

# Taylor 法を用いた有機溶媒中における 電氣的に中性な金属錯体の相互拡散係数の測定

## Measurements of binary diffusion coefficients for electrically neutral metal complexes in organic solvents by the Taylor dispersion method

応用化学専攻 鳥海 秀  
TORIUMI Minoru

### 緒言

金属錯体は、触媒や機能材料として広く用いられている。それらを用いた反応や分離、加工プロセスの設計において相互拡散係数  $D_{12}$  は必要な物性の 1 つである。金属錯体の拡散係数は電気化学的手法<sup>1)</sup>を用いて測定されているが、実測値は少ない。Taylor 法<sup>2,3)</sup>は比較的簡便でかつ高精度に測定できる。この方法で超臨界 CO<sub>2</sub>、有機溶媒中のフェロセン類や金属アセチルアセトナート  $\text{Me}(\text{acac})_n$  について報告<sup>4,5)</sup>されているが、データ数は少ない。本研究では、Taylor 法<sup>2,3)</sup>を用いて 3 種の有機溶媒中におけるフェロセン類および  $\text{Me}(\text{acac})_n$  の無限希釈での  $D_{12}$  を測定することを目的とした。得られた拡散係数と溶媒粘度  $\eta$  による相関式の適用可能性、および拡散係数と金属錯体の分子量  $M$ 、大きさとの関係を検討した。

### 1. 実験

溶媒として hexane、cyclohexane、ethanol を、溶質として ferrocene、1,1'-dimethylferrocene、ethylferrocene、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{acac})_3$  を用いた。シリンジポンプ(260D、ISCO)を用いて溶媒を拡散カラム内に一定流速で流した。測定溶媒に溶かした金属錯体溶液(濃度  $5.93 \times 10^{-4} \sim 3.37 \times 10^{-2} \text{ g mL}^{-1}$ ) 1  $\mu\text{L}$  を、拡散カラム(内径 0.8166 mm、長さ 33.71 m)中にインジェクター(Model 7520、Rheodyne)により注入した。拡散カラムの出口で UV /Vis 多波長検出器(MD-2010、日本分光)を用いて溶質濃度の時間変化を温度 313.2、323.2 K、圧力 0.2~19 MPa の範囲で測定した。 $D_{12}$  は理論応答曲線と実測応答曲線

との根平均二乗誤差が最小となるようにカーブフィッティングさせて求めた。

### 2. 結果及び考察

図 1 に、有機溶媒中における 3 種のフェロセン類の拡散係数の溶媒粘度依存性を示す。縦軸の  $T$  は温度である。それぞれの溶質に関して、図の粘度の範囲においてプロットは 1 本の直線で表される。図 1(a) から同じ温度および粘度において、ferrocene の拡散係数は 1,1'-dimethylferrocene より大きいといえる。また、図 1(a) と (b) を比較すると、同じ温度、粘度をもつ条件において 1,1'-dimethylferrocene と異性体関係にある ethylferrocene の拡散係数の大きさはほぼ等

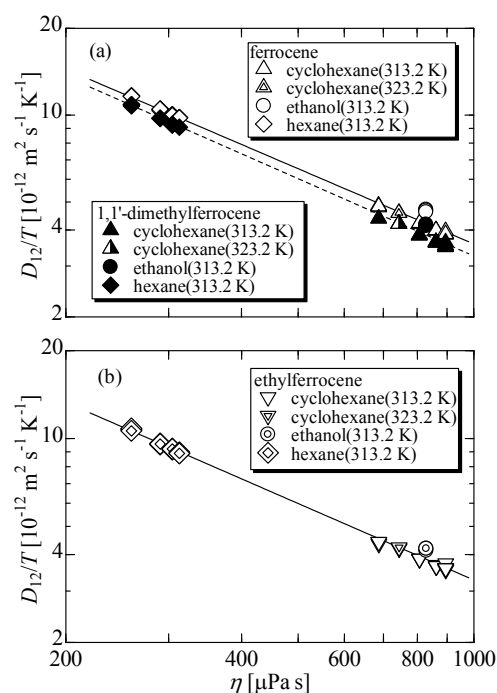


図 1 フェロセン類の溶媒粘度と拡散係数の関係

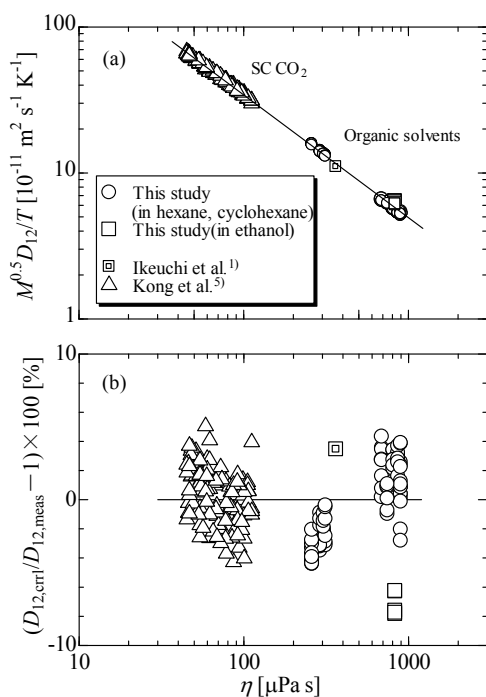


図2 フェロセン類の拡散係数の相関

しいことがわかった。最小二乗法により得られた直線の傾きは ferrocene, 1,1'-dimethylferrocene, ethylferrocene に関してそれぞれ  $-0.87$ ,  $-0.89$ ,  $-0.87$  となり粘度依存性がほぼ一致した。この結果を1つの相関式で整理できるか検討した。

低分子の有機化合物や脂質に関して分子量は分子径と相関するため、分子量で  $D_{12}$  に及ぼす分子の大きさを表せる<sup>6)</sup>ことが分かっている。そこで、図2(a)のようにフェロセン類の拡散係数の相関を示す。超臨界CO<sub>2</sub>を含めた幅広い粘度範囲においてプロットはほぼ直線で表され、相関式は以下の式で整理できることが分かった。

$$M^{0.5} D_{12} / T = a \eta^{\beta} \quad (1)$$

図2(b)にこの相関式から得られる推算値  $D_{12, \text{calc}}$  と測定値  $D_{12, \text{meas}}$  との偏差を示す。図2(b)からクロノアンペロメトリーによる  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  の  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  を含む acetonitrile 中でのフェロセンの拡散係数の測定<sup>1)</sup>に関して偏差は5%以内であり、(1)式から得られる推算値は文献値を再現した。

図3に、313.2 K、0.2 MPa での ethanol 中における acac 錯体の分子量と拡散係数の関係を示す。 $\text{Pd}(\text{acac})_2$  および  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  に関して分子量の違いは拡散係数の値に影響しないことがわかった。 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 、

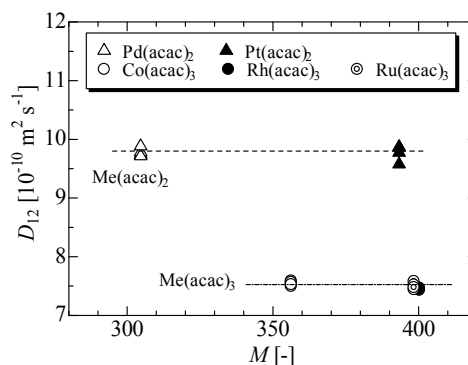


図3 acac 錯体の分子量と拡散係数の関係

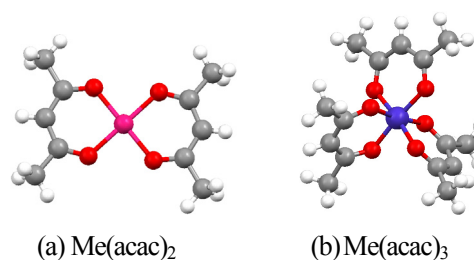


図4 acac 錯体の分子構造

$\text{Rh}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{acac})_3$  に関して同様の結果となった。 $\text{Me}(\text{acac})_2$  および  $\text{Me}(\text{acac})_3$  の構造を図4(a)、(b)にそれぞれ示す。Bondi<sup>7)</sup>の方法から求めた  $\text{Me}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Me}(\text{acac})_3$  の分子半径はそれぞれ  $3.6 \text{ \AA}$ 、 $4.1 \text{ \AA}$  であり、中心金属の種類に関わらず、分子半径はほぼ同じである。したがって、acac 錯体の  $D_{12}$  に及ぼす分子の大きさは分子量で表現できないと考えられる。

### 3. 結言

フェロセン類の拡散係数は溶媒の種類によらず  $M^{0.5} D_{12} / T = a \eta^{\beta}$  で整理できることが分かった。acac 配位子の数が同じであれば、同じ分子の形と大きさをもつ acac 錯体の拡散係数は錯体の分子量  $M$  によらず、ほぼ一定の値を示した。

### 4. 引用文献

- 1) H. Ikeuchi et al., *J. Solution Chem.*, **36**, 1243 (2007).
- 2) G. Taylor, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A219**, 186 (1953).
- 3) R. Aris, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A235**, 67 (1956).
- 4) T. Tominaga, et al., *J. Solution Chem.*, **13**, 563 (1984).
- 5) C. Y. Kong et al., ISSF2009, Arcachon, France (2009).
- 6) C. Y. Kong et al., *J. Supercrit. Fluids*, **37**, 359 (2006).
- 7) A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).