

# 初心者のための熱分析

## (4) TG, DTG 測定と錯体の熱化学反応

久野栄進\*, 中川重雄\*

### 1. はじめに

おそらくは、加熱に際してTG(熱重量測定, Thermogravimetry)曲線が測定されたのは20世紀の初頭からであろう<sup>1)</sup>。試料の一見簡単な“重さの変化を調べる”手段が現在、最新の分光学的測定などと並んで、総合熱分析の形で発達し、化学の研究および応用の分野で広く役立っている。

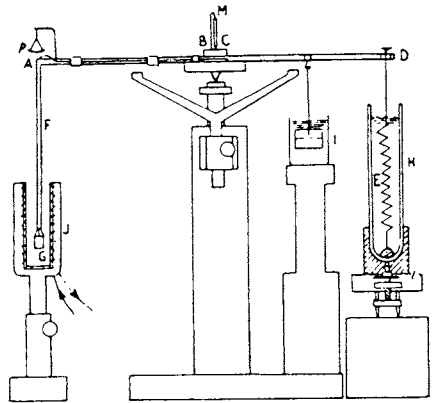
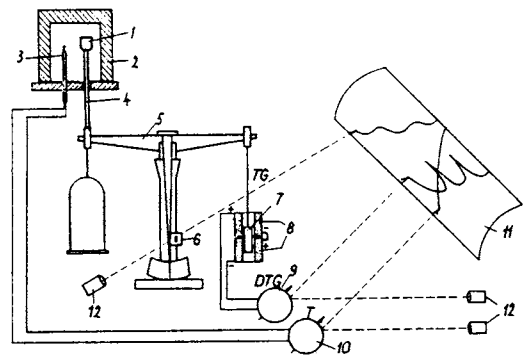
ここでは、いわゆる熱分析の中で最も歴史的に古く、かつ馴染み深いTGおよびDTG(示差熱重量測定, Differential Thermogravimetry)についての測定の要点と併せて、著者らが今迄関係して来た錯体の固体状態における熱化学反応の領域での二、三の研究例のあらましを参考迄に紹介したいと思う。

### 2. 測定の原理と装置の実際

加熱に際して試料の重量(質量)変化(増加または減少)を温度と共に追跡測定するのが、TGで、これらの記録は通常TG曲線と呼ばれる。またTGに対する時間での微分曲線がDTGである<sup>2)</sup>。連続的加熱のもとで、試料の重量変化を直接追跡できる装置を初めて実用化し、これを熱天秤(Thermobalance)と名付け、種々の化合物の熱分析に利用したのは、本田光太郎である<sup>3)</sup>。

TG測定装置は、その機能的役割から、重量変化を検知する i) 天秤、と試料の加熱を司る ii) 電気炉および温度コントローラ、それに検知した重量と温度の信号を適当な機構で伝達記録する iii) レコーダの3部分から成っている。現在用いられている装置は、各部分とも高度にエレクトロニクス化され極めて精巧かつ使用法も簡便化されているが、原理的には初期のものとは大差がない。

市販の装置は必要な他の熱分析手段、例えばDTA(示差熱分析, Differential Thermal Analysis)、DSC(示差走査熱量測定, Differential Scanning Calorimetry)と測定部分を巧に組合せ、これを使って少量の同

Fig. 1. Thermobalance invented by K. Honda<sup>3)</sup>.Fig. 2. Derivatograph<sup>4)</sup>.

1-Crucible for the sample, 2-electric furnace, 3-thermocouple, 4-porcelain rod, 5-balance, 6-optical slit, 7-permanent magnet, 8-coil, 9, 10-galvanometers, 11-photographic paper, 12-lamps.

一試料で多角的に同時測定ができる、いわゆる総合熱分析装置の形で一般化されている。Derivatograph type-OD-102 (Metrimplex社製)、TG-DSC装置(理学電機製)などがこの例に属する。

### 2.1 昇温(Thermal)および等温法(Isothermal)によるTG曲線

普通には、TG曲線は時間ごとに一定温度を連続的に上昇させ、その間の重量変化を縦軸に、横軸に経過時間

\* 北陸大学薬学部：金沢市金川町ホ 3 〒920-11  
Eishin Kyuno and Shigeo Nakagawa; Faculty of  
Pharmaceutical Science, Hokuriku University,  
3 Ho Kanagawa-Machi, Kanazawa 920-11

をとる昇温法が用いられる。単位時間当りの上昇温度は昇温速度(Heating Rate)と呼ばれる。昇温速度は加熱に際して生ずる化学反応を重量変化として適格に捕えられるよう設定される。したがって試料の量など、事情が許せば数回の予備実験を行い最適条件となるよう、予め決めて置くことが望ましい。一般に昇温速度を小さくすることは、分離を良くするが、曲線自体はダラダラした感じを与える。同一試料で他の熱分析と同時に測定する場合は多いが、やむを得ず昇温速度を最適条件より移動させる場合、試料の量、粒度など他の条件を工夫して分離の良いTG曲線を得よう務めなければならない。

昇温速度を極限迄小さくした場合、加熱温度は一定となり、等温法と呼ばれる。特殊な目的、例えば分解速度の精密な測定などに用いられる。最近では両者のメリットを同時に求め、予め設定したプログラムに従って、与えられた条件下で自動的にTG曲線、DTG曲線を得ることができる例では“Q-Derivatograph”(Metrimplex社製)などが市販されている。

2.2 試料および装置の調整

通常のTG曲線の測定に用いる試料は均一でなければならない。昨今の装置ではできるだけ“試料が少なく”をモットーに設計されているので、数mg程度で充分間に合う。粒度とTG曲線の明確性など、実際測定して、検討しなければならない面も多いが、一般に粒度が小さくなればTG曲線の分離が良い傾向がある。一方粒子が細か過ぎると、減圧、不活性ガス気流での操作に対して、試料が飛び散り易い欠点がある。試料の量とTGおよびDTG曲線の関係も注意しなければならない。

試料容器は一般に、白金、石英などの材質を用いるが、白金容器の場合、S, Se, Asなど硫黄属元素を含む化

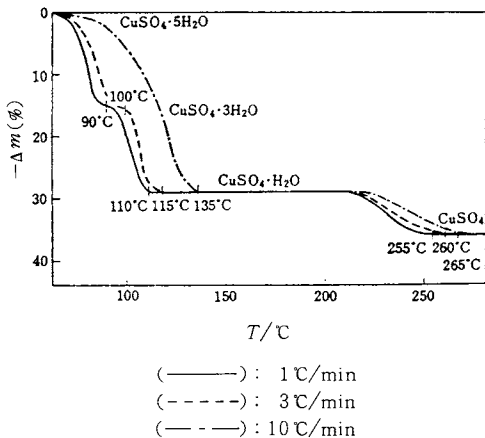


Fig. 3. Relationship between TG-Curve and Heating Rate on  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <sup>5)</sup>.

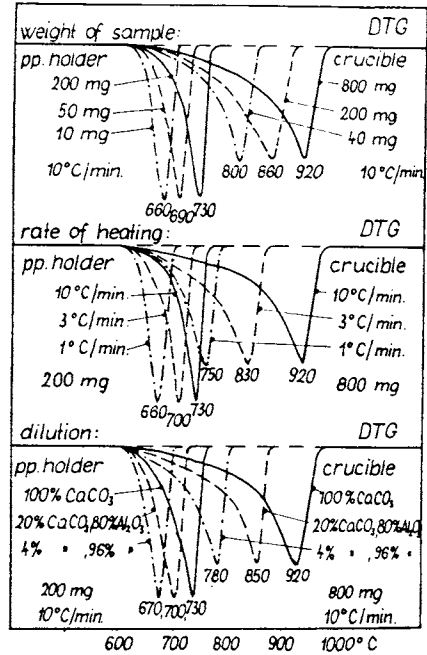


Fig. 4. DTG-Curves of Calcium Carbonate under Different Experimental Conditions<sup>4)</sup>.

合物を取扱う上で、腐蝕などの心配がある。また試料によっては、容器と反応したり、容器自体が触媒となり、必要とする試料の熱化学反応を知ることができないことがある。

TG測定の創設期に使用された熱天秤は今では原理を学ぶ以外ほとんど利用されない。しかし重さを計る場合、測定技術上から見て、偏差法と零点法に大別され、この原理は現在の精密な電子回路を内蔵する装置においても全く同じである。偏差法は重さの変化を例えば“ばね”の伸び、あるいは針金のねじれで知るなど機械的工夫がなされている。一方零点法は、組み込んだ電磁石に流す電流値を加減することで、常に零点を保持し、その電流量を試料の重量変化に置き換えている。市販の総合熱分析装置には後者を採用しているものが多い。

試料容器を吊り下げる方式のもので、特に試料容器が小さく、用いる試料が少ない場合、吊り下げるために用いた白金線などが生じた静電気によって壁と密着し、測定を妨害する場合がある。同一試料で同時にDTA, DSCなどを測定する装置を用いる際、TG以外の条件も考慮して測定する必要がある。なお、TG測定に対する一般的取扱については既に適切な解説がなされている<sup>5)</sup>。

2.3 TG曲線と化学反応

TG曲線は前述のごとく生じた熱化学反応を間接的に

重量変化で捕えるものである。したがって試料の加熱に際しての生成物に基づく重量変化が生ずることを前提としている。ときには反応が生じ、しかも重量の変化がない場合、希には揮発性生成物の重量減を雰囲気と試料との反応で同時に完全にキャンセルし、見掛上重量変化が無いケースも存在するかもしれない。一方加熱に際して、二つ以上の反応が同時に並発して進むケースも、また段階的に進行する場合など種々多様であろう。測定中、したがって生じた全熱化学反応を各反応ごとに分離し、個々の反応についての化学量論を組み立てることが先ず必要となろう。

熱化学反応の結果生成し、逸散した物質についての詳細なデータが必要な場合、他の適当な手段、例えば、発生ガス分析(Thermal Evolution Gas Analysis)、熱質量分析(Mass Spectrometric Thermal Analysis)、ガスクロマトグラフ(Gas Chromatograph)などと組み合わせ、総合的に化学量論を検討し、この際の化学反応式を組み立てる。なお、すでに試料化合物についての組成、構造など知見が得られている場合、TG曲線の縦軸に分子量あるいは式量(F·W)などを単位にとると、TG曲線からの逸散した化合物についての情報がより具体的に得られるから便利である。特に温度の上昇につれて段階的なTG曲線が得られる際に各々に対する解析が一層容易となる。

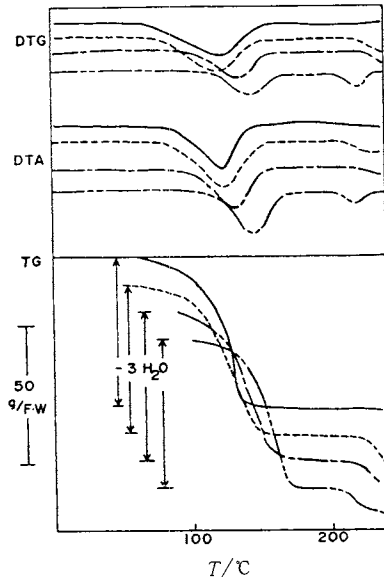


Fig. 5. Derivatograms of  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5][\text{Cr}(\text{sida})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (—),  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5][\text{Co}(\text{sida})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (----),  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5][\text{Cr}(\text{sida})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (---), and  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5][\text{Co}(\text{sida})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (----)<sup>6</sup>.

## 2.4 TG曲線と反応速度

TG曲線は、大別して定温測定と定速昇温測定の方法で得られる。定速昇温法は解析に対して原理的な困難さはあるが、通常のTG曲線が昇温法により測定されているので、より実際的である。昇温法は、その瞬間ごとに異なった温度で揮発物質の逸散による減量を捕えている。したがってTG曲線は重量変化を併う全反応の個々の軌跡と見て良い。

### 2.4.1 差分法

昇温法のTG曲線から初めて反応速度の解析を試みたのは、Freeman-Carrollである<sup>7</sup>。固体試料から化学反応による揮発性物質が生成し、逸散して重量減少を生ずる反応を不均一系反応と考え、逸散の速度は速いので生成が律速段階で重量減少が生成量を表わすとし、次の反応式を仮定すると、

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad (1)$$

ここで、 $dx/dt$ は反応速度、 $k$ は反応速度定数、 $n$ は反応次数である。また $x$ は既に反応した部分の全反応量に対する割合で、TG曲線の重量変化から求められる。Arrheniusの式を適用すると、

$$k = A e^{-\frac{E^\ddagger}{RT}} \quad (2)$$

$A$ 、 $E^\ddagger$ は各々頻度因子、活性化エネルギーと呼ばれる速度関数である。 $R$ および $T$ はそれぞれ気体定数および絶対温度である。

(1)、(2)、式より、

$$\frac{dx}{dt} = A e^{-\frac{E^\ddagger}{RT}} \cdot (1-x)^n \quad (3)$$

となる。いま、未反応部分を $X$ として、(3)式を変形すると、

$$-\frac{dX}{dt} = A e^{-\frac{E^\ddagger}{RT}} \cdot X^n \quad (4)$$

作図の便利のために、(4)式を整理して両辺の対数をとると、

$$\begin{aligned} \log\left(-\frac{dX}{dt}\right) - n \log X \\ = \log A - \frac{E^\ddagger}{2.303 RT} \quad (5) \end{aligned}$$

となる。もし $n$ が他の実験などから知られておれば、TG曲線のデータから、左辺を各温度について計算したものを縦軸に、絶対温度の逆数( $1/T$ )を横軸にプロットすれば、得られた直線の勾配お

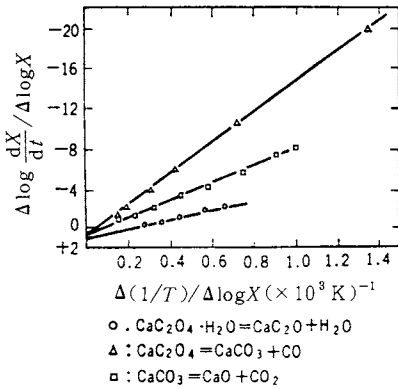


Fig. 6. Results of TG-Analysis for Decomposition Reaction on  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>7)</sup>.

よび切片から各々  $E^{\ddagger}$ , および  $A$  の速度関数が求められる。粉末固体を試料として用いた場合,  $n \neq 1.0$  または  $0.78$  である<sup>7-9)</sup>。

この解析は, 原理的にはただ 1 回の正確な測定結果を用いて反応に関する速度関数を求めることができるので便利ではあるが, 反応が二つ以上, 同時に重なって生ずる並発反応の場合, 全反応または, これらの反応の平均値が得られるので, ここで生じた全反応の反応過程の個個についての関係を分離して得ることができない欠点がある。また  $n$  が未知の場合,  $\Delta(1/T)$ ,  $\Delta \log(-dX/dt)$  のごとく測定値の微小変化量 ( $\Delta$ ) の値を用いなければならず, 精度の高い測定値を必要とするので, 装置の感度, 温度の正確な整備のもとでの測定が望ましい。

2.4.2 積分法

前述の微分型の速度式の代わりに積分型の速度式の近似式を用い解析する方法で, 実際の場合, 昇温速度を変えた数回の測定から得られた TG 曲線を要する。この方法は, Doyle<sup>10)</sup> によって提案され, 後に小沢<sup>11)</sup> および Coats<sup>12)</sup> によって拡張利用されたものである。

今, TG 曲線の測定中, 昇温速度が一定に保たれたと仮定する ( $dT/dt = B$  (一定)) と, (4) 式は,

$$-\frac{dX}{dT} = \frac{A}{B} e^{-\frac{E^{\ddagger}}{RT}} \cdot X^n \quad (6)$$

となる。この式を変数分離し, 積分すれば,

$$-\int_{X_0}^X \frac{dX}{X^n} \equiv g(X) = \frac{A}{B} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E^{\ddagger}}{RT}} dT = \left(\frac{AE^{\ddagger}}{BR}\right) P\left(\frac{E^{\ddagger}}{RT}\right) \quad (7)$$

となる。ただし,

$$P(u) = e^{-u} u^{-1} - \int_u^\infty e^{-u} u^{-1} du \quad (8)$$

である。(8) 式の  $P$  関数は Doyle によって導入されたも

のである。(7) 式のとると,

$$\log g(X) = \log\left(\frac{AE^{\ddagger}}{R}\right) - \log B + \log P\left(\frac{E^{\ddagger}}{RT}\right) \quad (9)$$

となる。ここで  $P(u)$  の近似式を導入すると,

$$\log P\left(\frac{E^{\ddagger}}{RT}\right) \cong 2.315 - 0.4567 \frac{E^{\ddagger}}{RT} \quad (10)$$

となる。ただし,

$$28 \leq \frac{E^{\ddagger}}{RT} \leq 50$$

とする。今, 一定減量 (%)  $x_1$  に対応する  $B, T$  を  $B_1, T_1$  とし順次  $x_2$  に対応する  $B, T$  を  $B_2, T_2, \dots$  とすると,

$$\begin{aligned} \text{定数} &= -\log B_1 - 0.4567 \frac{E^{\ddagger}}{RT_1} = -\log B_2 - 0.4567 \frac{E^{\ddagger}}{RT_2} \\ &= \dots \dots \dots \quad (11) \end{aligned}$$

となる。(11) 式を用いて, 昇温速度を変えたいいくつかの TG 曲線から, それぞれ  $X-T$  曲線を作図する。それぞれの  $X-T$  曲線で一定量の減量した点 (例えば  $X=10\%$  など) の温度を各昇温速度での TG 曲線より求める。この温度の逆数 ( $1/T$ ) に対して昇温速度の対数  $\log B$  をプロットすると, 各  $X$  に対して直線が作図できる。この直線の勾配より各  $X$  についての  $E^{\ddagger}$  が各々求められる。

2.4.3 連立方程式法

試料の重量を変えた 2 回の TG 曲線 1 組を用いて解析する方法で Chatterjee によって始められた<sup>13)</sup>。この方法の特長は反応が単一反応だけでなく, 途中から他の反応が重なってくる並列反応の場合でも解析の仕方によっては可能であること, また反応次数  $n$  が温度と共に変化するかどうかチェックできる点にある。

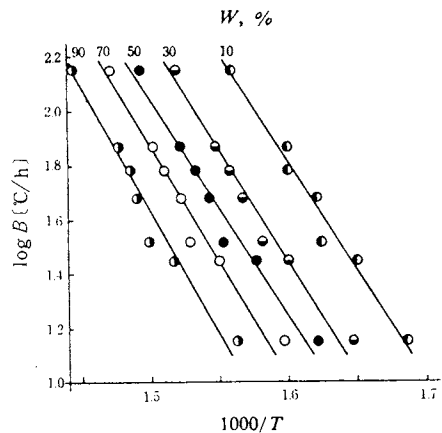


Fig. 7. The Plots of  $\log B$  vs.  $1/T$  of Nylon 6 from TG-Curves<sup>11)</sup>.

今試料の重量を変えて測定しこれに対応する二つのTG曲線を用いて解析を行ったとしよう。もちろん初期重量が異なるので、次の1組の連立方程式が、(5)の式より得られる。

$$\left. \begin{aligned} n \log X_1 - \log \left( -\frac{dX}{dt} \right)_1 &= \frac{E^\ddagger}{2303RT} - \log A \\ n \log X_2 - \log \left( -\frac{dX}{dt} \right)_2 &= \frac{E^\ddagger}{2303RT} - \log A \end{aligned} \right\} (12)$$

この式から  $n$  を求めると、

$$n = \frac{\log \left( -\frac{dX}{dt} \right)_1 - \log \left( -\frac{dX}{dt} \right)_2}{\log X_1 - \log X_2} \quad (13)$$

となる。各温度について(13)式より算出した  $n$ - $T$  プロットを作る。これより  $n$  を求めることができる。また、 $n$  が温度と共に変化するかどうかも分る。 $n$  が求められれば、(12)式より各々  $E^\ddagger$ 、 $A$  が求められる。

並列反応の場合、二つの反応が全く同温で、同時にスタートすることは極めて希であることを考えると、先ず第一の反応の  $n$  と  $E^\ddagger$  を反応開始の極めて近い温度を用いて解析し、後で順にこの要領を適用すれば、重なった並列反応を分離して解析することができるが実際にはかなりの困難を伴う。

#### 2.4.4 等温法

試料を一定温度で加熱し、時間と共に重量変化を追跡する最もオーソドックスな方法である。

計算には(1)式が用いられる。実測に当っては適当な反応速度で、しかも測定が便利な温度範囲が利用される。反応次数は計算の過程で通常な場合にしがたって調べればよい。

以上いくつかの反応速度関数をTG曲線の情報から解

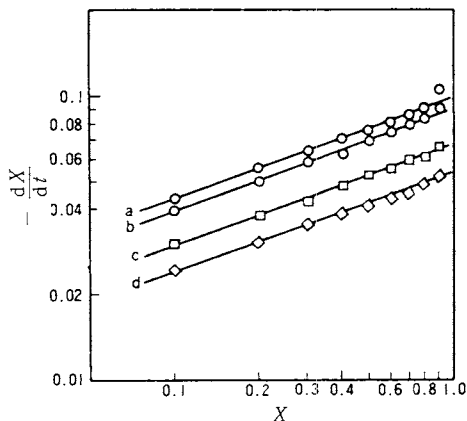


Fig. 8.  $\log(dx/dt)$  vs.  $\log(X)$  plot of  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^7$ .  
a: 150.96°C, b: 174.9°C, c: 144.2°C,  
d: 140.0°C

析する方法について要点だけ述べたが、実際の反応が、並列反応のない単一反応の場合、試料の量、測定時間、要求される精度、使える装置などの諸条件によって決定すれば良く、原理的にはどの方法を選んでも差し支えない。しかし、並列反応が途中で生ずることが予測され、あるいはおそれのある場合、試料の量など条件が許されれば連立方程式を用いることが好ましい。なおTG曲線より速度を解析する実際についての秀れた総説があるので参考にされたい<sup>14)</sup>。

### 3. 錯体の熱化学反応

金属錯体の固体状態での分解、熱化学的性質の研究に熱分析、特にTG測定が取り入れられたのは1910年代と考えられる<sup>15)</sup>。その後、錯体の熱分解についての具体的研究例は見当たらないようであるが、1950年代になって錯体の熱的諸性質、新化合物の構造決定、合成の際の同定などにしばしば実用化されるようになり、今日では市販の優秀な熱分析装置の出現とあいまって従来の分光化学的手段に加えて錯体の熱化学的反応の研究に重要な役割を果しつつある。

固体状態で、錯体を室温から徐々に熱する際に生ずる反応を次のように分類し、識別しておくことと便利である。

(I) 解離反応 (Dissociation), (II) 置換反応 (Displacement), (III) 異性化反応 (Isomerization), (IV) ラセミ化反応 (Racemization), (V) 重合反応 (Polymerization), (VI) 交換反応 (Exchange Reaction), (VII) 電子移動反応 (Electron Transfer Reaction), (VIII) 親電子置換反応 ( $S_E$  Reaction), (IX) その他。

上述の分類は錯体の熱化学反応の一面を特長づけ、かつ実際に沿って考えられたものではあるが、多くの場合、個々別々に単独で生ずることは希で、幾つかの反応が近接した温度で重なって生じ、複雑な形をとる。測定されたTG曲線はこれに対して単に温度と試料の重量変化だけの情報しか与えない。もちろん、逸散および残った反応生成物の物理化学的測定からのデータが、反応解析上不可欠であるとは言え、上述のTG曲線は化学量論および反応生成物の性質についての情報を直接、間接に与えると言う意味で、果す役割は大きい。

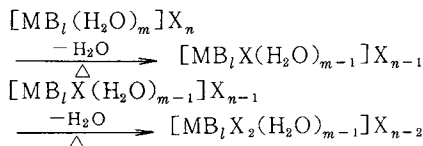
錯体の性質は中心金属原子の種類と荷電状態、配位子の種類と性質などによって著しく異なる。加熱に際して生ずる熱化学反応もしたがって、これらの性質に対応してかなり広範囲に変わる。

ここでは著者らが、実際関係した錯体の固体状態での熱化学反応のなかで、比較的反応の解析が簡単で、しかも錯体化学の領域で興味深いと思われる反応例の二、三について、TG曲線の解析との関連について主として紹介

したいと思う。

### 3.1 Dehydration-Anation 反応

この反応は加熱に際して、錯体内の配位子が離脱し、その代わりに外圏イオンが配位する錯体の典型的な熱化学反応の一つである。上述の分類法に従えば、(I)と(II)が重なって同時に生ずる並発反応として理解できる。



ここでM, B, およびXはそれぞれ、中心金属原子、不揮発性配位子、および外圏イオンである。また *l*, *m*, *n* はそれぞれ整数で金属の配位数および配位子、外圏イオンの配位座数によって異なる。一般に上の反応は配位している水分子が無くなるか、または外圏イオンが配位を重ねて、非電解質錯体を形成した段階でとまる。

Cr(III)-およびCo(III)-H<sub>2</sub>O錯体は典型的な反応例として知られている<sup>16)</sup>。

Table 1の解析結果から、水溶液の場合と異なり、Anationを律速段階とするS<sub>N</sub>2反応機構として説明された。

### 3.2 Deaquation-and Dehydrohalogenation - Isomerization 反応

この反応は加熱に際して、結晶水と結晶ハロゲン化水素を離脱し、これに伴って錯体自体が熱的安定性の差から異性化を生ずる反応で、上述の分類からでは(I)と(III)の重なった反応として考えられる。1-2-プロピレンジアミン(pn)溶液に塩化コバルトを加え、空気酸化した後、塩酸酸性下で結晶化させると、緑色の trans-[CoCl<sub>2</sub>(pn)<sub>2</sub>](H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)·Cl<sub>2</sub>の結晶が得られる。この錯体を固体状態で徐々に加熱すると、重量減少を伴って紫色の残渣を残す。TG曲線、物理化学的測定の結果この反応は、

Table 1. Activation Energies E<sup>‡</sup> of Aqua Pentaammine Chromium (III)<sup>16)</sup>.

Complexes	E <sup>‡</sup> (kJ/mol)	E <sup>‡</sup> (kJ/mol)
[CrH <sub>2</sub> O(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	75.3	58.5
[CrH <sub>2</sub> O(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]Cl <sub>3</sub>	117.0	104.5
[CrH <sub>2</sub> O(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]Br <sub>3</sub>	158.8	150.5
[CrH <sub>2</sub> O(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]I <sub>3</sub>	—	79.4
[CrH <sub>2</sub> O(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	150.5	163.0
[CrH <sub>2</sub> O(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	137.9	133.8

\* from DTG      \*\* from DTA

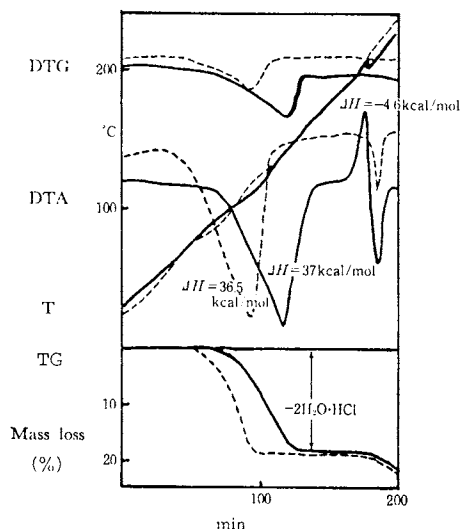
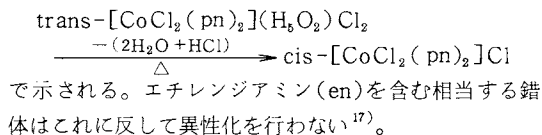


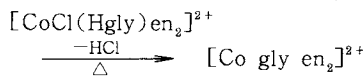
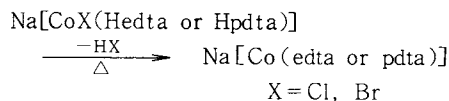
Fig. 9. TG-Curves of trans-[CoCl<sub>2</sub>(pn)<sub>2</sub>](H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub> (—) and trans-[CoCl<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub> (---)<sup>17)</sup>



この反応の特徴は、中間体としてアクア錯体が生成する、いわゆる Solvation-Anation機構で説明できる点にある。対応する en-錯体が異性化をおこさない点について、Coと en および pn との間の僅かな結合力の差や、pn の立体的因子に基づく差であろうと考えられる。

### 3.3 Dehydrohalogenation Chelation 反応

錯体を固体状態で加熱する際、錯基内のハロゲン配位子が、近接しているカルボン酸のH<sup>+</sup>とHXを作り離脱し、同時に空いた配位座を遊離していた配位原子が占め、キレート環を完成させる反応で、上述の分類からすれば、(I)と(II)との重なった反応の変形と考えてよい。例えばNa[CoCl(Hedta or Hppta)], [CoCl(Hgly)en<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (edta = ethylenediamine tetraacetate ion, ppta = propylendiaminetetraacetate ion, gly = glycininate ion)を加熱すると、TG曲線の測定結果およびIRスペクトルなどの結果と合わせて、次の反応が生ずることが分った。



これらの反応に対する活性化エネルギーはTG曲線の解析より、第1段階および第2段階のDe-

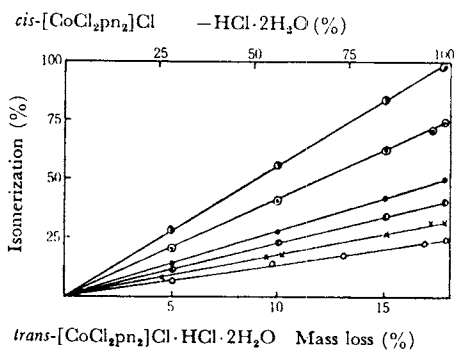


Fig. 10. The Relationship between Mass Loss and trans-cis Mixture Ratio of Various Constant Temperatures on trans-[CoCl<sub>2</sub>pn<sub>2</sub>](H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub><sup>17</sup>.

○—○ : 110°C, ×—× : 130°C, ●—● : 140°C  
 ●—● : 150°C, ⊙—⊙ : 160°C, ⊖—⊖ : 170°C

hydrohalogenation に対して、各々 85~100 kJ/mol, 250~400 kJ/mol と算出された<sup>18)</sup>。一般に配位した陰イオンは中心金属原子との静電的相互作用によって強固に結合している。この反応はキレート環の完成に加えて陰イオンを離脱させるという点で大きな活性化エネルギーを必要とするのであろう。

### 3.4 Deammonation S<sub>E</sub> Reaction

この反応は加熱に際して揮発性配位子の離脱反応に伴って中心金属原子が入れ変わる反応で、上述の分類では (I) と (VIII) の重なった反応として理解できる。反応例として Cr (III) および Al (III) との "Double Complex" の場合を見よう。反応は次の一般式で示される。

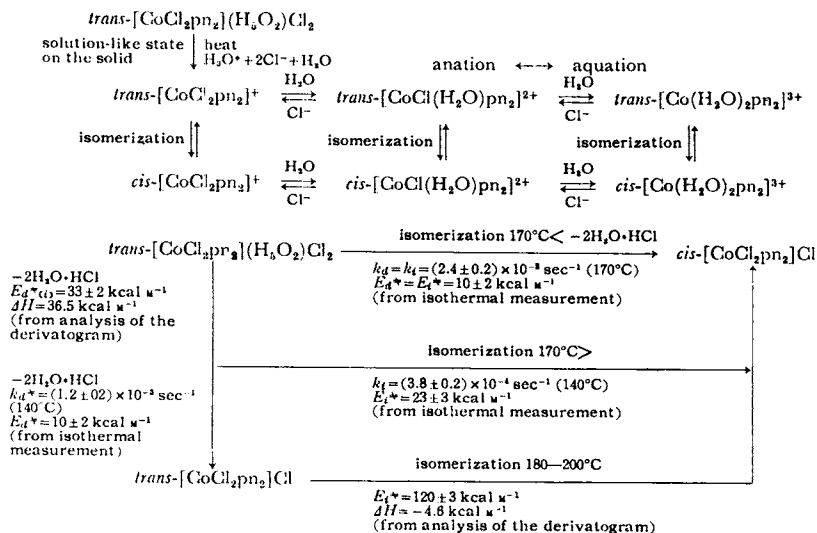


Fig. 11. Flowsheet of the Dehydration- and Dehydrohalogenation-Isomerization of trans-[CoCl<sub>2</sub>pn<sub>2</sub>](H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub><sup>17)</sup>.

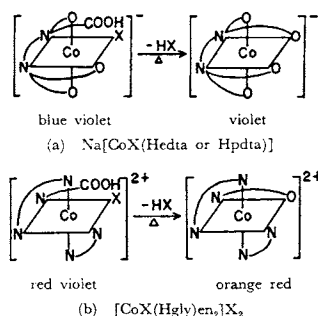


Fig. 12. Schemes of Thermal Chelation of Na[CoX(Hedta or Hpdt)] (a) and [CoX(Hgly)<sub>en</sub><sub>2</sub>]X<sub>2</sub> (b)<sup>18)</sup>.

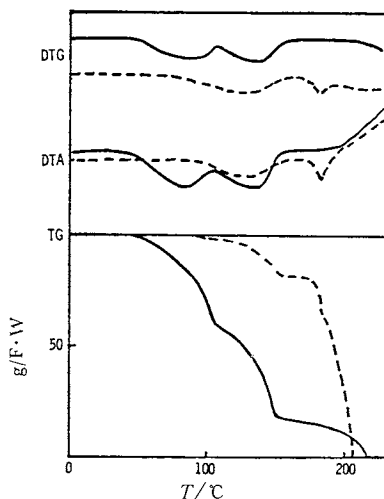


Fig. 13. TG-Curves of Na[CoBr(Hedta)] (—) and [CoCl(Hgly)<sub>en</sub><sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (----)<sup>18)</sup>.

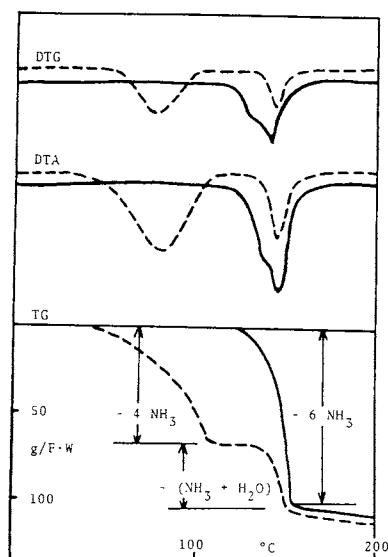


Fig. 14. TG-Curves of  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Al}(\text{ox})_3]$  (—) and  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5][\text{Al}(\text{ox})_3]$  (----)<sup>19)</sup>.



ここで  $L_n$ ,  $L'_n$  はそれぞれ揮発性および不揮発性で安定な配位子である。反応の進行につれて黄色→赤色→緑色の順序で試料の変色が肉眼でも観察できる。なお、赤色の中間体は修酸イオンが両金属イオンに架橋した構造をもつことが吸収スペクトルの結果から明らかにされている<sup>19)</sup>。

#### 4. おわりに

以上簡単に、著者らの錯体の熱化学的研究分野で、二、三の例を熱分析手段、特にTG, DTA測定との関連を主体として紹介した。一般に錯体は、中心金属原子の種類、荷電状態、配位子の種類と立体構造など、多くの熱安定性を支配する因子があることをすでに述べた。したがって加熱に際しての“熱的挙動”は甚だ複雑で、幾つもの反応が重なって生じ、個々の反応段階を分離解析することは不可能に近い。このような意味で、ここに示した例は、あるいは“例外”に属すると思われるが、しかし錯

体の熱化学反応の全貌を理解する上に何らかの手掛かりを与えてくれるものであろう。

なおこの稿を草するに当たり、多くの解説および総説を参考にさせて頂いた。付記して謝意を表し度いと思う。

#### 文 献

- 1) O. Z. Brill, *Z. Anorg. Chem.* **45**, 275 (1905)
- 2) 神戸博太郎, 熱測定 **2**, 18 (1975)
- 3) K. Honda, *Sci. Rept. Tohoku Univ.* **4**, 97 (1915)
- 4) F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, *Talanta*, **13**, 1405 (1966)
- 5) 土屋亮吉, “新実験化学講座” 分析化学Ⅱ (日本化学会編) p.509 (1977)
- 6) M. Kimura, A. Uehara, E. Kyuno, R. Tsuchiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 466 (1978)
- 7) E. S. Freeman, B. Carroll, *J. Chem.* **62**, 394 (1958)
- 8) 勝浦嘉久次, 稲垣訓宏, 塩化ビニルトポリマー, **8**, 20 (1968)
- 9) 市橋正彦, 坂本武照, 第2回熱測定討論会講演要旨集, p. 22 (1966)
- 10) C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.* **5**, 285 (1961)
- 11) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 1881 (1965)
- 12) A. W. Coats, J. P. Redfern, *Nature* **201**, 68 (1964)
- 13) P. K. Chatterjee, *J. Polymer Sci.* **A3**, 4253 (1965)
- 14) 長崎誠三, “熱分析実験技術入門” (科学技術社) pp. 114~141 (1979)
- 15) R. Weinland, “Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen” 2 Aufl. 483 (1924)
- 16) R. Tsuchiya, Y. Kaji, A. Uehara, E. Kyuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 1881 (1969)
- 17) R. Tsuchiya, K. Murai, A. Uehara, E. Kyuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 1383 (1970)
- 18) R. Tsuchiya, K. Manzaki, S. Sekiya, A. Uehara, E. Kyuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 2805 (1975)
- 19) R. Tsuchiya, A. Uehara, E. Kyuno, *Chem. Lett.* **1974**, 21