

## K209

## 液体および超臨界二酸化炭素中における各種金属錯体の拡散係数の測定と相関

(静大工)○(正)孔 昌一\*, (中大理工)(学)鳥海 秀、(正)船造 俊孝、(横国大環情)(正)影井 清一郎

**緒言** 近年、触媒や機能材料をはじめ様々な分野で、金属錯体が注目され、その研究開発が盛んに行われている。拡散係数は新しいプロセスの開発や設計において、物質移動量の算出や装置最適化のための重要な物性の1つである。しかし、液体や超臨界流体中における金属錯体の相互拡散係数の測定<sup>1-4)</sup>は少なく、有効な推算式もないのが現状である。本研究では超臨界二酸化炭素(sc CO<sub>2</sub>)中における platinum(II) acetylacetonate (Pt(acac)<sub>2</sub>) と ruthenium(III) acetylacetonate (Ru(acac)<sub>3</sub>)の相互拡散係数を、CIR法<sup>2,4)</sup>を用いて313.15 K、11.0と25.0 MPaの条件下で測定した。得られたその値と本研究グループによるこれまでの報告した値により、分子量、温度、溶媒粘度を用いた流体力学相関式の有効性について検討した。

**理論及び実験** CIR法と実験装置は別報<sup>2,4)</sup>に記す。本研究ではPt(acac)<sub>2</sub> (Aldrich, 99%)とRu(acac)<sub>3</sub> (Aldrich, 97%)をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (和光, 99.5%)に溶かし(濃度はそれぞれ0.01 g/ml)、インジェクタ(1.0 μL)より、拡散管(UACW-15W-1.0F, Frontier Lab. Ltd., Japan, bonded polyethylene glycol film, 厚さ: 1 μm, 内径: 0.530 mm, 長さ: 16.248 m, コイル径: 310 mm)に注入した。UVマルチ検出器を用い、波長195-650 nm(1 nm間隔)、スキャン間隔1.6 sで溶質の時間的な濃度変化を測定した。

**結果および考察** 図1に313.2 K、11.0 MPaにおけるsc CO<sub>2</sub>中の金属錯体を含む各種化合物<sup>2,4,5)</sup>と本研究で測定したPt(acac)<sub>2</sub>とRu(acac)<sub>3</sub>のD<sub>12</sub>に及ぼす溶質分子量Mの依存性を示す。また、313.2 Kと圧力0.1-0.2 MPaの範囲でのEthanol中<sup>3)</sup>における各種金属錯体のD<sub>12</sub>値もプロットしてある。前報<sup>5)</sup>でsc CO<sub>2</sub>中の各種有機化合物のD<sub>12</sub>はM<sup>-0.5</sup>と比例しており、金属錯体については、そのD<sub>12</sub>値は前報<sup>5)</sup>での相関式よりやや大きな値を示しているものの、その勾配はほぼ-0.5であった。また、Ethanol中<sup>3)</sup>で測定した6種類の金属錯体については、その傾きはsc CO<sub>2</sub>中での傾きと一致していない。

図2には、本研究で測定したsc CO<sub>2</sub>中のPt(acac)<sub>2</sub>とRu(acac)<sub>3</sub>、また、本研究グループがこれまでに測定したsc CO<sub>2</sub>中<sup>2,4)</sup>のferrocene、1,1'-dimethylferrocene、Pd(acac)<sub>2</sub>、Co(acac)<sub>3</sub>と有機溶媒中<sup>3)</sup>のこれらの各種金属錯体について、(D<sub>12</sub>/T)M<sup>0.5</sup> vs. 流体の粘度ηとのプロットを示す。どの金属錯体も(D<sub>12</sub>/T)M<sup>0.5</sup>の値はηと良く相関している。また、相関の誤差はあるものの、すべてのデータはEq.1で表わされ、そのAAD%は約3.7%であった。

$$(D_{12}/T)M^{0.5} = 1.297 \times 10^{-13} \eta^{-0.8544} \quad (1)$$

ここで、D<sub>12</sub>、Tとηの単位はそれぞれm<sup>2</sup>/s、KとPa sである。これまで、特に金属錯体については、分子径やモル体積などがはっきりしないため、これらの値を必要と

する推算式からは金属錯体の拡散係数の計算が難しい。そこで、本研究での相関式Eq.1を用いれば、特定金属錯体については、誤差が大きく(30%)なる可能性はあるものの、大まかな拡散係数の推算は可能となる。さらに、この相関式では、図2に示したように、Yangら<sup>1)</sup>のcopper(II) trifluoroacetylacetonateのD<sub>12</sub>の測定値もほぼばわわしていることがわかる。

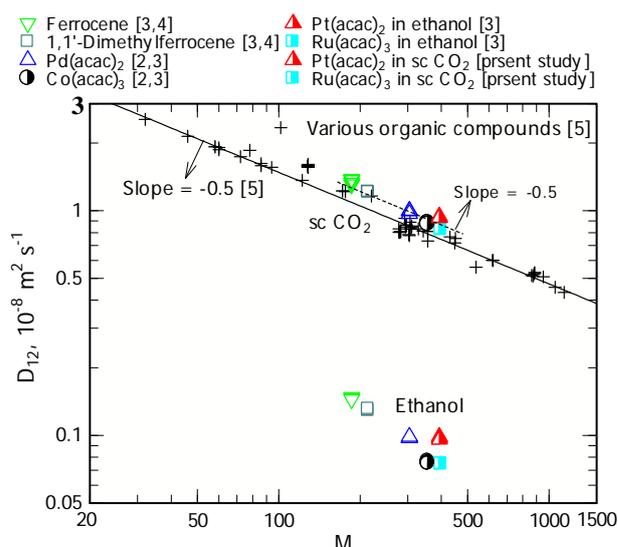


Fig. 1. D<sub>12</sub> vs. molecular weight of M for Pt(acac)<sub>2</sub> and Ru(acac)<sub>3</sub> in sc CO<sub>2</sub> examined in the study, together with the D<sub>12</sub> values reported previously [2-5].

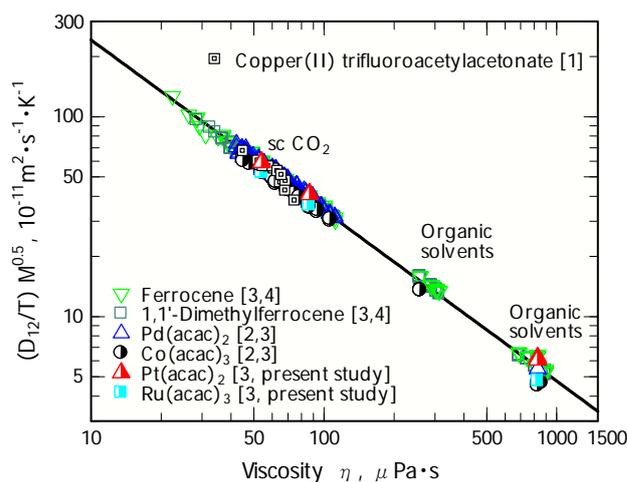


Fig. 2. Plot of (D<sub>12</sub>/T)M<sup>0.5</sup> vs. viscosity η for Pt(acac)<sub>2</sub> and Ru(acac)<sub>3</sub> in sc CO<sub>2</sub>, together with literature data [1-4].

**引用文献** 1) X. Yang and M. A. Matthews, *J. Chem. Eng. Data*, 46, 588-595, 2001. 2) C. Y. Kong, et al., *Fluid Phase Equilib.*, submitted. 3) M. Toriumi, et al., *Fluid Phase Equilib.*, submitted. 4) C. Y. Kong, et al., *J. Chem. Eng. Data*, submitted. 5) C. Y. Kong, et al., *Fluid Phase Equilib.*, 257, 223-227, 2007.

\*e-mail: tcykong@ipc.shizuoka.ac.jp