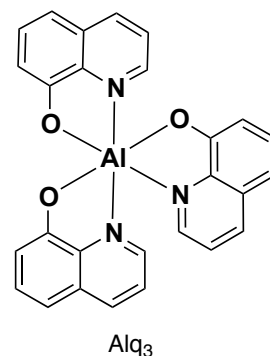
ISBN：4-7853-8533-2

発行年月：1990.5

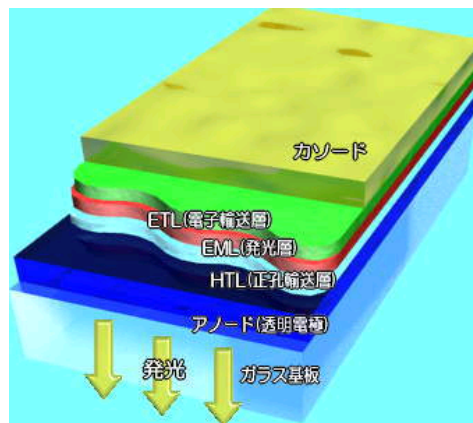
※理大図書館に所蔵1冊あり

#### 【4】有機 EL 素子の電子輸送性発光材料として有名な[Al(qn)<sub>3</sub>]（トリス（8-キノリノラト）アルミニウム(III) 錯体, Alq<sub>3</sub>) の合成

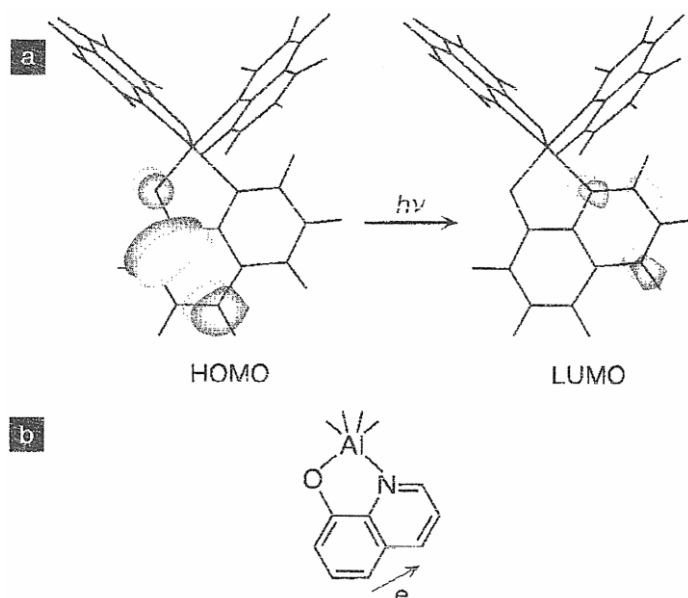
今回の錯体合成 II で2日目に合成した **Alq<sub>3</sub>** (右図) も機能性を有するアルミニウム化合物(錯体)である。有機 EL 素子の研究は 1950 年代から行われており、Bernanose が有機色素を含む高分子薄膜に高い交流電圧を印加することにより薄膜からの発光を観測している。しかし、このとき観測された発光は現在で言うところの EL 現象ではなく、放電に由来する二次的な発光であったと理解されている。しかし、このとき Bernanose が用いた有機色素の一つは、右図の **Alq<sub>3</sub>** であった。そして 1987 年、現在の有機 EL 研究の引き金となる画期的な研究成果がイーストマンコダック社から学術論文として報告された (C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913(1987))。電子的性質の異なるアルミニウム 8-キノリノラト錯体と芳香族アミンの2層構造に ITO(インジウムスズ酸化物)の薄膜が表面に構築



されているガラスで、代表的な透明電極)と **MgAg** 合金の陰極を用い、わずか 10 V で 1000 cd/m<sup>2</sup> の輝度と外部量子効率 1 % を実現し、現在の有機 EL の基本となった報告である。8-キノリノールが配位したアルミニウム錯体という優れた材料が有機 EL 分野が始まる基点となり、そして今なおその材料としての種々の優位性は健在、有機 EL 分野を牽引している。最近になって **Alq<sub>3</sub>** はりん光も観測された。3-25 ページ右下の **Alq<sub>3</sub>** の吸収スペクトルの図を見ると、**Alq<sub>3</sub>** はメタノール中では 374 nm の光を吸収していることが分かる。このように、**Alq<sub>3</sub>** が特定の波長(374 nm を中心とする波長の光)を吸収するのは、具体的にはどのような電子状態の遷移に基づくものであろうか。8-キノリノール(8-quinolinol)は分析化学分野ではオキシン(oxine)、有機化学分野では 8-ヒドロキシキノリン(8-hydroxyquinoline)と呼ばれている有機分子であるが、これはフェノール(phenol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)とピリジン(pyridine, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)が合体した配位子であると見なすこともできる。**Alq<sub>3</sub>** の電子状態計算(分子軌道計算)によると、下図に示すように、**HOMO** (highest occupied molecular orbital, 最高占有分子軌道)の電子は 8-キノリノールのフェノキシ環側に分布し、**LUMO** (lowest unoccupied molecular orbital, 最低非占有分子軌道)の電子は 8-キノリノールのピリジン環側に分布している(P. E. Burrows, et al., *J. Appl. Phys.*, **79**, 7991 (1996))。



可視光を照射したときに 400 nm 弱の光を吸収する場合も、紫外線ランプで紫外線を照射した場合も、有機 EL 素子として電圧をかけた場合も、HOMO から LUMO への電子遷移が起こっていると考えられる。それはすなわち、フェノキシ環側からピリジン環側への分子内の電子移動による  $\pi-\pi^*$  遷移に相当する。何らか(可視光線、紫外線、電圧など)のエネルギーによりフェノキシ環に分布している HOMO の電子はピリジン環に分布している LUMO へと遷移して **Alq<sub>3</sub>** は励起状態となる。この励起状態から基底状態に戻るときに、黄緑色の光を出すという現象が **Alq<sub>3</sub>** のルミネセンス(発光)である。光を照射して発光する場合をフォトルミネセンス、電圧をかけて発光する場合をエレクトロルミネセンスと呼ぶ。一方、白色光を照射した際、電子が占有している分子軌道から電子の入っていない空の分子軌道への遷移に伴い特定の波長の光を吸収して励起状態になるものの、励起状態から基底状態に戻るときには熱エネルギーとして分子運動等にエネルギーが使われる場合もある。蛍光性を示さない普通の着色物質がそれである



a) 400 nm 弱に現れる吸収は、フェノキシ環側に分布する HOMO からピリジン環側に分布する LUMO への分子内の電子移動による  $\pi-\pi^*$  遷移に相当

**Alq<sub>3</sub>** の HOMO と LUMO (a) および励起に伴う分子内電子移動 (b)

## VII. 参考文献 岡山理科大学図書館 <http://www.lib.ous.ac.jp/> の理大資料検索(OPAC)で探してみよう！

### 【モリブデン、タングステン錯体】

- 1) J. W. McDonald, et al., *Inorg. Chim. Acta*, **72**, 205-210 (1983). 2) F. Bonomi, et al., *Inorg. Chim. Acta*, **191**, 197-202 (1992).
- 3) V. R. Ott, et al., *Inorg. Chem.*, **16**, 2538-2544 (1977). 4) G. Sakane, et al., *Inorg. Synth.*, **33**, 144-162 (2002).
- 5) 日本化学会編, “第 4 版実験化学講座 17 無機錯体・キレート錯体”, 丸善 1991.
- 6) 日本化学会編, “第 5 版実験化学講座 22 金属錯体・遷移金属クラスター”, 丸善 2004.

### 【ルミネセンス】

- 7) B. Z. Shakhshiri 著, “教師のための化学実験 化学発光・錯体”, 丸善 1997.
- 8) 大澤善次郎著, “ケミルミネッセンス”, 丸善 2003. 9) 今井一洋編, “生物発光と化学発光”, 廣川書店 1989.

- 10) 今井一洋, 近江谷克裕編著, “バイオ・ケミルミネセンスハンドブック”, 丸善 2006.  
11) 日本化学会編, “無機光化学”, 学会出版センター 1983.

### 【フタロシアニン, ポルフィリン】

- 12) 森正保著, “生化学の魔術師”, ポピュラー・サイエンス, 裳華房 1990.  
13) 西久夫著, “色素の化学”, 共立出版 1985.      14) 西久夫著, “続 色素の化学”, 共立出版 1992.  
15) 松岡著, “色素の化学と応用”, 大日本図書 1994.      16) 飛田著, “色彩科学 色素の色と化学構造”, 丸善 1998.  
17) 大河原信, 松岡賢, 平嶋恒亮, 北尾悌次郎著, “機能性色素”, 講談社サイエンティフィク 1992.  
18) 田中正夫, 駒省二著, “フタロシアニン 基礎物性と機能材料への応用”, ぶんしん出版 1991.  
19) ポルフィリン研究会編, “ポルフィリン・ヘムの生命科学”, 東京化学同人, 現代化学・増刊 27 1995.  
20) 別冊化学工業 30-20, “高機能性色素とその応用”, 化学工業社 1986.  
21) ホルベイン工業技術部編, “絵具材料ハンドブック”, 中央公論美術出版 1997.  
22) 西本吉助他著, “色はどうして出るのーミクロの世界の秘密ー”, 裳華房 1991.  
23) 中原勝儼著, “色の科学”, 培風館, 化学の話シリーズ 9, 1985.  
24) R. M. ロバート著, “セレンディピティー”, 化学同人 1993.  
25) 中村晃, 斎藤太郎著, “無機合成化学”, 裳華房, 化学選書 1989.  
26) 詫摩啓輔, 藤井志朗著, “わかりやすい機能性色素材料, K Books Series 148, 工業調査会 1999.  
27) 伊与田正彦著, “材料有機化学”, 朝倉書店, 先端材料のための新化学 4, 2002.  
28) “機能性顔料”, シーエムシー, CMC テクニカルライブラリー 1991.  
29) 白井汪芳, 小林長夫編著, “フタロシアニン 化学と機能”, アイピーシー 1997.  
30) 酒井弥著, “ピロール農法”, 農山漁村文化協会 1996.  
31) 伊藤翼, 大川尚士編, “集積型金属錯体の科学ー物質機能の多様性を求めて”, 化学同人 2003.  
32) 北川進著, “集積型金属錯体”, 講談社サイエンティフィク 2001.  
33) 日本感光色素研究所編, “感光色素 その不思議な作用と多彩な機能”, 産業図書 1997.

### 【アルミニウム, 8-キノリノール (オキシニン), 有機 EL ディスプレイ(OLED), LED, Alq3】

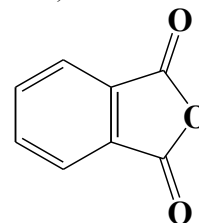
- 34) 今泉洋, 上田一正, 澤田清, 田口茂, 永長幸雄, 長谷川淳, 本浄高治, 山田明文著, “基礎分析化学”, 化学同人 1998.  
35) 國枝武久, 永松朝文, 日比野俐, 前波勇, 村上泰興著, “ヘテロ環の化学ー医薬品の基礎”, 化学同人 2002.  
36) R. A. デイ, Jr., A. L. アンダーウッド共著, “定量分析化学”, 培風館 1982.  
37) 日本分析化学会北海道支部編, “増補 新版分析化学実験”, 化学同人 1978.  
38) 小林藤次郎著, “アルミニウムのおはなし”, 日本規格協会 1985.  
39) 松尾禎士監修, “地球化学”, 講談社サイエンティフィク 1989.  
40) 吉野善彌監修, “水処理剤と水処理技術”, CMC テクニカルライブラリー, シーエムシー出版 2001.  
41) 斎藤一夫著, “新しい錯体の化学”, 大日本図書 1986.  
42) スモンの会全国連絡協議会編, “薬害スモン全史 第1巻〜第3巻”, 労働旬報社 1981.  
43) 羽賀しげ子著, “グラフィック・ドキュメント スモン”, 日本評論社 1990.  
44) 八木国夫, 吉田善一, 太幡利一著, “蛍光ー理論・測定・応用ー”, 南江堂 1958.  
45) 亀山直人著, “蛍光及び燐光体の理論と応用”, 丸善 1960.  
46) R. S. Becker 著, 神田慶也訳, “けい光とりん光”, 東京化学同人 1971.  
47) 田村善藏, 太幡利一, 安田和雄著, “けい光分析”, 講談社 1974.  
48) シーエムシー編集部, “機能性顔料”, シーエムシー 1991.  
49) 中澄博行著, “機能性色素のはなし”, ポピュラー・サイエンス 269, 裳華房 2005.  
50) 入江正浩監修, “機能性色素の応用”, CMC テクニカルライブラリー115, シーエムシー出版 2002.  
51) 時田澄男監修, “エレクトロニクス用機能性色素”, シーエムシー 1998.  
52) H. K. ヘニツシュ著, 和田正信, 西沢潤一, 宮下和雄共訳, “エレクトロルミネセンス”, コロナ社 1968.  
53) 宮田清蔵監修, “有機 EL 素子とその工業化最前線”, エヌ・ティー・エス 1998.  
54) 日本化学会監修, “テレビが変わる-化学の役割”, 丸善 1999.      55) 小林洋志著, “発光の物理”, 朝倉書店 2000.  
56) 吉野勝美著, “有機 EL のはなし”, 日刊工業新聞社 2003.      57) 城戸著, “有機 EL のすべて”, 日本実業出版社 2003.  
58) 吉田ほか著, “有機 EL ビジネス最前線”, 工業調査会 2002.      59) 野々垣ほか著, “ディスプレイ材料”, 大日本図書 1995.

- 60) ディスプレイ編集委員会編集, “有機 EL ディスプレイ技術 : 基礎から最新技術”, テクノタイムズ社 2001.
- 61) 城戸淳二監修, “有機 EL 材料とディスプレイ”, シーエムシー 2001.
- 62) 岩井善弘, 越石健司共著, “ディスプレイ部品・材料最前線”, 工業調査会 2002.
- 63) 河村正行著, “よくわかる有機 EL ディスプレイ: 携帯電話からテレビまで: 有機 EL が拓く新ディスプレイ時代”, 電波新聞社 2003.
- 64) 西久保靖彦著, “よくわかる最新ディスプレイ技術の基本と仕組み: 液晶, 有機 EL, プラズマ, 電子ペーパーのテクノロジー”, 秀和システム 2003.
- 65) 城戸淳二編集, “有機 EL ハンドブック”, 東京 : リアライズ理工センター : サイベックス株式会社, 2004.
- 66) 高分子学会編集, “高分子 EL 材料-光る高分子の開発”, 高分子先端材料 One Point 6, 共立出版 2004.
- 67) 時任静士, 安達千波矢, 村田英幸著, “有機 EL ディスプレイ”, オーム社, 2004.
- 68) Joseph Shinar 著, “Organic Light-Emitting Devices”, Springer-Verlag New York, Inc., 2004.
- 69) 岩井善弘, 越石健司著, “液晶・PDP・有機 EL 徹底比較”, 工業調査会 2004.
- 70) 泉谷渉著, “次世代ディスプレイ勝者の戦略 : 衝撃レポート! : 液晶 vs プラズマ vs 有機 EL”, 東洋経済新報社 2004.
- 71) 和辻浩一著, “TDEL の挑戦 : 日本のディスプレイ産業を救う驚異のテクノロジー”, 朝日新聞社 2005.
- 72) 泉谷渉著, “これがディスプレイの全貌だ! : 液晶・プラズマ・有機 EL・FED・リアプロのすべて”, かんき出版 2005.
- 73) 一ノ瀬昇, 島村清史, 田中裕著, “高輝度 LED 材料のはなし”, 日刊工業新聞社 2005.
- 74) 徳丸克己著, “有機 EL の発光過程—ホットな研究進行中の不思議な物質:  $\text{Alq}_3$ —”, 現代化学, 2006 年 6 月号, p. 36 - 42.
- 75) 森 竜雄著, “トコトンやさしい有機 EL の本 (第 2 版)”, 日刊工業新聞社 2015.
- 76) 齋藤勝裕著, “有機 EL と最新ディスプレイ技術”, ナツメ社 2008.
- 77) 金光義彦, 岡本信治編, “発光材料の基礎と新しい展開—固体照明・ディスプレイ材料—”, オーム社 2008.
- 78) 伊藤尚未著, “世界一簡単な LED のきほん”, 誠文堂新光社 2008.
- 79) 田口常正著, “白色 LED 照明システム技術と応用”, シーエムシー出版 2008.
- 80) 田口常正著, “白色 LED 照明技術のすべて”, 工業調査会 2009.
- 81) 一ノ瀬昇, 中西洋一郎, “次世代照明のための白色 LED 材料”, 日刊工業新聞社 2010.
- 82) E.Fred Schubert 著, “発光ダイオード”, 朝倉書店 2010.
- 83) 山崎浩著, “省エネ LED/EL 照明設計入門”, 日刊工業新聞社 2010.
- 84) 白田昭司著, “作ってわかる LED 照明入門”, 日刊工業新聞社 2010.
- 85) 白田昭司著, “絵とき「白色 LED」基礎のきそ”, 日刊工業新聞社 2010.
- 86) 辻村隆俊著, “有機 EL ディスプレイ概論—基礎から応用まで”, 産業図書 2010.
- 87) 佐藤佳晴著, “有機 EL 技術と材料開発”, シーエムシー出版 2010.
- 88) 三上明義監修, “白色有機 EL 照明技術”, シーエムシー出版 2011.
- 89) LED 照明推進協議会編, “LED 照明ハンドブック (改訂版)”, オーム社 2011.
- 90) Takatoshi Tsujimura 著, “OLED Display Fundamentals and Applications (Wiley Series in Display Technology)”, John Wiley & Sons Inc 2012.
- 91) Adrian Kitai, 宇佐美徳隆監修, “太陽電池と LED の原理”, 丸善出版 2013.
- 92) 千代和夫著, “もっと知りたい LED 照明”, オーム社 2013.
- 93) 日経エレクトロニクス編, “有機 EL 照明のすべて”, 日経 BP 社 2013.
- 94) 城戸淳二著, “有機 EL に賭けろ! —世界的権威が明かす日本企業がサムスンに勝つ方法—”, ダイアモンド社 2013.
- 95) 松浦, 角五, 岸村, 佐伯, 竹岡, 内藤, 中西, 舟橋, 矢貝, “有機機能材料 基礎から応用まで”, 講談社 2014.
- 96) 谷忠昭著, 井口洋夫監修, “有機半導体の基盤と原理”, 丸善 2014.
- 97) 学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会 C 部会, “先端 有機半導体デバイス”, オーム社 2015.
- 98) 城戸淳二著, “有機 EL 照明”, 日刊工業新聞社 2015.
- 99) 日本アルミニウム協会編, “アルミニウム (現場で生かす金属材料シリーズ)”, 丸善 2011.
- 100) 柴田雄次, 木村健二郎著, “無機化学全書〈X-1-1〉アルミニウム”, 丸善 1975.

## VIII. 参考データ

【尿素】 **urea**  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  ウレア(ユリア)またはカルバミド(carbamide)ともいい、炭酸のジアミド、カルバミン酸のアミドにあたる。無色の柱状晶。融点  $135^\circ\text{C}$ 。アルコールと水にはよく溶けるが、エーテルにはほとんど溶けない。人体ならびに肉食動物の体内でタンパク質が分解する際に生じ、尿中に排出される。植物中にもわずかに存在する。ホスゲン、クロロギ酸エステル、塩化カルバモイル、炭酸エステルなどにアンモニアを作用させれば生成する。シアン酸アンモニウム  $\text{NH}_4\text{OCN}$  の水溶液を加熱すると異性化して尿素を生ずる反応はウェーラーが発見し(1828)、歴史的に有名である。尿素は弱塩基性で、酸と反応して付加化合物の塩をつくる。静かに熱すればビウレットとアンモニアに、急熱すればシアマル酸とアンモニアに分解する。酸、アルカリとの加熱、または酵素ウレアーゼの作用(室温)で加水分解してアンモニアと炭酸になり、亜硝酸によって炭酸、窒素、水に分解される。

【無水フタル酸】 **phthalic anhydride** フタル酸の酸無水物。無色針状晶。融点  $131.8^\circ\text{C}$ 、沸点  $285^\circ\text{C}$ 。水、アルコールに可溶。昇華性。アルキド樹脂、可塑剤の合成材料として非常に広く用いられ、またキサンテン染料、フェノールフタレインなどの色素の原料として重要である。



【塩化銅】 **copper chloride** 酸化数 1 と 2 の化合物がある。

[1]塩化銅(I).  $\text{CuCl}$ 。無色の立方晶系結晶。閃亜鉛鉱構造で、 $\text{Cu}-\text{Cl}$  は  $2.35 \text{ \AA}$ 。融点は  $430^\circ\text{C}$ 、沸点は  $1490^\circ\text{C}$ 。密度は  $4.14 \text{ g/cm}^3$ 。反磁性。溶解度は  $0.236 \text{ g/飽和水溶液 } 1 \text{ dm}^3 (25^\circ\text{C})$ 。  $450^\circ\text{C}$  の飽和蒸気圧下で 3 量体分子  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  (3 回対称の平面 6 員環で  $\text{Cu}-\text{Cl}$  は  $2.16 \text{ \AA}$ ) が存在し、  $1600\sim 1700^\circ\text{C}$  の気体中では 2 量体分子  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  が存在するとされる。濃塩酸またはアンモニア水には、錯イオン  $[\text{CuCl}_2]^-$  または  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  をつくって溶け、無色の溶液となる。

[2]塩化銅(II).  $\text{CuCl}_2$ 。無水塩は褐黄色吸湿性の単斜晶系結晶。融点は  $620^\circ\text{C}$ 。密度は  $3.05 \text{ g/cm}^3$ 。構造は空間群  $\text{C2/m}$  に属し、 $\text{PdCl}_2$  と似た鎖状構造をもち、 $\text{Cu}-\text{Cl}$  は  $2.30 \text{ \AA}$  (鎖内)、 $2.95 \text{ \AA}$  (鎖外)。水、アルコール、アセトンに溶解する。溶解度は  $74.8 \text{ g/100 g 水}(25^\circ\text{C})$ 。二水合物は酸化銅(II)または水酸化炭酸銅(II)の塩酸溶液を蒸発すると析出する緑色の斜方晶系結晶。非電解質分子  $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  が存在し、構造は平面トランス形で、 $\text{Cu}-\text{OH}_2$  は  $2.01 \text{ \AA}$ 、 $\text{Cu}-\text{Cl}$  は  $2.31 \text{ \AA}$ 。密度は  $2.39 \text{ g/cm}^3$ 。有毒。潮解性。水溶液は濃ければ褐色、薄めるとしだいに緑、青色となる。

【ホウ酸】 **boric acid** ホウ素のオキソ酸。オルトホウ酸  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $\text{B}(\text{OH})_3$ )、メタホウ酸  $\text{HBO}_2$ 、次ホウ酸  $\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_4$  が知られているが、単にホウ酸といえばオルトホウ酸を指す。オルトホウ酸は無色の三斜晶系結晶。分子構造は  $\text{BO}_3$  部分が平面 3 角形で、 $\text{B}-\text{O}$  は  $1.37 \text{ \AA}$ 、 $\text{O}-\text{H}(\text{D})$  は  $0.97 \text{ \AA}$ 、 $\angle \text{BOH}(\text{D})$  は  $113.3^\circ$ 。融点  $169^\circ\text{C}$ 。溶解度  $3.65 (10^\circ\text{C})$ ,  $11.4 (50^\circ\text{C})$ ,  $37.9 (100^\circ\text{C}) \text{ g/100 g 水}$ 。グリセリン、アルコールに可溶、エーテルに不溶。熱すれば順次水を失い、メタホウ酸 (約  $100^\circ\text{C}$ ) をへて  $\text{B}_2\text{O}_3 (300^\circ\text{C})$  となる。弱酸で水溶液中では 1 価の酸としてはたらく。 $\text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$  ( $\text{pK}_a = 9.24$ )。アシルクロリド、アルコール、過酸化水素と反応してアシルボラン、アルコキシボラン、ペルオキソホウ素酸塩を生成する。水溶液は温和な消毒剤として用いられる。ガラス、窯業材料、顔料などの原料。

【蛍光】 **fluorescence** ルミネセンスの一種。外部からの刺激を除いた後に蛍光体が発する残光の中で減衰時間の短い成分に対応する発光をいい、減衰時間の長いりん光成分と区別するが、蛍光およびりん光成分を含めてルミネセンスと同義に用いられることもある。気体の鋭い吸収線と同じ波長をもつ蛍光は、とくに共鳴蛍光とよばれる。無機蛍光体では、準安定状態やトラップを介さずに直接に励起状態から基底状態へ遷移する過程で放出されるルミネセンスをいい、 $10^{-9}\sim 10^{-3} \text{ s}$  程度の寿命を示す。有機蛍光体ではスピン多重度が同じ状態間の遷移による発光をいい、通常は  $10^{-9}\sim 10^{-5} \text{ s}$  の寿命である。ときには  $10^{-3} \text{ s}$  以上の長い減衰時間の遅延蛍光が観測される。特定の蛍光物質はその物質に固有の蛍光を示す場合もあるが、物質中の微量の不純物によってきまる蛍光を示す場合も多い。そのため蛍光の測定は、微量物質の鋭敏な検出法として定性あるいは定量分析に利用されている (蛍光分析)。

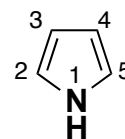
【りん光】 **phosphorescence** 燐光。ルミネセンスの一種。減衰時間の短い蛍光に対して、肉眼で明瞭に認められるような長い残光を示す発光成分をいう。無機半導体では、励起された電子が発光中心の準安定励起状態あるいはトラップにいったん捕えられたのち、トンネル効果あるいは熱活性化過程によって発光遷移する機構が支配的である。この場合には、蛍光とりん光は同じスペクトルである。寿命は  $10^{-3} \text{ s}$  からときとして 1 日程度におよぶ。  $\text{ZnS}$ 、 $\text{CaS}$  などの蓄光性硫化物蛍光体でのりん光がよく知られてい

る。これに対して有機化合物では、励起三重項状態から基底状態への禁制遷移による発光をいう。この場合のりん光スペクトルは蛍光スペクトルと異なり、その長波長側にずれる(蛍光スペクトルと同じスペクトルをもった残光成分は、遅延蛍光とよぶ)。励起三重項状態からのりん光の減衰時間は  $10^{-3}$  s から 10 s 程度であるが、原子番号の大きな原子を含む分子では、そのスピン-軌道相互作用によって遷移の禁制度が弱められ、 $10^{-6}$  s 以下の寿命のりん光が観測されることもある。

【ポルフィリン】porphyrin 四つのピロール環が  $\alpha$  位置で四つのメチン基と交互に結合した大環状化合物とその誘導体の総称。無置換体はポルフィン(porphine)ともいう。代表的なポルフィリンにプロトポルフィリン、エチオポルフィリン、メソポルフィリンなどがある。錯体化学において最もよく用いられるのは、テトラフェニルポルフィリン(tetraphenyl porphyrin)である。4 個のメソ位のフェニル基に長鎖の置換基をつけたものはピケットフェンスポルフィリン(picket-fence porphyrin)といい、その鉄錯体はヘモグロビンのモデル化合物とされた。平面 4 座配位子( $H_2por$  と略記)として多くの錯体を作るが、配位子としての構造は N-N(対角線)2.04 Å, N-C 1.37 Å, C-C 1.34~1.45 Å で、 $\angle CNC108^\circ$ ,  $\angle NCC$  は  $109^\circ$  および  $125^\circ$ ,  $\angle CCC$  は  $107^\circ \sim 109^\circ$  (ピロール環),  $125^\circ$  (環外)である。吸収スペクトル、溶解度、酸解離定数などは置換基により大きな差がある。共通な吸収帯として可視部に強い複数のピークがあり、赤色領域のものを Q 帯(Qband), 400 nm 付近のものをソーレー帯(Soret band)という。これらは環の共役  $\pi$  電子系の状態と関連が深い。無機酸、有機溶媒中で赤紫色の蛍光を与える。ポルフィリンそのものは天然に存在しないが、誘導体である各種ポルフィリンには Fe, Cu, Mg を中心原子とする分子内錯塩が天然に見出されており、生理的に重要なものが多い。例えばヘモグロビン、シトクロム、カタラーゼなどには鉄ポルフィリンであるヘムまたはヘマチンが含まれ、植物の葉緑体にはマグネシウムが入ったクロロフィルが存在する。

【ポルフィリン錯体】porphyrin complex ポルフィリン( $H_2por$ )を配位子とする金属錯体の総称。周期表 1~15 族の各金属元素(Be, 希土類元素を除く)と  $por^{2-}$  の錯体をつくる。ほとんどすべての場合平面 4 配位の 1:1 化合物であるが、まれに折れ曲って 6 配位になったり、金属イオンが平面  $por^{2-}$  の両側に配位することもある(例:  $[Re(CO)_3]_2por$ )。また  $Sn^{4+}$  は 8 配位となって  $[Sn(por)_2]$  を与える。イオン半径が中央の  $N_4$  でつくる空間に入れないほど大きい金属イオンは、 $N_4$  平面から浮き上ってピラミッド形を与える(例:  $[Cd^{II}(por)]$ ,  $[V^{IV}O(por)]$ )。平面の上下方向にはいろいろの配位子(軸配位子)を配位させうるが、軸配位子はきわめて特異な反応性を示し、それが生体中での特色ある機能と関連している。生体中ではポルフィン環側鎖または軸配位子がタンパク質のペプチド鎖とつながり、補欠分子族となっていることが多い(ヘモグロビン)。  $por^{2-}$  と金属イオン間の結合は本質的にはイオンの結合と考えられるが、中心イオンの種類によりソーレー帯など吸収帯の位置に変化を生ずる。中心イオンの脱離や交換の速度は中心イオンや側鎖の種類により差が著しいが、単座配位子の場合にくらべきわめて遅い。これに反し軸配位子の置換はきわめて速く、水溶液中では  $10^5 \sim 10^8 s^{-1}$  におよぶことが多い。ポルフィン誘導体ではないが、関連する錯体として、環構造に窒素原子をもつ平面 4 座配位子には生体機能と関連するものが多く、複合タンパク質の補欠分子族として存在するものが多い。

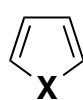
【ピロール】pyrrole 窒素原子 1 個を含む 5 員環複素環芳香族化合物。クロロホルムに似た臭気をもつ無色の油。沸点  $130^\circ C$ 。空気に触れると着色する。水に不溶。コールタールおよび骨油中に存在する。スクシンイミドを亜鉛末と蒸留すれば得られる。塩基性をもたず、イミノ基の水素はカリウムで置換されてピロールカリウム  $C_4H_4NK$  を生ずる。その蒸気は塩酸にひたした松の片を赤く着色する(ピロール反応)。環の水素はハロゲンと置換することができ、ヨウ素 4 原子との置換体はヨードールとよばれる。ピロールをジアゾニウム塩と作用させると、酸性溶液中ではモノアゾ化合物を生じ、中性またはアルカリ性溶液中ではビスアゾ化合物となる。グリニャール試薬はピロールと反応して N-ピリルマグネシウムハロゲン化物を生じ、これから種々の誘導体がつくられる。還元すると、水素 2 原子を付加してジヒドロピロール(ピロリン)、水素 4 原子を付加してピロリジンになる。ピロールの誘導体はヘモグロビン、クロロフィル、インジゴ、アルカロイドの母体となることが多い。ポルフィリンやビリルビンにはピロール環が含まれている。



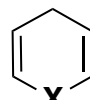
【複素環式化合物】heterocyclic compound 異節環

式化合物，ヘテロ環式化合物ともいう．2 種またはそれ以上の元素の原子(炭素のほか，窒素，酸素，硫黄など)から環が構成されている環式化合物をいう．

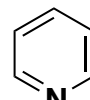
主なものには，構造式 I をもつものとしてフラン( $X=O$ )，チオフェン( $X=S$ )，ピロール( $X=NH$ )があり，環



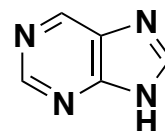
I



II



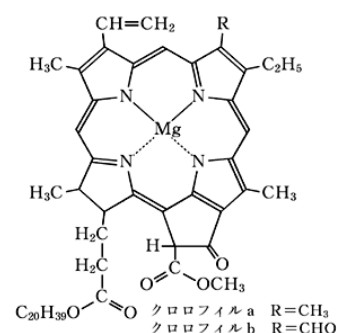
III



IV

の他の位置にもなお N をもつ各種のアゾールもある．構造式 II をもつものにピラン( $X=O$ )，チオピラン( $X=S$ )があり，構造式 III はピリジンである．各種のアジンは構造式 III の環の他の位置にも N をもつ．これら 5 員環あるいは 6 員環構造で共役 2 重結合またはこれに近い結合様式をもつものには芳香族性を示すものが多い．このほか環式エーテル，ラクトン，環式イミン，ラクタムなども複素環式化合物の一種である．またプリン(構造式 IV)など多環式のものや，チアゾールのように 3 種(C, N, S)の元素を環にもつものもある．

【クロロフィル】chlorophyll 葉緑素ともいう．光合成を行なう生物中に存在する緑色色素．クロロフィル a ( $C_{55}H_{72}MgN_4O_5$ )および b ( $C_{55}H_{70}MgN_4O_6$ )がよく知られている．クロロフィル a は細菌を除くすべての光合成生物に，クロロフィル b は高等植物，緑藻に含まれる．例えば，顕花植物では a と b の含有量の比は約 3:1 である．a, b はクロマトグラフィーで分離できる．アルコール，エーテル，クロロホルム，アセトンに易溶．アルコール溶液は赤色蛍光を放つ．分子量は a が 893.5, b が 907.5．融点は a が 117~120 °C, b は 89~92 °C で半融状態となり，120~130 °C で粘稠な液となる．主吸収極大(エーテル中)は a が 660 nm および 429 nm, b が 642 nm および 543 nm であり，a の溶液の方がより青味を帯びている．



◎【錯体合成Ⅱ】で扱う試薬，化合物の化合物名，化学式，分子量（式量）

| 化合物名                                                                   | 化学式, [CAS RN]                                                      | f.w.    |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------|
| タングステン(VI)酸二ナトリウム二水和物<br>disodium tungstate dihydrate                  | $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>[10213-10-2] | 329.85  |
| テトラチオタングステン酸アンモニウム<br>ammonium tetrathiotungstate                      | $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$<br>[13862-78-7]                       | 348.18  |
| 硫化ナトリウム九水和物<br>sodium sulfide nonahydrate                              | $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$<br>[1313-84-4]     | 240.18  |
| アルミニウム<br>aluminium                                                    | $\text{Al}$<br>[7429-90-5]                                         | 26.98   |
| 水酸化カリウム<br>potassium hydroxide                                         | $\text{KOH}$<br>[1310-58-3]                                        | 56.11   |
| 酢酸<br>acetic acid                                                      | $\text{CH}_3\text{COOH}$<br>[64-19-7]                              | 60.05   |
| 酢酸アンモニウム<br>ammonium acetate                                           | $\text{CH}_3\text{COONH}_4$<br>[631-61-8]                          | 77.08   |
| 炭酸ナトリウム<br>sodium carbobate                                            | $\text{Na}_2\text{CO}_3$<br>[497-19-8]                             | 105.99  |
| 炭酸水素ナトリウム<br>sodium hydrogen carbonate                                 | $\text{NaHCO}_3$<br>[144-55-8]                                     | 84.01   |
| 過酸化水素水<br>hydrogen peroxide(30%)                                       | $\text{H}_2\text{O}_2$<br>[7722-84-1]                              | 34.01   |
| 塩化アルミニウム六水和物<br>aluminium chloride hexahydrate                         | $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$<br>[7784-13-6]           | 241.43  |
| 塩化銅(Ⅰ)<br>copper(I) chloride                                           | $\text{CuCl}$<br>[7758-89-6]                                       | 99.00   |
| 塩化銅(Ⅱ)二水和物<br>copper(II) chloride dihydrate                            | $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>[10125-13-0]          | 170.48  |
| 硫酸銅(Ⅱ)五水和物<br>copper(II) sulfate pentahydrate                          | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$<br>[7758-99-8]           | 249.69  |
| 塩化鉄(Ⅲ)六水和物<br>iron(III) chloride hexahydrate                           | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$<br>[10025-77-1]          | 270.29  |
| 硫酸鉄(Ⅱ)七水和物<br>iron(II) sulfate heptahydrate                            | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$<br>[7782-63-0]           | 278.02  |
| トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム<br>tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium           | $[\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]$<br>[2085-33-8]      | 459.43  |
| マグネシウム (リボン)<br>magnesium, ribbon                                      | $\text{Mg}$<br>[7439-95-4]                                         | 24.3050 |
| 鉄 (粉)<br>iron, powder                                                  | $\text{Fe}$<br>[7439-89-6]                                         | 55.847  |
| 銅 (削粒)<br>copper, shavings                                             | $\text{Cu}$<br>[7440-50-8]                                         | 63.546  |
| スズ (粒状)<br>tin, granular                                               | $\text{Sn}$<br>[7440-31-5]                                         | 118.710 |
| フタロシアニン銅<br>copper phthalocyanine                                      | $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}$<br>[147-14-8]      | 576.07  |
| 尿素<br>urea                                                             | $\text{NH}_2\text{CONH}_2$<br>[57-13-6]                            | 60.06   |
| 無水フタル酸<br>phthalic anhydride                                           | $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$<br>[85-44-9]           | 148.12  |
| ホウ酸<br>boric acid                                                      | $\text{H}_3\text{BO}_3$<br>[10043-35-3]                            | 61.83   |
| 8-キノリノール(8-ヒドロキシキノリン, オキシソ)<br>8-quinolinol(8-hydroxyquinoline, oxine) | $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$<br>[148-24-3]                      | 145.16  |

無機化学実験で扱ういくつかの器具（分かりにくいもの）



### 重湯煎（銅製）

※無機化学実験では、ウォーターバス  
あるいはアイスバスとして用います。



### ルアーフィッティング

※異径のチューブとチューブの接続  
あるいは注射器との接続に用います。



### メスフラスコ



### タイゴンチューブ



モール式ピンチコック



シリコンチューブ



スポイト（シリコンゴム製）  
※ゴム帽とも呼びます



ピッペ

※指の押さえによるゴムの  
で変形がバルブとなります



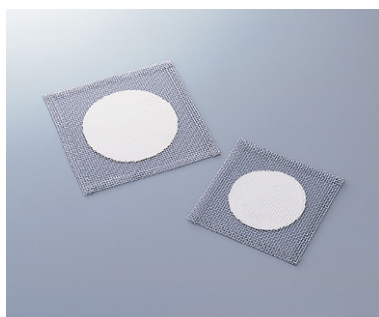
ミクロスパテル

※スパチュラ, あるいは  
スパチラとも呼びます



プラサジ

※プラスチック (ABS 樹脂)  
でできている薬さじです



ニューセラミック金網

※石綿 (アスベスト) は使わ  
れていません



三脚台



ガスバーナー

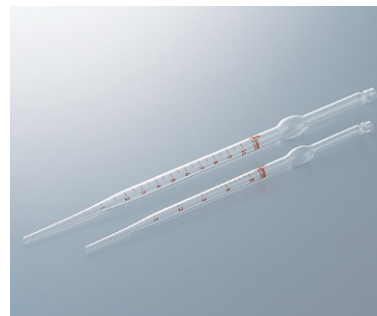


トング (または トングス)

※ルツボ挟みとも呼びます



サンプル管瓶



駒込ピペット



メスピペット



メスシリンダー



吸引ろ過瓶

※単に吸引瓶とも呼びます



水流ポンプ（金属製）

※アスピレーターとも呼びます



水流ポンプ（テフロン製）



洗浄瓶

※単に洗瓶とも呼びます



バイルシュタイン塩素検査棒

※銅線の先に試料（塩素系ラップフィルム等）をつけ、炎の中に入れるだけです。ハロゲンが含まれていれば銅の炎色反応である鮮やかな緑色を観察することができます。



カッセロール



UV（紫外線）ランプ

※上に向けてはいけません



No.2: 保留粒子径  $5\mu\text{m}$ , 定性用



No. 5C: 保留粒子径  $1\mu\text{m}$ , 定量用



pH 試験紙

※pH 測定範囲：1～11

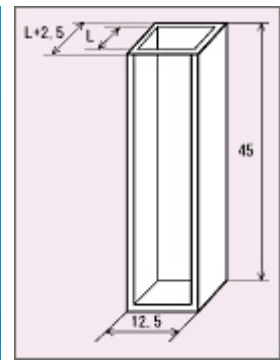


ブフナー型漏斗

※ヌッチェとも呼びます

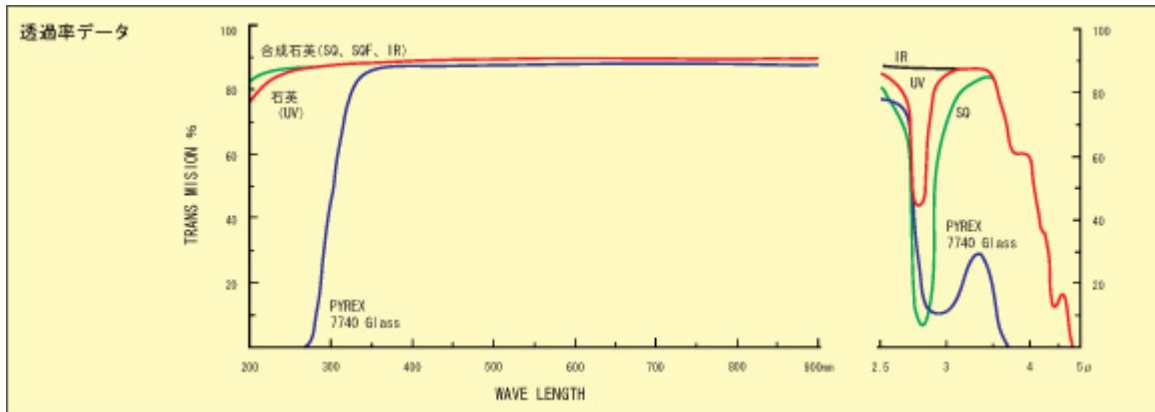


磁製乳鉢（乳棒付）



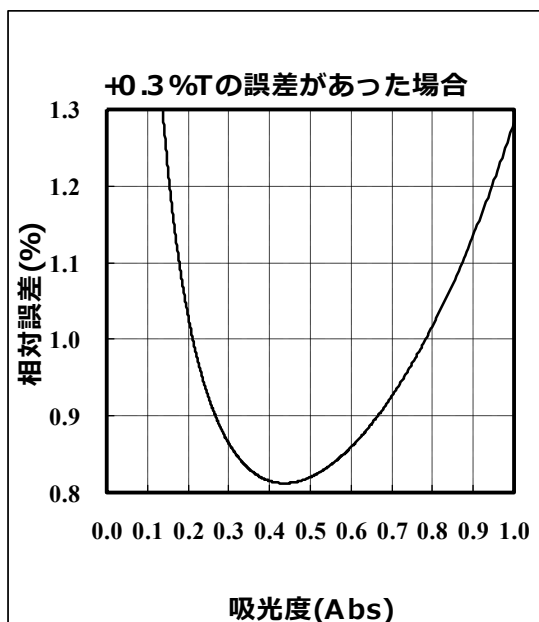
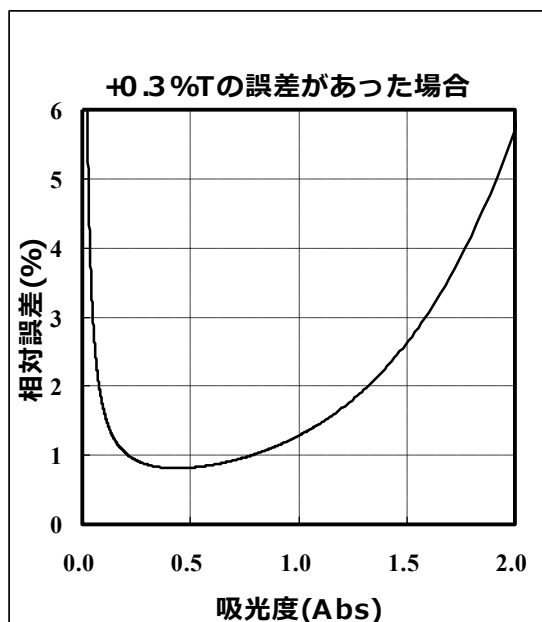
日立ダブルビーム分光光度計  
U-2000 (自記分光光度計)

石英ガラスセル



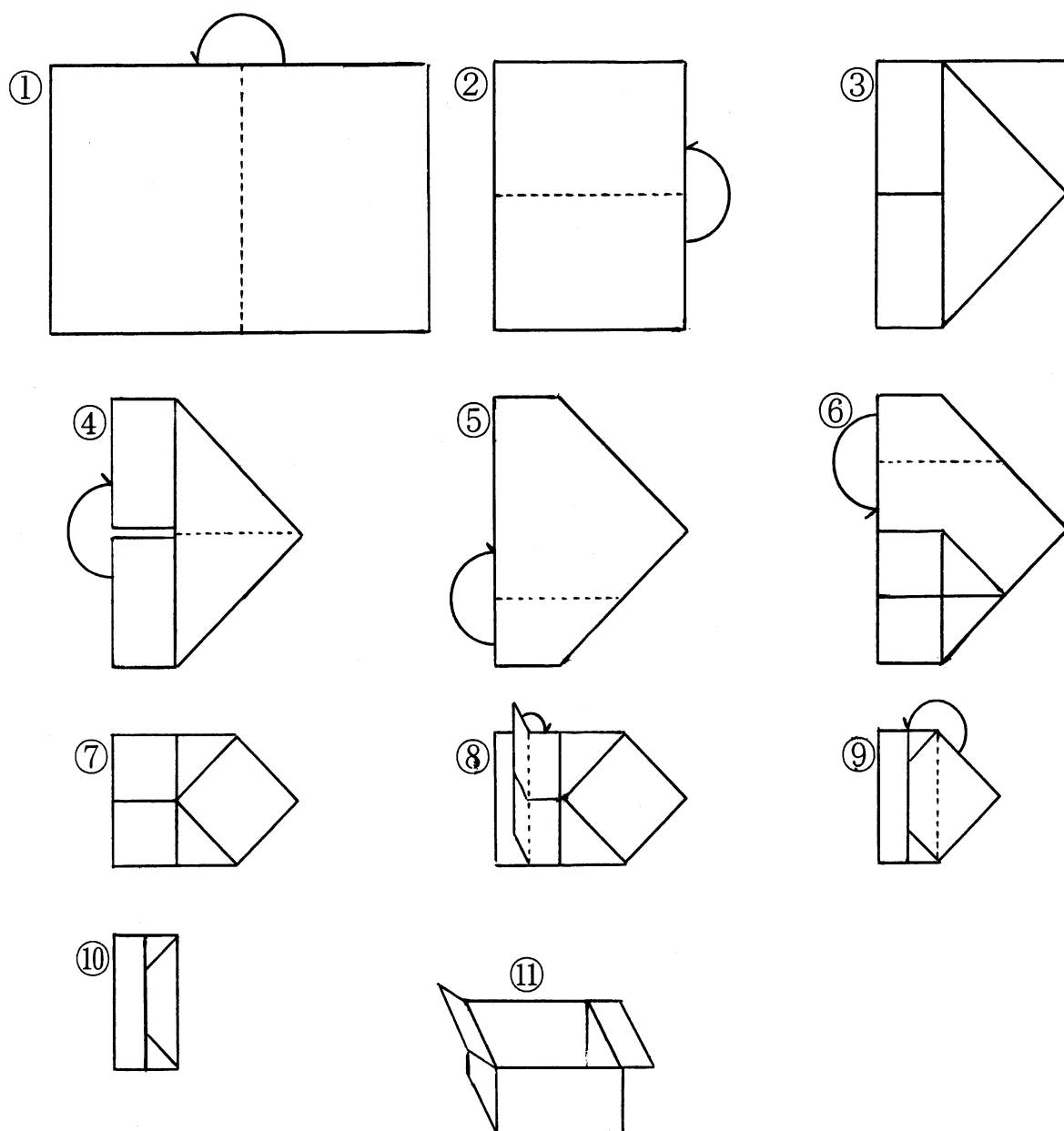
| 記号  | 材質名        | 特性                                                                                  |
|-----|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| G   | パイレックスガラス  | 主に可視域で使いし320nm~2.0μmで使用できます                                                         |
| UV  | 石英ガラス      | 光学用石英ガラスで200nmの紫外域から2.5μmの近赤外域で使用できます                                               |
| SQ  | 合成石英ガラス    | 高純度合成石英ガラスで紫外光の透過に優れ180nmの遠紫外域から2.5μmの近赤外域まで使用でき蛍光の少ない材質です                          |
| SQF | 無蛍光石英ガラス   | SQ(合成石英)よりさらに蛍光の少ない最高級合成石英ガラスで微量分析および高感度分析ができます                                     |
| B   | ブラック石英ガラス  | セルの側面に使用する材質で側面に当たる光をカットし光の透過及び散乱などを防ぎます<br>マイクロセルなどマスクなしで使用できます(光透過面には、SQを採用しています) |
| IR  | 赤外用合成石英ガラス | 高純度無水合成石英ガラスで180nmの遠紫外から3.5μmの赤外域まで使用できる材質で蛍光の少ない材質です                               |

| 材質     | 波長      | 200nm  | 220nm  | 240nm  | 340nm  | 400nm  | 800nm  |
|--------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| G      | パイレックス  | -      | -      | -      | 80 %以上 | 84 %以上 | 86 %以上 |
| UV     | 石英      | 70 %以上 | 80 %以上 | 83 %以上 | -      | -      | 88 %以上 |
| SQ・SQF | 合成石英    | 80 %以上 | 82 %以上 | 83 %以上 | -      | -      | 88 %以上 |
| IR     | 赤外用合成石英 | 80 %以上 | 82 %以上 | 83 %以上 | -      | -      | 88 %以上 |

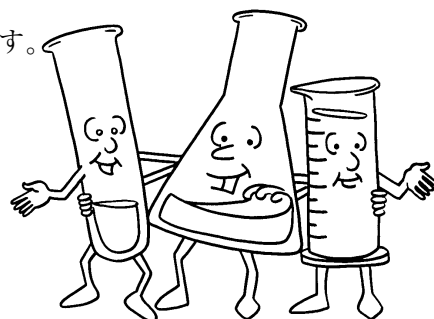


上皿天秤で大量の薬品をはかるときに便利な「薬置箱」の作り方

※ 下宿でピーナッツの殻やみかんの食べかすを捨てる簡易ゴミ箱としても使えます。



- ① 紙のきれいな面(印刷のない面)を内側にして、二つ折りにします。
- ② さらに二つ折りにします。
- ③ 開いて三角に折ります。
- ④ 反対側も三角に折ったら、開く向きを変えます。
- ⑤ 端を折り返します。
- ⑥ 反対側の端も折り返します。
- ⑦ 裏側も含め、四カ所すべての端を折り返します。
- ⑧ 端を巻くように二回折ります。
- ⑨ 裏側も同じように折ったら、反対側を折り返します。
- ⑩ 完成！ 使うときまでこの状態で保存します。
- ⑪ 使用時には広げて箱の状態にします。潮解性のある薬品には用いてはいけません。



1996年(平成8年)6月8日(土) 坂根弦太 作成  
 2014年(平成26年)8月25日(月) 坂根弦太 改定  
 2015年(平成27年)8月25日(火) 坂根弦太 改定  
 2016年(平成28年)8月31日(水) 満身 稔 改定