

とある化学の 基礎実験

くそじっけん

著: Uyan

(2009 年度入学理科一類 37 組)



… だ、だってロゴジェネレーター使いたかったんだもん！

はじめまして。70 ページを超えるまさかのボリュームですが、この文書は基礎化学実験のシケプリ的な something です。化学実験は総じて物理実験より簡単ですので、シケプリを必要とする状況はそれほど発生しないかと思いますが、たまに報告書の課題とかが難しいので参照してみてください。

このシケプリには基本的に、実験手順についての注意・予習問題と課題の解答例・補足や原理の説明、といったことが書いてあります。実験手順は教科書と同じ項立てで、箇条書きで書きました。予習問題・課題はある程度説明を付しつつ解答っぽくまとめ、詳しい説明は補足に譲ってあります。ただし、補足は筆が滑りがちで実験に関係ない事が 8 割を占めているのでご注意を (笑)

なお、2009 年度冬学期の経験をもとに書いているシケプリなので教官の指示等が微妙に変わっている虞のあることをご了承下さい。最後に私とシケ長様という神ペア (嘘) の実験データ + α を載せておきました。



著作権について: この文書 (含画像) は the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported でライセンスされています。シケプリでパブリックドメインに属さないとか何事ですが使用した画像の関係で仕方なく …。

This file (including figures and pictures) is licensed under the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported license.

You are free:

- **to share**— to copy, distribute and transmit the work
- **to remix**— to adapt the work

Under the following conditions:

- **attribution** —You must attribute the work in the manner specified by the author or licensor (but not in any way that suggests that they endorse you or your use of the work).
- **share alike** —If you alter, transform, or build upon this work, you may distribute the resulting work only under the same or similar license to this one.

(license details: <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode>)

目次

はじめに	i
実験 1 ニトロ化反応	1
実験 2 グリニャール反応	11
実験 3 金属錯体の合成	15
実験 4 原子スペクトル	18
実験 5 電子スペクトルと計算化学	26
実験 6 反応速度定数と活性化エネルギー	39
実験 7 酸解離定数の測定	42
実験 8 分光光度法による鉄の定量	50
実験 9 電気泳動法によるタンパク質の分離と分子量の推定	58
実験 10 無機陽イオンの定性分析 I	61
実験 11 無機陽イオンの定性分析 II	65
実験 12 無機陽イオンの定性分析 III	68
あとがき	70
付録 A 実験データ集	71
付録 B ボツになったロゴたち	76

実験 1

ニトロ化反応

終了目安時刻—16:00

原理の難易度—やや難

概要

アセトアニリドを硫酸に溶かしていろいろ反応させて *p*-ニトロアニソンを合成し、それを薄層クロマトグラフィで確認する実験です。濾過が多いので少し面倒かもしれません。

実験手順

サンドバスの準備

- 「絶対に 2 より大きくするなよ！」 前フリですね、分かります ww
- あえて有効数字を考えれば 1.5 ~ 2.4 までは …

アセトアニリドのニトロ化

- 服に付いた濃硫酸をほっとくと穴が開くことがあります。
- アセトアニリドが溶けると溶液は黄色透明になります。
- なるべく低温下で濃硝酸を入れた方がいいです。1 滴 1 滴冷やしながらゆっくりと。温度が高いと *o*-ニトロアニリン (不純物) の生成量が増えます。
- ガラス棒にくっついたアセトアニリドは、10 分間かき混ぜているときに (極) 太試験管の側壁にこしこし擦り付けるとそこそことれます。
- *o*-ニトロアニリン (*o*-ニトロアセトアニリド) の方が濃い黄色なので、これの生成量が多いと結晶を洗浄しても薄い黄色にしかありませんが、特に問題ありません。

p-ニトロアセトアニリドの加水分解

- 6M 塩酸は手に付くとやばい ww by ひづめ (^ ^)
- 塩酸を入れた直後は山吹色っぽい色 とけると茶色透明に。
- 実験 1 ~ 3 で必ずおいてあるのにほとんど出番がない薬さじ。可哀相なのでなす型フラスコを砂風呂に入れるときに使ってあげて。
- フラスコの側面についた固体は、フラスコ内の溶液が温まってからゆすってやれば溶液に簡単に溶け

ます。

- 8%NaOH は 10.8ml でお k.

再結晶

- 収量を量るときはよく水分をとってから量りましょう。ただし収量があまりに少なそうときは水分で誤魔化すのもありかも。
- 実験 1～3 に共通することですが、収率はよっぽど低くない限り問題になりません。40～50% が標準ぐらいでしょう。
- 必要な水の量は予習問題の項で解説します。
- ダイアル 2 のままだと溶液の温度が 96 ぐらいまでしか上がらなくてうまく溶けてくれないことがあります。ダイアル 2.5 ぐらいにすれば 103 前後まで上がり、そこで一気にとけます。
- フラスコを冷やすときは濡雑巾で包むと早いかも。
- 精製後は綺麗な黄色針状きらきら結晶が得られます。

薄層クロマトグラフィー

- ガラス細管づくりは楽しいです。うにょーん。
- パスツールピペットはなんらかのゴムキャップを付けないと使えないような… 私は駒込ピペットのゴムを流用しました。
- ジクロロメタンはあっという間に揮発してしまうので注意。
- 生成をどれだけうまく低温でやったかにもよりますが、参照用には 1 つ、粗製物には 2 つ、精製物には 1 つ (精製の精度によっては 2 つになりますが 2 つ目は粗製物に比べて格段に薄くなります) のスポットができるはずです。色が濃くたくさん移動しているのが *o*-ニトロアニリンで、スポットの色も濃くなります。

予習問題

1.1 反応経路を考えると、最初のアセトアニリドと最終生成物の *p*-ニトロアニリンの物質量は等しい。アセトアニリド C_8H_9NO の分子量は 135, *p*-ニトロアニリン $C_6H_6N_2O_2$ の分子量は 138 だから、0.50g のアセトアニリドから得られる *p*-ニトロアニリンの理論量は

$$\frac{0.50 \text{ g}}{135 \text{ g/mol}} \times 138 \text{ g/mol} = 0.51 \text{ g}.$$

1.2 必要な 8%NaOH の量を x ml とするとそのうちに含まれる NaOH の物質量は

$$\frac{x \text{ mL} \cdot 1 \text{ g/mL} \cdot 0.08}{40 \text{ g/mol}} = 2.0x \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

これが 6M 塩酸 3ml と中和するので、 $2.0x \times 10^{-3} = 6 \times 3 \times 10^{-3}$ より $x = 9 \text{ ml}$ である。

1.3 100 の水 x g に p -ニトロアニリン 0.10g が溶ければよい. 100 における溶解度が 2.2g/水 100g なので、飽和状態では

$$\frac{2.2}{100} = \frac{0.10}{x} \Leftrightarrow x = 4.55 \text{ g} = 4.55 \text{ ml}.$$

注 粗製 p -ニトロアニリンの収量を y g とすれば同様に計算して必要な水の量は $\frac{100y}{2.2}$ ml です.

課題解答例

1.1 2つの理由が挙げられる. 1つは、アニリンは酸化されやすくニトロ化するための混酸で分解してしまう事. もう1つは、酸性下ではアニリンはアンモニウム塩となっているが、これはニトロ化などの求電子置換反応に対して m -配向性なので生成物に m -ニトロアニリンが混ざってしまう事である.

2番目の理由は実は怪しいかもしれませんが、配向性とあわせて詳しくは補足で.

1.2 反応熱で溶液の温度が一気に上がり、 o -ニトロアセトアニリドや、ジニトロ化合物等の目的ではない副生成物が多量にできると考えられる.

一説によると沸騰してパーン (゜o゜) するそうですが裏付けがとれませんでした.

1.3 p -ニトロアセトアニリドは水に不溶だが、加水分解反応で p -ニトロアニリン塩酸塩になると水に可溶となる. そのため全ての p -ニトロアセトアニリドが塩酸に溶けた時点で反応は完了している. そして、 p -ニトロアニリン塩酸塩は中和されると p -ニトロアニリンとなって再び水に不溶となり、結晶として析出することになる.

1.4 不純物の主成分は o -ニトロアニリンだと考えられる. なぜなら、アセトアニリドのニトロ化反応はオルト・パラ配向性であるから. これを同定するためには、純粋な o -ニトロアニリンと今回の実験で得られた粗製 p -ニトロアニリンを薄層クロマトグラフィーで並べてスポットし、移動度を比べればよい.

融点や沸点も選択肢に入りますが、不純物だけをとりだすのが面倒そうなので...

補足

有機化学にはさまざまな反応がありますが、その原動力となっているのは分子内の電子の偏りをもたらしさまざまな求電子反応や求核反応を引き起こす電子的効果 (誘起効果・共鳴効果・超共役効果) だと考える事ができます. これらの効果について、今回の実験の反応を例に挙げつつみていきます.

誘起効果—I 効果 Induction effect 教科書 P96 にも多少書いてありますが、誘起効果とは原子や置換基の電気陰性度の差によって起こる、 σ 結合を通じて伝わる電気的な偏りです. 電気陰性度が大きい原子や置換基は電子を引きつけ、分子内に僅かな分極を生じさせます. これは今回の実験の説明においてはそれほど重要ではないのですが、実験 7 の酸の強さの説明では重要な役割を果たします.

共鳴理論—共鳴構造式の重ね合わせ 大雑把に言うと、共鳴 resonance 理論は、分子の反応性や安定性をその共鳴構造式 resonance structure (極限構造式と呼ばれることもあります) の共鳴という概念によって説明するものです. ある分子の構造が、原子核の配置はそのまま電子の配置だけが異なる複数個の共鳴構造式で書けるとき (どんな構造式でもいいというわけではなく π 電子の偏りを考えます 誘起効果は σ 結合の偏り・共鳴効果は π 結合の偏り)、その分子の真の状態を共鳴構造式の量子力学的な (波動関数のような) 重ね合わせである混成体 (hybrid) だと考えます. これを例えば次の図 1.1、図 1.2 のように表します (出典は Wikipedia).

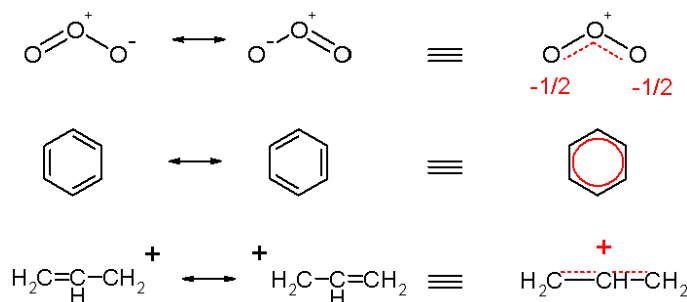


図 1.1 オゾン・ベンゼン・アリルカチオンの共鳴構造

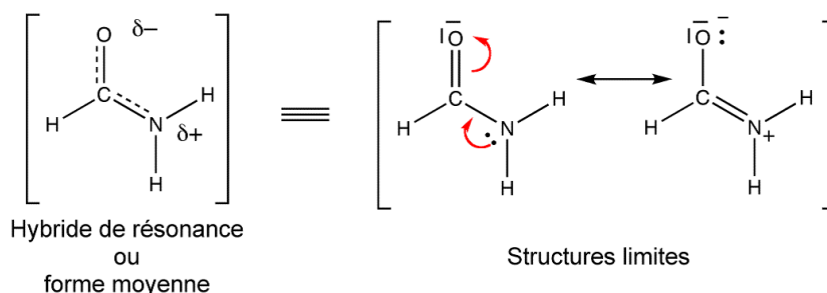


図 1.2 ホルムアミドの共鳴構造 (Author: Stephane.humbel, from Wikipédia "Mésomérie")

共鳴安定化 ある分子にこのような共鳴構造式が存在するとき、真の構造がその重ね合わせだとすると、電子は一つの原子だけでなく多数の原子間に非局在化 delocalization していると考えられます (ただし実際に電子が状態間で移動しているのではなく、あくまで状態の重ね合わせと考えます)。すると電子がより多くの正電荷の周りを移動していることになるためクーロン力の位置エネルギーが減少し、その分子はより安定になります。これを共鳴安定化とよび、このことによって得られるエネルギーの低下分を共鳴エネルギー resonance energy と呼びます。しかし、ある分子に書ける共鳴構造式の数が多いほどその分子が安定というわけではなく、どの共鳴構造式がどれほど安定で混成体に寄与しているかはしかるべきエネルギー計算が必要で、定量的な計算を要します。このような共鳴の考え方は量子化学における原子価結合法 (Valance Bond, VB 法) と共通している部分が数多くあります (原子価結合法については後述)。

共鳴効果 安定化だけでなく、共鳴によって分子内に電荷の偏りが生じることを共鳴効果 (R 効果) と呼びます。例えば O 原子は非共有電子対 lone pair を持っているのでベンゼン環上に電子を供与する事ができ、フェノキシドイオンには次ページの図 1.3 のような電荷の偏りが生じることになります。また、ニトロ基-NO₂ の N 原子は電気陰性度の大きい O 原子と結合しているために O⁻-N⁺=O のように分極して空の電子軌道を持っているのですが、そこにベンゼン環上の π 電子をひきつける事ができるので、ニトロベンゼンには図 1.3 のような電荷の偏りが生じるようになります。

芳香族求電子置換反応 Electrophilic aromatic substitution, EAS 今回の実験のニトロ化では HNO₃ が濃硫酸によってニトロニウムイオン nitronium ion NO₂⁺ を生じ、それによってカルボカチオン (カルボは炭素 carbon, カチオン cation は陽イオンの意) 中間体を経てニトロ置換化合物が生成しているのですが、このように芳香環に求電子試薬 Electrophile が反応して置換する反応を芳香族求電子置換反応といいます。この反応は次のように進行します (図 1.4 も参照)。

1, 求電子試薬 E⁺ がベンゼン環に接近し、付加反応が起こって中間体のアレニウムイオン arenium ion が生

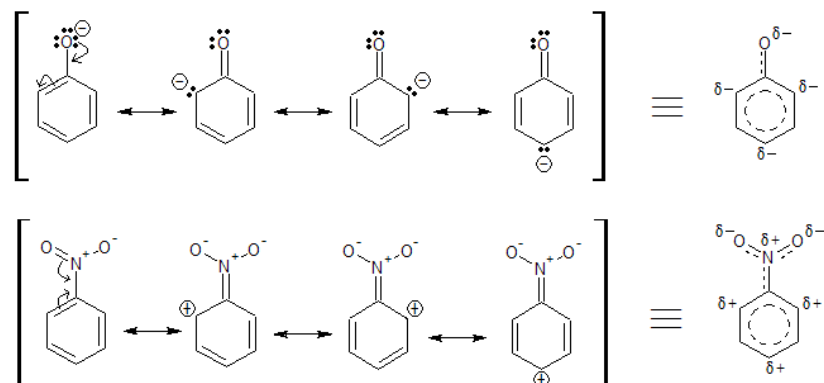


図 1.3 上がフェノキシドイオン・下がニトロベンゼンの共鳴構造

成する (芳香環が壊れるので分子のエネルギーが大きくなる 吸熱反応).

2, アレニウムイオンからプロトン H^+ が脱離する (芳香環が再生するので分子のエネルギーがかなり小さくなる 発熱反応).

この反応において最も不安定な化合物はアレニウムイオンであり, かなり大きなエネルギーを要するこのアレニウムイオンの生成反応が律速段階です. よってアレニウムイオンの相対的安定性が反応の頻度を決定することになります. つまり, より安定なアレニウムイオンを生成するような反応は他の反応に比べて活性化エネルギーが小さいのでエネルギー的に有利となり, 反応が起こりやすくなります.

そしてこのアレニウムイオンの正電荷が図 1.4 のように共鳴によって非局在化している事が, ベンゼン一置換体の配向性に重要な影響を及ぼしています.

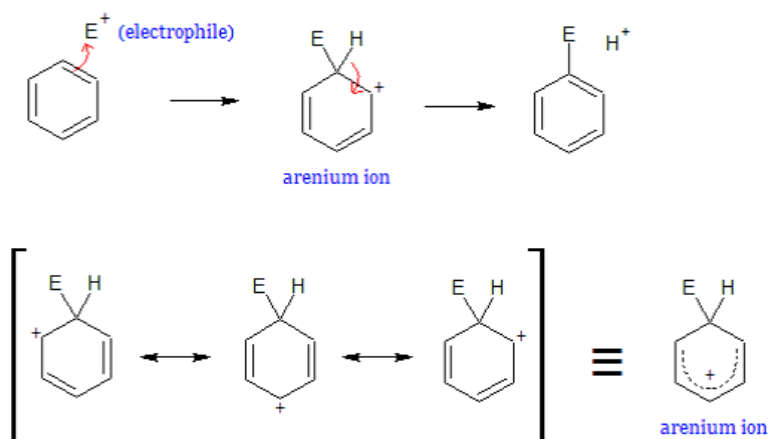


図 1.4 上段は EAS の反応機構・下段はアレニウムイオンの共鳴構造. 赤矢印は電子の移動を表します.

なお, 芳香族求電子置換反応にはニトロ化・スルホン化・ハロゲン化・フリーデル・クラフツ反応 (アルキル化) Friedel-Crafts reaction (alkylation) などが属します.

ハロゲンは求電子試薬 E^+ をつくらないようにも思うかもしれませんが, 頻度が少なく反応速度も遅いものの一応 Cl^+-Cl^- といった化学種は存在しますし, $AlCl_3$ 等の Lewis 酸 (電子対受容体) をハロゲンに作用させるとかなり反応活性が高い $Cl-Cl^+-Al^-Cl_3$ といった複合体が生成します.

求電子置換反応についてオルト・パラ配向性の置換基——電子供与性基——さて、ベンゼン—置換体における求電子置換反応を考えてみましょう。置換基は主に反応の速さ・配向性（置換反応が起こる位置の割合）に影響を及ぼしますが、ここではまず配向性について考えます。

結論から述べると、以下のような電子供与性の置換基（つまり非共有電子対を持っている置換基）は求電子置換反応に対してオルト・パラ配向性 orientation を示します。アルキル基だけは lone pair を持っていませんが、後に述べる超共役効果を考えることによって（やや弱い）電子供与基とみることができます。

$-\ddot{\text{F}}, -\ddot{\text{Cl}}, -\ddot{\text{Br}}, -\ddot{\text{I}}, -\ddot{\text{N}}\text{O}_2, -\ddot{\text{O}}\text{H}, -\ddot{\text{O}}\text{R}, -\ddot{\text{O}}\text{COR}, -\ddot{\text{N}}\text{H}_2, -\text{CH}_3, -\text{R}$ (R は炭化水素基, つまりアルキル基)

これらの置換基がオルト・パラ配向性を示す理由は、その反応中間体の安定性によって説明されます。すなわち、求電子試薬 E^+ がベンゼン環を攻撃する位置によって 3 つのカルボカチオン中間体が考えられるのですが、その中間体について共鳴構造を考えてみると次のようになります。

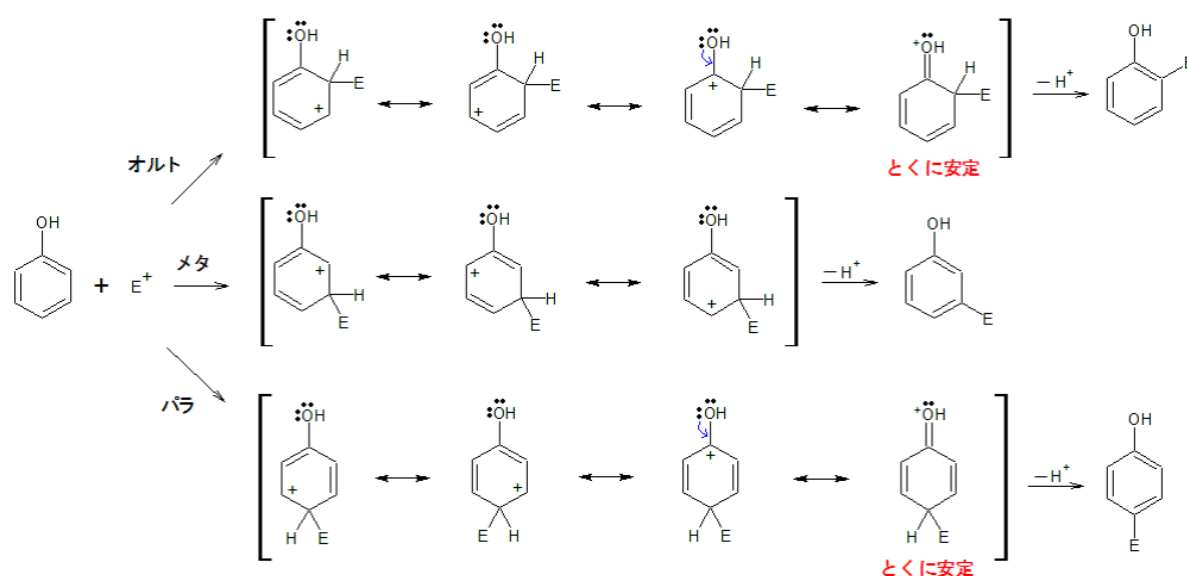


図 1.5 オルト置換体・パラ置換体を生成する中間体には安定な共鳴構造が存在します。

この中で、 E^+ がオルト位・パラ位に付加した中間体に存在する 4 つ目の共鳴構造式は他の構造式よりも結合が 1 つ多く（炭素-酸素 π 結合）、しかも全ての炭素原子がオクテット則を満たしている（他の構造式ではカチオン部に最外殻電子 6 個の炭素原子が存在）、その安定性は高いと考えられます。これの寄与が大きいいためオルト位付加・パラ位付加の中間体はメタ位付加の中間体に比して安定であり、その結果生成物もオルト置換体・パラ置換体が多くなります。

この考えでいくとオルト置換体とパラ置換体が 2:1 の割合で生成するはずですが（オルト位は 2 つあります）、現実の生成比は 2:1 ではなく、ほとんどパラ置換体が生じる反応もあります。これは立体障害と呼ばれるもので、置換基が大きくてかさばっている場合に求電子試薬がオルト位に結合すると、置換基と求電子試薬が近くなりすぎて反発し中間体が不安定になることによります。そもそも求電子試薬が接近する段階からでっかい置換基が邪魔をしてオルト位への求電子攻撃を妨げてしまうので、生成物はパラ置換体が多くなると考えることもできます。

求電子置換反応についてメタ配向性の置換基——電子吸引性基——逆に、求電子置換反応についてメタ配向性となる置換基は電子吸引性の置換基です。これらは陰性度の高い原子と結合していて分極正電荷をもつことが多く、ベンゼン環上の π 電子をひきつけます。例えば次のような置換基が挙げられます。



これらの置換基がつくとメタ配向性になる理由は、図 1.6 のように electrophile がオルト位・パラ位に付加した中間体には正電荷同士同士が接近する不安定な共鳴構造が存在し、中間体が全体として不安定になってしまうからです。メタ配位の中間体でも正電荷同士の反発があるとは考えられますが、正電荷が隣接するような共鳴構造が存在しないのでその不安定化の度合いは小さいと考えられます。つまり、メタ配向性は「不安定ではない」という消極的選択の結果生じる現象だといえます。

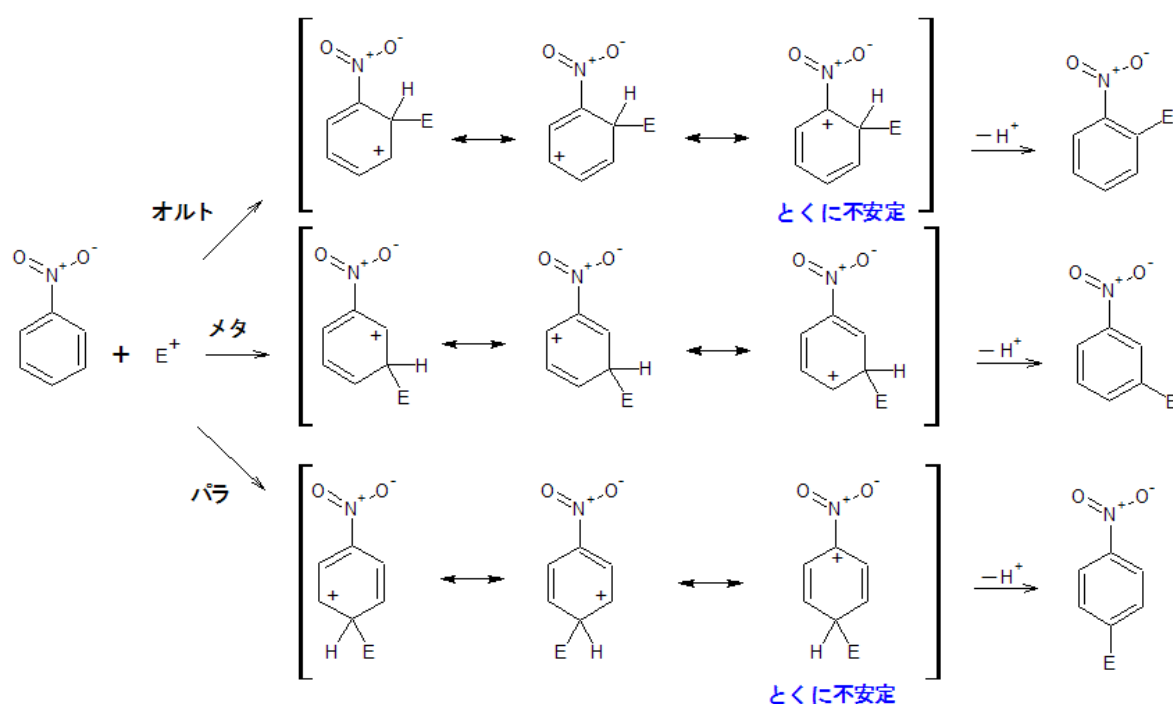


図 1.6 いずれの共鳴構造式も不安定ではありますが、その度合いが異なります。

配向性の理論を今回の実験に適用してみる。それでは今回の実験のアセトアニリドのニトロ化について配向性を考えてみましょう。置換基は $-\text{NHCOCH}_3$ で、これは電子供与性の基です。よってアセトアニリドは芳香族求電子置換反応であるニトロ化に対してオルト・パラ配向性を示しますが、立体障害によってパラ位への攻撃が多くなり生成物は *p*-ニトロアセトアニリド中心になります。実験では反応溶液を氷冷していましたが、これをしていないと求電子試薬 NO_2^+ の持つエネルギーが大きくなって、活性化エネルギーが大きいオルト位付加中間体を經由するニトロ化反応もそれなり起こってしまい生成物に *o*-ニトロアニリンが増えてしまいます。

ちなみに、 $-\text{NH}_2$ 基は電子供与性でオルト・パラ配向性なのでアニリンをそのままニトロ化すればいいんじゃないかと思われるかもしれませんが、課題 1.1 の解答に示したようにアニリンは酸化されやすく混酸中でご臨終してしまいますし、酸性溶液中では $-\text{NH}_2$ 基は $-\text{NH}_3^+$ という形になって電子吸引性になってしまうからそのままニトロ化するわけにはいきません。

……と書きましたがどうやら -NH_2 基は -NH_3^+ という形になって電子吸引性になるから、という理由はアニリンのニトロ化においてはすこし怪しいようです。アニリンと過剰量の Br_2 を反応させると2,4,6-トリブロモアニリンが生成しますが、この反応では途中で生じた HBr によって -NH_2 基が $\text{-NH}_3^+\text{Br}^-$ になっていきます。しかし反応が進行しても反応速度が低下するだけで、最終生成物はオルト位・パラ位が全て置換された2,4,6-トリブロモアニリン中心だという事実があります。この2つの事実を説明するためには、 $\text{-NH}_3^+\text{Br}^-$ という形になった化合物に臭素化は起こらず、 $\text{-NH}_3^+\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{-NH}_2$ という平衡によって存在する僅かな量のアミンに臭素化が起こっていると考えざるをえません（この議論は参考文献[1-1]によります）。 $\text{-NH}_3^+\text{Br}^-$ のN原子は正電荷を持っているため電子吸引性で反応を不活性化しますし、 -NH_2 基は反応を活性化するのでこれは理に合っていますが、そうするとアニリンをニトロ化するときアンモニウム塩 -NH_3^+ になってメタ置換体が生成してしまうという説明は成り立たないことになります。つまり *m*-ニトロアニリンは反応速度が遅すぎて生成せず、むしろ量は少ないものの反応速度が速いためアンモニウム塩になっていないアニリンが反応して *p*-ニトロアニリンが生成するということです。ただし、あくまでもアニリンが酸化されなかったらという仮定の話ですから現実的ではないかもしれません。

反応を活性化するかどうかと配向性は別の話 次に置換基による反応性の変化を考えます。ここでの反応性とは無置換ベンゼンに対する求電子置換反応の速度と比べたものであることに注意してください。

反応を活性化する基 反応を活性化する基、つまり求電子置換反応が無置換ベンゼンに比べて素早く起こるようになる置換基には、オルト・パラ配向性を示す電子供与性基の大半が当てはまります。例えば、アミノ基 -NH_2 やヒドロキシ基 -OH は求電子置換反応を非常に活性化します。これは無置換ベンゼンの反応で生じる中間体よりもこれらの置換基が付いたベンゼン置換体から生じる中間体の方が安定であるから、と説明することができます。あるいは、電子供与性基がベンゼン環上の π 電子密度を高めていて求電子試薬の攻撃を受けやすくしているから、と説明する事もできます。

しかしオルト・パラ配向性の置換基全てが反応を活性化するかといえば決してそういうわけではなく、ハロゲンはむしろ反応をやや不活性化し、アミド -NHCO- やエステル -OCOR はそれほど反応を活性化しません。ハロゲンについては不活性化基の項で述べるとして、アミドとエステルが反応をそれほど活性化しない理由は次のような共鳴構造の存在によってベンゼン環上への電子供与性が弱まっている為だと考えられます。

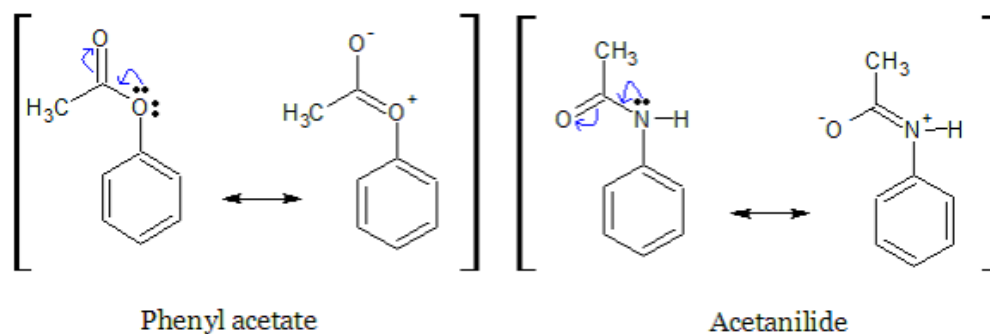


図 1.7 左が酢酸フェニル、右がアセトアニリド。

ちなみに、アニリンに求電子置換反応を行うと反応性が高すぎて反応を制御できなくなってしまうので、しばしばアセトアニリドにしてから置換反応を行います。これは課題 1.1 の答にもほんの少しだけ関わるかもしれませんが、あくまでもニトロ化をアセトアニリドに対して行う主たる理由はアニリンの酸化分解です。

反応を不活性化する基 反応を不活性化する基には、メタ配向性を示す電子吸引基の全てと、一部のオルト・パラ配向性置換基（ハロゲン）が含まれます。メタ配向性の電子吸引基が反応を不活性化するのは、

- ① やや陽性で正電荷を帯びた置換基がアレニウムイオンの正電荷と反発するため中間体が不安定になるから
- ② 置換基がベンゼン環上の π 電子密度を低下させ求電子攻撃が起こりにくくなるから

という 2通りの説明が考えられます。ハロゲンについては、ハロゲン基が強い電気陰性度を持つので

- ① 電子供与性が弱まり、中間体の安定化が効果的でないから
- ② むしろ電子をひきつけ、ベンゼン環上の電子密度が低下するから

という理由が考えられます。ハロゲンは反応を不活性化しますが、オルト位・パラ位付加の中間体の方がメタ位付加の中間体よりも安定なのでオルト・パラ配向性を示します。配向性と反応性は別問題なのです。

アルキル基が電子供与性を示すことについて——超共役 Hyperconjugation 効果 ものの本にはメチル基-CH₃ は電子供与性と書いてありますが、これは超共役 hyperconjugation という少し特殊な事情によるものです。通常の共鳴は π 電子の偏りを考えて表現しますが、超共役では C 原子の π 結合軌道とその隣の C 原子の C-H 間 σ 結合軌道が相互作用します。図にして書くと次のようです。

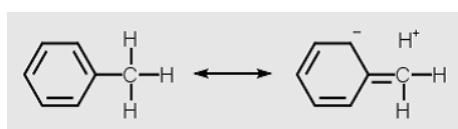


図 1.8 トルエンの超共役効果



図 1.9 アルキルカチオンの超共役効果

(図の出典：IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.)

ちょ www なにその共鳴式 www 反則だろ www って思った人がいるかもしれません。だって σ 結合ぶち切って共鳴に使うとか何事だお・・・何やら場当たり的な説明、という感じは拭えません。しかしこれは下の図 1.10 のように C⁺ 原子の空の p 軌道と C-H 結合の σ 軌道が空間的に近いので相互作用できることから正当化されます。さらにいえば量子化学の分子軌道法による計算でも超共役効果を支持する結果が得られています。

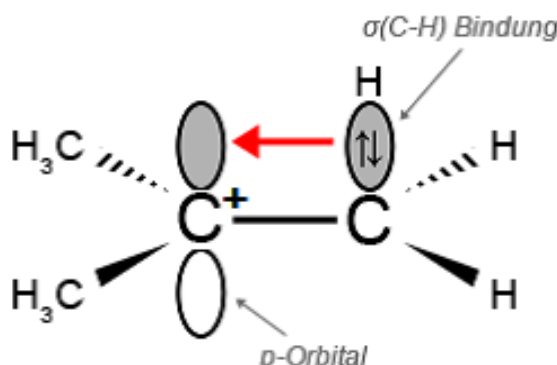


図 1.10 C⁺(CH₃)₂-CH₃ の超共役効果. 矢印の方向に電子が流れ込んで非局在化できる (出典: Wikipedia "Hyperkonjugation" (独語) を改変).

ベンゼン環に結合したメチル基 $-\text{CH}_3$ の場合は $\text{C}-\text{H}$ 結合の σ 軌道とベンゼン環上の π 電子軌道が相互作用し、図 1.8 のような共鳴構造が存在すると考えてもよいことになります。

さらにこの超共役によって、カルボカチオン (C^+ を含む陽イオン) やアルキルラジカル ($\dot{\text{C}}$ を含む炭化水素) の安定性の相違を説明できます。正電荷を持った炭素原子にアルキル基 (炭化水素基) がいくつ結合しているかによってカルボカチオンは第一級・第二級・第三級に分類されますが、その安定性は第三級 $>$ 第二級 $>$ 第一級となっています。例えば $\text{C}^+(\text{CH}_3)_3 > \text{C}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2 > \text{C}^+\text{H}_2(\text{CH}_3)$ です。これは C^+ の p 軌道に超共役で相互作用できる $\text{C}-\text{H}$ 間 σ 軌道がいくつあるかがカギになっていて、 $\text{C}^+(\text{CH}_3)_3$ は隣接する C 原子に合計 9 コの超共役できる $\text{C}-\text{H}$ 結合があるのに対し $\text{C}^+\text{H}_2(\text{CH}_3)$ は 3 コしかありません。よって $\text{C}^+(\text{CH}_3)_3$ の方が超共役効果をよりたくさん受けられるのでやや安定になります (電子の非局在化!)。これと同様に、 C^+ 原子により多くの炭化水素基が付いている第三級のカルボカチオンの方が超共役の恩恵をたくさん受けられるのでより安定になります。このカルボカチオンの安定性の性質から、炭素二重結合への付加反応についての経験則、マルコフニコフ則 Markovnikov rule も説明できます。

共鳴理論と原子価結合法、分子軌道法 今回の実験の説明では共鳴理論を駆使しましたが、この共鳴理論は量子化学 (化学結合・物性を量子力学の観点から説明する学問) の手法の一つである原子価結合法と深い関わりがあります。また、原子価結合法に対比されるもう一つの量子化学的手法として分子軌道法があります。

原子価結合法では電子をある原子の原子軌道に局在化したものと考えます。例えば、水素分子の全電子を表す波動関数を、[水素原子 H_a の $1s$ 軌道に電子 1 が、 H_b の $1s$ 軌道に電子 2 が入っている状態] もしくは [水素原子 H_a の $1s$ 軌道に電子 2 が、 H_b の $1s$ 軌道に電子 1 が入っている状態] と考えて

$$\psi(1, 2) = c_1\varphi_{\text{H}_a}(1)\varphi_{\text{H}_b}(2) + c_2\varphi_{\text{H}_a}(2)\varphi_{\text{H}_b}(1)$$

とします。係数 c_1, c_2 は変分法等で決めます (変分法を使った簡単な計算が実験 5 の補足にあります)。しかしこの原子価結合法では電子が各軌道に局在化していると考えているので、これまで述べてきたような π 電子の非局在化や、 CH_4 分子の結合が 4 本全て等価であることなどが説明できません。そこで導入されたのが共鳴や混成の考え方で、分子の状態を電子が局在化した共鳴構造の重ね合わせだとしました。これによって共鳴理論の定量的な (量子化学計算的な) 扱いが可能になった一方、複雑な化合物では考慮すべき共鳴構造が一気に増大して計算が手に負えなくなってしまうという欠点があり、現代の量子化学では次に述べる分子軌道法が主流になっていきました。

分子軌道法では電子が分子全体に広がった分子軌道に入ると考えます。つまり軌道自体が分子全体に非局在化したものであると考え、水素分子の全電子の波動関数を次のように表します。

$$\psi(1, 2) = c_1\phi_1(1)\phi_1(2)$$

ここで ϕ_1 は水素分子の分子軌道の一つで、分子が基底状態にあると考えて電子が両方ともエネルギーの一番小さな軌道に入っているとしました。一見すると分子軌道法の方が項が少なく計算が簡単そうに見えますが、分子軌道を求める計算があるので水素分子に関してはそれほど計算量が変わりません。しかし複雑な化合物になったときに分子軌道法は原子価結合法より扱いが簡単になります。さらに、分子軌道自体が非局在化しているので共鳴という概念を持ち出すまでもなく電子の非局在化が説明できます。

なお、今回の置換反応の配向性は分子軌道法の立場からも示すことができます。

有機化学反応について参考にした図書

- [1-1] Marye Anne Fox & James K. Whitesell. *Core Organic Chemistry* (Jones & Bartlett Pub., 1997)
- [1-2] J. McMurry & E. Simanek 著、伊東 椒・児玉 三明 訳。"マクマリー有機化学概説" (東京化学同人, 2007)

実験 2

グリニャール反応

終了目安時刻—16:05

原理の難易度—普通

概要

グリニャール (Grignard) 試薬なるものをつくり、いろいろ反応させて最終的に安息香酸を合成します。Grignard 試薬は有機合成のエースみたいな奴で、その世界では (ご褒美) 結構重要らしいです。実験では合成した安息香酸の赤外吸収スペクトルを測定して本当に安息香酸が合成されたか一応確認します。グリニャール反応を終えるまでは水分との闘いです。

実験手順

安息香酸の合成

- 水分はこの実験の大敵なので十分注意しましょう。水があると Grignard 試薬が水と反応してしまい安息香酸ができません。詳しくは課題 2.1 で。
- よく見るとなぜか漏斗だけきちんと乾燥されてないという罫。漏斗を使わないでフラスコから直で側管付滴下漏斗に移した方が無難です。
- 側管付滴下漏斗のコックはちゃんと締めましょう。たまにテフロンがやられて締めすぎると空回りしてしまう残念な漏斗がありますがその時は諦めてください。私の班はコックがどうしても不完全になる残念な漏斗で、気が付いたら全部滴下されてました (笑)
- なかなか反応しないときは遠慮なく TA にヨウ素を入れてもらいましょう。ヨウ素を入れると反応が始まりやすくなる理由は、マグネシウム表面の酸化膜 MgO を MgI_2 として取り除き、中の Mg がむき出しになって Grignard 試薬と感ぜやすく反応しやすくなるからです。
- 反応が始まるまで結構時間がかかる場合があります。私の班は 13:42 に攪拌を開始し、14:00 にヨウ素を投入、14:20 にようやく反応が始まりました。
- 反応中の色の変化は黄色～白 気泡、茶～黒濁といったところです。還流後は澄んだ黒色になります。
- 最後の塩酸塩は黄色っぽい感じになります。

安息香酸の抽出

- ガス抜きはくれぐれも人がいない方向へ向けてやりましょう。

- 分離してるギリギリまで抽出する必要はなくて、大部分取り出せばお k です。
- 余談:このとき抽出した水層をノートにこぼしてしまったんですが、なぜかノートには茶色い染みと ether 臭が...

赤外吸収スペクトルの測定

- よくすりつぶすことは大事みたいです。
- なるべく薄くすることも大切。 鋭いスペクトルを得るため。

予習問題

2.1 反応経路を考えると、最初のプロモベンゼンと最終生成物の安息香酸の物質量は等しい。プロモベンゼン C_6H_5Br の分子量は 156.9、安息香酸 $C_7H_6O_2$ の分子量は 122 だから、得られる安息香酸の理論量は

$$\frac{3 \text{ g}}{156.9 \text{ g/mol}} \times 122 \text{ g/mol} = 2.33 \text{ g.}$$

2.2 Grignard 試薬生成の反応式は $C_6H_5Br + Mg \longrightarrow C_6H_5BrMg$. C_6H_5Br の物質量は

$$\frac{3 \text{ g}}{156.9 \text{ g/mol}} = 1.91 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

であり, Mg の物質量は

$$\frac{0.5 \text{ g}}{24.3 \text{ g/mol}} = 2.06 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

だから, 反応が完了しても Mg は溶け残る。

課題解答例

2.1 Grignard 試薬が水と反応してベンゼンになってしまい、安息香酸が得られなくなってしまうから。

Grignard 試薬の Mg と結合している炭素原子は Mg の影響で電気的に陰性で、それが H_2O の水素原子 (O の電気陰性度が大きいので H 原子はだいたい陽性になっている) と反応してしまい結局炭化水素が、今回の実験ではベンゼン C_6H_6 ができることになります。反応式を書くならば次のような感じでしょうか。
 $C_6H_5MgBr + H_2O \longrightarrow C_6H_6 + MgBr(OH)$

2.2 安息香酸を最初は ether 層に抽出しているが、このとき水に溶ける有機物の不純物は除かれる。次の抽出では安息香酸を水層に抽出し、ether に溶ける無機物の不純物を除いている。このため、最終的に得られる安息香酸には不純物がほとんど含まれていないと考えられるから。

2.3 1700cm^{-1} 前後の $C=O$ 伸縮振動, 1600cm^{-1} 前後の $C=C$ 伸縮振動 (フェニル基), $900 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 前後の OH 変角振動, あたりを答えておけばいいと思います。実験で得られたスペクトルは教科書 P39 の図 2.4 と図 2.5 の重ね合わせなので、流動パラフィン由来のピークを書かないように。

補足

ヌジオール nujol 法による IR(InfraRed) スペクトル 参考として, 産総研 (独立行政法人産業総合技術研究所) の有機化合物スペクトルデータベース SDBS (<http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>) から引用してきた安息香酸 benzoic acid の IR スペクトルを載せておきます。下に書いてある数字の組は左側が吸収ピークの波数 wavenumber / cm^{-1} , 右側がその透過度 transmittance/% です。SDBS には KBr disk 法によるスペクトルもありますから, 教科書じゃ図が小さくてピーク波数が読み取れねーよって人は確認してみてください。ちなみに吸収ピークに対応する振動は「IR $\sim \text{cm}^{-1}$ 」とかでググれば割とすぐ出てきます。

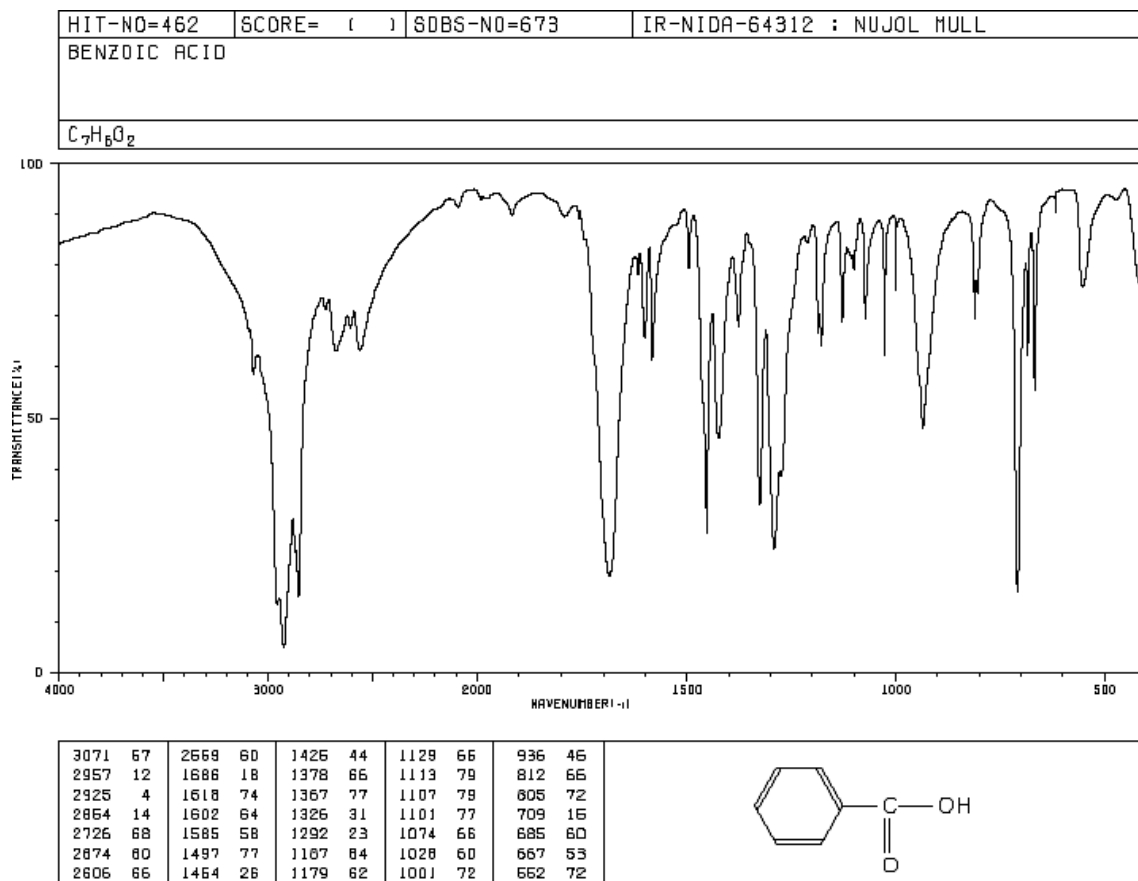


図 2.1 From SDBSWeb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, March 2, 2010)

Grignard reagent グリニャール試薬 Grignard reagent は溶媒中で会合や配位による複雑な組成を持っているとされ、次のようなシュレンク平衡 Schlenk equilibrium が存在することが分かっています。

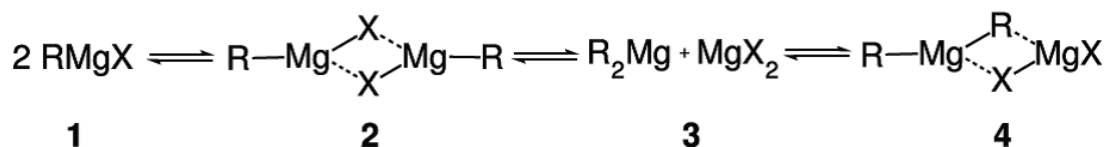


図 2.2 X はハロゲン, 2 は二量体 (dimer), 4 は会合体です. 出典は Wikipedia "Schlenk-Gleichgewicht" (独語)

この平衡は溶媒の種類や濃度によって移動します。例えばエーテル ether 中では平衡はやや左寄りですが、ジオキサン dioxane 溶媒中では平衡がほとんど右に偏ります。また、マグネシウムは 4 配位ですから配位性のあるエーテルやテトラヒドロフラン (tetrahydrofuran, THF) 中では Grignard reagent は溶媒が O 原子で配位した $\text{RMgX}(\text{Et}_2\text{O})_2$ や $\text{RMgX}(\text{THF})_2$ といった錯体で存在していると考えられ、実際これらは単離されています (参考文献 [2-2])。

反応機構については調べればすぐ出てきますし有機化学の教科書に書いてありますから省略しますが、スペースが余っているのでエステル 第三級アルコールの反応と CO_2 カルボン酸の反応の図を載せておきます。

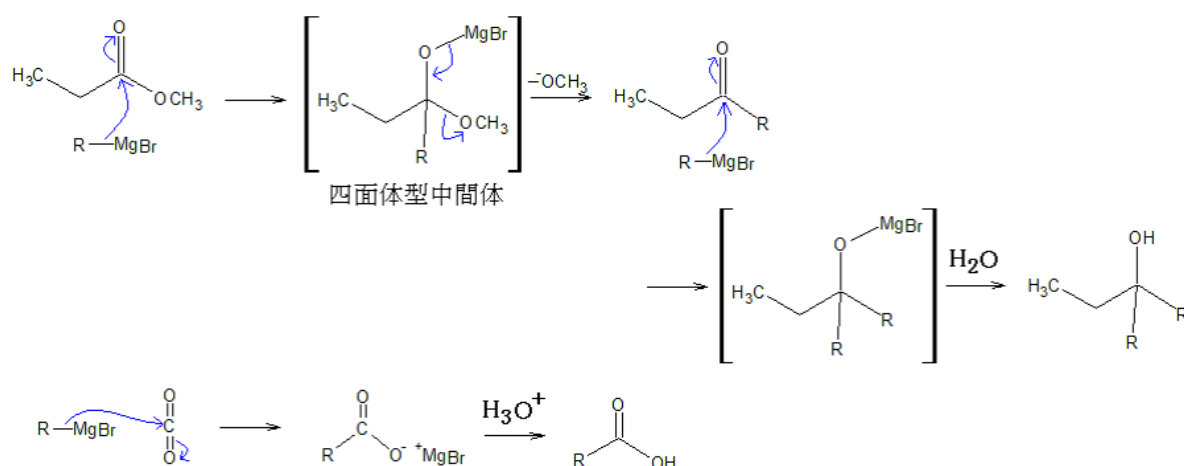


図 2.3 上段はエステルと grignard 試薬, 下段は CO_2 と grignard 試薬の反応

補足で参考にした文献

[2-1] 東郷秀雄. "有機人名反応 そのしくみとポイント" (講談社サイエンティフィク, 2005)

[2-2] 中村 晃. "基礎 有機金属化学" (朝倉書店, 1999)

[2-x] Grignard, V. Sur quelques nouvelles combinaisons organométalliques du magnésium et leur application à des synthèses d'alcools et d'hydrocarbures. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*. **130** 1322–1325 (1900) Grignard の原論文. 一応雰囲気だけ読みましたがフラ語論文は無理 ww

実験 3

金属錯体の合成

終了目安時刻—15:10

原理の難易度—やや易

概要

教科書の指示通りに薬品を入れていくだけの超簡単な実験. 色の変化が鮮やかで楽しい上に, 全実験中で一番か二番に早く終わるというおまけ付き. 私の班は 15:30 終了でギリでした.

実験手順

[Ni(acac)(NO₃)(tmen)] の合成

- 硝酸ニッケル六水和物は緑色で, tmen と Hacac を入れるとエメラルドグリーン～水色になります.
- 炭酸ナトリウムを加えるのは溶液を弱塩基性にして Hacac を (acac)⁻ にするためだそうです.
- 最後に緑青色固体を得ると書いてありますがどっちかというと青に近い固体です.
- (ロータリー)Rotary evaporator は減圧する前にちゃんと回転させるのを忘れずに. 忘れると突沸して evaporator に固体が付いてしまいます.
- 濾紙を折ってる間の water bus 加熱を忘れた場合は 80 くらいに設定すれば高速加熱できます.

[Ni(acac)(tmen)]B(C₆H₅)₄ の合成

- 「テトラフェニルホウ酸ナトリウムは大変高価であるため～」… これも前フリですね (笑)
- 攪拌中の色の変化: 黒濁 茶 赤茶 暗赤 (この間約 30 秒でした), その後は血赤トマトジュース色.

[Ni(acac)(tmen)]B(C₆H₅)₄ 溶液の溶媒による色変化と温度による色変化

- 1,2-ジクロロエタン溶液は薄赤～赤, 温アセトン溶液は薄赤, 氷冷アセトン溶液はほぼ無色透明, メタノール溶液は青, ジメチルスルホキシド溶液は青になりました.
- アセトンは室温でも手で温めても差がよく分かりませんでした.

実験後の注意

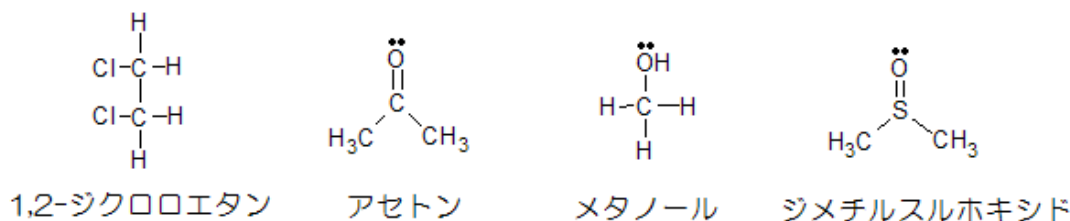
- こびりついた赤橙色ニッケル錯体はアセトンに溶かして取り除きましょう.

予習問題

3.1 Ni の物質量は反応前後で変化していないから、硝酸ニッケル六水和物と赤橙色ニッケル錯体の物質量は等しい。分子量はそれぞれ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 290.7$ (正確な文献値は 290.79), $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 = 592.5$ なので、得られる赤橙色ニッケル錯体の質量は

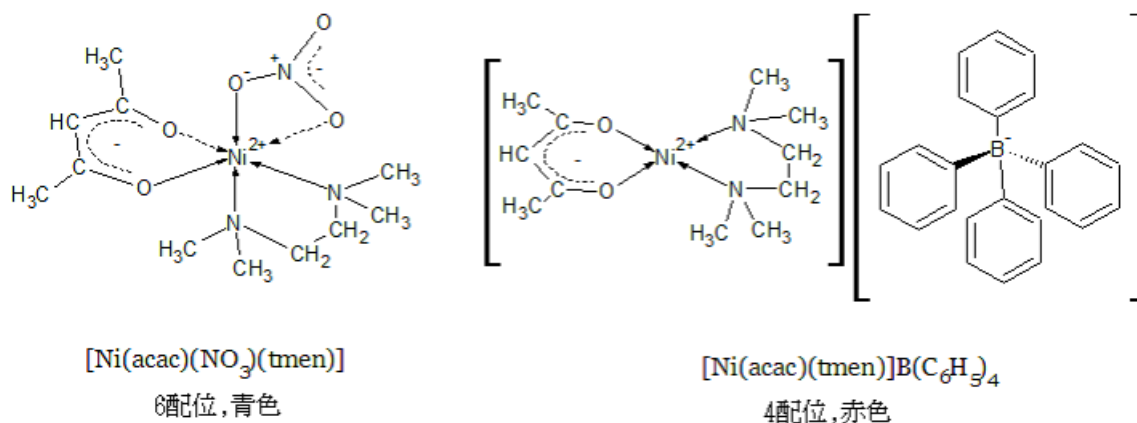
$$\frac{0.50 \text{ g}}{290.7 \text{ g/mol}} \times 592.5 \text{ g/mol} = 1.02 \text{ g.}$$

3.2 下図の通り。



課題解答例

3.1 下図の通り。



3.2 溶媒分子が $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ に配位できる不対電子を持っている場合、Ni 錯体は 6 配位となり青色を呈する。溶媒が $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ に配位できない場合、Ni 錯体は 4 配位で赤色を呈する。アセトンはこの中間で、温度によって平衡が移動して配位数が変わるため色も変化する。

3.3 青色になると考えられる。なぜなら、メタノールが (溶媒だから圧倒的に分子数が多いので) 全ての $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ に配位して、ニッケルが 6 配位錯体になるからである。

補足

この実験は簡単すぎてあまり書くこともないのですが (金属の d 軌道が配位子の電子軌道と相互作用して縮退がとける, なんても教科書に載ってますし), いろんなクロミズムを集めてみました.

- フォトクロミズム photochromism (光 =photon)
- サーモクロミズム thermochromism (熱 =thermo-)
- エレクトロクロミズム electrochromism (電子 =electron)
- ソルバトクロミズム solvatochromism (溶媒 =solvato-)
- ピエゾクロミズム piezochromism (圧力, piezo-は Greek の piezein (=to press) に由来)
- イオノクロミズム ionochromism (イオン =iono-)
- ハロクロミズム halochromism (pH, H^+ =halogen に由来 さらにいえば halogen は Ancient Greek の ἅλς (hals, salt) + -gen (produce))

ちなみに上の Ancient Greek のアクセント記号は間違ってると思います. ギリシャ語って難しくてよく分かりません.

実験 4

原子スペクトル

終了目安時刻—15:50

原理の難易度—易

概要

回折格子分光計という機械で水素原子のスペクトル線を観測し、その回折角から計算した波数を (量子数)⁻² に対してプロットしてリュードベリ (Rydberg) 定数を求めます。暗室で楽しいんですが目を酷使する実験です。ちなみに、基礎化学実験において実験中に関数電卓が必要なのは実験 4 と実験 7 の 2 回だけです。

実験手順

準備

b. 分光計の動きの確認

- 分光計は基本的に前の実験の状態のまま放っておかれているはずなのであまりいじらない方が無難です。

c. 分光計の調整

- ②でプリズムの像が見えない場合はさっさと TA が教官にお願いして調整してもらいましょう。④、⑤、⑥、⑦あたりのねじをいじるみたいです。
- その後は教科書に従って粛々と作業をすれば大丈夫です。
- 微動回転とかしけたことをせずに職人よろしくアームをトントン叩けばかなり細かく調整できます。私は結局微動ねじを使いませんでした。

測定

- 副尺は教科書通りに使えば問題ありません。原理は補足で。
- (水銀燈) 水銀灯は 1 次と 2 次の回折光について測定を行います。各次数ごとに 6 つのスペクトル線が見えるので計 12 個 (教科書でカッコ書きになっている $\lambda_\alpha = 404.656 \text{ nm}$, 491.604 nm の 2 次のスペクトル線は見えなければ観測しなくて良いと言われましたが) のスペクトル線を測定することになります。
- スペクトル線を探すときは豆電球を消し、それを望遠鏡中央にきっちり合わせるときは豆電球を点灯します。ただし、発光強度の弱いスペクトル線を観測するときには豆電球をつけるとスペクトル線が見えな

なくなってしまうジレンマが発生します。これは根性で合わせるのみ。

- 劣化してる残念な水素放電管だとスペクトルがレインボー！になります。頑張って一番ははっきりしている赤、アオミドロ (TA の名言) つまり青緑、紫の 3 つのスペクトル線を測定しましょう。
- スペクトル線の予想回折角を予習問題 4.3 でついでに求めておくと便利です。
- よく分かりませんがこの実験の有効数字は 4 桁らしいです。確かに何度何分で 4 桁ありますが...

予習問題

4.1 各値を代入すると, Rydberg 定数は

$$R_H = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 1.0974 \times 10^7 \text{ m}^{-1} = 1.0974 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}.$$

注 上の値は文献値です。教科書の数値で計算したところ私は $1.0968 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ になりました。

4.2 バルマー系列の各スペクトル線の波数は

$$\begin{aligned}\bar{\nu}_3 &= R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = \frac{5R_H}{36}, \quad \bar{\nu}_4 = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) = \frac{3R_H}{16}, \\ \bar{\nu}_5 &= R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2} \right) = \frac{21R_H}{100}, \quad \bar{\nu}_6 = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2} \right) = \frac{8R_H}{36},\end{aligned}$$

だから, その逆数である波長は

$$\begin{aligned}\lambda_3 &= \frac{36}{5R_H} = 6.5609 \times 10^{-7} \text{ m} = 656.09 \text{ nm}, \\ \lambda_4 &= \frac{16}{3R_H} = 4.8600 \times 10^{-7} \text{ m} = 486.00 \text{ nm}, \\ \lambda_5 &= \frac{100}{21R_H} = 4.3393 \times 10^{-7} \text{ m} = 433.93 \text{ nm}, \\ \lambda_6 &= \frac{36}{8R_H} = 4.1006 \times 10^{-7} \text{ m} = 410.06 \text{ nm},\end{aligned}$$

となる。

4.3 $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$, $d \sin \theta = m\lambda \Leftrightarrow \lambda = \frac{d \sin \theta}{m}$ であり, $d = \frac{1}{600} \text{ mm} = \frac{10^{-3}}{600} \text{ m}$ を代入して

$$m = 1, \quad 400 \times 10^{-9} \text{ m} \leq \left(\frac{10^{-3}}{600} \right) \cdot \sin \theta \leq 800 \times 10^{-9} \text{ m} \Leftrightarrow 0.240 \leq \sin \theta \leq 0.480$$

$$m = 2, \quad 400 \times 10^{-9} \text{ m} \leq \frac{1}{2} \times \left(\frac{10^{-3}}{600} \right) \cdot \sin \theta \leq 800 \times 10^{-9} \text{ m} \Leftrightarrow 0.480 \leq \sin \theta \leq 0.960$$

$$m = 3, \quad 400 \times 10^{-9} \text{ m} \leq \frac{1}{3} \times \left(\frac{10^{-3}}{600} \right) \cdot \sin \theta \leq 800 \times 10^{-9} \text{ m} \Leftrightarrow 0.720 \leq \sin \theta \leq 1.440$$

だから、角度 θ の範囲は

$$\begin{aligned} m = 1, & \quad 13^\circ 53' \leq \theta \leq 28^\circ 41' \\ m = 2, & \quad 28^\circ 41' \leq \theta \leq 73^\circ 44' \\ m = 3, & \quad 46^\circ 03' \leq \theta \leq 90^\circ 00' \end{aligned}$$

■

おまけ: 実験で観測されるであろうスペクトル線の予想角度 水銀灯と水素放電管において今回の実験で観測されるだろう回折角の目安を求めてみます。観測中にどのスペクトル線が判断する助けになると思います。 $d \sin \theta = m\lambda \Leftrightarrow \theta = \text{Arcsin}\left(\frac{m\lambda}{d}\right)$ を用いて計算すると以下ようになります (水素の方は本来は空気中の波長に直すべきですが (面倒なので) さほど真空中と変わらないのでそのまま計算しました)。

λ_α /nm (水銀)	$m = 1$	$m = 2$	λ /nm (水素)	$m = 1$	$m = 2$
404.656 (青紫)	14°03'	29°03'	410.06 ($n = 6$)	14°14'	29°28'
435.835 (紫青)	15°09'	31°32'	433.93 ($n = 5$)	15°05'	31°22'
491.604 (青緑)	17°09'	36°09'	486.00 ($n = 4$)	16°57'	35°40'
546.074 (黄緑)	19°07'	40°56'	656.09 ($n = 3$)	23°11'	51°56'
576.959 (黄橙)	20°15'	43°49'			
579.065 (黄橙)	20°19'	44°01'			

課題

4.1 ①では d を既知として λ を求めますがこれはおまけみたいなもので、 λ を既知として d を求める②③が本筋の作業です。

4.2 測定値から得た水素放電管のスペクトル線の波長は空気中での値なので、 $n_s = 1.00028$ を掛けて真空中での波長に直さなければならぬことに注意してください。私達の場合は、試問では手で引いた直線の傾きから求めた Rydberg 定数でよく、報告書に最小二乗法を使った Rydberg 定数を書いておくよう言われました。

補足

最小二乗法によって求めた回帰直線の傾きの誤差について 今回の実験では測定結果を直線で近似する際に最小二乗法を用い、その傾きから Rydberg 定数を求めました。このように最小二乗法を用いて推定した回帰直線の傾きの誤差 (あるいは分散) について考えてみます。

復習: 最小二乗法 実験により n 個の測定値の組 (x_i, y_i) ($i = 1, 2, \dots, n$) を得たとしましょう。物理量 x と y が直線関係にあると期待して、測定値のなるべく近くを通る最良の直線を求めます。 x_i は誤差を含まず、 y_i のみが誤差を含むと仮定すると、理想的な直線関係 $y = mx + c$ からの測定値 y_i のずれは $d_i = y_i - (mx_i + c)$ となります。測定値からのずれが最も小さくなるような直線が推定できる最良の直線だと考えられますから、

$$S = \sum_{i=1}^n d_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - mx_i - c)^2 \quad (4.1)$$

を最小にするような m, c を求めればよいことになります。これが最小二乗法です。そこで式 (4.1) を m, c で偏微分して値を 0 とおくと

$$\frac{\partial S}{\partial m} = -2 \sum_{i=1}^n x_i (y_i - mx_i - c) = 0 \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial S}{\partial c} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - mx_i - c) = 0 \quad (4.3)$$

となり、これを整理して (以下、シグマは $i = 1$ から n までの和を考えることとし、添字を省略します)

$$m \sum x_i^2 + c \sum x_i = \sum x_i y_i \quad (4.4)$$

$$m \sum x_i + cn = \sum y_i \quad (4.5)$$

を得ます。これら 2 式を m, c についてとくと、 S を最小にするような直線の傾き m と切片 c が次のように表せます。

$$m = \frac{n \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{\sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)/n}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n} = \frac{\sum x_i y_i - n\bar{x}\bar{y}}{\sum x_i^2 - n(\bar{x})^2} \quad (4.6)$$

$$c = \bar{y} - m\bar{x} \quad (4.7)$$

ただし $\bar{x} = \sum x_i/n$, $\bar{y} = \sum y_i/n$ (平均値) とおきました。式 (4.7) は式 (4.5) の両辺を n で割っただけです。また、 $c = \bar{y} - m\bar{x} \Leftrightarrow \bar{y} = m\bar{x} + c$ ですから、最良直線は測定値の重心 (\bar{x}, \bar{y}) を通ることが分かります。

傾き m ・切片 c の標準誤差 (この節の議論は参考文献 [4-1] をもとにしています)

それでは最小二乗法で求めた傾きと切片の標準誤差 (標準偏差) について考えてみましょう。そのためにまずはいくつかの仮定をします。

- y_i, m, c の真の値を Y_i, M, C とし、 x_i に誤差はないとする。このとき $Y_i = Mx_i + C$ である。
- 測定を何回も繰り返すと y_i は真の値 Y_i を中心とした分布を示す。その分散を σ^2 , 標準偏差 (標準誤差) を σ とする。統計学的に表せば $E(y_i) = Y_i$, $V(y_i) = \sigma^2$ ということである。
- 各 y_i は互いに独立であるとする ($\text{Cov}(y_i, y_j) = 0$ ($i \neq j$))。

この仮定の下で m, c の標準偏差をそれぞれ $\Delta m, \Delta c$ とすると、標準偏差の二乗は分散ですから

$$(\Delta m)^2 = \langle (m - M)^2 \rangle, (\Delta c)^2 = \langle (c - C)^2 \rangle \quad (4.8)$$

と表すことができます。ただしここで $\langle \cdot \rangle$ は無限に多くの測定値についての平均を表す記号です (一応補足: 多数の測定値について推定値 m, c を求め、それと真の値 M, C との差の二乗 $(m - M)^2, (c - C)^2$ を平均したものが分散の定義です)。

しかし現実には無限に多くの測定値を得ることはできませんから、限られた (多くの場合 1 組の) 測定値からこれらを推定することになります。そこでまず、変数変換

$$\xi_i = x_i - \bar{x} \quad (4.9)$$

を行います。

$$\sum \xi_i = \sum x_i - n\bar{x} = 0 \quad (4.10)$$

であり、新たに D として

$$D = \sum \xi_i^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - n(\bar{x})^2 \quad (4.11)$$

を定義します. ただし $\sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum (x_i^2 - 2x_i\bar{x} + \bar{x}^2) = \sum x_i^2 - 2\bar{x} \sum x_i + \sum \bar{x}^2 = \sum x_i^2 - 2n\bar{x}^2 + n\bar{x}^2 = \sum x_i^2 - n\bar{x}^2$ であることを用いました. こうすると直線 $y = mx + c$ は

$$y = m(\xi + \bar{x}) + c = m\xi + b, \quad b = m\bar{x} + c \quad (4.12)$$

となり, 測定値 $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ に対する, すなわち変数を ξ_i にして $(\xi_1, y_1), \dots, (\xi_n, y_n)$ に対する, m と b の最良推定値は最小二乗法 (式 (4.6)) を用いて

$$m = \frac{1}{D} \sum \xi_i y_i, \quad b = \bar{y} = \frac{1}{n} \sum y_i \quad (4.13)$$

と求められます ($\sum \xi_i^2 = D$, $\bar{\xi} = \sum \xi_i / n = 0$ です). この m と b について分散を考えます.

$$m = \frac{\xi_1}{D} y_1 + \frac{\xi_2}{D} y_2 + \dots + \frac{\xi_n}{D} y_n \quad (4.14)$$

であり, 各 y_i が互いに独立で, それぞれ分散が $(\Delta y_i)^2 = \sigma^2$ ですから

$$(\Delta m)^2 = \frac{\xi_1^2}{D^2} (\Delta y_1)^2 + \frac{\xi_2^2}{D^2} (\Delta y_2)^2 + \dots + \frac{\xi_n^2}{D^2} (\Delta y_n)^2 = \frac{\sum \xi_i^2}{D^2} \sigma^2 = \frac{D}{D^2} \sigma^2 = \frac{\sigma^2}{D} \quad (4.15)$$

となります. 同様に $b = y_1/n + y_2/n + \dots + y_n/n$ ですから

$$(\Delta b)^2 = \frac{1}{n^2} (\Delta y_1)^2 + \frac{1}{n^2} (\Delta y_2)^2 + \dots + \frac{1}{n^2} (\Delta y_n)^2 = \frac{n\sigma^2}{n^2} = \frac{\sigma^2}{n} \quad (4.16)$$

であり, m と b が独立であること (後述) と $c = b - m\bar{x}$ という関係から

$$(\Delta c)^2 = (\Delta b)^2 + \bar{x}^2 (\Delta m)^2 = \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{D} \right) \sigma^2 \quad (4.17)$$

が分かります.

後は σ^2 を推定できれば $(\Delta m)^2$ が求められることになります. b の真の値が B だとすると

$$Y_i = M\xi_i + B \quad (4.18)$$

ですが, 式 (4.18) の両辺で $i = 1$ から $i = n$ までの和をとると $\sum \xi_i = 0$ ゆえに $\sum Y_i = 0 + nB$ です. また両辺に ξ_i を掛けてから和をとると $\sum \xi_i Y_i = M \sum \xi_i^2 + 0$ となって結局

$$M = \frac{1}{D} \sum \xi_i Y_i, \quad B = \frac{1}{n} \sum Y_i \quad (4.19)$$

を得ます.

さて次ページの図 4.1 のように各 y_i の真の値からの誤差を $e_i = y_i - Y_i = y_i - M\xi_i - B$ とおき, 先程と同様に回帰残差 d_i を $d_i = y_i - m\xi_i - b$ で定義します. この 2 つの式の辺々を引き算して整理すると

$$d_i = e_i - [(m - M)\xi_i + (b - B)] \quad (4.20)$$

です. さらに式 (4.13), 式 (4.19) より

$$m - M = \frac{1}{D} \sum \xi_k (y_k - Y_k) = \frac{1}{D} \sum \xi_k e_k, \quad b - B = \frac{1}{n} \sum (y_k - Y_k) = \frac{1}{n} \sum e_k \quad (4.21)$$

と表せますから (まぎらつかしいので和をとる添字を k にしてあります),

$$d_i = e_i - \frac{\xi_i}{D} \sum \xi_k e_k - \frac{1}{n} \sum e_k \quad (4.22)$$

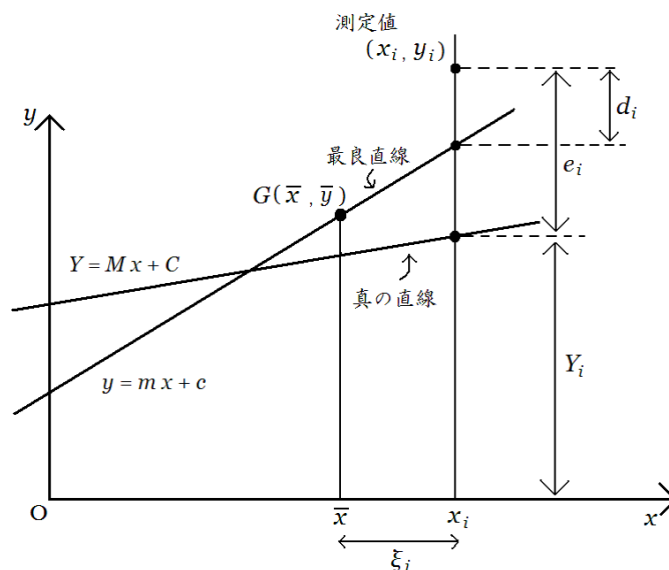


図 4.1 d_i, e_i, Y_i 等の関係は図ではこのようになります (参考文献 [4-1] を参照して作成).

となります. この式の両辺を 2 乗して

$$d_i^2 = e_i^2 + \frac{\xi_i^2}{D^2} (\sum_k \xi_k e_k)^2 + \frac{1}{n^2} (\sum_k e_k)^2 - \frac{2\xi_i e_i}{D} \sum_k \xi_k e_k - \frac{2e_i}{n} \sum_k e_k + \frac{2\xi_i}{nD} (\sum_k \xi_k e_k) (\sum_k e_k) \quad (4.23)$$

ですが, ここで $i = 1$ から $i = n$ まで和をとると, $\sum \xi_i = 0$, $\sum \xi_i^2 = D$ だから

$$\begin{aligned} \sum_i d_i^2 &= \sum_i e_i^2 + \frac{1}{D^2} (\sum_i \xi_i^2) (\sum_k \xi_k e_k)^2 + \frac{n}{n^2} (\sum_k e_k)^2 - \frac{2}{D} (\sum_i \xi_i e_i) (\sum_k \xi_k e_k) \\ &\quad - \frac{2}{n} (\sum_i e_i) (\sum_k e_k) + \frac{2}{nD} (\sum_i \xi_i) (\sum_k \xi_k e_k) (\sum_k e_k) \\ &= \sum_i e_i^2 + \frac{1}{D} (\sum_i \xi_i e_i)^2 + \frac{1}{n} (\sum_i e_i)^2 - \frac{2}{D} (\sum_i \xi_i e_i)^2 - \frac{2}{n} (\sum_i e_i)^2 + 0 \\ &= \sum_i e_i^2 - \frac{1}{D} (\sum_i \xi_i e_i)^2 - \frac{1}{n} (\sum_i e_i)^2 \end{aligned} \quad (4.24)$$

が得られます. この両辺で多数の測定値の組からなる平均をとると

$$\langle \sum d_i^2 \rangle = \langle \sum e_i^2 \rangle - \langle \frac{1}{D} (\sum \xi_i e_i)^2 \rangle - \langle \frac{1}{n} (\sum e_i)^2 \rangle \quad (4.25)$$

となります. 各 y_i の分散は σ^2 なので $\langle e_i^2 \rangle = \langle (y_i - Y_i)^2 \rangle = \sigma^2$ であり, $\langle \sum e_i^2 \rangle = \langle e_1^2 \rangle + \langle e_2^2 \rangle + \cdots + \langle e_n^2 \rangle = n\sigma^2$ です. さらに, ξ_i に誤差はなく, 各 y_i が独立であることから $i \neq j$ のとき $\langle e_i e_j \rangle = 0$ なので

$$\begin{aligned} \langle \frac{1}{D} (\sum \xi_i e_i)^2 \rangle &= \frac{1}{D} \langle \sum \xi_i^2 e_i^2 + 2 \sum_{i < j} \xi_i \xi_j e_i e_j \rangle \\ &= \frac{1}{D} (\xi_1^2 \langle e_1^2 \rangle + \xi_2^2 \langle e_2^2 \rangle + \cdots + \xi_n^2 \langle e_n^2 \rangle) + 0 \\ &= \frac{1}{D} \sum \xi_i^2 \sigma^2 = \sigma^2, \\ \langle \frac{1}{n} (\sum e_i)^2 \rangle &= \frac{1}{n} \langle \sum e_i^2 + 2 \sum_{i < j} e_i e_j \rangle \\ &= \frac{1}{n} (n\sigma^2) + 0 = \sigma^2 \end{aligned}$$

です。そしてこれらを式 (4.25) に代入すると

$$\langle \sum d_i^2 \rangle = n\sigma^2 - \sigma^2 - \sigma^2 = (n-2)\sigma^2 \quad (4.26)$$

という関係が成り立つことが分かります。

さて、これで $(\Delta m)^2$ を推定する準備が整いました。式 (4.26) より $\sigma^2 = \frac{1}{n-2} \langle \sum d_i^2 \rangle$ ですから、これを式 (4.15), 式 (4.17) に代入して

$$(\Delta m)^2 = \frac{1}{D} \frac{\langle \sum d_i^2 \rangle}{n-2} \quad (4.27)$$

$$(\Delta c)^2 = \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{D} \right) \frac{\langle \sum d_i^2 \rangle}{n-2} \quad (4.28)$$

となります。 $\langle \sum d_i^2 \rangle$ は多数の測定値の組についての平均ですから厳密には求められず、測定値が 1 組の場合の最良推定値はそのまま $\langle \sum d_i^2 \rangle \approx \sum d_i^2 = \sum (y_i - m\xi_i - b)^2 = \sum (y_i - mx_i - c)^2$ です。ゆえに

$$(\Delta m)^2 \approx \frac{1}{D} \frac{\sum d_i^2}{n-2} = \frac{1}{n-2} \cdot \frac{\sum (y_i - mx_i - c)^2}{\sum x_i^2 - n\bar{x}^2} \quad (4.29)$$

$$(\Delta c)^2 \approx \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{D} \right) \frac{\sum d_i^2}{n-2} \quad (4.30)$$

であり、 $(\Delta m)^2$ と $(\Delta b)^2$ が推定できました。めでたしめでたし。分母に $(n-2)$ が現れますが、 $n \geq 3$ でないと最小二乗法の意味がない(測定値が 1 点では直線は任意で、2 点では直線は一本しかひけない) から問題はありません。

ちなみに私が実験で得たデータにこの推定を用いてみると ($n = 3$ なので精度に少し難がありますが) Rydberg 定数の実験値は $R_H = (1.0948 \pm 0.0052) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ となりました。

m と b の独立性 さらっと書いてしまった m と b の独立性についてです。 m の誤差 $(m - M)$ と b の誤差 $(b - B)$ の積の平均 $\langle (m - M)(b - B) \rangle$ が 0 になることを示します。式 (4.21) より

$$(m - M)(b - B) = \frac{1}{nD} (\sum \xi_i) (\sum \xi_i e_i) = \frac{1}{nD} (\sum \xi_i e_i^2 + \sum_{i \neq j} \xi_i e_i e_j)$$

ですからその平均は

$$\langle (m - M)(b - B) \rangle = \frac{1}{nD} \sum \xi_i \langle e_i^2 \rangle + 0 = \frac{1}{nD} \sum \xi_i \sigma^2 = \frac{\sigma^2}{nD} \sum \xi_i = 0 \quad (4.31)$$

となり、確かに m と b は独立である事が分かります (m と b の共分散が 0 だということ)。

ちなみに、 $c - C = (b - m\bar{x}) - (B - M\bar{x}) = (b - B) - \bar{x}(m - M)$ ですから $(m - M)(c - C) = (m - M)(b - B) - \bar{x}(m - M)^2$ であり、 $\langle (m - M)(c - C) \rangle = 0 - \bar{x}(\Delta m)^2 = -\bar{x}(\Delta m)^2$ となります。この値は必ずしも 0 ではありませんから、 m と c は独立でない事が分かります。よって最良直線は

$$y = (m \pm \Delta m)(x - \bar{x}) + (b \pm \Delta b) \quad (4.32)$$

と書かれるべきで、 $y = (m \pm \Delta m)x + (c \pm \Delta c)$ とするべきではありません。式 (4.32) からは任意の x についての y の誤差 Δy が $(\Delta y)^2 = (\Delta m)^2(x - \bar{x})^2 + (\Delta b)^2$ で表せる事がきちんと分かりますが、 $y = (m \pm \Delta m)x + (c \pm \Delta c)$ と書くと誤った誤差表示 $(\Delta y)^2 = (\Delta m)^2 x^2 + (\Delta c)^2$ を導きかねません。

最小二乗法の誤差についての参考図書

[4-1] G. L. Squires 著, 重川秀実・吉村雅満・山下理恵・風間重雄 訳. "いかにして実験をおこなうか—誤差の扱いから論文作成まで" (丸善, 2006) の付録 C

[4-2] 東京大学教養学部統計学教室 編. "統計学入門" (東京大学出版会, 1991) の第 13 章「回帰分析」

副尺 Vernier scale の原理 とりあえず教科書通りに使えば問題のない副尺ですが、一応原理を示しておきます。主尺の一目盛の長さを L とすると、 n を自然数として、副尺の一目盛は $\frac{n-1}{n}L$ に設定されています。このとき副尺を適切に使うことで、 L/n の差まで値を読み取ることができます。

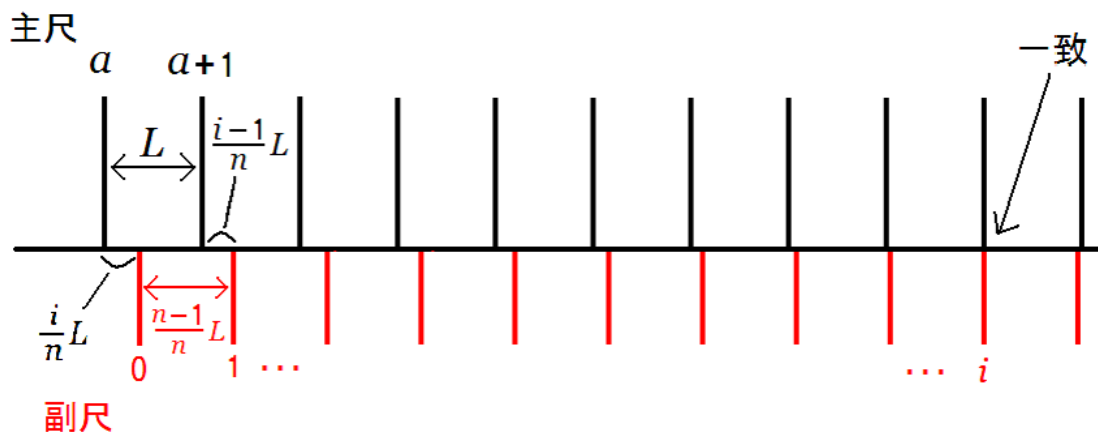


図 4.2 副尺目盛と主尺目盛の差が L/n ずつ縮まっていき、ついに i 番目で一致します。

[証明] 図 4.2 のように、長さの真の値が $aL + \frac{i}{n}L$ であるとします。ただしここで a, i, n は自然数です。このとき副尺の 0 の目盛は主尺の a 番目の目盛と $a+1$ 番目の目盛の間で、主尺の a 番目の目盛から $\frac{i}{n}L$ だけ離れた位置にあります。

ここで副尺の 0 の目盛の一つ右、1 の目盛に注目してみましょう。主尺の $a \sim (a+1)$ の目盛間の距離は L ，副尺の 0 ~ 1 の目盛間の距離は $(n-1)L/n$ ですから、主尺の $(a+1)$ の目盛と副尺の 1 の目盛の間の距離は

$$\left(\frac{i}{n}L + \frac{n-1}{n}L\right) - L = \frac{i-1}{n}L$$

となります (図 4.2 参照)。つまり、副尺は一目盛右にいくと自らのすぐ左にある主尺目盛との距離が L/n だけ縮まるのです。主尺の a の目盛と副尺の 0 の目盛との距離は iL/n でしたから、副尺の目盛が主尺の目盛と一致するのは副尺の i 番目の目盛です。

副尺の目盛数を n コに制限すれば、このように主尺と副尺の目盛が一致する箇所は (もともと副尺の 0 が主尺目盛と一致していた場合を除いて) 1 箇所しか存在しませんから、逆に副尺の i の目盛が主尺目盛に一致していたとき、副尺の 0 とそのすぐ左にある主尺目盛との距離は iL/n となります。

つまり「副尺の i 番目の目盛が主尺目盛と一致」 \Leftrightarrow 「長さ = 主尺の読み + iL/n 」ですから、副尺によって L/n の差まで値を読み取る事ができます。

■

大雑把な説明ですがこんなもので十分だと思います。一致している目盛がないときは最も近い (一致してるとはい) 目盛を 2 つ読んでその平均を取れば真の値に最も近い測定値が得られます。

実験 5

電子スペクトルと計算化学

終了目安時刻—15:30

原理の難易度—普通

概要

一言でまとめると、機械のボタンを押す実験です。白衣が要らないですし、点検表に化学薬品が一切書いてありません（笑）全実験中でも相当楽な部類に入ります。

実験手順

実験 A シアニン色素の吸収スペクトルの測定

- セルをセットしてボタンを押すだけ。何もすることはありません。
- いくつかあるピークのうち波長が最長のものが重要です。
- ピークがのっぺりとしていて Absorbance 最大の波長が広がっている場合は、その中心をピーク波長としましょう。
- 共役系が長くなるとピーク値が小さくなるので注意してください ($k = 3$ では ABS は 0.1 前後)。

実験 B 計算化学

- 教科書通りに打ち込めばちゃんと結果が出ます。
- ミスって変な分子を計算すると恐ろしく時間がかかる事がありますが、そんなときは落ち着いて計算を停止させましょう（メニューのどこかに Stop 的なものがあつたはずです）。

課題解答例

5.1 $x \leq 0$, $L \leq x$ ではポテンシャルが $+\infty$ なので $\psi(x) = 0$. $0 < x < L$ ではポテンシャルが 0 なので波動方程式は

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)$$

となる. $A, B, \omega (> 0)$ を定数として $\psi(x) = A \sin \omega x + B \cos \omega x$ ($0 < x < L$) とおいて代入してみると

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \cdot (-\omega^2) (A \sin \omega x + B \cos \omega x) = E \cdot (A \sin \omega x + B \cos \omega x)$$

であるから, $\omega^2 = \frac{8\pi^2 m E}{h^2}$ であれば $\psi(x) = A \sin \omega x + B \cos \omega x$ は波動方程式をみたす. そして $x = 0, L$ での波動関数の連続性を考えると

$$\psi(0) = 0, \psi(L) = 0$$

だから $B = 0, \omega L = n\pi$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) が分かる. $\omega = \frac{n\pi}{L}$ を $\omega^2 = \frac{8\pi^2 m E}{h^2}$ に代入すると

$$\frac{n^2 \pi^2}{L^2} = \frac{8\pi^2 m E}{h^2} \Leftrightarrow E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

となる. 最後に規格化条件を考える.

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = A^2 \int_0^L \sin^2 \left(\frac{n\pi}{L} x \right) dx = A^2 \cdot \frac{L}{2}$$

であるから ($x \leq 0, L \leq x$ では $\psi(x) = 0$ であること, 及び n が整数であることを用いた), $A = (2/L)^{1/2}$ である. 以上をまとめると,

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, \quad \psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$

5.2

$$\lambda_0 = \frac{8mL^2 c}{(2k+7)h} = \frac{8m(2k+7)^2 a^2 c}{(2k+7)h} = \frac{16mca^2}{h} k + \frac{56mca^2}{h} \quad \text{であり,}$$

$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$, $a = 1.4 \times 10^{-10} \text{ m}$ を代入すれば

$$\lambda_0 = \{(1.3 \times 10^{-7})k + (4.5 \times 10^{-7})\} \text{ m} = (130k + 450) \text{ nm}.$$

注 これは測定結果とはだいぶずれる.

5.3 報告書にないので略しますが, 教科書 P34 の通りです.

5.4 同じく報告書にないので略. Grignard 試薬とか調べてみると結構面白いかも.

5.5 HOMO-LUMO 間のエネルギー差は下のようになる.

	エチレン	1,3-ブタジエン	1,3,5-ヘキサトリエン
エネルギー差/eV	11.8703	9.7314	8.6506

共役系が長くなると HOMO-LUMO 間のエネルギー差が小さくなる理由:

共役系が長くなると教科書 (5.4) 式, すなわち分子軌道のエネルギーを表す式 $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$ において L が大きくなる. このとき各準位間のエネルギー差は

$$E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 h^2}{8mL^2} - \frac{n^2 h^2}{8mL^2} = \frac{h^2}{8mL^2} \cdot (2n+1)$$

から分かるように小さくなる. よって共役系が長くなると各準位間のエネルギー差が小さくなり, HOMO-LUMO 間のエネルギー差も小さくなる.

定性的に言えば：共役系が長くなると収容すべき電子の数が増え、結合性軌道と反結合性軌道の数も増える。すると比較的不安定な結合性軌道が増えてきて、安定な反結合性軌道も増えてくる。最も不安定な結合性軌道が HOMO, 最も安定な (エネルギーが小さい) 反結合性軌道が LUMO なので (ここらへんは説明を要するかも), 共役系が長くなると HOMO–LUMO 間のエネルギー差は小さくなる。

5.6 分子軌道のエネルギーが大きいほど分子軌道中に節 (波動関数の符号が変わる場所) が多い。

補足

この実験では量子化学計算をしましたが、補足では人間でもできる程度の簡単な計算をいくつかやってみようと思います。

水素分子の分子軌道 分子軌道法の LCAO 法 (Linear Combination of Atomic Orbitals method, 原子軌道の線型結合) を用いて水素分子の分子軌道を求めてみます。構造化学でやったはずではありますが……

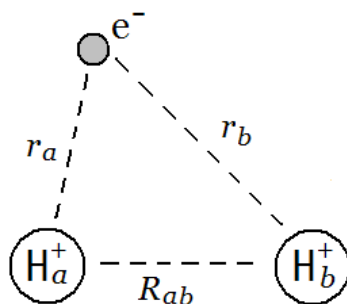


図 5.1

図 5.1 のように水素分子イオン H_2^+ 内の各距離を名付けると、この系のハミルトニアン Hamiltonian は

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}(\nabla_a^2 + \nabla_b^2) - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\left(-\frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R_{ab}}\right) \quad (5.1)$$

と書けます。ただし $\nabla_a, \nabla_b, \nabla_1$ はそれぞれ原子核 a , 原子核 b , 電子の座標についての微分演算子で、 M, m_e は原子核・電子の質量です。原子核質量が電子のそれに比べて非常に大きいので、電子の運動を考える今は原子核が静止していると近似すると (いわゆる Born–Oppenheimer approximation) ハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\left(-\frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R_{ab}}\right) \quad (5.2)$$

となります。このハミルトニアンの固有関数となる波動関数 ψ を見つければ良いわけですが、それを水素原子 a, b の $1s$ 軌道の波動関数 χ_a, χ_b を用いて

$$\psi = c_1\chi_a + c_2\chi_b, \quad c_1, c_2 \in \mathbb{R} \quad (5.3)$$

と近似してしまうというのが LCAO 法です。確かに水素原子同士がそれなりの距離にあれば軌道の重ね合わせで分子軌道がだいたい表せそうな気がします。教科書によっては c_1, c_2 をあつという間に決定している場合がありますが (原子 a と原子 b の寄与は同じはず…… よって $|c_1| = |c_2|$) ここでは変分法を使ってみましょう。

まず、シュレーディンガー方程式 Schrödinger equation $\hat{H}\psi = E\psi$ の両辺に波動関数 ψ の複素共役 ψ^* を左からかけて全空間で積分すると、

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \int \psi^* E \psi d\tau = E \int \psi^* \psi d\tau$$

となります。ただし $\int(\cdots) d\tau$ は全空間での積分を表すとし、更にエネルギー固有値 E は積分変数 (x, y, z) について定数なので積分の外に出せることを用いました。この式からエネルギー固有値と波動関数の関係を表す重要な式

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (5.4)$$

が得られます。式 (5.3) を式 (5.4) に代入して E を c_1, c_2 の式で表し、 E が極小となるような c_1, c_2 を求めます。水素原子の 1s 軌道波動関数が実関数であることと、 $c_1, c_2 \in \mathbb{R}$ であることに注意すると $\psi^* = \psi$ ですから

$$\int \psi^* \psi d\tau = \int \psi^2 d\tau = \int (c_1 \chi_a + c_2 \chi_b)^2 d\tau = \int (c_1^2 \chi_a^2 + 2c_1 c_2 \chi_a \chi_b + c_2^2 \chi_b^2) d\tau$$

となります。さらに全空間で積分しているので原子 a と原子 b の対等性から $\int \chi_a \hat{H} \chi_b d\tau = \int \chi_b \hat{H} \chi_a d\tau$ であることを用いると

$$\begin{aligned} \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau &= \int (c_1 \chi_a + c_2 \chi_b) \hat{H} (c_1 \chi_a + c_2 \chi_b) d\tau \\ &= \int (c_1^2 \chi_a \hat{H} \chi_a + c_1 c_2 \chi_a \hat{H} \chi_b + c_1 c_2 \chi_b \hat{H} \chi_a + c_2^2 \chi_b \hat{H} \chi_b) d\tau \\ &= c_1^2 \int \chi_a \hat{H} \chi_a d\tau + 2c_1 c_2 \int \chi_a \hat{H} \chi_b d\tau + c_2^2 \int \chi_b \hat{H} \chi_b d\tau \end{aligned}$$

ですから、式 (5.4) は

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{c_1^2 \int \chi_a \hat{H} \chi_a d\tau + 2c_1 c_2 \int \chi_a \hat{H} \chi_b d\tau + c_2^2 \int \chi_b \hat{H} \chi_b d\tau}{\int (c_1^2 \chi_a^2 + 2c_1 c_2 \chi_a \chi_b + c_2^2 \chi_b^2) d\tau} \quad (5.5)$$

と変形できます。ここで $H_{ij} = \int \chi_i \hat{H} \chi_j d\tau$, $S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau$ ($i, j = a, b$) とおくと式 (5.5) は

$$E = \frac{c_1^2 H_{aa} + 2c_1 c_2 H_{ab} + c_2^2 H_{bb}}{c_1^2 S_{aa} + 2c_1 c_2 S_{ab} + c_2^2 S_{bb}} \quad (5.6)$$

と表せます。 H_{ii} をクーロン積分 coulomb integral, H_{ij} ($i \neq j$) を共鳴積分 resonance integral, S_{ij} を重なり積分 overlap integral といいます。式 (5.6) の分母を払うと

$$(c_1^2 S_{aa} + 2c_1 c_2 S_{ab} + c_2^2 S_{bb})E = c_1^2 H_{aa} + 2c_1 c_2 H_{ab} + c_2^2 H_{bb}$$

で、この両辺を c_1, c_2 で偏微分して (注意：今は E を c_1, c_2 の関数とみています)

$$\begin{aligned} (2c_1 S_{aa} + 2c_2 S_{ab} + 0)E + (c_1^2 S_{aa} + 2c_1 c_2 S_{ab} + c_2^2 S_{bb}) \frac{\partial E}{\partial c_1} &= 2c_1 H_{aa} + 2c_2 H_{ab} + 0 \\ (0 + 2c_1 S_{ab} + 2c_2 S_{bb})E + (c_1^2 S_{aa} + 2c_1 c_2 S_{ab} + c_2^2 S_{bb}) \frac{\partial E}{\partial c_2} &= 0 + 2c_1 H_{ab} + 2c_2 H_{bb} \end{aligned}$$

です。 E が極小になるとき $\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$ なので整理して

$$\begin{aligned} (H_{aa} - ES_{aa})c_1 + (H_{ab} - ES_{ab})c_2 &= 0 \\ (H_{ab} - ES_{ab})c_1 + (H_{bb} - ES_{bb})c_2 &= 0 \end{aligned} \quad (5.7)$$

が極小値の条件です。この方程式が $c_1 = c_2 = 0$ という物理的に意味の無い ($\psi = 0$) 自明な解以外の解を持つためには

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - ES_{aa} & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{bb} - ES_{bb} \end{vmatrix} = 0 \quad (5.8)$$

でなければなりません. よって $(H_{aa} - ES_{aa})(H_{bb} - ES_{bb}) - (H_{ab} - ES_{ab})^2 = 0$ です. χ_a, χ_b は水素原子の 1s 軌道の波動関数ですから規格化されていて $S_{aa} = \int \chi_a^2 d\tau = 1$, $S_{bb} = 1$ であり, さらに全空間で積分しているから a と b の対等性から $H_{aa} = \int \chi_a \hat{H} \chi_a d\tau = \int \chi_b \hat{H} \chi_b d\tau = H_{bb}$ ですから, 結局 E は

$$(H_{aa} - E)^2 - (H_{ab} - ES_{ab})^2 = 0 \Leftrightarrow E - H_{aa} = \pm(H_{ab} - ES_{ab}) \Leftrightarrow E = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S_{ab}} \quad (5.9)$$

となり 2 つの値が得られます. これを式 (5.7) に代入すると簡単な関係式 $c_1 = \pm c_2$ が導かれます (複号同順). 最後に規格化条件 $\int \psi^2 d\tau = 1$ を考えると

$$1 = \int \psi^2 d\tau = \int (c_1 \chi_a + c_2 \chi_b)^2 d\tau = \int c_1^2 (\chi_a \pm \chi_b)^2 d\tau = c_1^2 \int (\chi_a^2 \pm 2\chi_a \chi_b + \chi_b^2) d\tau = c_1^2 (1 \pm 2S_{ab} + 1)$$

ですから

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S_{ab})}} \quad (5.10)$$

と c_1 が定まります.

以上をまとめると, 水素分子イオン H_2^+ の分子軌道は LCAO 法では

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}, \quad \psi_1 = \frac{\chi_a + \chi_b}{\sqrt{2(1 + S_{ab})}}$$

$$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}, \quad \psi_2 = \frac{\chi_a - \chi_b}{\sqrt{2(1 - S_{ab})}}$$

となります. 後述しますが実は $\frac{H_{aa}+H_{ab}}{1+S_{ab}} < \frac{H_{aa}-H_{ab}}{1-S_{ab}}$ なので安定なのは ψ_1 の方です. ψ_1 を結合性軌道, ψ_2 を反結合性軌道といいます. 水素分子は水素分子イオンにもう一つ電子が加わった分子であり, 一つの軌道には電子は 2 つまで入る事ができるので, 基底状態では水素分子の電子は 2 つとも ψ_1 に入ります. よって水素分子の全電子の波動関数は

$$\psi(1, 2) = \psi_1(1)\psi_1(2) = \frac{(\chi_a(1) + \chi_b(1))(\chi_a(2) + \chi_b(2))}{2(1 + S_{ab})} \quad (5.11)$$

と表すことができます.

ただし, これは水素分子イオンの分子軌道に電子 2 つがそのまま入ると考えて電子同士の反発を無視しているから, より正確なエネルギーを計算するためにはさらに進んだ計算法を用いる必要があります.

$E_1 < E_2$ であること まず $0 < S_{ab} < 1$ を示します. 水素原子 a, b の 1s 軌道波動関数は

$$\chi_a = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{r_a}{a_0} \right), \quad \chi_b = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{r_b}{a_0} \right)$$

ですから常に正で, 従って $S_{ab} = \int \chi_a \chi_b d\tau > 0$ です. ただし $a_0 = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m}$ はボーア半径で, r_a, r_b は各原子核と電子の間の距離です. 水素分子の場合は重なり積分 $S_{ab} = \int \chi_a \chi_b d\tau$ を解析的に初等関数で

$$S_{ab} = e^{-D} \left(1 + D + \frac{D^2}{3} \right) \quad \left(D = \frac{R_{ab}}{a_0} \right)$$

と計算することもできるのですが (R_{ab} は原子間の距離), 今は $S_{ab} > 0$ が分かっているので $|S_{ab}| < 1$ を示すだけでよく, これは例えば次のように示されます. $\int \chi_i \chi_j d\tau$ を関数全体が作る (この場合正確に言うと二乗可積分な実関数全体がつくる) 線型空間に定義された内積 $\langle \chi_i | \chi_j \rangle$ とみるとコーシー・シュワルツの不等式 Cauchy-Schwarz inequality より $|S_{ab}| = |\langle \chi_a | \chi_b \rangle| \leq \|\chi_a\| \cdot \|\chi_b\| = \sqrt{S_{aa}} \cdot \sqrt{S_{bb}} = 1 \cdot 1 = 1$ が成り立つ. そして χ_b は χ_a の定数倍ではないから等号は不成立で, $|S_{ab}| < 1$ である.

さて、水素分子イオンの Hamiltonian の最初の二項は水素原子 a の Hamiltonian ($\hat{H}_a = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a}$) と同じですから

$$H_{aa} = \int \chi_a \hat{H} \chi_a d\tau = \int \chi_a \left(\hat{H}_a - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} \right) \chi_a d\tau$$

$$H_{ab} = H_{ba} = \int \chi_b \hat{H} \chi_a d\tau = \int \chi_b \left(\hat{H}_a - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} \right) \chi_a d\tau$$

です。ここで水素原子の 1s 軌道のエネルギーを E_H とすると Schrödinger equation より $\hat{H}_a \chi_a = E_H \chi_a$ で、さらに積分値 J と K を次のように定めます。

$$J = \int \chi_a \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) \chi_a d\tau, \quad K = \int \chi_a \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) \chi_b d\tau$$

この J, K を用いると (注意: Born-Oppenheimer approximation より R_{ab} は定数です)

$$H_{aa} = \int \chi_a \left(\hat{H}_a - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} \right) \chi_a d\tau = \int \chi_a E_H \chi_a d\tau + J + \frac{e^2 \int \chi_a \chi_a d\tau}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} = E_H + J + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}}$$

$$H_{ab} = \int \chi_b \left(\hat{H}_a - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} \right) \chi_a d\tau = \int \chi_b E_H \chi_a d\tau + K + \frac{e^2 S_{ab}}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} = E_H S_{ab} + K + \frac{e^2 S_{ab}}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}}$$

となるので (各原子軌道は規格化済), E_1, E_2 は

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} = E_H + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} + \frac{J + K}{1 + S_{ab}}$$

$$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} = E_H + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} + \frac{J - K}{1 - S_{ab}}$$

と書けます。 $\chi_a, \chi_b > 0$ なので K の定義より $K < 0$ となり, $0 < S_{ab} < 1$ と合わせて

$$\frac{J + K}{1 + S_{ab}} < \frac{J - K}{1 + S_{ab}} < \frac{J - K}{1 - S_{ab}}$$

なので, ようやく $E_1 < E_2$ が示されました。

かなり数学的な証明になってしまいましたが, もっと物理的な一般的な示し方もあると思います。ちなみに水素分子イオンの場合は J と K も計算できて

$$J = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} (1 - e^{-2D} - De^{-2D}), \quad K = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} (1 + D)e^{-D}$$

となります ($D = R/a_0$)。この積分は (λ, μ, θ) を用いた回転楕円座標 (英語では Oblate Spheroidal Coordinates とかいうみたいです) で計算できます。2つの原子核が直交座標系 (x, y, z) で $A(0, 0, R_{ab}/2)$, $B(0, 0, -R_{ab}/2)$ にあるとすると各変数の関係は以下のようになります。

$$r_a = \sqrt{x^2 + y^2 + (z - R_{ab}/2)^2}, \quad r_b = \sqrt{x^2 + y^2 + (z + R_{ab}/2)^2}$$

$$\lambda = \frac{r_a + r_b}{R_{ab}}, \quad \mu = \frac{r_a - r_b}{R_{ab}}, \quad \theta = \text{Arctan} \frac{y}{x}$$

$$-\infty \leq x, y, z \leq \infty \longrightarrow 1 \leq \lambda \leq \infty, \quad -1 \leq \mu \leq 1, \quad 0 \leq \theta \leq 2\pi$$

$$dx dy dz = \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\theta$$

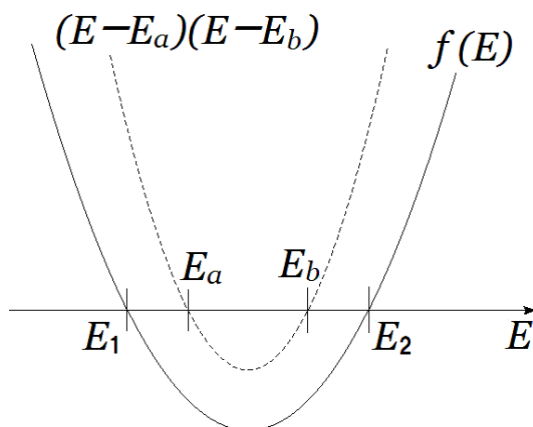


図 5.2 $f(E) < (E - E_a)(E - E_b)$ ですから $f(E) = 0$ の解は図のように $E_1 < E_a < E_b < E_2$ となります.

おまけ 水素分子イオンの議論を一般の異核二原子分子に適用してみます. 原子 a と b が異なるので $H_{aa} = E_a$, $H_{bb} = E_b$ ($E_a < E_b$) とおくと, $H_{ab} \neq H_{ba}$ (これはたぶんなんですが … 少なくとも \hat{H} が Hermitian operator なので $H_{ab} = (H_{ba})^*$ ですから, $H_{ab} \in \mathbb{R}$ なら $H_{ab} = H_{ba}$ ではありますが) に注意して式 (5.8) より

$$(E - E_a)(E - E_b) - \left(\frac{H_{ab} + H_{ba}}{2} - ES_{ab} \right)^2 = 0 \quad (5.12)$$

を得ます. この式の左辺を $f(E)$ とおきます. $f(E)$ の E^2 の係数は $(1 - S_{ab}^2)$ で, これは正です ($0 < S_{ab} < 1$ より). そして $f(E) < (E - E_a)(E - E_b)$ ですから, $f(E) = 0$ の根, つまり式 (5.8) の解となるような E_1, E_2 は $E_1 < E_a < E_b < E_2$ を満たします (図 5.2 参照).

つまり, 2 つの原子が接近するとそれぞれの原子の軌道よりもエネルギーが低い軌道と高い軌道ができることが分かります. いわゆる結合性軌道と反結合性軌道です.

ヒュッケル法 Hückel method 次は Hückel 法という分子軌道法を用いて今回の実験で計算したエチレンや 1,3-ブタジエンの分子軌道を求めてみます. Hückel 法ではまず, 化学結合に関係する (つまり内殻電子を除く) 電子を σ 電子と π 電子に分け, そのうち π 電子だけを考えます. そして計算中に現れる積分値を実験結果に合うようなパラメータに置き換えて計算を簡略化します. 具体的に, Hückel 法では以下のような仮定をします.

- 重なり積分 ($\int \chi_i^* \chi_j d\tau$) の値は同じ原子軌道同士では 1, 異なる原子軌道の間では 0 とする.
- クーロン積分 ($\int \chi_i^* \hat{H} \chi_i d\tau$) の値は原子の種類が同じ軌道では等しいものとし, パラメータ α によって表す.
- 共鳴積分 ($\int \chi_i^* \hat{H} \chi_j d\tau, i \neq j$) は結合を持つ原子間の原子軌道同士でのみ 0 でない値を持つとし, パラメータ β によって表す.

一番目の仮定はそれぞれの原子の π 軌道の重なりを無視することにあたり (重なり積分の値は互いの軌道がどの程度重なっているかを表します), 二番目の仮定は同一種類の原子の π 軌道が全て同じエネルギーを持つことにあたり, 三番目の仮定は隣り合わない軌道同士の相互作用によるエネルギーを無視することにあたります. この仮定のもとで, 各原子の p_z 軌道を $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$ とおくと (分子は xy 平面上にあるとしました), Hückel 分子軌道は次のように表せます.

$$\phi_i = \sum_{j=1}^n c_{ij} \chi_j \quad (c_{ij} \in \mathbb{R}) \quad (5.13)$$

n 個の原子軌道からは n 個の分子軌道ができるはずですから $i = 1, 2, \dots, n$ です. 係数 c_{ij} は先ほどの水素分子イオンの時のように変分法で決めます. パラメータ α, β は実験結果に合うように定めるのですが, 実は $\alpha < 0, \beta < 0$ になります.

エチレン それでは Hückel 分子軌道をエチレン・1,3-ブタジエン・1,3,5-ヘキサトリエンについて計算してみます. エチレン分子が xy 平面内にあるとして, 2 つの炭素原子の p_z 軌道をそれぞれ χ_1, χ_2 とおくと, エチレンの Hückel 分子軌道は

$$\phi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 \quad (c_i \in \mathbb{R}) \quad (5.14)$$

と表すことができます. Hückel 法の仮定より, 重なり積分, クーロン積分, 共鳴積分について

$$\begin{aligned} \int \chi_1^* \chi_1 d\tau &= \int \chi_2^* \chi_2 d\tau = 1, \quad \int \chi_1^* \chi_2 d\tau = \int \chi_2^* \chi_1 d\tau = 0 \\ \int \chi_1^* \hat{H} \chi_1 d\tau &= \int \chi_2^* \hat{H} \chi_2 d\tau = \alpha, \quad \int \chi_1^* \hat{H} \chi_2 d\tau = \int \chi_2^* \hat{H} \chi_1 d\tau = \beta \end{aligned}$$

となりますから, 分子軌道 ϕ のエネルギー固有値は

$$E = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{c_1^2 \alpha + 2c_1 c_2 \beta + c_2^2 \alpha}{c_1^2 + 0 + c_2^2} \quad (5.15)$$

です. これを水素分子イオンの場合と同様に c_1, c_2 で偏微分し $\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$ とおくとだいたい同じような計算を経て連立方程式

$$\begin{aligned} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 &= 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 &= 0 \end{aligned} \quad (5.16)$$

が得られます. これが $c_1 = c_2 = 0$ ではない非自明解を持つためにはやはり E が

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.17)$$

を満たさなければなりません (これを永年方程式 secular equation と呼ぶこともあります). よって $(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0 \Leftrightarrow E = \alpha \pm \beta$ で, 水素分子イオンの分子軌道と同様に c_1, c_2 と規格化条件を計算して

$$\begin{aligned} E_2 &= \alpha - \beta, \quad \phi_2 = \frac{\chi_a - \chi_b}{\sqrt{2}} \\ E_1 &= \alpha + \beta, \quad \phi_1 = \frac{\chi_a + \chi_b}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

という 2 つの軌道を得ます. $\beta < 0$ ですから $E_1 < E_2$ で, これらの軌道を図示すると 35 頁の図 5.3 のようになります.

1,3-ブタジエン 今度は p_z 軌道が 4 個あるので Hückel 分子軌道は

$$\phi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3 + c_4\chi_4 \quad (5.18)$$

です. ただし C 原子を $\text{H}_2\text{C}^1 = \text{C}^2\text{H} - \text{C}^3\text{H} = \text{C}^4\text{H}_2$ と名付け, その p_z 軌道を $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$ としました. 結合を持たない, つまり隣り合わない軌道同士の共鳴積分 $\int \chi_i^* \hat{H} \chi_j d\tau$ が 0 になることを考慮すると分子軌道 ϕ のエネルギー固有値は

$$E = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{c_1^2 \alpha + c_2^2 \alpha + c_3^2 \alpha + c_4^2 \alpha + 2c_1 c_2 \beta + 2c_2 c_3 \beta + 2c_3 c_4 \beta}{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2} \quad (5.19)$$

となります。これを c_1, c_2, c_3, c_4 で偏微分して $\partial E / \partial c_i$ を 0 とおくと 4 つの連立方程式

$$\begin{aligned}(\alpha - E)c_1 + \beta c_2 &= 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 &= 0 \\ \beta c_2 + (\alpha - E)c_3 + \beta c_4 &= 0 \\ \beta c_3 + (\alpha - E)c_4 &= 0\end{aligned}\quad (5.20)$$

が導かれますから、 E はやはり永年方程式

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.21)$$

を満たさなければなりません。 $(\alpha - E)/\beta = x$ とおくとこの方程式は $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$ と表せて、解は

$$x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} = \frac{6 \pm 2\sqrt{5}}{4} = \left(\frac{\sqrt{5} \pm 1}{2} \right)^2$$

より $x = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}, \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2}$ です。数値を計算すると小さいほうから $x = -1.618, -0.618, 0.618, 1.618$ であり、それぞれの値に対応した c_1, c_2, c_3, c_4 を式 (5.20) から求めると 4 つの分子軌道は

$$\begin{aligned}E_4 &= \alpha - 1.618\beta, \quad \phi_4 = 0.3717\chi_1 - 0.6015\chi_2 + 0.6015\chi_3 - 0.3717\chi_4 \\ E_3 &= \alpha - 0.618\beta, \quad \phi_3 = 0.6015\chi_1 - 0.3717\chi_2 - 0.3717\chi_3 + 0.6015\chi_4 \\ E_2 &= \alpha + 0.618\beta, \quad \phi_2 = 0.6015\chi_1 + 0.3717\chi_2 - 0.3717\chi_3 - 0.6015\chi_4 \\ E_1 &= \alpha + 1.618\beta, \quad \phi_1 = 0.3717\chi_1 + 0.6015\chi_2 + 0.6015\chi_3 + 0.3717\chi_4\end{aligned}$$

となります。かなり面倒なので計算機の力を借りました。図 5.3 から分かるように軌道に節が多いほどエネルギーが大きくなっています。

1,3,5-ヘキサトリエン やることは同じです。 $\phi = \sum_{i=1}^6 c_i \chi_i$ においてエネルギー固有値の式 $E = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$ に代入、この両辺を c_i で偏微分し $\partial E / \partial c_i = 0$ とします。得られるのは 6 個の連立方程式

$$\begin{aligned}(\alpha - E)c_1 + \beta c_2 &= 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 &= 0 \\ \beta c_2 + (\alpha - E)c_3 + \beta c_4 &= 0 \\ \beta c_3 + (\alpha - E)c_4 + \beta c_5 &= 0 \\ \beta c_4 + (\alpha - E)c_5 + \beta c_6 &= 0 \\ \beta c_5 + (\alpha - E)c_6 &= 0\end{aligned}\quad (5.22)$$

で、これが非自明解を持つための条件は永年方程式

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

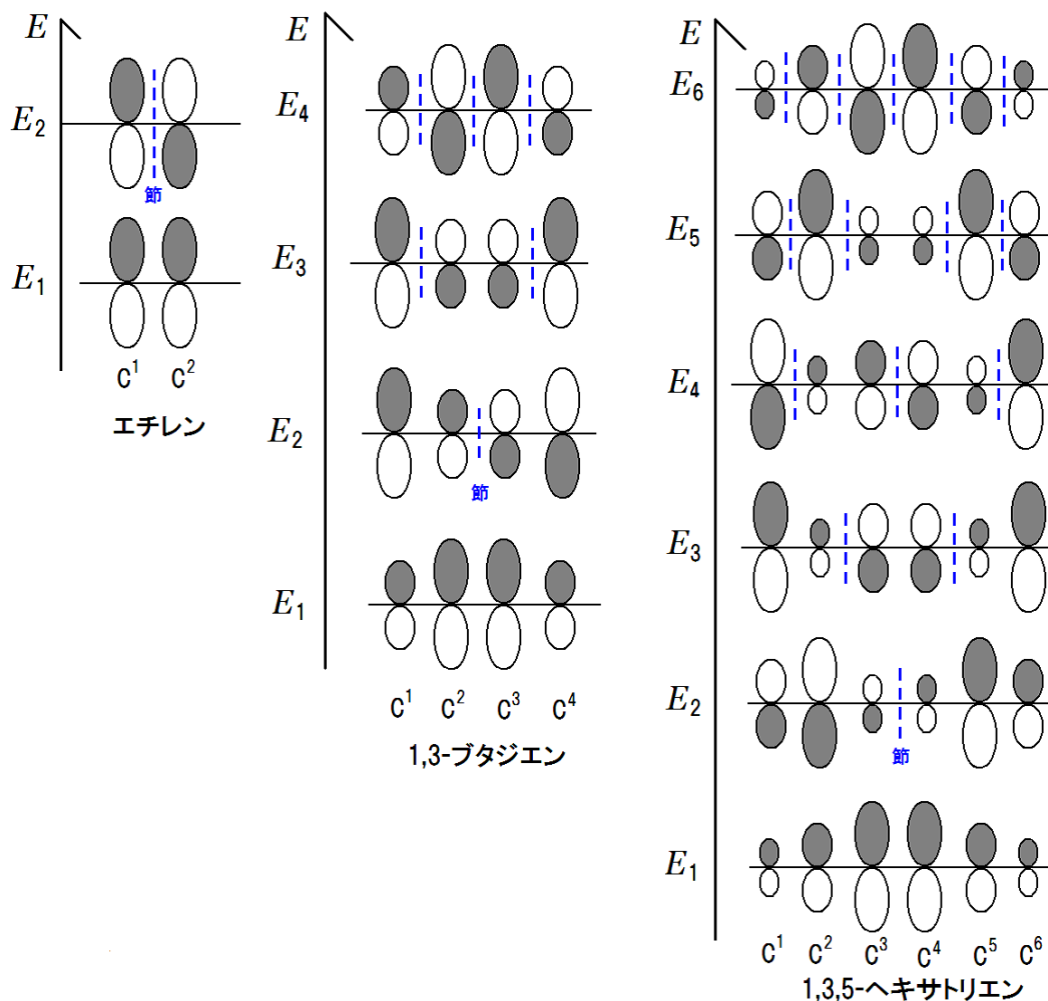


図 5.3 各分子の Hückel 分子軌道. エネルギーが大きい軌道ほど節 (波動関数の符号が反転する箇所) が多い.

です. この方程式を解くのは手ではかなり困難なので計算機の力を借りて計算すると

$$\begin{aligned}
 E_6 &= \alpha - 1.802\beta, \quad \phi_6 = -0.232\chi_1 + 0.418\chi_2 - 0.512\chi_3 + 0.512\chi_4 - 0.418\chi_5 + 0.232\chi_6 \\
 E_5 &= \alpha - 1.247\beta, \quad \phi_5 = -0.418\chi_1 + 0.512\chi_2 - 0.232\chi_3 - 0.232\chi_4 + 0.512\chi_5 - 0.418\chi_6 \\
 E_4 &= \alpha - 0.445\beta, \quad \phi_4 = -0.512\chi_1 + 0.232\chi_2 + 0.418\chi_3 - 0.418\chi_4 - 0.232\chi_5 + 0.512\chi_6 \\
 E_3 &= \alpha + 0.445\beta, \quad \phi_3 = +0.512\chi_1 + 0.232\chi_2 - 0.418\chi_3 - 0.418\chi_4 + 0.232\chi_5 + 0.512\chi_6 \\
 E_2 &= \alpha + 1.247\beta, \quad \phi_2 = -0.418\chi_1 - 0.512\chi_2 - 0.232\chi_3 + 0.232\chi_4 + 0.512\chi_5 + 0.418\chi_6 \\
 E_1 &= \alpha + 1.802\beta, \quad \phi_1 = +0.232\chi_1 + 0.418\chi_2 + 0.512\chi_3 + 0.512\chi_4 + 0.418\chi_5 + 0.232\chi_6
 \end{aligned}$$

となります. どんな軌道かは図 5.3 参照.

一般形にしてみる 結局やっけることは同じなので炭素数が n 個の直鎖ポリエン $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{H}$ の場合の永年方程式の一般解を求めてみます. 分子軌道は $\phi = \sum_{i=1}^n c_i \chi_i$ とおけるのでエネルギー固有値は

$$E = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\alpha(c_1^2 + c_2^2 + \cdots + c_n^2) + 2\beta(c_1c_2 + c_2c_3 + \cdots + c_{n-1}c_n)}{c_1^2 + c_2^2 + \cdots + c_n^2}$$

となり, 相も変わらず c_i で偏微分して $\partial E / \partial c_i = 0$ とおいた n 個の連立方程式を考えます (ここで $(\alpha - E) / \beta = x$ とおきます).

$$\begin{aligned} xc_1 + c_2 &= 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 &= 0 \\ &\vdots \\ c_{i-1} + xc_i + c_{i+1} &= 0 \\ &\vdots \\ c_{n-2} + xc_{n-1} + c_n &= 0 \\ c_{n-1} + xc_n &= 0 \end{aligned} \quad (5.23)$$

振動波動でもこんな式が出てきた気がしますが, 同じ発想で

$$c_p = C \sin p\theta$$

とおいてみます (C, θ は定数で, $p = 1, 2, \dots, n$). すると式 (5.23) の第 1 式より x は

$$x = -\frac{c_2}{c_1} = -\frac{C \sin 2\theta}{C \sin \theta} = -2 \cos \theta$$

となりますが, $1 < p < n$ のとき

$$-\frac{c_{p-1} + c_{p+1}}{c_p} = -\frac{C \sin (p-1)\theta + C \sin (p+1)\theta}{C \sin p\theta} = -\frac{2 \sin p\theta \cos \theta}{\sin p\theta} = -2 \cos \theta (= x)$$

ですから, $x = -2 \cos \theta$, $c_p = \sin p\theta$ は式 (5.23) の第 1 式, 第 2 式, 第 3 式, \dots , 第 $(n-1)$ 式を満たします. あとは最後の $c_{n-1} + xc_n = 0$ を満たすように θ を定めるだけです.

$$c_{n-1} + xc_n = 0 \Leftrightarrow C \sin(n-1)\theta + (-2 \cos \theta) \cdot C \sin n\theta = 0$$

であり, $\sin(n-1)\theta = \sin n\theta \cos \theta - \cos n\theta \sin \theta$ なので

$$C \sin(n-1)\theta + (-2 \cos \theta) \cdot C \sin n\theta = 0 \Leftrightarrow C(\sin n\theta \cos \theta - \cos n\theta \sin \theta) - 2C \sin n\theta \cos \theta = 0$$

つまり

$$-C(\sin \theta \cos n\theta + \cos \theta \sin n\theta) = -C \sin(n+1)\theta = 0$$

と整理できます. $C = 0$ だと全ての c_i が 0 になり $\psi = 0$ となってしまいますから $C \neq 0$ で, ゆえに

$$\sin(n+1)\theta = 0 \Leftrightarrow (n+1)\theta = j\pi, j \in \mathbb{Z}$$

です. よって

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = x = -2 \cos \theta = -2 \cos \left(\frac{j\pi}{n+1} \right) \quad (j = 1, 2, \dots, n)$$

ならば式 (5.23) は非自明な解

$$c_p = C \sin p\theta = C \sin \left(p \cdot \frac{j\pi}{n+1} \right)$$

を持ちます. ここで $j = 1, 2, \dots, n$ としたのは恒等的に $c_p = 0$ にならないようにするためと ($j = 0, n+1$ が除外されます), 三角関数の周期性により j が整数ならば $\cos(j\pi/(n+1))$ は $(n+1)$ 通りの値しかとらないか

らです. 最後に規格化条件を考えます. 重なり積分が $S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau = \delta_{ij}$ であること, $c_i \in \mathbb{R}$ であることに注意して

$$\begin{aligned} 1 &= \int \psi_j^* \psi_j d\tau = \int \left(\sum_p c_p^* \chi_p^* \right) \left(\sum_p c_p \chi_p \right) d\tau = \sum_{p=1}^n c_p^2 = C^2 \sum_{p=1}^n \sin^2 p\theta = C^2 \sum_{p=1}^n \left(\frac{1 - \cos 2p\theta}{2} \right) \\ &= C^2 \cdot \frac{n}{2} - C^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \Re \left(\sum_{p=1}^n e^{2ip\theta\sqrt{-1}} \right) = \frac{C^2 n}{2} - \frac{C^2}{2} \cdot \Re \left(e^{2\theta\sqrt{-1}} \cdot \frac{1 - e^{2(n+1)\theta\sqrt{-1}}}{1 - e^{2\theta\sqrt{-1}}} \right) \end{aligned}$$

ですが (\Re は実部を表す記号),

$$e^{2\theta\sqrt{-1}} \cdot \frac{1 - e^{2(n+1)\theta\sqrt{-1}}}{1 - e^{2\theta\sqrt{-1}}} = \frac{e^{2\theta\sqrt{-1}} - e^{2(n+1)\theta\sqrt{-1}}}{1 - e^{2\theta\sqrt{-1}}} = \frac{e^{2\theta\sqrt{-1}} - e^{2\pi j\sqrt{-1}}}{1 - e^{2\theta\sqrt{-1}}} = \frac{e^{2\theta\sqrt{-1}} - 1}{1 - e^{2\theta\sqrt{-1}}} = -1$$

なので ($\theta = j\pi/(n+1)$, $j \in \mathbb{Z}$ より $e^{2(n+1)\theta\sqrt{-1}} = e^{2\pi j\sqrt{-1}} = 1$)

$$1 = \frac{C^2 n}{2} - \frac{C^2}{2} \cdot \Re(-1) = \frac{C^2}{2} (n+1) \Leftrightarrow C = \pm \sqrt{\frac{2}{n+1}}$$

と C が求まります. 計算が少し技巧的かもしれません.

以上をまとめると, 炭素数 n の直鎖ポリエン $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{H}$ の Hückel 分子軌道は

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos \left(\frac{j\pi}{n+1} \right), \quad \psi_j = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sum_{i=1}^n \chi_i \sin \left(\frac{j\pi}{n+1} \cdot i \right) \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (5.24)$$

となります (β が負なのでエネルギーの大きさと添字の大小は一致します; つまり $i < j \Leftrightarrow E_i < E_j$). 1 つの軌道に 2 個まで電子が入れるので炭素数が偶数であるポリエンの HOMO はエネルギーが小さいほうから $n/2$ 番目の軌道で, LUMO は小さいほうから $(n/2 + 1)$ 番目の軌道です. そのエネルギー差を計算してみると

$$E_{n/2+1} - E_{n/2} = 2\beta \left(\cos \frac{(n/2+1)\pi}{n+1} - \cos \frac{(n/2)\pi}{n+1} \right) = -4\beta \sin \frac{\pi}{2} \sin \frac{\pi}{2(n+1)} = -4\beta \sin \frac{\pi}{2(n+1)}$$

となりますから, 共役系が長くなると HOMO—LUMO 間のエネルギー差が小さくなるということが Hückel 法からも示されます.

環状ポリエンについて ベンゼンなどの直鎖環状ポリエンに Hückel 法を用いると, 1 番目の炭素原子と n 番目の炭素原子が結合していることから永年方程式は

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \cdots & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \cdots & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

となります. もうしんどくなってきたので結果のみ書きますが, 直鎖ポリエンのときと同様に $c_p = Ce^{\sqrt{-1}p\theta}$ において (あとで実部だけ取り出すとうまくいきます) 連立方程式をとくと一般解は

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi j}{n} \quad (j = 1, 2, 3, \dots, n)$$

と表せます (環状なので $n \geq 3$). 環状ポリエンの場合は各エネルギー固有値が縮退していて Hückel 分子軌道の一般形が複雑になるので軌道の詳細は略します.

補足の補足—Ritz の変分法 この補足では変分法を使った計算が何度も登場しましたが、その数学的な基礎となっているのが Ritz method です (もっと一般的な場合には Rayleigh–Ritz method). この方法では他の変分法と同様にまずパラメータをいくつか含んだ試行波動関数 trial wave function のエネルギーを計算し、そのエネルギーを極小にするようにパラメータを設定します (以下、量子力学の知識を少し前提とした話になります).

Ritz 法では試行関数 ansatz function (ansatz はもとはドイツ語 Ansatz で、数学や物理では「とりあえずこうおく」みたいな意味です) を既知の N 個の基底関数 $\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\}$ の線型結合 linear combination とし、次のように設定します.

$$\psi = \sum_{i=1}^N c_i \psi_i = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_N \psi_N$$

この波動関数に対するエネルギーの期待値 ε は次のように表せます.

$$\varepsilon = \frac{\langle \sum_{i=1}^N c_i \psi_i | \hat{H} | \sum_{j=1}^N c_j \psi_j \rangle}{\langle \sum_{i=1}^N c_i \psi_i | \sum_{j=1}^N c_j \psi_j \rangle} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i^* c_j S_{ij}}, \quad H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle, S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle$$

ただしここでブラ・ケット記法を用いました ($\langle f | \hat{H} | g \rangle = \int f^* \hat{H} g d\tau$ という定義). そしてこの両辺を c_k^* で偏微分して値を 0 とおくと (細かい計算は略します)

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_k^*} = \frac{\sum_{j=1}^N c_j (H_{kj} - \varepsilon S_{kj})}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i^* c_j S_{ij}} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, N)$$

が得られます. これより c_1, c_2, \dots, c_N についての N 個の方程式

$$\sum_{j=1}^N c_j (H_{kj} - \varepsilon S_{kj}) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, N)$$

が導かれ、この方程式が非自明解を持つための条件は

$$\det(H - \varepsilon S) = 0$$

となります. ただし H_{ij}, S_{ij} を (i, j) 成分に持つ行列を H, S としています. この方程式をみたす ε は高々 N 個しかありません. また、演算子 \hat{H} がエルミート演算子 Hermitian operator なので基底関数 $\{\psi_i\}$ についての表現行列 H は Hermitian matrix です. Hückel 法では S を単位行列 I と近似できるとしているため ε は Hermitian matrix である H の固有値で、よく知られているようにこれは実数になります.

実験 6

反応速度定数と活性化エネルギー

終了目安時刻—15:50

原理の難易度—普通

概要

全化学実験中で一番多くデータをとる実験です。過酸化水素の分解反応について、割り当てられた触媒と温度における反応速度定数を各班ごとに計測し、それらを総合して各触媒の活性化エネルギーを求めます。片対数グラフ用紙は実験室にたくさんあります。

実験手順

反応速度測定

- どう見ても過酸化水素分解槽 = しびん。
- そこそこ定量的な実験なので触媒と過酸化水素水は正確に量りとりましょう。
- どのクランプでどこを留めるとか結構分かりにくいので、慎重に。水準管を 2 本割った私が言えたことではありませんが。
- コックのねじを 45° の恒温槽に落としてしまい、なかなか取り出せなくて 10 分以上かかりました。皆さんもねじを落とさないようご注意ください (笑)
- ガスピュレットの水位を 0 に合わせるのは結構大変ですがほぼ 0 ならいいかと思います。
- 過酸化水素を分解層に入れてからもたもたしていると、 H_2O_2 が触媒なしでも少しずつ分解してしまうのでデータが少し変になってしまいます。
- V_0 は両方で測定して各温度で別々の値を使った方が正確かもしれません。

速度定数と活性化エネルギーの計算

a. 速度定数の決定

- グラフの書き方は実験室に書いてあります。横軸の単位が min であること、一番下が $V_0 - v = 1$ であることぐらいしか注意するべき点はありませんが。
- 横 1cm に対し縦 6.3cm (注意: 縦の長さが違うかもしれないので要確認) が片対数グラフ上の傾き 1 に相当しています ($V_0 - v = 10$ と $V_0 - v = 1$ の間は 6.3cm で、 $\frac{\log_{10} 10 - \log_{10} 1}{1 - 0} = 1$ ゆえ)。そのため反応

速度定数を求めるのに使う直線の傾きは

$$\frac{\text{縦の長さ (cm)}}{\text{横の長さ (cm)}} \times \frac{1}{6.3}$$

となります。

- 10min を越えたあたりからグラフが直線じゃなくなってくるので、そこは無視して直線を引いた方がいいかも。

b. 活性化エネルギーの計算

- 最後まで残って実験してた人は全班の測定数値を写真にとるかメモしておいて、早く終わって帰った人に後日伝えてあげましょう。
- 用いる速度定数の値は平均をとった方が無難な気がしますが、自分が測定した条件での速度定数については平均をとらない雰囲気で報告書がつくられています。
- 報告書では最小二乗法で求めた値の方がいいと思います。

課題解答例

6.1 付録の実験データにも載せてありますが、私たちのデータを元に計算した場合、KI 触媒下での活性化エネルギーは $5.7 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 、鉄ミョウバン触媒下での活性化エネルギーは $9.8 \times 10^4 \text{ J/mol}$ となります。

注 文献値を必死こいて探しましたが、いまいちはっきりしたことは分かりませんでした。何をどう計算したらいいのやら・・・反応機構が分からないので標準生成ギブスエネルギーあたりから計算するわけにもいきませんし、 I^- 共存下での反応は辛うじて分かりましたが (補足)。

6.2 アレニウスプロットから得た k と T の関係式から、 T を計算する。クラスの人々のデータを用いたアレニウスプロットより、反応速度がより遅かった鉄ミョウバン触媒下での k と T の関係は

$$\log_{10} k = \frac{-5117}{T} + 15.71$$

で、これが $33 = 306 \text{ K}$ でのヨウ化カリウム触媒下における反応速度 $k = 0.235 \text{ min}^{-1}$ に等しいとき T は

$$T = \frac{-5117}{\log_{10}(0.235) - 15.71} = 313.2 \text{ K} = 40 \text{ }^\circ\text{C} \text{ であればよい。}$$

6.3 二次反応では反応の進行速度が濃度 C の 2 乗に比例しているので

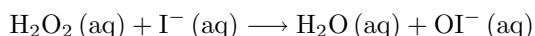
$$-\frac{dC}{dt} = kC^2$$

となる。この式の左辺の次元は (濃度)/(時間) であり、右辺の次元は (k の次元) \times (濃度)² だから、 k の次元は (濃度)⁻¹ (時間)⁻¹ である。よって、二次反応と一次反応の速度定数の次元は異なる。

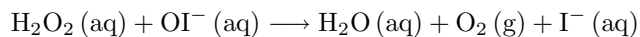
補足

触媒機構 ヨウ素イオンの触媒機構ですが、どうやら次のようなものであるようです (以下の記述は <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch22/activate.html#rate> を訳しただけです。Perdue university という大学の研究室の lecture note 的なもののようです)。

まず、ヨウ化物イオンが過酸化水素に酸化されて次亜ヨウ素酸塩 hypoiodite ion になります。



次に再び過酸化水素によって次亜ヨウ素酸塩がヨウ化物イオンに戻ります。



この 2 つの反応を総合して考えるとヨウ化物イオンの収支は 0 で、増えても減ってもいません。そして過酸化水素が分解されていますから、たしかにヨウ化物イオンは触媒として働いている事が分かります。

文献値 出典がある文献値をようやく見つけたので紹介しておきます。Moelwyn-Hughes, E. A. *Physical Chemistry* (Franklin Book Co., 1957) によれば、

catalyst	E , activation energy / kJmol^{-1}
none	75
MnO_2	58
I^-	56
colloidal Pt	49
liver catalase	23

表 6.1 Activation energy for H_2O_2 decomposition

と、今回のヨウ化カリウム触媒下での測定値 57 kJmol^{-1} に結構近い値が載っています (catalyst は触媒, colloidal Pt は白金微粒子, liver catalase は肝臓中の酵素カタラーゼです)。

鉄ミョウバン溶液の方は一つだけ文献値が見つかりまして、 68 kJmol^{-1} という今回の測定値よりだいぶ小さい値でした (小尾 欣一, 旗野 嘉彦, 八嶋 建明, 日本化学会編 ”実験化学講座 第 4 版 11. 反応と速度” (丸善, 1993) より)。

実験 7

酸解離定数の測定

終了目安時刻—15:45

原理の難易度—難

概要

唯一 4 人で行う実験で、ほとんど唯一実験中に関数電卓が必要になります。なぜ強い酸になるかという原理はやや難しく、おそらく報告書に答える課題の難易度はトップです。試問も一番難しかったような。実験全体の流れですが、丁寧に溶液を調製してその紫外吸収スペクトルを測定し、その値から酸解離定数 acid dissociation constant を計算します。

実験手順

試料の調製

- メンバーが 4 人だからって作業を分担しすぎると誰がどの溶液をつくっていてどこまで終わったか等が分からなくなってだいぶカオスになります。
- 実験 7 と実験 8 はかなり鋭敏な測定を行うので、溶液は丁寧に正確に量りとり、必要な共洗い (以下に詳しく述べます) は必ず行って下さい。
- 0.06M 硫酸と 0.125M 水酸化ナトリウム水溶液の調製はそれほど正確である必要はありません。この 2 つは溶媒として用いるだけなので、強酸性・強塩基性である事が重要です。
- 0.125M 酢酸水溶液と 0.125M 酢酸ナトリウム水溶液を調製する際はホールピペットを用いますが、このホールピペットは一応共洗いしておいた方がいいかもしれません。この 2 つの溶液の濃度が狂っても緩衝液の pH が僅かに狂うだけでスペクトルの三重点の出現に影響はないのですが、緩衝液溶媒下でのスペクトルが強酸性下・強塩基性下のスペクトルの中間を走らなくなりますし、最終結果の pK_a にも影響します (詳しくは補足で)。
- p -ニトロ安息香酸水溶液と p -メトキシ安息香酸水溶液をとるホールピペットは共洗いです。この 6 本の水溶液の濃度はかなり正確である必要がありますから、メスフラスコで定容にする際も丁寧に。
- 実は緩衝液 A は 0.125M 酢酸を 50ml にした方がより pK_a に近くなるはずなんですけど……

紫外吸収スペクトルの測定

- セルの共洗いは忘れずに。測定前はちゃんとキムワイプでシュッシュしてあげましょう。

- 3 本の水溶液の濃度が違うと「1 点で… 交わる …?」状態の大変残念なグラフが出来上がります。もちろん作り直しです。
- 実は *p*-メトキシ安息香酸のスペクトルは今回の測定範囲中では 3 重点が現れません。(な、なんだってー!) > ΩΩΩ

酸解離定数の決定

- 教科書 (7.16) 式の通りに計算すると緩衝液 A の pH は 3.56, 緩衝液 B の pH は 4.46 となります。
- *p*-ニトロの方は 3 重点の両側に 2 つずつ計 4 つの波長を, *p*-メトキシの方は 3 つの波長を選んで吸光度の値を読みとるよう教官に言われました。3 重点の両側から値をとりだすことで誤差を相殺することができます (補足参照)。
- グラフから値を読み取る作業をできるのはせいぜい同時に 2 人ですから, あぶれた人はだべって時間を潰しましょう。
- 誤差については補足に詳しく。

予習問題

7.1 例 1: HCl は確かに水中で H^+ を放出しているのでアレニウス Arrhenius の酸であり, NaOH は水中で OH^- を放出するので Arrhenius の塩基である。例 2: 例 2 の反応に於いて HCl は H^+ を与えているのでブレンステッド・ローリター Brønsted-Lowry の酸であり, NaOH は H^+ を受け取っているので Brønsted-Lowry の塩基である。例 3: BF_3 は確かに電子対を受け取っているのでルイス Lewis の酸であり, Ether は電子対を供与しているので Lewis の塩基である。

7.2 Arrhenius の酸 AH が放出した H^+ を Arrhenius の塩基 BOH が受け取る反応は $\text{AH} + \text{BOH} \rightarrow \text{AB} + \text{H}_2\text{O}$ と書ける。この反応で AH は BOH に H^+ を与え, BOH は H^+ を受け取って $\text{B}^- + \text{H}_2\text{O}$ になっている。よって $\text{AH}, \text{BOH} \in \text{Brønsted-Lowry acid-base}$ で, 従って $\text{Arrhenius acid-base} \subset \text{Brønsted-Lowry acid-base}$ である。また, Brønsted-Lowry の酸 AH と塩基 B^- との反応は $\text{AH} + \text{B}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{BH}$ と書けるが, この反応で H^+ (つまり AH) は B^- から電子対を受け取って結合し, 逆に B^- は H^+ に電子対を供与して結合している。すなわち $\text{AH}, \text{BOH} \in \text{Lewis acid-base}$ であり, これより $\text{Brønsted-Lowry acid-base} \subset \text{Lewis acid-base}$ が従う。

注 あんまり厳密ではないですがこんなもので十分でしょう。数学的に書くと

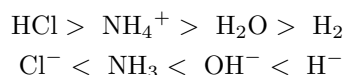
$$\forall x, x \in \text{Arrhenius acid-base} \implies x \in \text{Brønsted-Lowry acid-base}$$

等の証明っぽいことをしています。

7.3 $\text{HCl} > \text{NH}_4^+ > \text{H}_2\text{O} > \text{H}_2$. H_2 は極めて弱い酸で, H_2O の方がプロトンをたくさん出す勘定です。

7.4 HCl の共役塩基は Cl^- , NH_4^+ の共役塩基は NH_3 , H_2O の共役塩基は OH^- , H_2 の共役塩基は H^- (ヒドリド hydride 詳細は補足で) である。その塩基性の強さは $\text{H}^- > \text{OH}^- > \text{NH}_3 > \text{Cl}^-$ である。

7.5 酸と共役塩基を並べて酸性の強さと塩基性の強さを比べてみると,



であり, 確かに強酸であるほどその共役塩基は弱い塩基である。

課題解答例

7.1 分光光度計は R 側のセルの透過光の強度を元に試料の吸光度を決定する。この測定は極めて鋭敏であるため、セルごとの微妙な違いが測定数値に影響を及ぼす虞があるから（この問題に関しては自信なし）。

7.2 $A = \varepsilon cl$ を用いて計算します。各スペクトルに極大がありますが、全部計算しろってことなんですかね。モル吸光係数のオーダーは 10^4 です。

7.3 A_e の値を A_{HA} と A_{A^-} の中間程度の値にして、 $\frac{A_e - A_{A^-}}{A_{HA} - A_{A^-}}$ を計算する際の測定誤差の影響をなるべく取り除くため。つまりこの分数を計算する際に、分母が 0 に近くならず、分子も 0 に近くならないようにして相対誤差が大きくなるようにするため（この問題も正しいかどうかは自信ありません）。

A_e が中間程度の値になる理由、相対誤差が小さくなる理由は補足で。

7.4 教科書 (7.7) より

$$\log_{10} \left(\frac{[HA]}{[A^-]} \right) = pK_a - pH$$

である。得られた pK_a と溶液の pH を代入してみるが、そのためにまず各溶液の pH を求める。0.06M 硫酸中では HA はほとんど電離せず水素イオン濃度 $[H^+]$ に寄与するのは硫酸だけとしてよいので、0.06M 硫酸で定溶にした試料溶液の $[H^+]$ は $0.06\text{ M} \times \frac{20\text{ mL}}{25\text{ mL}} \times 2 = 9.6 \times 10^{-2}\text{ M}$ であり、 $pH = -\log_{10} [H^+] = -\log_{10} 9.6 \times 10^{-2} = 1.0$ である。0.125M NaOH で定溶にした試料溶液中では NaOH は HA と中和しているが、 $NaOH \gg HA$ のため（およそ 10^3 程度違う） $[OH^-]$ は 0.125M とみなしてよい。25 の水のイオン積 K_w を 1.0×10^{-14} とすると $pH = -\log_{10} K_w - pOH = 14 - 0.903 = 13.1$ である。さて、この pH と今回の実験値 $pK_a = 3.48, 4.53$ およそ 4.0 を最初の式に代入すると

$$\begin{aligned} (0.06\text{M 硫酸中}) \quad \log_{10} \left(\frac{[HA]}{[A^-]} \right) &= pK_a - pH \approx 4.0 - 1.0 = 3.0 \Leftrightarrow \frac{[HA]}{[A^-]} \approx 10^3 \\ (0.125\text{M NaOH 中}) \quad \log_{10} \left(\frac{[HA]}{[A^-]} \right) &= pK_a - pH \approx 4.0 - 13 = -9.0 \Leftrightarrow \frac{[HA]}{[A^-]} \approx 10^{-9} \end{aligned}$$

であるから、それぞれ $[HA] \gg [A^-]$, $[HA] \ll [A^-]$ であり仮定に矛盾していないことが分かる。

7.5 光吸収に関わる化学種を A_1, A_2, \dots, A_n とすると、その全濃度 $[A_1] + [A_2] + \dots + [A_n] = c$ が反応の進行度に依らず一定であり、かつある波長 λ_0 で全ての化学種のモル吸光係数が等しいとき ($\varepsilon_{A_1} = \varepsilon_{A_2} = \dots = \varepsilon_{A_n}$)、吸収スペクトルに等吸収点が現れる。なぜなら、 $\varepsilon = \varepsilon_{A_1} = \varepsilon_{A_2} = \dots = \varepsilon_{A_n}$ とおくと波長 λ_0 の光に対する吸光度は

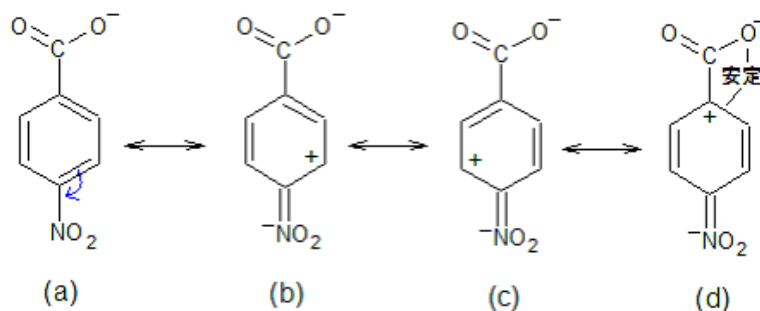
$$ABS = (\varepsilon_{A_1}[A_1] + \varepsilon_{A_2}[A_2] + \dots + \varepsilon_{A_n}[A_n]) \times l = \varepsilon([A_1] + [A_2] + \dots + [A_n]) \times l = \varepsilon c l$$

となって反応の進行度に依らず一定であるから。

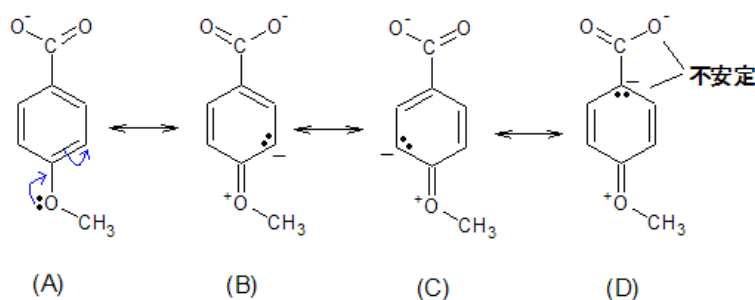
今回のような一価の酸の解離の場合、さらにもう少し一般化して（光吸収に関して）2 体平衡で全濃度が一定である場合、2 つの化学種の吸光度のグラフは必ずどこかで交わるので、その混合物である反応溶液のスペクトルには等吸収点が必ず現れます（この場合には吸光度が等しい = モル吸光係数が等しい、ゆえ）。逆に考えれば、スペクトルに等吸収点があった場合、それは 2 体のみの反応が起こっていると考える有力な根拠になります。3 体以上が関わる反応で等吸収点が現れるためには 3 つ以上の化学種の吸光度のグラフが一点で交わらなければならず、それは一般には稀です。

7.6 [p-ニトロ安息香酸] ニトロ基は電子吸引性の誘起効果を持ち、p-ニトロ安息香酸の共役塩基のカルボニル基の負電荷を吸い寄せて非局在化させ、構造を安定化させる（実は距離が遠すぎてほとんど効果がないんで

すが…誘起効果は C-C の σ 結合を 1 つ介すると約 40% 減少するそうです). また, ニトロ基の電子吸引性共鳴効果を考えると次のような共鳴構造式が書けるが, このうち (d) はベンゼン環上の正電荷がカルボニル基上の負電荷 (電子) を吸いよせて非局在化させ, エネルギーが低く安定である. このため, その混成体である共役塩基も安定化し, *p*-ニトロ安息香酸は比較的強い酸となる.



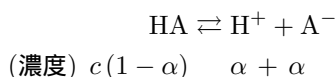
[*p*-メトキシ安息香酸] メトキシ基は誘起効果が電子吸引性で共役塩基の安定化をもたらすはずであるが, メトキシ基とカルボニル基の距離が遠く誘起効果が弱まっていて, 以下に示す共鳴効果による不安定化が勝る. すなわち, 下図の共鳴構造式 (D) が負電荷同士の反発で不安定な構造であるため, その混成体の共役塩基も不安定となっている. ゆえに *p*-メトキシ安息香酸は比較的弱い酸となる.



共役塩基 A^- が安定であるほど酸 HA から H^+ が解離する反応が起こりやすくなり, 酸 HA は強酸となります. 共鳴構造がどの程度安定化・不安定化に寄与しているのかはしるべきエネルギー計算をして判断すべきですが, 今回はこのような定性的な説明で十分だと思います.

補足

報告書:なぜ等吸収点が見れるのか 課題 7.5 で書いてしまいましたが, 報告書用に一応解説しておきます. まず, 酸 HA の初濃度を c とする. 酸の解離反応 $HA \rightarrow H^+ + A^-$ の進行度を α ($0 \leq \alpha \leq 1$) とすると,



であるから, 全濃度 $[HA] + [A^-]$ は $[HA] + [A^-] = c(1 - \alpha) + c\alpha = c$ となり, 進行度に依らず一定である. さて, 硫酸溶液で調製した試料と NaOH 水溶液で調製した試料のスペクトルに於いて, その吸光度が等しくなっている波長ではモル吸光係数 ε_{HA} と ε_{A^-} が等しい. なぜなら, 硫酸中では反応の進行度は $\alpha = 0$, NaOH 水溶液中では進行度は $\alpha = 1$ とみなせるので, 二つの試料の吸光度が等しいという式を立てると

($ABS = (\varepsilon_{HA}[HA] + \varepsilon_{A^-}[A^-]) \times l$ より)

$$(\varepsilon_{HA} \cdot c + 0) \times l = (0 + \varepsilon_{A^-} \cdot c) \times l \iff \varepsilon_{HA}cl = \varepsilon_{A^-}cl \iff \varepsilon_{HA} = \varepsilon_{A^-}$$

であるから、そしてこの波長における吸光度は ($\varepsilon_{HA} = \varepsilon_{A^-} = \varepsilon$ とおいて)

$$ABS = (\varepsilon_{HA}[HA] + \varepsilon_{A^-}[A^-]) \times l = \varepsilon([HA] + [A^-]) \times l = \varepsilon cl$$

で反応の進行度 α に依らず一定である。

忘れがちなのですが、モル吸光係数 $\varepsilon_{HA}, \varepsilon_{A^-}$ は吸収する光の波長によって値が変わるので、本当は $\varepsilon_{HA}(\lambda), \varepsilon_{A^-}(\lambda)$ とでも書いて λ の関数とみた方が分かりやすいかもしれません。

教科書 (7.15) 式の導出 教科書 (7.10) 式・(7.11) 式・(7.12) 式より次の (7.13) 式が導かれている訳ですが、

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{\varepsilon_e - \varepsilon_{A^-}}{\varepsilon_{HA} - \varepsilon_e}$$

これが今回の実験において教科書 (7.15) 式に出てくるように

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{\varepsilon_e - \varepsilon_{A^-}}{\varepsilon_{HA} - \varepsilon_e} = \frac{A_e - A_{A^-}}{A_{HA} - A_e}$$

となることを確認しておきます (教科書にはしれっと書いてありますが)。

HA の初濃度を c , 反応の進行度を α とすれば見かけの濃度が $c_e = [HA] + [A^-] = c(1 - \alpha) + c\alpha = c$ で一定であることは先程確認したとおりです。硫酸水溶液中では $\alpha = 0$ で $[HA]=c, [A^-]=0$ であり、水酸化ナトリウム水溶液中では $\alpha = 1$ で $[HA]=0, [A^-]=c$ なので吸光度はそれぞれ

$$A_{HA} = (\varepsilon_{HA} \cdot c + 0) \times l = \varepsilon_{HA}cl, \quad A_{A^-} = (0 + \varepsilon_{A^-} \cdot c) \times l = \varepsilon_{A^-}cl, \quad A_e = \varepsilon_ecl$$

となります。よって

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_{A^-}}{\varepsilon_{HA} - \varepsilon_e} = \frac{\varepsilon_ecl - \varepsilon_{A^-}cl}{\varepsilon_{HA}cl - \varepsilon_ecl} = \frac{A_e - A_{A^-}}{A_{HA} - A_e}$$

が成り立ちます。

A_e は A_{HA} と A_{A^-} の間の値であること A_e を測定する溶液の pH を pK_a 付近に設定した理由を説明するには、 A_e は A_{HA} と A_{A^-} の間の値であることを理解する必要があります。この事実を証明します。

いつも通り、酸解離反応の進行度を α , 全濃度を c とします。今回はモル吸光係数を $\varepsilon_{HA}(\lambda), \varepsilon_{A^-}(\lambda)$ と書いて λ によって変わる数値であることを明示的に表しておきます。(7.15) 式を導いたときの議論より、 $A_{HA}(\lambda) = \varepsilon_{HA}(\lambda)cl$, $A_{A^-} = \varepsilon_{A^-}(\lambda)cl$ ですから、反応の進行度が α のとき、波長 λ の光に対する吸光度は

$$A_e(\lambda) = (\varepsilon_{HA}[HA] + \varepsilon_{A^-}[A^-]) \times l = (\varepsilon_{HA}(\lambda) \cdot c(1 - \alpha) + \varepsilon_{A^-}(\lambda) \cdot c\alpha) \times l = (1 - \alpha)A_{HA}(\lambda) + \alpha A_{A^-}(\lambda)$$

となります。よって $A_e(\lambda)$ は数学的にいえば数直線上の座標 $A_{HA}(\lambda)$ の点と $A_{A^-}(\lambda)$ の点を $\alpha : (1 - \alpha)$ に内分する点の座標です。さらに $0 \leq \alpha \leq 1$ ですから、 $A_e(\lambda)$ は $A_{HA}(\lambda)$ と $A_{A^-}(\lambda)$ の間にある事も分かります。

もう少し視覚的な表現をすると、

$$A_e(\lambda) = (1 - \alpha)A_{HA}(\lambda) + \alpha A_{A^-}(\lambda)$$

という式において $A_{HA}(\lambda), A_{A^-}(\lambda)$ はそれぞれスペクトルのグラフ (変数 λ) を表す関数ですから、反応の任意の段階におけるスペクトルは 2 つのスペクトル $A_{HA}(\lambda), A_{A^-}(\lambda)$ を重ね合わせて書く事ができます、ということです (図 7.1 参照)。こう考えれば、 $A_{HA}(\lambda), A_{A^-}(\lambda)$ のグラフが交わる点が等吸収点になることもよく分かります (どう重ね合わせても同じですからね)。

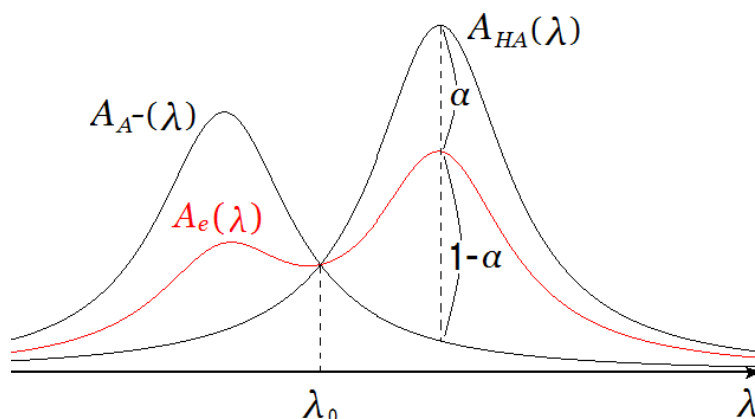


図 7.1 $A_e(\lambda)$ のグラフは $A_{HA}(\lambda)$, $A_{A^-}(\lambda)$ のグラフの重ね合わせで描けます (図は $\alpha = 0.4$ の場合).
 $\lambda = \lambda_0$ では 2 つのグラフの値が同じなのでどう重ね合わせても $A_e(\lambda)$ は一定値になります.

A_e の選択をさて、(7.15) 式の導出からも分かるように、酸解離定数を求めるのに A_e について特に制限はありません. アンモニアが吸光に関わらないのであれば弱塩基性のアンモニア水溶液で定容にした試料の吸光度を A_e としても同じ酸解離定数が得られるはずですが、しかし、どうせだったらなるべく測定誤差の影響を減らせるような A_e を使って酸解離定数を計算したいので、この実験では文献値の pK_a 付近に設定した緩衝液中で A_e を測定しています.

なぜ pK_a 付近の pH だと誤差の影響が少なくなるかといえば、溶液の pH が pK_a 付近のとき教科書 (7.7) 式より $[HA]=[A^-]$, すなわち全濃度 c を用いて表せば $[HA]=[A^-]=c/2$ となるからで、これを吸光度の式に代入してみると

$$A_e = (\varepsilon_{HA}[HA] + \varepsilon_{A^-}[A^-]) \times l = \frac{\varepsilon_{HA}cl + \varepsilon_{A^-}cl}{2} = \frac{A_{HA} + A_{A^-}}{2}$$

となるからです. つまり A_e は A_{HA} と A_{A^-} の丁度中間の値ですから、 $\frac{A_e - A_{A^-}}{A_{HA} - A_{A^-}}$ の分子分母をどちらかに偏ることなくなるべく大きくする事ができます (片方を大きくすると片方が小さくなってしまう).

物理実験をやった人には当たり前のことでしょうが、誤差 ΔA , ΔB を含む値 A , B 同士を引き算した結果が 0 に近くなると $A - B$ の相対誤差 $\Delta(A - B)/(A - B)$ はもともとの相対誤差 $\Delta A/A$, $\Delta B/B$ に比べてかなり大きくなります. 分母が小さくなっていますからね. 例えば、共に 1% の相対誤差をもつ $A = 1 \pm 0.01$ と $B = 0.9 \pm 0.009$ とを引き算すると $A - B = 0.1 \pm 0.019$ となって相対誤差が $0.019/0.1 = 19\%$ になってしまいます.

系統誤差を pK_a の値から考える 化学実験は有効数字だけ気にしてれば誤差については全然言われないので楽ですが、たまには誤差について考えてみましょう.

まず、スペクトルに 3 重点が綺麗に出なかったとしたら、それは 3 つの溶液で酸の濃度が等しくなかったためです. 分光光度計はかなり鋭敏ですから、濃度があっていれば完全に一点で交わるグラフが出来上がります. 濃度が等しくないと吸光度が大きくなったり小さくなったりして綺麗には交わらなくなります.

ではどれの濃度が (他に比して) 大きいのか小さいのか、ということについて考えてみます. この実験では各波長の吸光度から pK_a を求めるわけですが、その値が文献値に対して大きいのか小さいのか、ということは一つの手がかりになります.

例えば硫酸で調製した水溶液の濃度が大きかったとしましょう. すると本来の A_{HA} に比べて測定された

A'_{HA} の方が大きくなります. これが pK_a の計算に及ぼす影響を考えてみると,

$$\frac{A_e - A_{A^-}}{A'_{\text{HA}} - A_e} < \frac{A_e - A_{A^-}}{A_{\text{HA}} - A_e} \quad (A_{\text{HA}} > A_e > A_{A^-} \text{ のとき}), \quad \frac{A_e - A_{A^-}}{A'_{\text{HA}} - A_e} > \frac{A_e - A_{A^-}}{A_{\text{HA}} - A_e} \quad (A_{\text{HA}} < A_e < A_{A^-} \text{ のとき})$$

となります. p -ニトロ安息香酸においては 3 重点を挟んで $A_{\text{HA}}, A_e, A_{A^-}$ の順番が逆転することに注意です. 逆にそれぞれの波長で読み取った吸光度から計算した pK_a が 3 重点を挟んで文献値とこのような大小関係になっていれば, 硫酸調製溶液の濃度 (もしくは水酸化ナトリウム水溶液調製溶液 確認してみて) の濃度が大きかった可能性が高い, と推論する事ができます.

各 pK_a の計算値がこのような振る舞いではなく一様に文献値からずれている場合, それは $pK_a = \text{pH} + \log_{10} \left(\frac{A_e - A_{A^-}}{A_{\text{HA}} - A_e} \right)$ という式からも分かるように緩衝液の pH がずれている場合だと考えられます (文献値が間違っている可能性もありますが...). pH が 0.1 程度ずれると pK_a もそっくりそのままずれることとなります.

共役塩基があるなら共役酸も 酸に対して共役塩基 conjugate base が考えられるように, 塩基に対して共役酸 conjugate acid が考えられます. 塩基の一般式を B とすると, 塩基が水素イオンを受け取る反応は次のように書けます.



そして酸の場合と同様にこの反応に於いて BH^+ を塩基 B の共役酸 conjugate acid と呼び, 塩基 B の塩基解離定数 base dissociation constant を

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

で定義します. これが大きいほど B の塩基性は強いということになります.

さて, 酸解離反応 $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ は右から左にみると塩基 A^- の反応で, その塩基解離定数は (水のイオン積 K_w を用いて)

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-][\text{H}^+]} \cdot [\text{H}^+][\text{OH}^-] = \frac{K_w}{K_a}$$

と表せます. つまり $K_a K_b = K_w = \text{const}$ ということで, 酸 HA の酸解離定数が大きく酸性が強いほどその共役塩基 A^- の塩基解離定数は小さく塩基性は弱くなります.

Hydride H^- について 最後に H_2 の共役塩基として登場した H^- , 名称 hydride について補足です. 水素がイオン化するときはプロトンになることが多いのですが, 電気陰性度の小さい元素 (アルミニウム, ホウ素) などと結合した水素原子は H^- として働く事があります. この hydride くんは電子対を受け取る事がなくほとんど必ず供与することになるので, かなり強い Lewis 塩基とみることができます. 要するに普通に強塩基です. また, その求核性を用いて hydride を還元剤として利用する反応もあります (NaAlH_4 や NaBH_4 が用いられます 有機化学の教科書に詳しく載ってます).

ちなみに, H_2 の pK_a を調べてみたのですが, ばらつきはあるものの 29~38 という数値がありました (Buncel, E. & Menon, B. Carbanion mechanisms. 6. Metalation of arylmethanes by potassium hydride/18-crown-6 ether in tetrahydrofuran and the acidity of hydrogen. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4457-4461 (1977) の abstract に ref つきで... つまり孫引きなので全く良い引用ではありませんが, 他に Web 上で見られるものがなくて). 水の pK_a はおよそ 14~15 (純水の pH は 7, $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ は約 10^{-14} だから) ですから H_2 はかなり弱い酸, その共役塩基の hydride はかなり強い塩基ということになります.

参考：*p*-nitrobenzoic acid と *p*-anisic acid の UV スペクトル 一応参考として *p*-ニトロ安息香酸と *p*-メトキシ安息香酸の UV スペクトルを載せておきます。実はこのシケプリを書くために実験データを整理していたところ 3 本のスペクトル線がどれがどれだか分からなくなっていて… このデータをもとにピーク値を比較して決定しました。皆さんもそんな時にはぜひご利用下さい (笑)

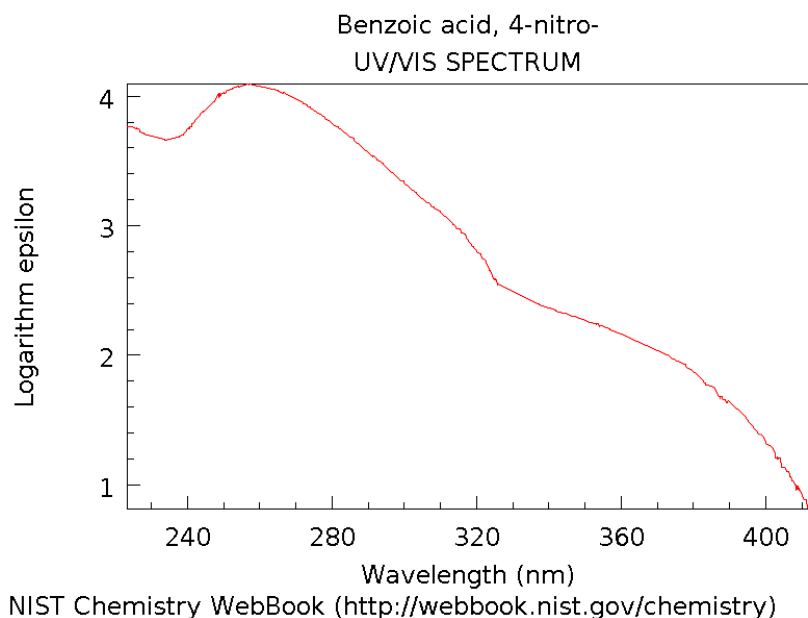


図 7.2 *p*-ニトロ安息香酸の UV スペクトル (ピークはおよそ 260nm)

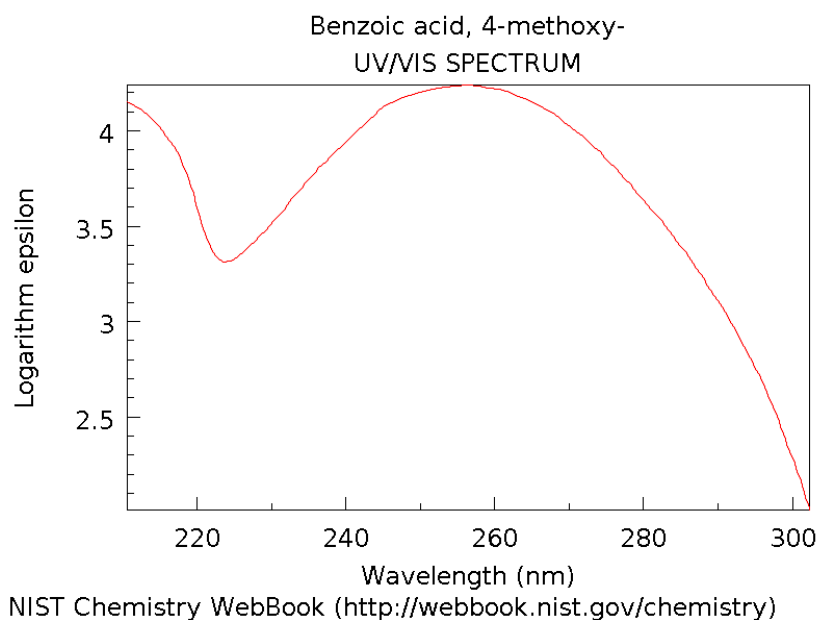


図 7.3 *p*-メトキシ安息香酸の UV スペクトル (ピークはおよそ 255nm)

実験 8

分光光度法による鉄の定量

終了目安時刻—15:50

原理の難易度—易

概要

実験 7 と同様に、分光光度計を用いるところどころ精密な定量実験です。テキトーに調製すると作り直しの憂き目を見ることになります。実験全体の流れですが、まず正確に鉄ミョウバン溶液を調製し、それを還元・発色させて吸光度を測定、検量線をつくります。同時に鉄ミョウバン溶液を調製した際に用いた原液の濃度を EDTA 適定で正確に求め、その値と温泉試料の吸光度を使って温泉試料中の鉄イオン濃度を求めます。

実験手順

器具の洗浄と共洗い

- ホールピペットの共洗いは慣れないうちはちょっと難しいかも。
- メスフラスコは洗ったあとすぐ使うと線びったりに入れても上から純水が垂れてきてちょっと薄まってしまうことがあるので注意してください。

1,10-フェナントロリン鉄 (II) 錯イオンの検液の作成

- 量り取るホールピペットは共洗い。ここで濃度がずれると検量線がきれいにならず、作り直しです。
- 発色させるのに用いる薬品や緩衝液の濃度はずれても問題ないのでこっちは大雑把で大丈夫です。

温泉水試料の作成

- 量り取るホールピペットは温泉水で共洗い。

EDTA 適定法による鉄 () イオン濃度の決定

- ビュレットを EDTA 溶液で共洗いするのを忘れてしまいがちなので注意。
- ファクターは $f = 1.005$ だったと思います。
- 最初に鉄ミョウバン溶液をたっぷり補充しておかないと何回も適定するハメになった時に溶液が足りなくなる虞があります。ご注意ください。

吸収スペクトルの測定と検量線の作成

- セルはどんな状況においても共洗い。分光光度計はかなりシビアですから丁寧に。
- 最初に波長を変化させて吸収極大波長を求め、次にその波長のもとで溶液の濃度を変化させて検量線をつくります。
- 検量線は少し直線関係からずれているだけで平気で再測定するよう言われます。再測定でもきれいな直線にならなかったら(ほんの少しでもだめです)溶液の作り直しです。
- キュンキュンしてるあのペアが作り直しで十数年ぶりに検量線の相関係数 $R = 1.000$ をやってのけた(大抵の人は 0.998 とか 0.999 になるようです)。

温泉水中の鉄イオン濃度の測定

- ABS から CONC を出す計算は分光光度計がやってくれますが、CONC から濃度を求めるのは人間の仕事です。
- 詳しい計算は予習問題の方で解説します。

予習問題

8.1 基本的にホールピペットは必ず共洗いで、メスピペット・駒込ピペット・メスフラスコは純水洗いです。適定に使うビュレットは EDTA 溶液で共洗いなので注意。

8.2 この適定に用いた 8mL 検液は、適定で正確な濃度 c を求めた溶液を 2mL/100mL = 1/50 に希釈した後、さらに 8mL/25mL = 8/25 に希釈したものである。よって 8mL 検液の濃度を c' M とすると

$$c' = c \cdot \frac{1}{50} \cdot \frac{8}{25}$$

であり、教科書 (8.6) 式より $\text{ABS} = c'\epsilon l$, $l=1\text{cm}$ だから

$$\text{ABS} = c'\epsilon l \Leftrightarrow \epsilon = \frac{\text{ABS}}{c' \cdot 1} = \frac{\text{ABS}}{c \cdot \frac{1}{50} \cdot \frac{8}{25}} = \frac{\text{ABS}}{c} \cdot \frac{1250}{8} \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

8.3 温泉水試料 25mL 中に、希釈後の鉄ミョウバン水溶液 (濃度 $2c/100 \text{ M} = c/50 \text{ M}$) が CONC mL 入っていることになるので、試料の $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$ イオン濃度は

$$\frac{c/50 \text{ M} \times \text{CONC} \times 10^{-3} \text{ L}}{25 \times 10^{-3} \text{ L}}$$

である。試料を調製する際に草津温泉水は 4mL/25mL = 4/25 に希釈されており、万座温泉水は 10mL/25mL = 10/25 に希釈されているから、原液の濃度はそれぞれ

$$\begin{aligned} (\text{草津}) \quad & \frac{c/50 \times \text{CONC} \times 10^{-3} \text{ mol}}{25 \times 10^{-3} \text{ L}} \times \frac{25}{4} = \frac{c \times \text{CONC}}{200} \text{ M} \\ (\text{万座}) \quad & \frac{c/50 \times \text{CONC} \times 10^{-3} \text{ mol}}{25 \times 10^{-3} \text{ L}} \times \frac{25}{10} = \frac{c \times \text{CONC}}{500} \text{ M} \end{aligned}$$

である。

課題解答例

8.1 検量線の傾きが最大となり、試料の換算濃度がノイズによる誤差の影響を最も受けにくくなるから。つまり、ABS が何らかのノイズで少し (0.01 程度) ずれたときに CONC がずれにくくなるから。

8.2 濃度 $0.01 \text{ M} \times \frac{1}{50} = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ の希釈溶液 1.99mL, 濃度 0.01M の高濃度液 0.01mL の混合液と考えればいいからその濃度は

$$\frac{2 \times 10^{-4} \text{ M} \times 1.99 \times 10^{-3} \text{ L} + 0.01 \text{ M} \times 0.01 \times 10^{-3} \text{ L}}{2 \times 10^{-3} \text{ L}} = 2.49 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

同様に 0.01mL の純水が含まれている場合は

$$\frac{2 \times 10^{-4} \text{ M} \times 1.99 \times 10^{-3} \text{ L} + 0 \text{ M} \times 0.01 \times 10^{-3} \text{ L}}{2 \times 10^{-3} \text{ L}} = 1.99 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

8.3 EDTA が温泉水中の Ca^{2+} イオンや Cu^{2+} イオンとも反応してしまい、鉄イオンの含有量だけを求める事ができないから。

補足

Johann Heinrich Lambert に関連して——Lambert W function 書く事が大してないのでランベルト・ベールの法則 Beer–Lambert law (Lambert–Beersches Gesetz) にその名を冠するドイツの天才 Johann Heinrich Lambert (1728–1777) に関する話題を。ちなみにこの人は高校で地理選択だった人にはお馴染みのランベルト正積図法のランベルトさんです。調べたところ横メルカトル図法も考案しているようですが、ここでは Lambert の W 関数という数学の話題を (あれ、なんで化学実験のシケプリで数学が….)。

定義 ランベルトの W 関数 $W(z)$ は次の関数 f の逆関数として定義されます。

$$z = f(\omega) = \omega e^{\omega} \quad (\omega \in \mathbb{C}) \quad (8.1)$$

$W(z) = f^{-1}(z)$ ですから $f \circ W = f \circ f^{-1}$ は恒等写像で、定義を次のように書き換えることもできます。

$$\forall z \in \mathbb{C}, \quad z = (f \circ W)(z) = f(W(z)) = W(z)e^{W(z)} \quad (8.2)$$

ここではこの $z = W(z)e^{W(z)}$ を W 関数の定義とします。

性質 W 関数は多価関数 Fonction multivaluée (たまにはフラ語 w) で、初等関数で表せないことが知られています。例えば $z, W(z) \in \mathbb{R}$ の範囲で考えてみても写像 $f: \omega \in \mathbb{R} \mapsto \omega e^{\omega} \in \mathbb{R}$ は開区間 $(-1/e, 0)$ で単射ではありませんから、 $W(z)$ は多価になります。グラフにすると次ページの図 8.1 のようになります。

さらに一般に定義域を複素数全体に広げると $W(z)$ は無限多価関数になります。詳しいことは参考文献 [8-1] に書いてありますが、W 関数の分岐 branch (多価関数の値を制限して一価になるようにしたもの) の値域はそれぞれ図 8.2 の各領域となります。つまり z が複素平面全体を動くとき、分岐 $W_i(z)$ は図の $k = i$ で示される領域 (と原点) を動きます。 $W_i(z)$ はこの領域内で全単射 bijection です。そしてこれらの branch の中で、正の実軸 ($\text{Im}(W) = 0, \text{Re}(W) \geq 0$) を含む領域 (図では $k = 0$ の領域) で定義された分岐 W_0 を W 関数の principal branch とし、その値を W 関数の主値 principal value とします。複素平面 $z = x + yi$ から W 関数の主値 W_0 への写像 $W_0(z)$ を考えると、これは区間 $(-\infty, -1/e)$ で不連続で、半直線 $x \leq -1/e, y = 0$ が $W_0(z)$ の不連続領域 (曲線) になります。多価関数の分岐の場合はこの不連続曲線を branch cut と呼んだりします。気になる人は参考文献 [8-1] を読んでみてください。

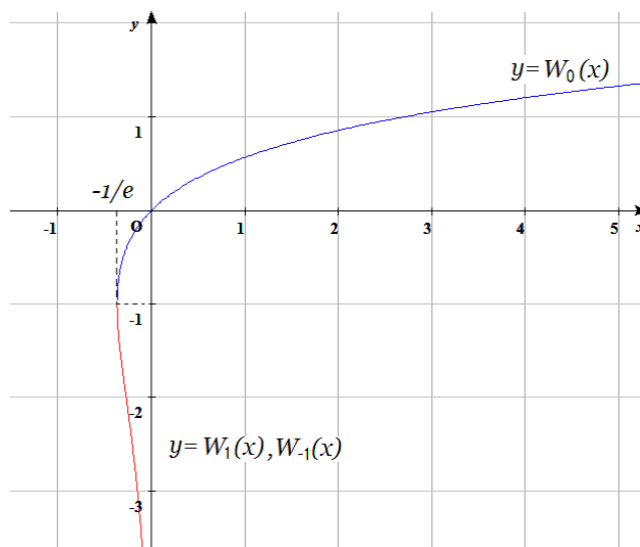


図 8.1 値域も定義域も実数で考えたときの W function のグラフ. $x = -1/e$ で分岐があり, 上側 (青線) は主値 W_0 , 下側 (赤線) は $W_{\pm 1}$ の値です.

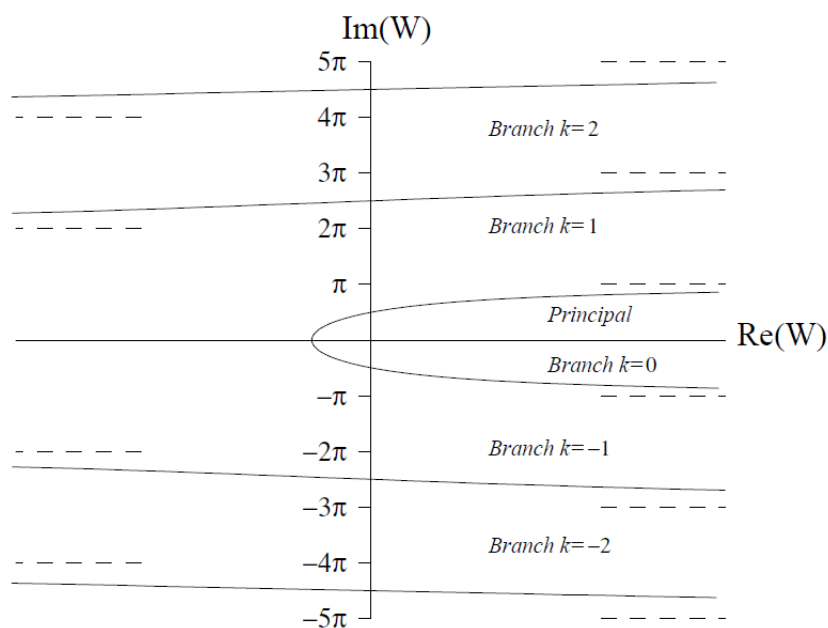


図 8.2 W 関数の値域を分岐ごとに区切ったもの. 各領域 k (+ 原点) で $z \mapsto W_k(z)$ は全単射です. 別の言い方をすると, ある z に対し $W(z)$ という値は各領域 k の中に一つずつ存在します (つまり W 関数は無限多価関数). $W(z) = \xi + \eta i$ とすると, 領域 $k = 0$ と $k = \pm 1$ との境界線の式は $\xi = -\eta \cot \eta$ ($-\pi < \eta < \pi$) です. また, 領域 $k = \pm 1$ の境界線は実軸の $(-\infty, -1/e)$ です (出典: 参考文献 [8-1] の figure 4).

いくつかの値 W 関数のいくつかの値を挙げておきます. 右辺の値を $f(\omega) = \omega e^\omega$ に代入すれば左辺の引数に等しくなるはずで

$$W_k(0) = 0, \quad W_0\left(-\frac{\pi}{2}\right) = \frac{\pi}{2}i, \quad W_0\left(-\frac{\ln a}{a}\right) = -\ln a \quad (a > 0), \quad W_0(-1/e) = -1, \quad W_0(e) = 1$$

微分・積分 関数 $f(\omega) = \omega e^\omega$ は正則ですから、その逆関数 W も $f' \neq 0$ の範囲で正則です。そこで $z = W(z)e^{W(z)}$ の両辺を z で微分してみると

$$1 = \frac{dW}{dz} e^{W(z)} + W(z) \cdot \left(\frac{dW}{dz} e^{W(z)} \right) = (1 + W(z)) e^{W(z)} \frac{dW}{dz} \quad (8.3)$$

であり、 $e^{W(z)} = z/W(z)$ なので ($W(z) = 0$ となるのは $z = 0$ のときですが、そのときも次の式は正しくなります)

$$z(1 + W(z)) \frac{dW}{dz} = W(z) \quad (\text{ただし } f'(\omega) \neq 0 \Leftrightarrow \omega \neq -1 \Leftrightarrow W(z) \neq -1 \text{ のとき}) \quad (8.4)$$

という W 関数を微分方程式の解として定義する形が得られます。

次に積分を考えてみますが、多くの逆関数の積分と同じように $y = W(x)$ とおく方針で計算できます。このとき $x = ye^y$ ですから $dx = (1 + y)e^y dy$ です。適当に分岐を選んで積分範囲で $W(x)$ が一価であるとする例え

$$\int W(x) dx = \int y \cdot (1 + y)e^y dy = (y^2 - y + 1)e^y + C = xW(x) - x + \frac{x}{W(x)} + C$$

のように計算できます。また、次の積分値はちょっと面白いです。 W 関数の principal branch W_0 について

$$\int_0^{+\infty} W_0\left(\frac{1}{x^2}\right) dx = \sqrt{2\pi}.$$

となります。この積分は一つ一つおいていっても求められますが、いっぺんに $W_0(1/x^2) = z^2$ ($z > 0$) とおいてみましょう。 $1/x^2 = z^2 e^{z^2}$ より $x = (e^{-z^2/2})/z$ だから $dx = -\frac{z^2 e^{-z^2/2} + e^{-z^2/2}}{z^2} dz$ となり、

$$\int_0^{+\infty} W_0\left(\frac{1}{x^2}\right) dx = \int_{+\infty}^0 z^2 \cdot \left(-\frac{z^2 e^{-z^2/2} + e^{-z^2/2}}{z^2} \right) dz = \int_0^{+\infty} z^2 e^{-z^2/2} dz + \int_0^{+\infty} e^{-z^2/2} dz$$

です。そして Gauss 積分の公式

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} z^n e^{-az^2/2} dz &= \frac{(n-1)!!}{2^{n/2+1} a^{n/2}} \sqrt{\frac{\pi}{a}} & \text{for } n \text{ even} \\ \int_0^{+\infty} z^n e^{-az^2/2} dz &= \frac{\{(n-1)/2\}!}{2a^{(n+1)/2}} & \text{for } n \text{ odd} \end{aligned}$$

を用いれば

$$\int_0^{+\infty} W\left(\frac{1}{x^2}\right) dx = \int_0^{+\infty} z^2 e^{-z^2/2} dz + \int_0^{+\infty} e^{-z^2/2} dz = \frac{1}{2}\sqrt{2\pi} + \frac{1}{2}\sqrt{2\pi} = \sqrt{2\pi}$$

と計算できます。

W -function の級数展開 英語では Lagrange inversion theorem とか Lagrange-Bürmann formula とかいうようですが、解析関数の逆関数について次の定理がなりたちます。

複素数平面のある領域 K において $z = f(\omega)$ は正則で、 $b = f(a)$ とする。もしも点 a において $f'(a) \neq 0$ ならば、 $z = b$ の近傍で正則な逆関数 $\omega = g(z)$ が確定する。そして逆関数を $z = b$ の近傍で級数展開 series expansion すると

$$g(z) = a + \sum_{n=1}^{\infty} b_n (z - b)^n = a + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n!} \lim_{\omega \rightarrow a} \left(\frac{d^{n-1}}{d\omega^{n-1}} \left(\frac{\omega - a}{f(\omega) - b} \right)^n \right) \right) (z - b)^n.$$

この定理の証明は例えば「解析概論 改訂第三版 (高木貞治 著)」の P309 にありますが, そういえば化学実験のシケプリ (笑) なので詳細は略します. で, この定理を $z = f(\omega) = \omega e^\omega$, $a = 0$, $b = 0$ として用いると $z = 0$ の近傍での W 関数の級数表示

$$W_0(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-n)^{n-1}}{n!} z^n = z - z^2 + \frac{3}{2} z^3 - \frac{8}{3} z^4 + \frac{125}{24} z^5 - \frac{54}{5} z^6 + \dots$$

が得られます. これは主値です. 級数の収束半径 radius of convergence は

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left| \frac{(-(n+1))^{n/(n+1)!}}{(-n)^{n-1}/n!} \right| = \lim_{n \rightarrow \infty} \left| - \left(1 + \frac{1}{n}\right)^{n-1} \right| = e$$

よりダランベールの収束判定法 d'Alembert's ratio test, règle de d'Alembert を用いて $R = 1/e$ と分かります (そもそも $z = -1/e$ では $f'(\omega) = 0$ なので上記の定理が使えず級数の収束域が最大でも $|z| \leq 1/e$ であることは分かっているわけですが).

方程式の求解 この W 関数を使うと指数関数・対数関数を含んだ方程式の解を表す事ができます. 例えば $3^x = 7x$ という方程式を考えてみましょう. この式を次のように変形していきます.

$$3^x = 7x \Leftrightarrow 1 = 7x \cdot 3^{-x} = 7x \cdot e^{-x \ln 3} \Leftrightarrow \frac{-\ln 3}{7} = (-x \ln 3) e^{-x \ln 3} \quad (8.5)$$

W 関数の定義は $z = W(z)e^{W(z)}$ であり, この定義に $z = (-\ln 3)/7$ を代入すると

$$\frac{-\ln 3}{7} = W\left(\frac{-\ln 3}{7}\right) e^{W((- \ln 3)/7)}$$

です. これと式 (8.5) を見比べて

$$W\left(\frac{-\ln 3}{7}\right) = -x \ln 3 \Leftrightarrow x = \frac{-1}{\ln 3} W\left(\frac{-\ln 3}{7}\right) \quad (8.6)$$

と, 方程式の解を W 関数を用いて表すことができました. ポイントは $b = ae^a$ の形をつくることで, こうすれば $b = W(b)e^{W(b)}$ より $a = W(b)$ と変形する事ができます.

問題をより一般的にして $p^{ax+b} = cx + d$ という形の方程式を考えてみます. ただし $p \neq 1$, $a, c \neq 0$ とします (a, c のいずれかが 0 なら簡単). ざっと式変形だけ書き連ねると

$$\begin{aligned} p^{ax+b} &= cx + d \Leftrightarrow p^b \cdot e^{xa \ln p} = c \left(x + \frac{d}{c}\right) \Leftrightarrow \frac{p^b}{c} = \left(x + \frac{d}{c}\right) e^{-xa \ln p} \\ \Leftrightarrow \frac{-a \ln p}{c} p^b &= \left(-xa \ln p - \frac{ad \ln p}{c}\right) e^{-xa \ln p} \\ \Leftrightarrow \frac{-a \ln p}{c} p^b \cdot e^{-(ad \ln p)/c} &= \left(-xa \ln p - \frac{ad \ln p}{c}\right) e^{-xa \ln p - (ad \ln p)/c} \\ \Leftrightarrow \frac{-a \ln p}{c} p^{b-ad/c} &= \left(-xa \ln p - \frac{ad \ln p}{c}\right) e^{-xa \ln p - (ad \ln p)/c} \\ \Leftrightarrow W\left(\frac{-a \ln p}{c} p^{b-ad/c}\right) &= -xa \ln p - \frac{ad \ln p}{c} \\ \Leftrightarrow x &= \frac{-1}{a \ln p} W\left(\frac{-a \ln p}{c} p^{b-ad/c}\right) - \frac{d}{c} \end{aligned}$$

となります.

$x^x = a$, $x > 0$, $a > 0$ という方程式の解も W -function で表せます. 次のように式変形を行うと,

$$x^x = a \Leftrightarrow x \ln x = \ln a \Leftrightarrow \ln x = \frac{\ln a}{x} \Leftrightarrow x = e^{\ln a/x} \Leftrightarrow x \cdot \frac{\ln a}{x} = \ln a = \frac{\ln a}{x} e^{\ln a/x}$$

ですから

$$W(\ln a) = \frac{\ln a}{x} \iff x = \frac{\ln a}{W(\ln a)}$$

という解を得ます. これは $x, a \in \mathbb{C}$ の場合でも対数関数を主値にするなどして一価にすれば成り立ちます. また, $x \log_b x = a$ 等の方程式も $x(\ln x)/(\ln b) = a$ つまり $x \ln x = a \ln b$ と変形すれば解く事ができて, 全く同様の計算から解は

$$x = \frac{a \ln b}{W(a \ln b)}$$

です.

さらにこれに関連してテトラーション tetration (日本語で超冪という呼び方もあります) の極限值も W 関数で表すことができます. 次の無限冪

$$h(z) = {}^\infty z = z^{z^{z^{\ddots}}}$$

が収束するとき, その極限值 $h(z)$ は次のように表せます.

$$h(z) = -\frac{W(-\log z)}{\log z}$$

ただし今回は \log は主値でなければなりません. テトラーション ${}^n z$ は ${}^{n+1} z = z^{({}^n z)}$ と定義されるのですが, これが極限では $h(z) = z^{h(z)}$ になると考えられます. そこでこの方程式を解くと上の表式を得ます.

ちなみに $h(z)$ が収束するのは実数では $e^{-e} \leq z \leq e^{1/e}$ のときです (これは Euler が最初に示しました). 複素数のときは条件が少し複雑で

$$\log z \in U = \{te^{-t} \mid |t| < 1 \text{ or } t^n = 1 \text{ for some } n = 1, 2, 3, \dots\}$$

であるとき $h(z)$ は収束し, それ以外では発散するそうです. Wolfram Mathworld の "Power Tower" の項によると

$$h(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)^n (\ln z)^n}{(n+1)!} = 1 + \ln z + \frac{3^2 (\ln z)^2}{2!} + \dots$$

なんていう級数展開が知られているようです.

応用 このままではただの数学コーナーになってしまうので応用を示しておきます.

[ミカエリス・メンテンの式 Michaelis-Menten kinetics]

酵素 E が基質 S と結合して酵素基質複合体 ES を形成し, ES が E と S に戻るか反応生成物 P を生成する以下のような一連の反応機構を考えます.



詳しいことは生命科学の本とかにも載っているので省略しますが, このとき反応速度 $v = d[P]/dt = d[S]/dt$ は次のようになります (ただし $[\cdot]$ は濃度を表します).

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{d[S]}{dt} = \frac{V_{\max}[S]}{K_m + [S]}$$

この微分方程式の解は W 関数を用いて表すことができます. 変数分離形なので方程式を次のように変形して

$$\frac{d[S]}{dt} = \frac{V_{\max}[S]}{K_m + [S]} = \frac{V_{\max}}{K_m} \cdot \frac{[S]}{1 + [S]/K_m} \iff \left(\frac{1}{[S]} + \frac{1}{K_m} \right) d[S] = \frac{V_{\max}}{K_m} dt$$

両辺積分して (C は積分定数)

$$\log [S] + \frac{[S]}{K_m} = \frac{V_{\max}}{K_m} t + C \iff [S] e^{[S]/K_m} = e^{V_{\max} t / K_m + C} \iff \frac{[S]}{K_m} e^{[S]/K_m} = \frac{1}{K_m} e^{V_{\max} t / K_m + C}$$

ゆえに

$$\frac{[S]}{K_m} = W \left(\frac{1}{K_m} e^{V_{\max} t / K_m + C} \right) \iff [S] = K_m W \left(\frac{1}{K_m} e^{V_{\max} t / K_m + C} \right)$$

です. $t = 0$ での濃度 $[S]_0$ を用いれば $C = \log [S]_0 + [S]_0 / K_m$ で, これを最後の式に代入して $t = 0$ のときを考えると W 関数は主値 W_0 であることが分かります.

[遅延微分方程式 delay differential equation]

導関数が現在の関数の値だけでなく, 過去の関数の値にも依存する微分方程式を遅延微分方程式と呼びます. W 関数を用いると定係数線型遅延微分方程式の解を表すことができます. 例えば次のような方程式を考えます.

$$y(t) = f(t) \quad (0 \leq t \leq 1), \quad y'(t) = ay(t-1) \quad (1 < t)$$

ただし $f(t)$ はある与えられた既知の関数で, a は定数であるとしします. この解を $y = ce^{st}$ とおいてみると $1 < t$ では

$$y'(t) = ay(t-1) \iff se^{st} = ae^{s(t-1)} \iff se^s = a$$

となりますから, $s = W_k(a)$ (k は W 関数の分岐を表します) であれば $y = ce^{st}$ は微分方程式の $t > 1$ での解になります. そしてこの方程式の線型性より

$$y = \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_k e^{W_k(a)t}$$

も (和が収束する限り) 解になります. 同様の解法で $y'(t) = ay(t-1) + by(t)$ という形の方程式も解く事ができます.

参考文献

- [8-1] Corless, R. M., Gonnet, G. H., Hare, D. E. G., Jeffrey, D. J., & Knuth, D. E. On the Lambert W Function. *Adv. Comput. Math.* **5**, 329-359 (1996)
(available online at: <http://www.apmaths.uwo.ca/~djeffrey/Offprints/W-adv-cm.pdf>)

実験 9

電気泳動法によるタンパク質の分離と分子量の推定

終了目安時刻—15:40

原理の難易度—やや易

概要

まずゲルを作成して(とはいっても薬品を注いでコーム comb を挿入するだけ), そのゲル上で分子量未知の試料タンパク質と分子量既知のマーカータンパク質を電気泳動します。そして各タンパク質の移動度から試料タンパク質の分子量を推定し, 5 種類の試料タンパク質の種類を推測します。

神経毒の薬品が一つ紛れ込んでるのでゴム手袋をしますが, どちらかというこのゴム手袋は強力な染色液から肌や衣類を守るための意味合いが強かったり。実験 7~9 を行う部屋の中では一番楽な実験です。

実験手順

濃縮ゲルの作成

- 濃縮ゲル中でタンパク質を細いバンドにすることにより, 泳動後に位置をはっきり認識できるようになります。
- 1 つのゲル作成キットを隣り合わせの 2 組で使います。2 組で一つしかない器具とかがあるので点検する時は注意です。
- 濃縮ゲルの作成とかいいますが基本的に教科書通りにやればなんてことはないただの作業です。
- TEMED はラジカル供与体として重合開始剤になります。これを入れたらあとは素早く。
- 濃縮ゲル溶液はちょっと多めなので, 調子に乗って入れすぎないように。
- ゲルが固まった後の手順は TA が教えてくれます。

タンパク質の電気泳動

- ウェルとは, comb を挿入することによってつくったゲル上部の窪みのことです。
- 試料ごとに, 純水を出したり入れたり抜き挿してマイクロピペットを洗うのを忘れずに。
- マイクロピペットはちゃんとウェルの奥まで入れて中にしっかり出しましょう。中は結構狭くてきついので繊細に, 優しく出してください。一気に出すと溢れちゃいますよ, もったいない。

- 電気泳動が進むとだんだん電流値が小さくなっていきます。ゲルの底部は結構下の方にあります。
- 泳動が終わると緩衝液はシュワシュワしてなんか中が温かいよぉ・・・状態になります。
- 泳動用緩衝液は流しに捨てて構いません。

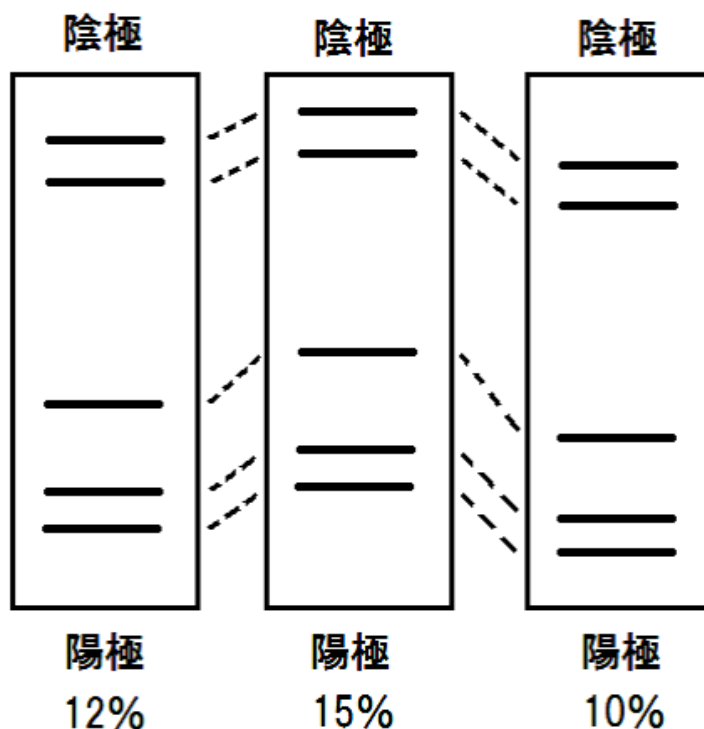
ゲルの染色および分子量の推定

- 染色液は手に付くとガチで一週間くらい落ちません。服に付いたらドンマイ。
- 垂れていたり何本もあったりどれが真のバンドだか分からないときは TA のお兄さんか教官のおっさんに聞きましょう。一番太くて長く濃い感じを醸し出しているのが本物のバンドです。
- マーカーは ABCDEFG の 7 種類で D のバンドがやや濃い、といったものでした。
- 試料の分子量は結構誤差のある数値が出ますがどれがどれだか判別できる程度であるなら問題ありません。

課題解答例

9.1 タンパク質の立体構造がそのまま残るため、泳動による移動度と分子量の相関関係がなくなる。そもそも、タンパク質の荷電状態がばらばらになってしまうので、泳動されないタンパク質や逆方向に移動するタンパク質も現れることになり、しっちゃかめっちゃかである。

9.2 次の図のようになると考えられる。



理由: ポリアクリルアミド濃度が高い溶液でゲルを作成するとゲルの網目構造がより密になり、泳動されて移動するタンパク質分子により大きな抵抗力を及ぼすようになる。それゆえポリアクリルアミド濃度が高いほどタンパク質の移動距離が小さくなると考えられるから。

補足

バンドの濃さの、違いは 電気泳動後のバンドのパターンを見ると、太さや濃さに違いがあることが分かります。これは教科書 P119 にも書いてあるようにそのバンドのタンパク質の量によります。つまりタンパク質がたくさんあるとたくさんの CBB が結合するので、そのバンドはより強い青色を呈することになります。

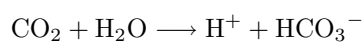
薄いバンドがもう一つある件について

この節の記載はかなりの不確かさを含みます。誰か詳しい人教えて (><)

炭酸脱水酵素の泳動結果をよく見ると分子量が小さい領域に薄い細いバンドがありました。また、cytochrome c の泳動結果にも分子量が大きい領域に薄いバンドがありました。このことについて考察してみたいんですが、炭酸脱水酵素についてはおそらくタンパク質が分解した断片で、cytochrome c については二量体 dimer ではないかと思います。

各タンパク質の役割

- 卵白アルブミン Ovalbumin はその名の通り卵白に含まれ、卵白のおよそ 60% を構成しています。種々の実験に使われる便利なやつです。
- (ウシ) 血清アルブミンは血液の血漿中に含まれ、血液の浸透圧調製や脂肪酸の運搬などを行っています。
- トリプシンインヒビター Trypsin inhibitor は名前そのまま、膵液中の酵素トリプシン trypsin の働きを阻害します。有名どころでは大豆なんかに含まれています。
- 炭酸脱水酵素 Carbonic anhydrase は次の反応を触媒する酵素です。



- cytochrome c は中心にヘム (ヘモグロビンの中にあるあいつです) という鉄の錯体を含んでいる、酸化還元反応に関わる酵素です。電子伝達系 Electron transport chain で活躍しています。

一応各酵素の図を載せておきます。出典は全部 Wikipedia です。

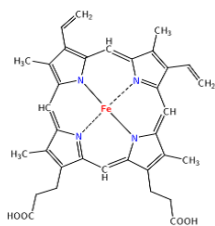


図 9.1 ヘムの構造式

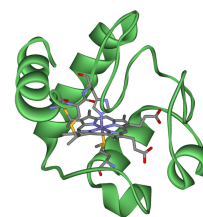


図 9.2 cytochrome c の構造



図 9.3 炭酸脱水酵素の構造

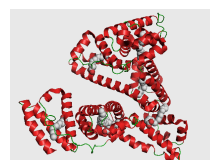


図 9.4 アルブミンの構造

実験 10

無機陽イオンの定性分析 I

終了目安時刻—15:40

原理の難易度—普通

概要

実験 10~12 は 1 人で行います。内容は高校でやったような気がする無機陽イオンの定性分析で、定量実験と違ってノートに数字をほとんど書かないのでかなりラクです。反応が予想通りにならなかったときは少し焦りますが、周りの人に聞けばそれほど問題にはなりません。試問に持ってこいといわれた系統分析がうまくいかなかったときも別の試験管をそれっぽく感じにして持って行けば大抵ばれません(笑) 試験管 10 本のやりくりを上手くやるのが結構重要だったりします。

実験手順

金属イオンの分離と検出

実は A1 からやるのは時間のロスが大きく、B1 B2 B3 B5 (加熱中に A1 と A2) B4 (余裕があったら) というのがベストな順番なようです。あと、実験が始まったらまずやるべきことはお湯を沸かすことです(結構時間がかかるので)。

必須実験 A1

- 定性分析の実験に共通することですが、一滴は約 0.05 mL ですから、水 1mL に c M の溶液 2 滴を (混ぜると) 加えると、濃度は $c \text{ M} \times \frac{0.05 \times 2 \text{ mL}}{1 \text{ mL} + 0.05 \times 2 \text{ mL}} \doteq c/10 \text{ M}$ になります。
- 6M HCl でも飽和 NH_4Cl でも一滴目で白色沈殿しました。その後加え続けると溶けました。
- 次に水 1mL を加えると飽和 NH_4Cl を加えた方だけ再沈殿しましたが、濃度によっては両方とも再沈殿する可能性があります。
- 再沈殿したものに 6M NH_3 を加えていくとだんだん沈殿が溶けていきました。塩基性(赤色)になったところで 6M HCl を加えると再々沈殿しました。

必須実験 A2

- NH_4I を加えると黄色(かなり白色っぽかったような)沈殿が生じ、10 滴ほど加えると溶けました。
- その後水を加えると再沈殿し、6M NH_3 を加えても溶けませんでした。

必須実験 B1

- $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 褐色沈殿と $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 白色沈殿を確認するだけ.

必須実験 B2

- Cd^{2+} は白色沈殿 NH_3 をさらに加えると溶ける (無色) 飽和 NH_4Cl を加えても変化なしでした.
- Cu^{2+} は青白色沈殿 NH_3 をさらに加えると溶ける (深青色) 飽和 NH_4Cl を加えても変化なしでした.
- いろいろと調べてみましたが, 最後の飽和 NH_4Cl に何の意味があるのかはよく分かりませんでした. 可能性としては錯体が 6 配位になることや沈殿が溶けることが考えられます.

必須実験 B3

- Nessler reaction の褐色沈殿を確認するだけ.

必須実験 B4

- 必須実験 B5 でも大体同じことをやるので省略しても良いと言われました.
- 要するに, CdS だけが溶ける (酸性条件に若干弱い) ことを確かめる実験.

必須実験 B5

- 系統分析はこの実験の華. 実験 12 で未知試料当てクイズもあるのでこの実験だけは真面目にやって感覚をつかんでおきましょう.
- 最初に 6M HCl 2 滴を加えますが, これ以上加えると Cd^{2+} が沈殿しない事があるので注意.
- チオアセトアミドを加えた後の加熱は長ければ長いほど良いです. 15 分程度でもいいくらい.
- 加熱が足りないと完全に沈殿しきらなくて III 族以下の分析に支障を及ぼす事があります.
- 溶液中を舞う沈殿の粒子がほとんどなくなるまで加熱すると上手くいきやすいです.
- 沈殿は良く洗った方がいいです (Hg^{2+} が残っていると厄介). また, 加熱直後の沈殿の一回目の洗液は Cd^{2+} を沈め損ねたときの為にとっておいてもいいかも.
- 加圧バルブはゆっくり握る方がいいみたいです. 急に動いても気持ちいい結果は得られませんか.
- Cd^{2+} を分離したはずが沈殿させてみたら黒かった! なんてときはどう考えても Cu^{2+} か Hg^{2+} が混入してます本当にありがとうございましたー (考えられる原因としては, 最初の加熱が不十分で Hg^{2+} や Cu^{2+} が全て沈殿しておらず, 沈殿の洗浄も甘くて Hg^{2+} や Cu^{2+} が混入してしまったなど)
- CuS を溶かすときに硝酸を加えますがこれは湯浴で温めつつ加えてください. 硝酸が通り過ぎてから温めても何の意味もないよねー *
- 最後に HgS を溶かすときも温めながらやると溶けやすいです. ただし温めすぎると NaClO の作用で綿が溶けてしまいますからほどほどに.
- 蒸発乾固させるときは蒸発管を直火で加熱して大丈夫です.

予習問題

10.1

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = K_1 \times K_2 = (5.7 \times 10^{-8}) \times (1.2 \times 10^{-15}) = 6.8 \times 10^{-23},$$

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \Longleftrightarrow [\text{S}^{2-}] = \frac{K \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

10.2

$$K_{\text{sp}} = [\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}] = [\text{M}^{2+}] \times \frac{K \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$$

であり, 両辺で底 10 の対数をとって

$$\log_{10} K_{\text{sp}} = \log_{10} [\text{M}^{2+}] + \log_{10} K + \log_{10} [\text{H}_2\text{S}] - 2 \log_{10} [\text{H}^+]$$

整理して

$$\log_{10} [\text{M}^{2+}] = -\text{p}K_{\text{sp}} - \log_{10} [\text{H}_2\text{S}] - 2\text{pH} - \log_{10} K$$

である.

10.3 $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M}$, $K = 6.8 \times 10^{-23}$ と各金属の $\text{p}K_{\text{sp}}$ を上の式に代入すると

$$\begin{aligned} \log_{10} [\text{Cd}^{2+}] &= -2\text{pH} - 3.94, & \log_{10} [\text{Cu}^{2+}] &= -2\text{pH} - 13.24, \\ \log_{10} [\text{Hg}^{2+}] &= -2\text{pH} - 28.34, & \log_{10} [\text{Fe}^{2+}] &= -2\text{pH} + 5.02, \\ \log_{10} [\text{Ni}^{2+}] &= -2\text{pH} + 4.67 \end{aligned}$$

となり, グラフは以下のである.

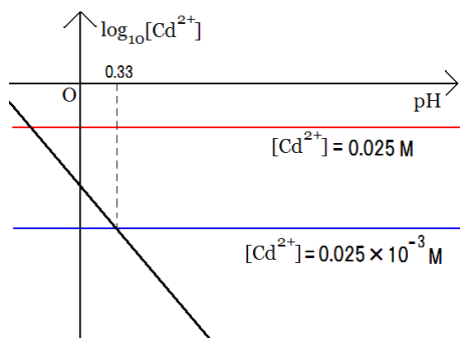


図 10.1 pH- $\log_{10}[\text{Cd}^{2+}]$ プロット

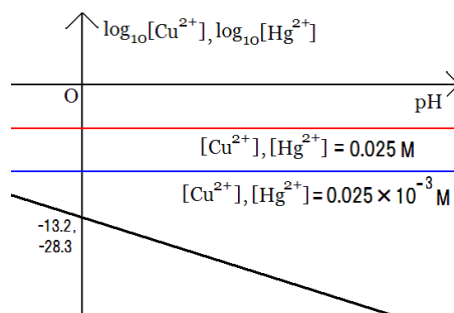


図 10.2 pH- $\log_{10}[\text{Cu}^{2+}]$ ・pH- $\log_{10}[\text{Hg}^{2+}]$

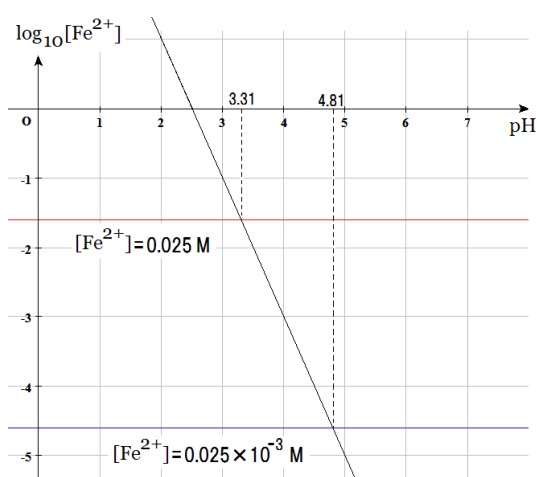


図 10.3 pH- $\log_{10}[\text{Fe}^{2+}]$ プロット

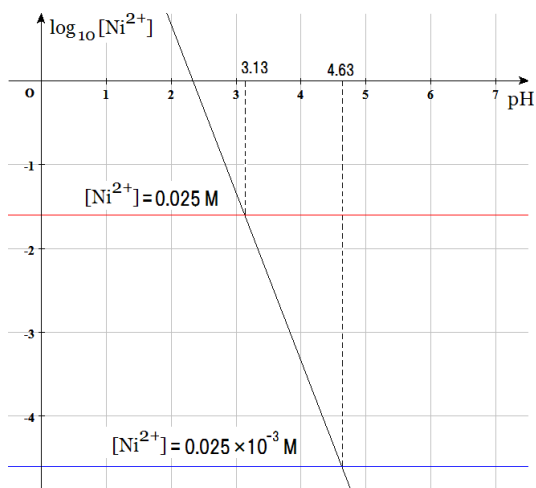


図 10.4 pH- $\log_{10}[\text{Ni}^{2+}]$ プロット

10.4 予習問題 10.3 のグラフより, $\text{pH} > 1$ の領域では CdS , CuS , HgS は常に沈殿している. FeS は $\text{pH} > 4.81$, NiS は $\text{pH} > 4.63$ で十分沈殿しているとみなせるので, およそ $1 < \text{pH} < 4$ の範囲では II 族金属は沈殿し III 族金属は溶解していると考えられる. これが II 族と III 族の分離が可能な pH 領域である.

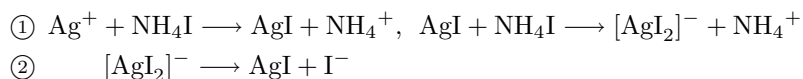
課題解答例

A1 HCl を加えすぎると Ag^+ が沈殿せず, 分離できなくなってしまうので注意が必要である. こうなってしまった場合, II 族の系統分析で Ag_2S が生じて HgS や CuS と誤認する虞がある.

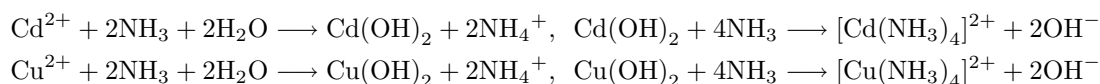
A2 教科書 P146 の方法そのままで大丈夫だと思います. 細かい解説をすれば, 沈殿に 6M NH_3 を加えるのは沈殿を溶かすため, フェノールフタレインを加えるのは pH を確かめるため.

I 族には Ag^+ だけでなく Pb^{2+} と Hg_2^{2+} (Hg^+ は二量体でしか存在しません) もあります. これらを含めた系統分析の場合は, まず塩化物の沈殿 $\text{AgCl} \cdot \text{PbCl}_2 \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ を熱湯で濾過して PbCl_2 だけ溶解させ, 次に過剰量の NH_3 を加えて AgCl だけを溶解させれば各金属を分離する事ができます.

A3



B1



補足

- 実験 A2 に関連して: ハロゲン化銀 $\text{AgF} \cdot \text{AgCl} \cdot \text{AgBr} \cdot \text{AgI}$ のうち水に溶けるのは AgF のみで, 濃アンモニア水に溶けるのは $\text{AgF} \cdot \text{AgCl} \cdot \text{AgBr}$ の 3 つです. これは電気陰性度が $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ であるため, AgF はイオン結合性が大きく水に溶けやすくなり, 逆に AgI は共有結合性が大きくなって $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ をつくるイオンの組み換えができなくなるから, と定性的には説明されます.

実験 11

無機陽イオンの定性分析 II

終了目安時刻—15:40

原理の難易度—普通

概要

1 人で行う実験 2 回目です。定性分析 I で器具の扱いにも慣れたでしょうから、特に難しいところはないと思います。クロムの反応式を考えるのが少し難しいかも。

実験手順

金属イオンの分離と検出

必須実験 C1

- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は赤褐色沈殿、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ は緑色沈殿、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ は灰緑色沈殿、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は白色ゲル状沈殿で、過剰の NaOH に溶けるのは $\text{Cr}(\text{OH})_3$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の 2 つです。

必須実験 C2

- $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ の血赤色溶液と $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ の紺青を確認するだけ。

必須実験 C3

- 赤色というか牡丹色の細かい沈殿。
- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を気泡が発生しなくなるまで加えるのは pH 調整のためです。

必須実験 C4

- $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ が CrO_4^{2-} になるので色の変化は緑 黄です。
- チモールフタレインは塩基性で青色で、中和すると無色になります。
- 最後は PbCrO_4 の黄色沈殿です。どっちかっていうとゲが黄色。

必須実験 C5

- 弱酸性にして赤色レーキを作る実験。

必須実験 D1

- ①では加熱するとどんどん沈殿が増えていきます。
- 沈殿の量は第二の試験管 > 第一の試験管 > 何もなかった試験管となります。理由は課題 D2 で。
- ②ではちょっとずつ溶けていったんですが、その量が第一の試験管と第二の試験管で違ったような気がします。私は第二の試験管はあまり減らないと記録したのですがネット上にある先人のシケプリ (基礎実験対策委員会 理学部化学科学生控え室: <http://www.all-todai.com/study/limit/>) にはむしろ第二の試験管の方が減少量が多いと書いてあります。どちらが正しいかは不明ですが、冷静に考えてみると第二の試験管の方が減少量が多くなると思います (だって第一の試験管は緩衝液 緩衝液, 第二の試験管は強塩基性溶液 緩衝液だもん)。

必須実験 D2

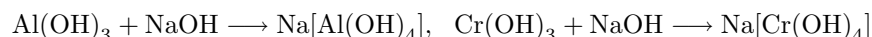
- ①で沈殿するのはもちろん BaCrO_4 です。
- CrO_4^{2-} は強酸性下で $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ になり, BaCr_2O_7 は沈殿しないので, BaCrO_4 は HNO_3 に溶けることになります。
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ は過酸化水素を加えて加熱すると $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ になり, 緑青 (もはや青) 色になります。一説によるとこれを行うのは $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の赤色を消してその後の BaSO_4 の沈殿を見やすくするためだとか (結局青色じゃねーかというツッコミは知りません)。
- 教科書に “色が変わらないときは H_2O_2 を補充して ~” とあるのは, H_2O_2 が古くなって分解してしまっていた可能性を考えてのことです。
- ④では塩基性条件でのみ沈殿します。

必須実験 D3

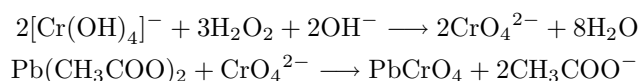
- 本番の系統分析では結構微妙な判断を要求される Ba^{2+} と Ca^{2+} の区別なので、ここでしっかり練習しておきましょう。
- 教科書にも書いてありますが BaCrO_4 は細かいのできつい脱脂綿でゆっくり濾過しましょう。ガバガバの脱脂綿だと濾液が白濁ドロドロになってしまいます。
- 当たり前ですが, V 族以下の分析にまわす濾液は分族がうまくいかなかったときのためにとっておきましょう。

課題解答例

C1



C2

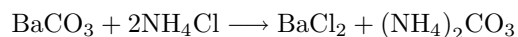


C3 報告書にないので略してもいいのですが一応答だけ書いておくと, 溶解しないのは FeS のみです。 NaClO は NiS を溶かすために用いられています。

D1 沈殿量は第二の試験管 > 第一の試験管 > 何もなかった試験管となった。このような結果になったのは, 第一の試験管のように NH_4Cl が共存すると溶液が緩衝液 (弱塩基性) になるので炭酸イオンの電離平衡 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ が強塩基性の第二の試験管よりは右に進まず, 炭酸イオンの量が少なくなったからだと考えられる。

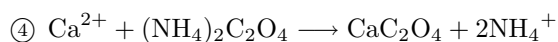
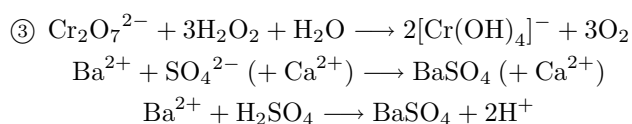
[系統分析について] 教科書 P146 の方法をそのまま書けば大丈夫です. 要するに一回濃縮して HCl をなるべく除き, NH_3 を加えたときの NH_4Cl の生成を抑えているのでしょう.

D2



[NH_4Cl の有無による違い] (このシケプリの実験手順の方でした話ですが, 沈殿が溶解した量に差があるとして) 第二の試験管は強塩基性溶液から弱塩基性溶液 (緩衝液) になって沈殿がそれほどつくれなくなり溶解していくのに対し, 第一の試験管はもともと緩衝液っぽい感じなので改めて NH_4Cl を加えてもそれほど影響がないから.

D3 以下の通りですが, ③の飽和 CaSO_4 を加えた場合の沈殿生成反応式の書き方が微妙な気がします.



D4 Ba^{2+} と Ca^{2+} の分離に利用できる.

スペースが余ったのでボツになったロゴを (元ネタの原型を留めてないかも)



実験 12

無機陽イオンの定性分析 III

終了目安時刻—15:30

原理の難易度—普通

概要

定性分析 3 回のまとめの実験で、3 種類のイオンが入った未知試料に系統分析操作を行い、試料に含まれているイオンを決定します。10 種類中 3 種類が入っているのでパターンは $\binom{10}{3} = 120$ 通りですが、溶液の色などで結構絞れるのでそれほど難しくはありません。ただし、一部簡単ではない組み合わせがあります。

実験手順

未知試料の分析

- 貰ってきた試料に色が付いていたら含まれているイオンの予測を立てる事ができます。
- 大雑把にいうと Cu^{2+} が水色、 Cr^{3+} が緑色、 Fe^{3+} が黄色（注意！強酸性下では無色になることも）、 Ni^{2+} が緑色です。迷ったら試薬瓶の色と比べてみるのもいいでしょう。
- 何だかいろいろ混ざった変な色をしている場合は自分の試験管で試薬を混ぜてみて色試験（笑）をしてみるのもあります。私は黄色と青色の間ぐらいかなーと思ったら案の定 Cu^{2+} と Fe^{3+} が入ってました。
- 分族用に 3 回分とったあとも、最後の確認の為に原液をちょっとだけ残しておいたほうがいいでしょう。
- 最初に AgCl が沈殿したらラッキーだと思います。ただ、 Ag^+ を沈めきらないと（ HCl を入れすぎると）II 族分析の時に Ag_2S が CuS 、 HgS と同じ位置で検出されるので注意。
- 硫化物を沈殿させて濾過するとき、綿の上に黒いのが乗っかっている感じがベストです。綿全体が黒くなっているときは綿がガバガバゆるゆるで沈殿が濾液に混入している場合があります。
- 教科書 P146 はよくまとまっていますがたまーに書いていない事があるので適宜書き込んでおくといいかも。
- Ca^{2+} と Ba^{2+} の区別は結構難題ですが、クロム酸をぶち込んだあとの濾液がキーポイントです。
- クロム酸はもともと黄色いので白色沈殿が黄色に見える事があります。気をつけて。
- ちなみに、最も難しい組み合わせは Al^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Ca^{2+} だそうです（シケ長様は普通に当てたけど）。あと Cr^{3+} も面倒です。
- 基礎化学実験の公式 HP (<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/chemistry/exp/index.html>) の実験 12 の項には沈殿の画像がいくつか載っています。

ここからは裏技です.

- 最初からいきなり原液に K_2CrO_4 (もともと黄色) を加えると, 生じる可能性があるのは Ag_2CrO_4 (暗赤), BaCrO_4 (黄色), そして何よりもまぎらつかしい HgCrO_4 (黄色~オレンジ) の 3 つです. Hg^{2+} と Ba^{2+} が一緒に入っているとこの判別法 (開幕 K_2CrO_4 ぶっぱ法) は使いにくくなります.
- いきなり $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を加えると生じる可能性があるのは $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (濃青), $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (褐色), $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (白色) の 3 つですが, この中で一番強いのは $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ です. 場合によっては鉄イオンの最終チェックに使えるかもしれません.
- $\text{Hg}^{2+} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{HgO} + 2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ で黄色沈殿, なんていう反応ももしかしたら使えるかもしれません.

やっぱりスペースが余ったのでボツロゴを

電気☆泳動
electro ★ phoresis

フラスコをわる頃に



…ふう. こんなにまともなシケプリを作ったのは初めてなので少し疲れました. 最初は 30 ページぐらいかなーと予想していたんですが, 補足で暴走した結果がこれだよ!!! ってことでまさか 70 ページまでいくとは思いませんでした. 実験 5 と実験 8 の補足が完全にトリビア化してます.

しかしまあ, シケ長さんはこんなのを数 IA で No.5 までつくったわけで, 電磁気も合わせれば全部でおよそ 200 ページですから流石ですね. 70 ページでひいひい喘いでいる場合ではないようです.

このシケプリを作るにあたってライセンスと出典にはかなり気を使ったつもりですが, もしかするとまだ何らかの問題が残っているかもしれません… 気付いた段階で訂正しようと思います. Web 上の educational resources はやはり日本語ではあまり見つからず英語で資料を検索することがしばしばで, 図の一部なんかは仏語や独語の Wikipedia やそれに準ずるサイトから拾ってきました. ですから必然的に著作権について考慮すべき箇所が多くなってしまいまして.

ちなみに見た目を考えれば分かるようにこのシケプリは \LaTeX 2e で書きました. コマンド等をかなり勉強したのでいくらか将来の為にはなったかもしれません. ChemSketch という化学構造式描画ソフトも導入してしまいまして, シケプリ中のいくつかの構造式はその産物です.

それではよい化学実験ライフをお過ごし下さい. さようなら.

Uyan, 2010 年 3 月 29 日

付録 A

実験データ集

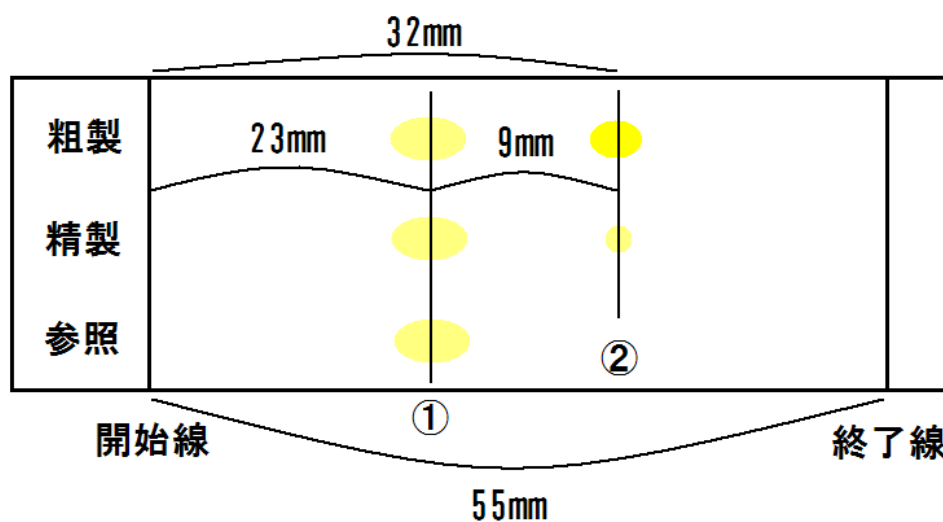
私とシケ長様で組んだペアの実験データを掲載します。実験前に値のオーダーを確かめたり、実験後にデータの信頼性について検討するときなんかには使えるかもしれません。ただし、この実験結果が正しいと保証するものは何もありませんのでそこはご理解願います(免責)。それと、実験誤差は全然考慮していない生データなので注意。

実験 1

粗製 *p*-ニトロアニリンの収量 …… 0.32g(収率 63%)

精製 *p*-ニトロアニリンの収量 …… 0.13g(収率 25%)

薄層クロマトグラフィーの結果



$$\textcircled{1} R_f = \frac{23}{55} = 0.42$$

$$\textcircled{2} R_f = \frac{32}{55} = 0.58$$

実験 2

安息香酸の収量 ……1.60g(収率 69%)

実験 3

赤橙色ニッケル錯体の収量 ……0.50g(収率 49%)

実験 4

水銀ランプ 該当波長とは、教科書に載っている水銀ランプのスペクトル線の波長です。

回折角 θ (1 次光)	該当波長 $\lambda_{\alpha}/\text{nm}$	$d/10^{-3}\text{ mm}$	回折角 θ (2 次光)	該当波長 $\lambda_{\alpha}/\text{nm}$
14°05' (青紫)	404.656	1.662	—	404.656
15°12' (紫青)	435.835	1.663	31°32' (紫青)	435.835
17°08' (青緑)	491.604	1.669	—	491.604
19°08' (黄緑)	546.074	1.666	40°57' (黄緑)	546.074
20°16' (黄橙)	576.959	1.670	43°53' (黄橙)	576.959
20°17' (黄橙)	579.065	1.666	44°01' (黄橙)	579.065

d の平均値 …… $1.666 \times 10^{-3}\text{ mm}$

水素放電管 今度はこの d を使って波長を計算します。

回折角 θ	空気中の波長 $\lambda_{\alpha}/\text{nm}$	真空中の波長 λ/nm	波数 $\nu/10^6\text{ m}^{-1}$
15°07' ($n = 5$)	434.468	434.590	2.301
16°57' ($n = 4$)	485.701	485.837	2.058
23°12' ($n = 3$)	656.307	656.491	1.523

Rydberg 定数 $1/n^2 - \nu$ プロットの傾きを最小二乗法で求めて、そこから Rydberg 定数を計算すると $R_H = 1.095 \times 10^7\text{ m}^{-1}$ となる (決定係数は $R^2=0.99997$)。

実験 5

シアニン色素の吸収スペクトル

k	キノリン系 吸収極大波長/nm	ABS	ベンゾチアゾール系 吸収極大波長/nm	ABS
0	522.5	.450	423.0	.694
1	604.5	.443	556.5	.447
2	706.0	.442	650.0	.223
3	806.5	.031	738.0	.162

各分子軌道のエネルギー/eV

Orbital	エチレン	1,3-ブタジエン	1,3,5-ヘキサトリエン
LUMO+2			2.4328
LUMO+1		2.1443	1.3615
LUMO	1.2284	0.2635	-0.2494
HOMO	-10.6419	-9.4679	-8.9000
HOMO-1		-11.9942	-10.9377
HOMO-2			-12.0772

実験 6

各温度の速度定数 37 組のデータです.

速度定数/ min^{-1} :鉄ミョウバン	測定温度/K	速度定数/ min^{-1} :ヨウ化カリウム
.044	300	.11
.038		.16
.13	306	.21
.10		.26
—	312	.35
.42	318	.45
.45		.51
.33		.41
.39		.54
		.58

活性化エネルギー これらの値の mean をとって最小二乗法を用いてアレニウスプロットの傾きを求め、そこから活性化エネルギー activation energy を各々計算すると鉄ミョウバン溶液は $E = 9.8 \times 10^4 \text{ J/mol}$, ヨウ化カリウム溶液は $E = 5.7 \times 10^4 \text{ J/mol}$ となります.

実験 7

測定結果 左は *p*-ニトロ安息香酸, 右は *p*-メトキシ安息香酸のデータ.

波長 λ/nm (<i>p</i> -nitro)	A_{HA}	A_{e}	$A_{\text{A-}}$	波長 λ/nm (<i>p</i> -methoxy)	A_{HA}	A_{e}	$A_{\text{A-}}$
256	.824	.682	.560	256	.738	.622	.480
263	.890	.781	.680	268	.508	.360	.178
292	.292	.418	.512	275	.315	.203	.079
300	.200	.300	.382				

このデータから pK_{a} を計算すると *p*-nitrobenzoic acid の pK_{a} は 3.48, *p*-methoxybenzyl の pK_{a} は 4.53 となります.

実験 8

8mL 検液の吸収極大波長 ……511.0 nm, 吸光度 ABS=0.716, モル吸光係数 $\varepsilon = 1.13 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
EDTA 適定の結果

適定開始時の読み/mL	適定終了時の読み/mL	適下量/mL
1.72	11.55	9.83
2.71	12.59	9.88
2.74	12.76	10.02
1.70	11.30	9.60
2.69	12.53	9.84

この結果を用いてファクターも考慮して鉄ミョウバン溶液の濃度を求めると, $c = 9.90 \times 10^{-3} \text{ M}$ となります.
検量線と温泉水試料の CONC

検液の種類	ABS	試料名	ABS	CONC
0 mL	.000	草津	.592	6.654
2 mL	.174	万座	.411	4.625
4 mL	.354			
6 mL	.532			
8 mL	.715			

これより草津温泉水の鉄イオンモル濃度と重量分率はそれぞれ $3.29 \times 10^{-4} \text{ M}$, 18.4 ppm, 万座温泉水はそれぞれ $9.16 \times 10^{-5} \text{ M}$, 5.12 ppm と計算されます.

実験 9

移動度と質量のデータ

マーカー名	移動度/mm	質量/kDa	試料名	移動度/mm	計算された質量/kDa
A	6.9	84	1	8.5	68.7
B	11.4	55	2	20.0	32.5
C	15.0	43	3	28.0	19.2
D	17.5	36.5	4	12.4	53.3
E	22.1	28	5	33.1	13.3
F	27.3	19.3			
G	31.8	16.3			

これより, 試料 1 はウシ血清アルブミン, 試料 2 は炭酸脱水酵素, 試料 3 はトリプシンインヒビター, 試料 4 は卵白アルブミン, 試料 5 は cytochrome c だと推定されます. ちなみに計算された質量とは, マーカー質量の対数と移動度の線型回帰直線に試料の移動度を当てはめて求めた値のこと.

破壊器具データ (笑)

最後におまけとして、私が壊した実験器具を挙げておきます。クラッシャーとか言われましたが思ったより少なくて安心。

実験 2 側管付滴下漏斗 ×1

実験 6 水準管 ×2

実験 10 試験管 ×2

実験 11 試験管 ×2, 濾過管 ×1, 試験管ばさみ ×1

実験 12 試験管 ×1

付録 B

ボツになったロゴたち

ボツロゴ達の墓場.



とある金属の
定性分析
ちんでんづくり