(日本化学会誌, 1982, (1), p. 139~141)

© 1982 The Chemical Society of Japan

ビス(ジメチルグリオキシマト)コバルト(II)錯体の 水素吸収におよぼす塩基の効果

(1981年3月18日受理)

山口 達明・宮川 龍次***・三井田 惇郎***

1 緒 言

さきに、著者らはビス(ジメチルグリオキシマト)コバルト(II) (以下コバロキシムと略記する) のメタノール中での水素吸収におよぼすピリジンの添加効果について報告した¹⁾。そのさいに得られた新しい知見はつぎのとおりであった。(1) コバロキシムのメタノール溶液の初期水素吸収速度は、あるピリジン量で最大値を示し、最大値を示すピリジン-コバロキシム比はコバロキシム濃度に依存する。(2) 水素吸収速度は、ピリジン量0の場合にはコバロキシム濃度に1.2次であるのに対し、ピリジン-コバロキシム比2前後では2次、ピリジン-コバロキシム比2以上では、コバロキシム濃度依存性は2次以下に低下する。参考のためにピリジンに関する結果を図1-(a)中に点線で示した。

本報では、同様の検討を他の有機塩基であるアニリンおよびピペリジンに関して行なった結果、新しい知見が得られたので報告する。

2 実 験

滴下漏斗とガスビュレットを付し、恒温槽で30°Cにたもたれたフラスコ(容量200 ml)中に塩化コバルト(II)六水和物(3 mmol)およびジメチルグリオキシム(6 mmol)を入れ、容器内を水素で置換する。その後、滴下漏斗から水酸化ナトリウム(6 mmol)を含むメタノール40 mlを加え、かきまぜを開始する。約5分後、所定量の塩基を含むメタノール20 mlをすばやく加え、ただちにガスビュレットによって常圧における水素吸収量を経時的に測定した。

反応開始後初期の水素吸収量の時間変化量をもって初期水素吸収速度とした。これを用いて反応速度式中の各定数を求めた。なお、データ処理はHITAC 10型計算機によって行なった。

3 理 論

コバロキシム($\text{Co}(\text{Hdmg})_2$)に種々の塩基(B)を加えると、アキシャル位に配位し、次式のような配位平衡状態の下で、1:1および1:2の付加体を与えることはよく知られている²⁾。

千葉工業大学工業化学科, 275 習志野市津田沼

** 現在(財)化学品検査協会東京事業所, 131 東京都墨田区東向島

*** 千葉工業大学電子工学科, 275 習志野市津田沼

1) T. Yamaguchi, R. Miyagawa, *Chem. Lett.*, 1978, 89.

2) G. N. Schrauzer, L. P. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1551(1970).

Fig.1 Variations of (a) hydrogen absorption rate (plots: experimental data; lines: calculated data) and (b), (c) concentration of $\text{Co}(\text{Hdmg})_2(x)$, $\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{B}(y)$ and $\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{B}_2(z)$ with base-cobaloxime ratios

このような配位平衡で生ずる各錯体種は、既報¹⁾と同様に、水素吸収過程および塩基(B)の直接関与する水素解離過程に競争的に関与するものと仮定する。そこで、配位平衡時における $\text{Co}(\text{Hdmg})_2$, $\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{B}$, $\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{B}_2$ およびBの濃度をそれぞれ x , y , z , b とすると、水素圧を一定としているので溶存水素濃度は一定と考えられるから、見かけの全水素吸収速度式は、

$$r' = -d[\text{H}_2]/dt = k_1x + k_2y + k_3z + k_4x^2 + k_5y^2 + k_6z^2 + (k_7x + k_8y + k_9z) \cdot b \quad (3)$$

と表わすことができる。しかし、トリフェニルホスフィンを塩基とした場合の結果³⁾から、本反応系においても配位飽和の $\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{B}_2$ 型錯体種は水素に対して不活性であると考えられ z の関与する項の定数 $k_3=k_4=k_5=0$ とみなせる。また、 $\text{B}/\text{Co}=10$ において、水素吸収速度に対する錯体濃度の次数が、アニリン、ピペリジンに関しては、ほぼ2次であることが実験的に確かめられたので、少なくともこの範囲ではピリジンの場合とは違って B は反応速度に直接的に寄与していないと考えられ、 b の関与する項は無視できる(ピリジンの場合は、すでに $\text{B}/\text{Co}=4$ で錯体濃度の次数が1.7次であった¹⁾)。さらに、実験的に見かけの水素吸収速度は $\text{Co}(\text{Hdmg})_2$ 濃度に関しては1次であり、また、既報¹⁾の考察と同様の理由で、 $\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{B}$ の次数はアニリン、ピペリジンについても2次の項が優勢であると推定される。したがって、式(3)は最終的に、

$$r' = k_1 x + k_2 y^2 \quad (4)$$

と簡略化される。この式を用いて水素吸収速度の実験値と計算値の偏差二乗和が最小となるように k_1 および逐次平衡定数(各錯体種の生成定数) $K_1(=y/x \cdot b)$, $K_2(=z/y \cdot b)$ をコンピュータを用いた iteration によって決定できる。なお、 $k_1(=0.017 \text{ min}^{-1})$ は、塩基を加えない場合の水素吸収速度から求められた。

4. 結果と考察

コバロキシムに対するアニリンまたはピペリジンの濃度比を変化させて水素吸収速度を実測した結果が、図1-(a)の各プロットである。いずれの場合も、ピリジンにくらべてかなり大きな添加効果を示し、コバロキシムの水素吸収速度はいちじるしく増大する。アニリン添加の場合は、ピリジンと同様、最大の吸収速度を示す濃度比($\text{アニリン}/\text{Co}=2$)が存在するのに対して、ピペリジンでは添加量とともに水素吸収速度は増大し、ピペリジン/ $\text{Co}=15$ になっても低下は認められず、アニリン、ピリジンにくらべてかなり速いことが明らかとなった。また、定量的な関係を明らかにするために、さきに述べたように式(4)を用いて k_2 , K_1 および K_2 を求め、その結果を表1に示した。表1から、ピペリジンの $\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{B}$ 型錯体の速度定数 k_2 はアニリン、ピリジンの約1.5倍であり、 K_1 は3~4分の1の値を示した。さらに

3) T. Yamaguchi, T. Tsumura, *Chem. Lett.*, 1973, 409.

Table 1 Results of iterative calculation

Base	k_2 ($\text{l/mol} \cdot \text{min}$)	K_1 (l/mol)	K_2 (l/mol)
Aniline	5.98 ± 0.06	145 ± 15	2.02 ± 0.08
Piperidine	8.83 ± 0.02	56 ± 6	0.00
Pyridine	5.98	192	17

In methanol, 30°C, 1 atm.

K_2 はアニリン、ピリジンと異なり0であった。

平面配位子を有するコバロキシムに対して、環状第二級アミンであるピペリジンの、アキシアル配位子としての配位能がアニリン、ピリジンにくらべ弱いことが立体的にも推察されるにもかかわらず大きな水素吸収速度を示す理由は、ピペリジンの強い塩基性($pK_b=2.8$)によって、 $\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{B}$ 型錯体中のコバルトの電子密度が他の塩基が配位した場合よりも高くなり、水素との反応性が増すためであると推定される。また、図1-(a)において、アニリン、ピリジンの場合はその添加量が過剰になると水素に対して不活性な $\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{B}_2$ 錯体種の濃度が増し水素吸収速度が低下するが、ピペリジンの場合は $\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{B}_2$ が生成しないために速度低下がないものと考えられる。

なお、表1のデータをもとに計算した水素吸収の変化が図1-(a)の実線であり、実測値と非常に一致を示し、これらの塩基が配位したコバロキシムの水素吸収速度式が式(4)で近似できることが裏付けられた。一方、コバロキシム、塩基の初濃度と K_1 , K_2 の値を用いて計算された x , y , z の変化を表わしたのが図1-(b), (c)であり、図1-(a)の水素吸収速度の変化が y の変化に対応していることがわかる。したがって、本反応系における水素吸収に対して $\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{B}$ 型錯体種の寄与がもっとも大きいものと推定された。

以上のように、コバロキシムの水素吸収に対して、ピペリジンとアニリンの間に添加効果の差異が認められ、その差異を速度論的検討により定量的に取り扱うことができた。そして、コバロキシムの水素吸収に対するピペリジンの特異な添加効果は、その強い塩基性に起因するものと思われるが、詳細な検討は今後の課題である。

本研究に対して御支援をいただきました千葉工業大学電子工学科中村慶次郎教授に感謝いたします。

The Effect of Bases on Hydrogen Absorption of Bis(dimethylglyoximato)cobalt(II)

Tatsuaki YAMAGUCHI, Ryuji MIYAGAWA*,**
and Yoshiro MUDA***

*Department of Industrial Chemistry, Chiba Institute of
Technology; Tsudanuma, Narashino-shi 275 Japan*

*** Present address: Chemicals Inspection and Testing
Institute, Japan. Tokyo Inspection Branch; Higashi-
mukojima, Sumida-ku, Tokyo 131 Japan*

**** Department of Electronics, Chiba Institute of Techno-
logy; Tsudanuma, Narashino-shi 275 Japan*

The effect of organic bases, aniline and piperidine, on the hydrogen absorption rate of bis-(dimethylglyoximato)-cobalt(II), $\text{Co}(\text{Hdmg})_2$, was investigated in methanol at 30°C under atmospheric pressure of hydrogen. The marked difference between the two bases was that a maximum rate was shown at the concentration of 0.10 mol/l of aniline, while for piperidine, no rate depression was shown even in a large excess of piperidine (Fig.1-(a)). The computer assisted iteration gave the stepwise stability constants of $\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{B}$ and $\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{B}_2$: 145 ± 15 and 2.02 ± 0.08 l/mol for aniline and 56 ± 6 and 0.00 l/mol for piperidine, respectively.