

テトラキス(4-メチルピリジン)ニッケル(II)チオシアン酸塩のキシレン包接化合物 II
 ホストとキシレンとの溶液中での反応

近藤 一二・佐藤 隆司

1. 緒言

テトラキス(4-メチルピリジン)ニッケル(II)チオシアン酸塩(以下 Ni(4-mepy)₄(SCN)₂ またはホストと記す)と *o*-キシレン, *m*-キシレン, *p*-キシレンとが形成する各々の包接化合物の熱分解機構について先に報告した⁽¹⁾。本研究はこれ等のゲストがホストと懸濁状態でどのように反応するかを検討した。反応の経時変化はホストを各ゲストの *n*-ヘプタン溶液中に投下したときの反応熱の経時変化より求めた。*p*-キシレンの包接化合物の生成熱は Smith⁽²⁾⁽³⁾らが包接化した試料を塩酸に溶解して測定し、*p*-キシレンの *n*-ヘプタン溶液中における反応についても考察しているが、くわしい反応機構については報告されていない。

2. 実験方法

ホストは前報と同様に合成した後、室温で乾燥空気により乾燥し、60メッシュに粉碎して水酸化カリウム上に保存した。ホストの純度は硫酸で分解し、加熱して4-メチルピリジンを除去した後、ニッケルをジメチルグリオキシムによる重量法でチオシアン酸イオンを Volhard 法により定量して確認した。

反応熱は応用電気研究所製熱速度同時測定装置に同社製アンブル攪拌機構を用いて測定した。測定温度は 25°C 攪拌速度は 60rpm である。

ホストは約 0.2g アンブルにつめ、約 1 時間真空下におき、大気中で封じた。溶媒は測定側、比較側とも同一のものを 30ml 用い、比較側は空アンブルをセットした。測定の際にホストが溶媒へ溶解および分解するのをできるだけ避けるために、溶媒にあらかじめ少量のホストで飽和して過したものを使用した。反応熱は切抜法により基準熱量と比較して求めた。

3. 実験結果および考察

3-1 ホストの純度および測定曲線

ホストは不純物を多く含みやすい形状であり、しかもホスト中の4-メチルピリジンは室温でもわずかながら分解するため高純度のものは得にくい。測定に使用したホスト中のニッケルおよびチオシアン基は各々 10.68% (計算値 10.73), 21.18% (計算値 21.22) であった。

図1に基準熱量の曲線および測定曲線の例を示す。熱量計が熱補償型伝導熱量計であるため比較的微少な熱量の測定では太い曲線で描かれ、これによる測定誤差が大きい。反応熱の時間的追従性は良い。例えば 5cal/hr の基準熱量を20分間加え終えた後約1分間で補償電力は10分の1になり、本実験の反応過程は十分追従し出来るであろう。

3-2 ホストの溶媒中における溶解と分解

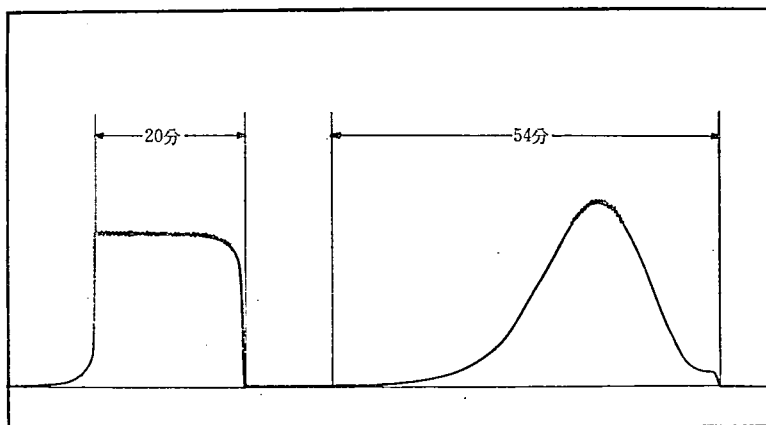


図1 測定曲線(右)と基準熱量曲線(左)の例

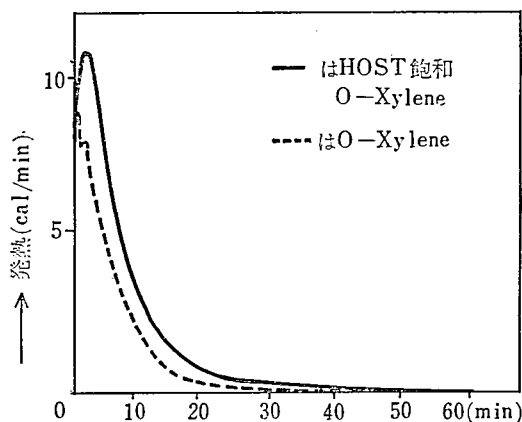
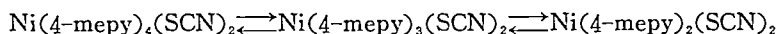


図2 o-キシレンにおける分解、溶解の影響

図2 はホストを *o*-キシレンに投下して測定した場合 (A) と *o*-キシレンをホストで飽和して測定した場合 (B) との比較である。(B) が単調な発熱過程を示すのに対し、(A) は熱量も小さく、形状もやや複雑で再現性も (B) に比較して劣る。これはホストが 25°C で *o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン各 30ml 中にそれぞれ約 75mg, 53mg, 6mg 溶解すること、および次の平衡関係によりホストが分解するためと考えられる。



事実溶解度の小さい *p*-キシレン及び *n*-ヘプタンについてもホストで飽和した溶液にはかなり多くの 4-メチルピリジンの存在が赤外吸収スペクトル、ガスクロマトグラフ等で検出される。この溶解、分解はホストを包接化しない金属錯塩になり、発熱量を少なくする。また溶解熱が測定値に加わることになる。このためホストで飽和しない溶媒を使用したときは測定曲線がある区間吸熱を示す場合もある。しかしこの影響はホストで溶媒を飽和することによって大部分除かれるものと考えられる。以下の測定値はホストで飽和した溶媒を使用したものである。図3は *p*-キシレンを溶媒としたときのホストの量と測定熱量との関係を示す。ホスト量が約 0.4g まではほぼ比例関係が得られる。0.4g 以上ではゲストだけを溶媒に使用すると熱量計の熱補償能力をこえ、比例関係は得られない。

3-3 包接化合物の生成経過

図4、図5、図6にそれぞれ *o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレンの各濃度における反応経過を示す。

この経過は測定時におけるホストの集合状態でいちじるしく異なるが、同一作成ホスト

ではある程度一定の経時変化が測定される。図6と図4, 図5を比較すると p -キシレンをゲストとするときが最も早い反応速度をもつことが見られ, 反応速度が包接化平衡に関係していることがわかる。しかも反応熱はこの反応速度に関係している。図4, 図5, 図6はいずれも低濃度になるにしたがい発熱ピークが二つになる。第二のピークは全反応時間の20~50%の範囲にある低濃度になる程第二ピークがおそく現われる。 n -ヘプタンのみではこの様な過程は現われず微小な発熱を示し, 短時間に終了する。また先に記した

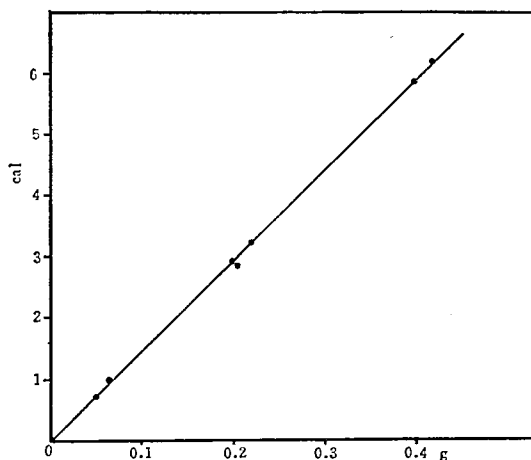


図3 ホストで飽和した p -キシレンを溶媒にしたときのホストの量と反応熱との関係

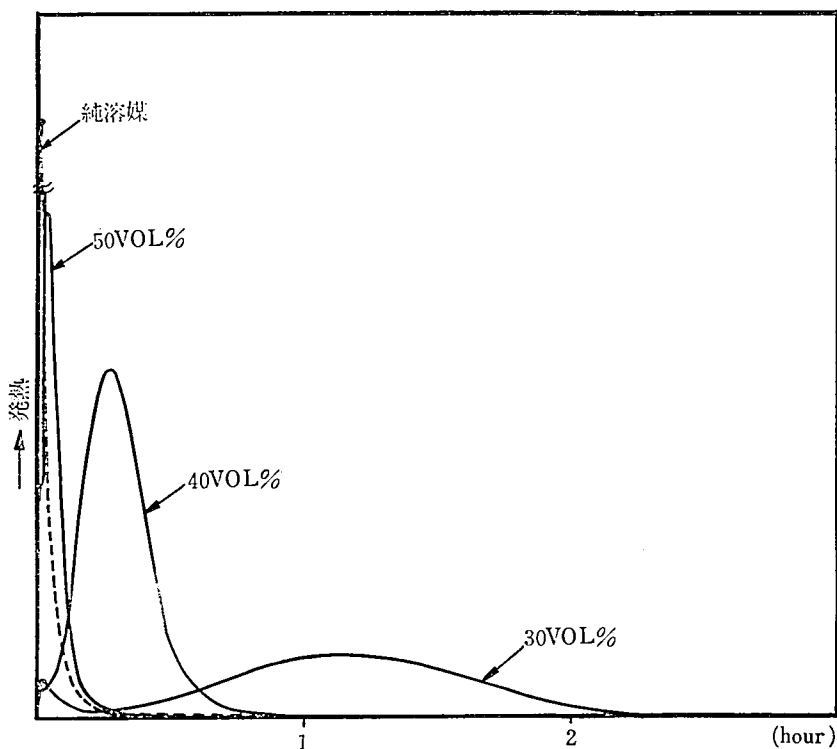


図4 o -キシレンのヘプタン溶液とホストとの反応の経時変化

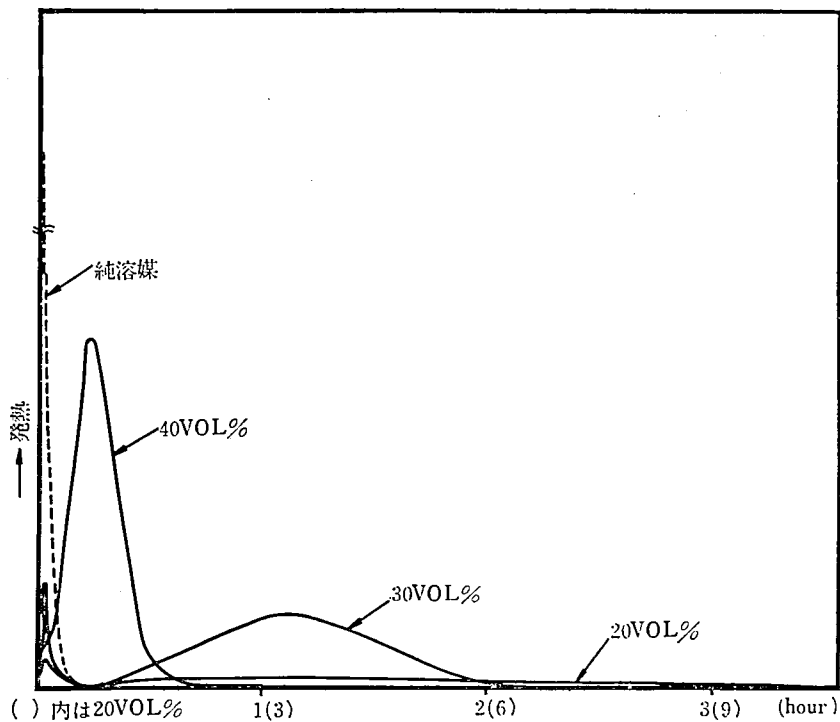


図5 *m*-キシレンのへ *n*-プタン溶液とホストとの反応の経時変化

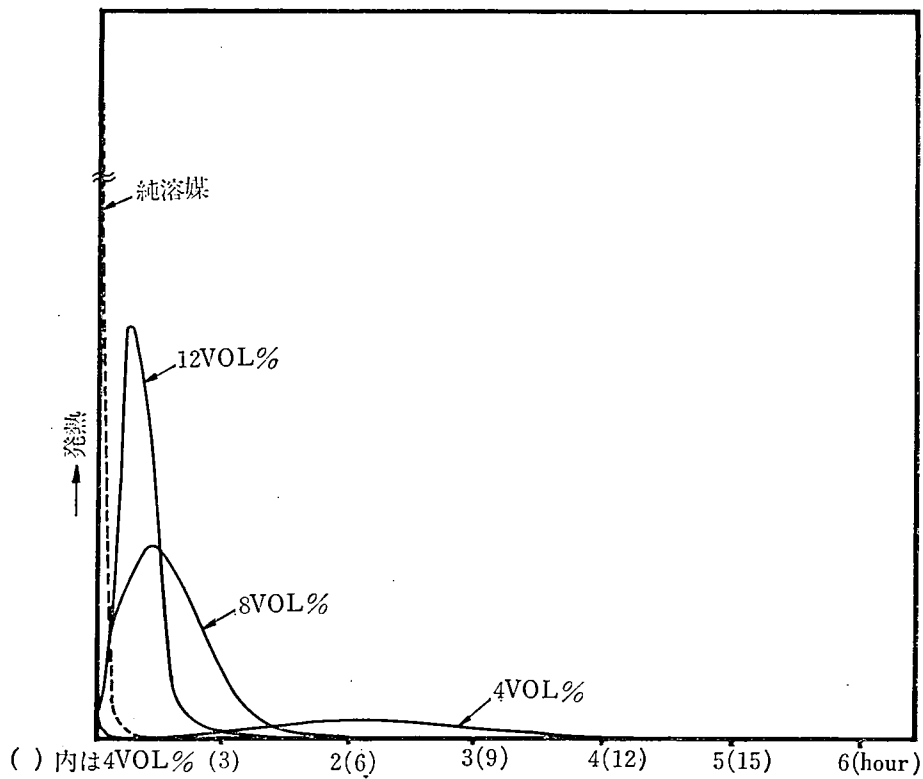


図6 *p*-キシレンのへプタン溶液とホストとの反応の経時変化

ホストのゲスト溶媒に対する溶解量とを考えると第二のピークも包接化熱であることがわかる。

以上の結果からこの懸濁反応系の包接過程を次の様に考える。

溶媒にホストを投下すると比較的短時間にホスト粉末の内部まで溶媒が到達して1次ピークとなって測定される。このときホスト内でゲストの濃度分布が生じている。次にホスト内に外部から拡散によってゲストがもたらされ包接化平衡にしたがって徐々に包接化する。ホストの内部まで溶媒の濃度が均一化することにより反応は終了する。したがって一次ピークには *n*-ヘプタンとホストとの反応熱も加わっているが *n*-ヘプタンは徐々にゲストによって追い出され平衡に達する。

4. 結 語

本実験では反応過程と反応熱が同時に得られるが 100vol% の *p*-キシレンで 7.9kcal/host mol であり、Smith らのゲスト/ホストの比が最大の 0.957 の生成熱 8.08kcal より少ない。またこの測定で得られた熱量がゲスト *n*-ヘプタンの溶媒和による熱量、ホスト分子に溶媒が単に吸着しただけの熱等なお多くの検討を要するので本報告は反応経過についてのみ記した。

本研究の測定は著者等の指導にもとづき行った多田文隆、前田敏両君の卒業研究によるものである。

参考文献

- (1) 近藤一二, 佐藤隆司, 明星大学研究紀要 6, 35(1971)
- (2) M. I. Hart and N. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 1816 (1962)
- (2) Sr, M. J. Minton and N. O. Smith, *J. Phys. Chem.*, 71 3618 (1967)