

MPy₄X₂ (M…Ni, Co; X…Cl, Br, SCN; Py…ピリジン) 型錯体の熱重量測定について

近 藤 一 二
佐 藤 隆 司

1 緒 言

表題の錯体はいずれも八面体構造を成し、Co(Py)₄Br₂ についてはシス型とトランス型の存在することが報告されている⁽¹⁾。またこの型の錯体の熱分析(熱重量測定, 示差熱分析)の結果からの中間錯体の構造や特性についても多くの研究がある⁽²⁾。また熱重量測定の結果から反応機構を反応速度論的に解析する多くの方法が報告⁽³⁾されているが、錯体の熱分解に応用した例は少ない。Beech⁽⁴⁾ は NiL₄X₂ 型(Lは ligand を表わす)の錯体について示差走査熱量測定(DSC)より動力学的諸量を求めている。各錯体は次に示す分解過程をもっている。

- (1) NiPy₄Cl₂ → NiPy₂Cl₂ → NiPyCl₂ → NiPy₂/3Cl₂ → NiCl₂
- (2) CoPy₄Cl₂ → CoPy₂Cl₂ → CoPyCl₂ → CoPy₂/3Cl₂ → CoCl₂
- (3) NiPy₄Br₂ → CoPy₂Br₂ → NiPyBr₂ → NiBr₂
- (4) CoPy₄Br₂ → CoPy₂Br₂ → CoBr₂
- (5) NiPy₄(SCN)₂ → NiPy₂(SCN)₂ → Ni(SCN)₂
- (6) CoPy₄(SCN)₂ → CoPy₂(SCN)₂

(6)の CoPy₂(SCN)₂ の後の分解過程は明かでない。

本研究の目的は上記の分解過程の中で最初の分解反応 MPy₄X₂ から MPy₂X₂ に至る、みかけの熱分解活性エネルギーを求め各試料を比較することにある。

2 実験方法

2-1 試料の作成, NiPy₄Cl₂, CoPy₄Cl₂, NiPy₄Br₂, CoPy₄Br₂ は NiCl₂·6H₂O, CoCl₂·6H₂O, NiBr₂·6H₂O, CoBr₂·6H₂O, を各々約50°Cに加温したピリジンに溶解して飽和溶液とし後室温まで放冷して結晶を析出させた。NiPy₄(SCN)₂, CoPy₄(SCN)₂ は塩化ニッケルおよび塩化コバルトの各々水溶液にチオンアン酸カリウムと適当量加え, 生成した沈澱をろ別し, 乾燥空気で乾燥したのちクロロホルムより再結晶した。各試料は粉碎したのち, ピリジン蒸気を接触させながら常温, 常圧で水酸化カリウム上で乾燥, 保存した。測定にはこの試料を真空ポンプで約20分脱気したのち用いた。なお試薬はすべて市販の特級試薬を用いた。

2-2 熱重量測定装置は真空理工製示差熱天秤を用い, 試料約70mgを取り, 加熱速度 2.5°/min および 5°/min で, 各試料を各加熱速度で3~4回空気中で測定した。測定温度は純度 99.999% のインジウムおよびスズを試料とほぼ同量取り, その融点を加熱速度 2.5°/min で測定し補正した。

3 実験結果および考察

3-1 分解温度

表1に各試料の各分解過程の温度範囲を文献値と比較して示す。測定温度は一般に試料の形状、試料ホルダーの形状、熱電対の位置等によって異なる⁽⁶⁾。加熱速度による温度差は5°/minと比較して2.5°/minの方が10°~20°低下している。

表1 熱分解過程

試料	NiPy ₄ Cl ₂			CoPy ₄ Cl ₂		
	実験値 °C		文献値	実験値 °C		文献値
加熱速度	2.5°/min	5°/min	5°/min ⁽⁹⁾	2.5°/min	5°/min	⁽⁹⁾
分解過程						
MPy ₄ Cl ₂ →MPy ₂ Cl ₂	75—145	75—155	80—170	50—110	50—125	110
MPy ₂ Cl ₂ →MPyCl	160—190	170—205	170—210	140—185	155—205	220
MPyCl ₂ →MPy _{3/2} Cl ₂	260—290	270—305	210—325	230—250	235—260	260
MPy _{3/2} Cl ₂ →MCl ₂	300—330	310—350	325—360	275—315	285—335	340

試料	NiPy ₄ Br ₂			CoPy ₄ Br ₂		
	実験値 °C		文献値	実験値 °C		文献値
加熱速度	2.5°/min	5°/min	⁽²⁾	2.5°/min	5°/min	⁽⁹⁾
分解過程						
MPy ₄ Br ₂ →MPy ₂ Br ₂	85—155	95—170	60—175	55—110	55—110	120
MPy ₂ Br ₂ →MPyBr ₂	175—220	185—235	195	195—330	200—350	250
MPyBr ₂ →MBr ₂	270—325	275—340				

試料	NiPy ₄ (SCN) ₂			CoPy ₄ (SCN) ₂		
	実験値 °C		文献値	実験値 °C		文献値
加熱速度	2.5°/min	5°/min	⁽²⁾	2.5°/min	5°/min	5°/min ⁽⁹⁾
分解過程						
MPy ₄ (SCN) ₂ →MPy ₂ (SCN) ₂	115—175	115—180	130—200	100—160	100—175	100—185
MPy ₂ (SCN) ₂ →M(SCN) ₂	205—255	210—265	200—300	160—	175—	185—

3-2 熱分解活性化エネルギー

神戸⁽³⁾によれば、一般に固体→固体気体↑の反応のある時刻 t における残留率を w とすると、反応速度は次式で示される。

$$-\frac{dw}{dt} = Ae^{-E/RT}w^n \quad (1)$$

ここで、 A 、 E はArrheniusの式の頻度因子および活性化エネルギーに相当するものであるが、試料ホルダーの性質や幾何学的因子、および雰囲気等の性質などにも依存するのでDoyle⁽⁶⁾は A をみかけの頻度因子、 E をみかけの活性化エネルギーとしている。 n はみかけの反応次数である。

(1)式を積分して次式が得られる。

$$n=1 \quad w = \exp\left\{-\frac{AE}{\phi R} p\left(\frac{E}{RT}\right)\right\} \quad (2)$$

$$n \neq 1 \quad w = \left[(n-1)\frac{AF}{\phi R} p\left(\frac{E}{RT}\right) + 1\right]^{1/1-n} \quad (3)$$

ここで ϕ は加熱速度であり $p(E/RT)$ は指数積分を含む無限級数によって計算できる関数である。 $n=0$ のとき(3)式より

$$w = -\frac{AE}{\phi R} p\left(\frac{E}{RT}\right) + 1 \quad (4)$$

$$\ln(1-w) = \ln\frac{AE}{\phi R} + \ln p\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

(2)式より

$$\ln \ln 1/w = \ln\frac{AE}{\phi R} + \ln p\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

Doyle⁽⁷⁾によれば $p(E/RT)$ は $E/RT > 20$ で次のような近似式で示される。

$$\ln p(x) \cong -2.315 - 0.4567x \quad (7)$$

したがって(5), (6)式は

$$\ln(1-w) = \ln\frac{AE}{\phi R} - 5.315 - 1.052E/RT \quad (8)$$

$$\ln \ln 1/w = \ln\frac{AE}{\phi R} - 5.315 - 1.052E/RT \quad (9)$$

となりこの両式の左辺を $1/T$ に対してプロットすれば各々の反応次数に相当するみかけ上の活性化エネルギーが勾配から算出し得るであろう。Beech⁽⁴⁾の結果は反応次数 n が 0~1 の範囲にあり、留残率 w の範囲によって変化することを示している。しかしながら(8), (9)式は w が 1 に近いところでは両式は一致することがわかる。図1~図4に示するように、本実験における全測定結果は少なくとも $w=0.9\sim 0.5$ の範囲で $\ln \ln 1/w$ 対 $1/T$ のプロットが

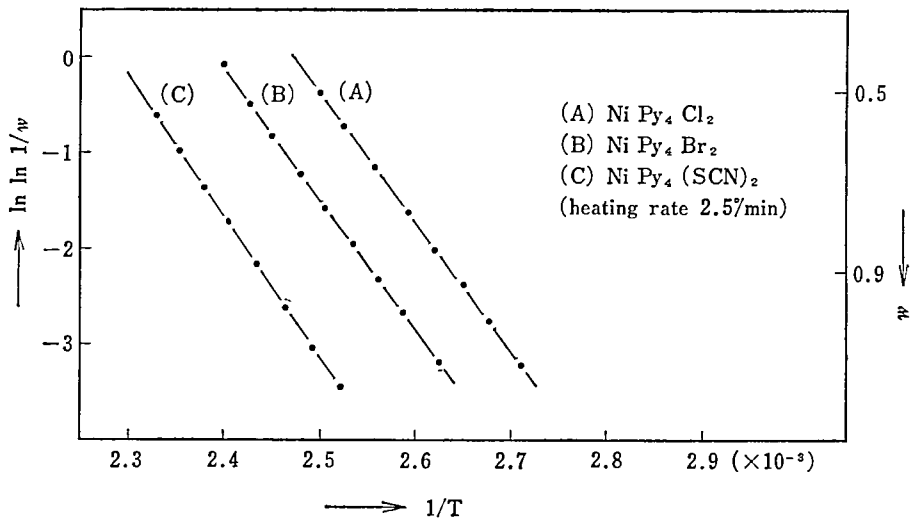


図1 $\ln \ln 1/w$ と $1/T$ との関係

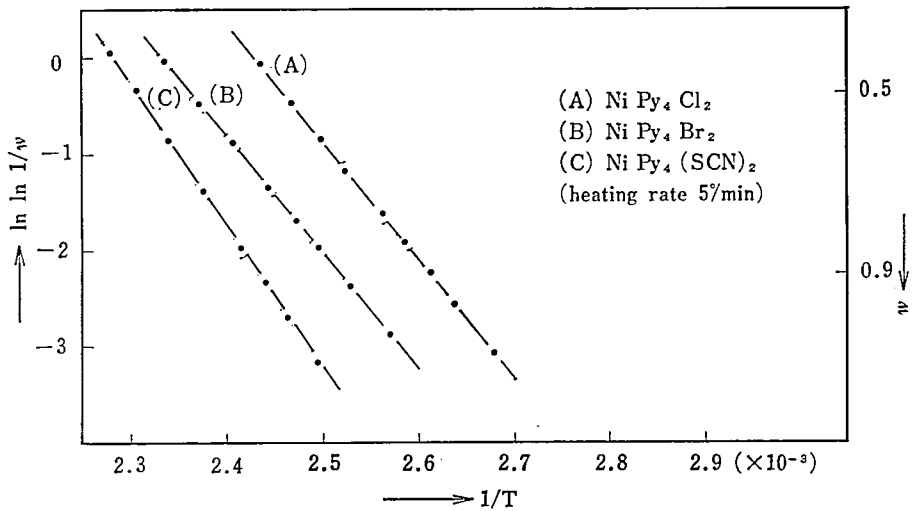


図2 $\ln \ln 1/w$ と $1/T$ との関係

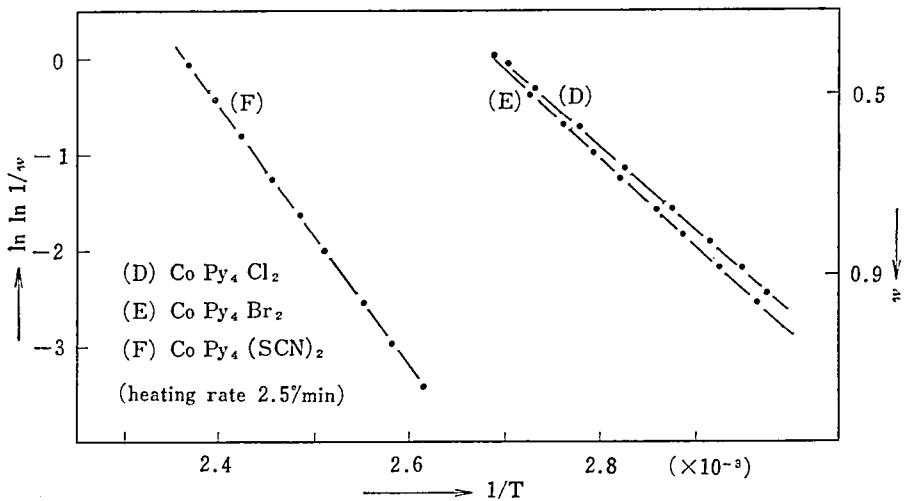


図3 $\ln \ln 1/w$ と $1/T$ との関係

直線関係を示した。したがって本実験では反応次数 $n=1$ とし、直線の勾配を最少二乗法により求めみかけの活性化エネルギーを算出し、表2に示す。ただし Doyle の近似式は各々の反応の E/RT 値の範囲に限定することにより補正して用いた。なお w が 0.9 より 1 に近いところでも直線よりずれてくるがこの原因は分解初期では反応機構が異なるためと考えられ、このような例は外の熱測定の結果にも見られる⁽⁶⁾。表2の結果はニッケル錯体の方がコバルト錯体より活性化エネルギーが大きく、同じ金属では塩化物、臭化物、チオン

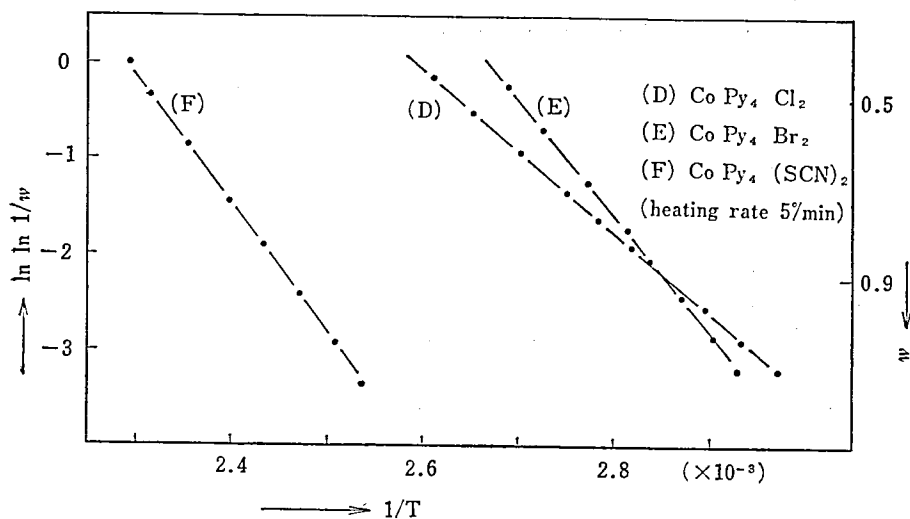


図4 $\ln \ln 1/w$ と $1/T$ との関係

試料	活性化エネルギー(E)Kcal/mol	
	$\phi=2.5^\circ/\text{min}$	$\phi=5^\circ/\text{min}$
Ni Py ₄ Cl ₂	26	23
Co Py ₄ Cl ₂	16	15
Ni Py ₄ Br ₂	26	24
Co Py ₄ Br ₂	25	23
Ni Py ₄ (SCN) ₂	28	29
Co Py ₄ (SCN) ₂	26	24

表2 みかけの活性化エネルギー

アン塩の順に増加している。この事は溶液中での解離熱の順とも一致する⁽¹¹⁾。

Ni Py₄ Cl₂ の結果は Beech⁽⁴⁾ の残留率の大きいときの値 23.9kcal/mol とほぼ一致する。しかしながら加熱速度によって求める活性化エネルギーが変化することから、同一条件で測定した結果は相対的に比較し得るが本質的な活性化エネルギーとは異なるものであろう。

4 結 語

以上のべたように本研究はみかけの反応次数を1としてみかけの活性化エネルギーを近似的に求めたものである。したがって精密な反応速度論的研究は今後の課題である。また反応課程にしても Co Py₂ Br₂ の分解には融解をともしない、興味ある問題を含んでいる。

本研究は著者らの指導のもとで行った卒業生平藤和男、本田賢正両君の卒業研究の測定結果も含んでいる。

参考文献

- (1) R. Weinland, *et al*, *Arch, Pharm.*, 255, 352(1927).
- (2) W. W. Wendlandt and J. P. Smith,
“The thermal properties of transition-metal ammine complexes” Elsevier, 1967 in this
references.
- (3) 神戸博太郎, *プラスチック*, 18(11), 8(1967).
- (4) G. Beech, *J. Chem. Soc., (A)*, 1903(1969).
- (5) W. W. Wendlandt, 笹本 他訳 “熱的分析法” p4, 産業図書, 1967.
- (6) C. D. Doyle, *J. Appl. Polymer Sci.*, 5, 285(1962).
- (7) C. D. Doyle, *ibid*, 6, 639(1962).
- (8) G. G. T. Guarini, *et al*, *J. Therm. Anal.*, 4, 435(1972).
- (9) W. W. Wendladt, *et al*, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 337, 6(1965).
- (10) J. R. Allen, *et al*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1895(1964).
- (11) J. J. Christensen, *et al*, “Handbook of metal ligand heats”, Dekker, 1970.