

ペンタシアノコバルト (II) による ニトロベンゼンの還元

新井 義夫*

見陣 章彦*

(昭和50年4月30日受理)

Reaction of Nitrobenzene with Pentacyanocobaltate (II)

by Yoshio ARAI and Akihiko MIJIN

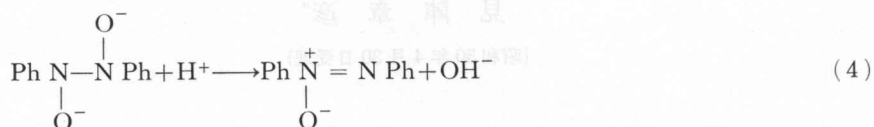
The reduction of nitrobenzene to azoxybenzene with pentacyanocobaltate (II) complex in aqueous solution was investigated. The active species of the reduction was the hydrido complex $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$, which was formed in the homolytic cleavage of molecular hydrogen in ordinary temperature but in the cleavage of water at elevated temperature. The reaction was pseudo-first order. The activation energy was about 18 kcal/mol.

1. 緒 言

種々の水素供給源を用いてペンタシアノコバルト (II) 錯体水溶液によるニトロベンゼンの還元反応を行なうと、アニリンのほかにアゾベンゼン、アゾキシベンゼン、ヒドラゾベンゼン等のカップリング生成物が得られる^{1),2),3),4)}。これらの化合物を生成する反応の活性種は水素化ペンタシアノコバルト (II) 錯体 $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ と推定されている⁴⁾。

一方、ペンタシアノコバルト (II) 錯体水溶液は低温ではよく水素を吸収するが、高温においては、または濃厚溶液では常温においても、溶媒の水分子を分解して水素を放出することが知られている⁵⁾。著者らは反応系に水素供給源を加えなくても、上記のペンタシアノコバルト (II) 錯体が水を分解して放出する水素によりニトロベンゼンが還元されることを予想した。実験の結果、高温では主生成物としてアゾキシベンゼンが得られた。また副生成物としては微量のアニリンが得られたただけであった。この結果にもとづいて次の反応機構を推定した⁶⁾。すなわち、ペンタシアノコバルト (II) 錯体によりニトロベンゼンはニトロソベンゼンに還元され、同時にペンタシアノコバルト (II) 錯体からニトロソベンゼンに電子が移動してニトロソベンゼンラジカルアニオン $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}\cdot]^-$ が生成し、このラジカルアニオンのカップリングによりアゾキシベンゼンが生成する。

* 北見工業大学工業化学科



その後 Waters ら^{7),8)} はペンタシアノコバルト (II) 錯体とニトロベンゼンの反応でニトロソベンゼンのラジカルアニオンと一致する e.s.r. スペクトルの生成を認め、アリルペンタシアノコバルトニトロキシドラジカルアニオン $[(\text{NC})_5\text{Co}-\text{N}(\text{Ar})-\text{O}\cdot]^{3-}$ が生成すると報告した。また、Symons ら⁹⁾ もこの結果を確認している。これらの e.s.r. スペクトルの結果は(1)~(4)式の機構を支持するものである。

しかしながら、ニトロソベンゼンが生成するためにはニトロ基から酸素原子一個が引抜かれなければならない。この働きを $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ が行なうと考えられるが、Waters らはこれについては何も述べていない。吾々はこの点を明らかにする目的で改めてペンタシアノコバルト (II) の水素化錯体、および単なる水素雰囲気中ならびに窒素雰囲気中の実験を行ない、その結果の比較より活性種の検討を行なった。

2. 実験方法

2.1 試薬

ニトロベンゼンは市販特級品を再蒸留して使用した。その他の試薬は市販特級品をそのまま使用した。水素は市販高純度品をそのまま使用した。窒素は銅網で脱酸素して使用した。水は蒸留水を沸騰させたのちに窒素雰囲気中に貯蔵したものを使用した。

2.2 実験操作

反応装置は Hershberg 改良型体積法接触還元装置 (三田村理研工業製) を使用した。代表的な実験操作はつぎのとおりである。シアン化カリウム 25 mmol と水 80 ml を入れた 500 ml 反応容器を水浴または油浴で所定温度に保つ。反応系内を水素置換したのち、塩化コバルト (II) 六水和物 5 mmol をとがした水 20 ml を添加してペンタシアノコバルト (II) 錯体を調製する。そのまま所定温度に保ちながら引続き水素ガスを吸収させて水素化錯体 $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ を生成させる。水素ガスの吸収が停止したのちにニトロベンゼン 5 mmol を添加して反応を行なう。

2.3 分析方法

所定時間反応を行なったのちに反応装置より反応容器をとりはずし、反応液を常温まですみやかに冷やす。エチルエーテル 40 ml で反応物を抽出し、エーテルを蒸発させたのちにガスクロマトグラフ (カラム SE-30, 2 m) で分析した。エーテル抽出後の反応液の可視吸収スペクトルを常温で測定した。コバルトを基準として見掛けのモル吸光係数を求めた。

3. 結果および考察

3.1 水素化錯体による反応

3.1.1 反応温度の影響

コバルト 5 mmol, 水 100 ml の水素化錯体にニトロベンゼン 5 mmol を添加して反応を 60 分間行ない、反応温度の影響を調べた。比較のために水素雰囲気中で調製直後の予め水素ガスの吸収をさせない錯体を用いた実験を行なった (以下水素雰囲気中の反応と略称する。)

常温付近では反応物が極めて微量しか得られない。反応温度の上昇とともにアゾキシベンゼンが選択的に生成した。このほかに微量のアニリン、ニトロソベンゼン、アゾベンゼン等の生成も認められた。60°C 付近でアゾキシベンゼン生成量が最高に達した。それ以上の高温になると収率が逆に低下した。

モル比でコバルトの 3 倍量の水酸化カリウムを加えて水素化錯体による反応を行なった。ペンタシアノコバルト (II) の水素吸収速度はアルカリの添加により促進される¹⁰⁾と報告されているが、実験の結果は予期に反して低温ではかえってニトロベンゼンの還元反応が抑制された。しかし、高温ではアルカリ非添加の場合よりもアゾキシベンゼン生成量が増加した。

水素化錯体を用いる反応と水素雰囲気中の反応とではつぎの差異が認められた。すなわち、50°C 付近の反応では水素化錯体を用いた反応の方が水素雰囲気中の反応よりもアゾキシベンゼン生成量が多い。しかしながら、60°C 以上になるとこの順序が逆転した。

ペンタシアノコバルト (II) による水

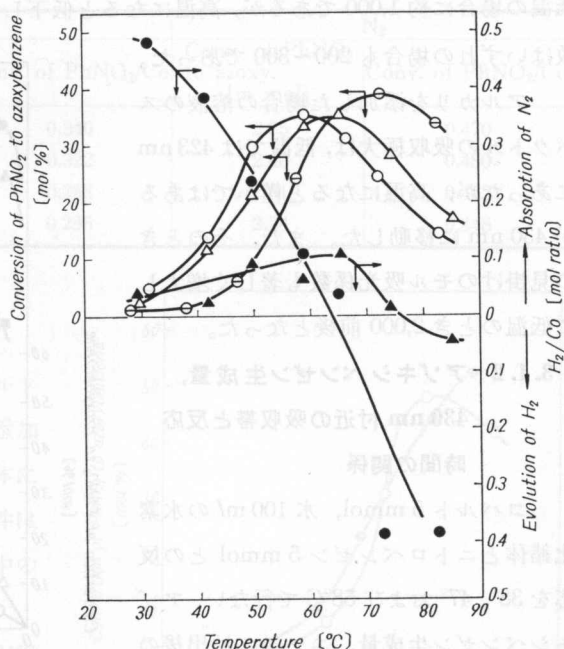


Fig. 1. Effect of reaction temperature on yield of azoxybenzene and absorption of H₂. Atmosphere: H₂. Reaction time: 60 min.

○—○— [Co(CN)₅H]³⁻; —△—△— [Co(CN)₅]³⁻
 —□— [Co(CN)₅]³⁻+KOH

素ガス吸収量は低温ほど多く、さらに反応中にも引続いて水素の吸収がみられる。反応温度が高くなるに従ってこれらの水素ガス吸収量は減少した。80°C以上になると水素ガスの吸収が止まり、逆に水素ガスの発生がみられた。水素雰囲気中の反応においても僅かながら水素ガスの吸収が認められた。その吸収量は反応温度の上昇とともに増加する傾向を示した。しかしながら、70°C以上になると水素ガスの吸収が止まり、80°C以上ではさきの水素化錯体の反応の場合と同じように逆に僅かながら水素ガスの発生が認められた。いずれの場合も水素ガスの吸収が停止する反応温度以上の温度になるとアゾキシベンゼン生成量が減少した。以上の水素化錯体および水素雰囲気中の反応結果を図1に示す。

調製直後のペンタシアノコバルト(II)錯体水溶液は緑色であり、水素ガスを吸収すると淡緑色になり、ついでニトロベンゼンを加えると暗緑色になった。反応後、反応器に空気を導入すると反応溶液は徐々に赤褐色に変化した。反応生成物を抽出するためにエチルエーテルを加えて振とうすると暗赤色に変色した。この暗赤色の反応溶液の可視吸収スペクトルを測定した。水素化錯体および水素雰囲気中のいずれの反応においても反応温度が30~50°Cの範囲で423 nm付近に吸収極大を示した。それ以上の高温では反応溶液が橙赤色になり、吸収極大が378 nm付近に移動した。コバルトを基準として求めた見掛けのモル吸光係数は、423 nmでは低温の場合に約1,000であるが、高温になると低下した。378 nmにおける見掛けのモル吸光係数はいずれの場合も200~300であった。

アルカリを添加した場合の溶液のスペクトルの吸収極大は、低温では423 nmにあったが、高温になると僅かではあるが430 nmに移動した。また、そのときの見掛けのモル吸光係数も著しく増大して低温のとき2,000前後となった。

3.1.2 アゾキシベンゼン生成量、430 nm付近の吸収帯と反応時間の関係

コバルト 5 mmol, 水 100 ml の水素化錯体とニトロベンゼン 5 mmol との反応を 38°, 47° および 58°C で行ない、アゾキシベンゼン生成量、エーテル抽出後の溶液の吸光係数と反応時間との関係を求めた。これらの結果を図2に示す。

反応初期にはまず 430 nm 付近の吸収帯の吸光係数が大きくなる。その吸光

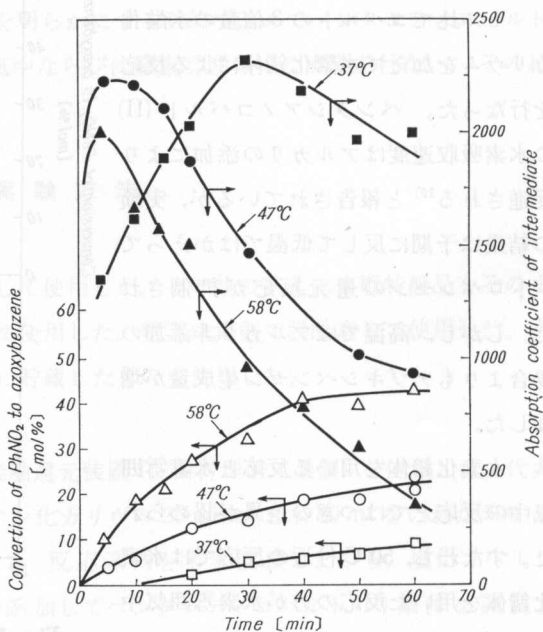


Fig. 2. Relation between intermediate and yield of azoxybenzene in the reaction of PhNO_2 with $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ in the hydrogen atmosphere.

—□— ■— 37°C; —○— ●— 47°C; —△— ▲— 58°C.

係数が小さくなるとアゾキシベンゼンが生成するようになる。430 nm 付近の吸収帯が小さくなりついに消失すると、代わりに 380 nm 付近に見掛けのモル吸収係数が 200~300 の新しい吸収帯があらわれた。このときにアゾキシベンゼンの生成量が最大となり、それ以降は反応時間を長くしてもアゾキシベンゼン生成量および吸収スペクトルに変化は認められなかった。このことから 380 nm 付近に吸収帯が移動したことは反応の終了を示すものと考えられる。

以上の結果から、この反応はまずペンタシアノコバルト (II) とニトロベンゼンが 430 nm 付近に吸収極大をもつ中間錯体をつくり、この中間体を経てアゾキシベンゼンが生成すると推定される。

3.1.3 ニトロベンゼン/Co のモル比の影響

これまでの実験はニトロベンゼン/Co のモル比を 1 として行なったものであるが、この比を大きくしてニトロベンゼン量を増大した効果を調べた。コバルト 5 mmol, 水 100 ml, 反応温度 60°C として水素雰囲気中で 60 分間の反応を行なった。結果は表 1 に示すとおり、ニトロベンゼンを増量してもアゾキシベンゼン生成量は増加せず、コバルトに対してほぼ一定の生成量であった。

Table 1. Effect of molar ratio of PhNO₂ to Co on yield of azoxybenzene

Atmosphere	H ₂		N ₂	
	Conv. of PhNO ₂ to azoxy. [m mol]	Conv. of PhNO ₂ /Co	Conv. of PhNO ₂ to azoxy. [m mol]	Conv. of PhNO ₂ /Co
1	1.70	0.340	2.35	0.470
2	1.61	0.322	2.40	0.480
3	1.34	0.268	2.31	0.462
4	1.48	0.296	2.24	0.448

3.2 窒素雰囲気中の反応

3.2.1 反応温度の影響

窒素雰囲気中でペンタシアノコバルト (II) を調製し、直ちにニトロベンゼンを添加して 60 分間反応を行なった。水素化錯体による実験結果と比較するために他の条件は 3.1.1 項と同じにした (以下窒素雰囲気中の反応と略称する)。

常温付近では、反応生成物はほとんど得られない。反応温度を高くするに従ってアゾキシベンゼンを選択的に生成、67°C 付近でその生成量は最大となり、それ以上の高温ではかえって低下した。

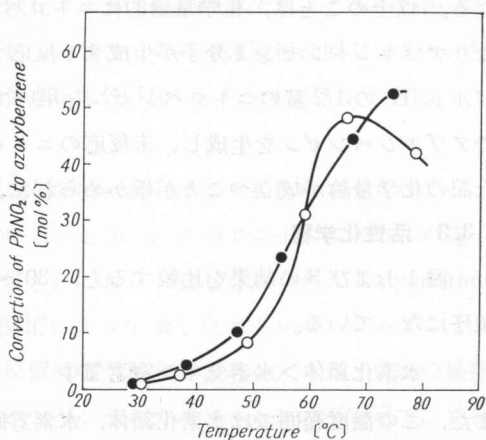


Fig. 3. Effect of reaction temperature on yield of azoxybenzene. Atmosphere: N₂. Reaction time: 60 min.

○— [Co(CN)₅]³⁻; ●— [Co(CN)₅]³⁻ + KOH

モル比でコバルトの3倍量の水酸化カリウムを添加して同様の実験を行なった。アルカリ添加の影響は高温であられた。すなわち、アゾキシベンゼン生成量が低下しはじめる70°C以上で低下が抑制された。以上の結果を図3に示す。

3.2.2 アゾキシベンゼン生成量, 430 nm 付近の吸収帯と反応時間の関係

窒素雰囲気中の反応についても反応温度を59°C, 68°C, 78°Cとして3.1.2項に準じて実験を行ない、アゾキシベンゼン生成量, エーテル抽出後の溶液の吸光係数と反応時間との関係を求めた。図4に結果を示すとおり, さきの水素化錯体の場合と同様な関係が得られた。

3.2.3 ニトロベンゼン/Coのモル比の影響

反応温度を67°Cとし, 3.1.3項に準じた実験を窒素雰囲気中の反応についても行なった。ニトロベンゼン

の量を増したにもかかわらず, アゾキシベンゼン生成量はニトロベンゼン/Coのモル比が1の場合とほとんど同じであった。これらの結果も表1に併記した。ニトロベンゼンのアゾキシベンゼンの転化量とコバルトのモル比を求めると0.5に近い値となった。また, アルカリを添加した場合にアゾキシベンゼンの最高収率(図3)が得られたが, この場合のモル比は0.531となる。以上のことは, 化学量論的にニトロベンゼン2分子とペンタシアノコバルト(II)4分子よりアゾキシベンゼン1分子が生成する反応であることを示している。なお, ペンタシアノコバルト(II)の1/2量のニトロベンゼンを用いて実験した結果, ニトロベンゼンは転化率78.7%でアゾキシベンゼンを生成し, 未反応のニトロベンゼンは回収されなかった。この結果からも上記の化学量論が成立つことが確かめられた。

3.3 活性化化学種

図1および3の結果を比較すると, 30~60°Cの範囲でアゾキシベンゼン生成量はつぎの順序になっている。

水素化錯体 > 水素気中 > 窒素気中

また, この温度範囲では水素化錯体, 水素雰囲気中のいずれの反応中においても水素ガスの吸収が認められている。以上のことから反応の活性種は水素化錯体 $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ との提唱⁴⁾と一致するものとする。しかるに60°C以上の高温になるとこの順序はつぎのように逆となった。

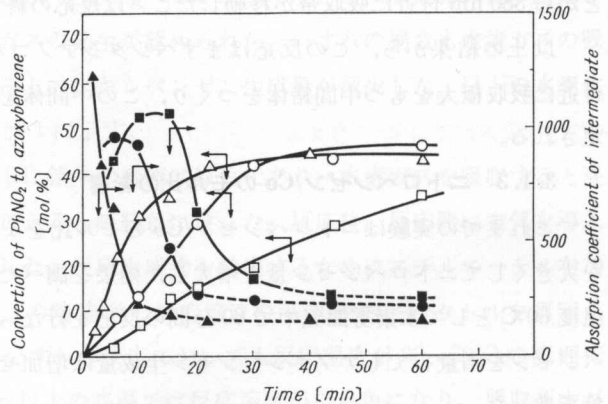
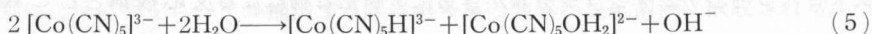


Fig. 4. Relation between intermediate and yield of azoxybenzene in the reaction of PhNO_2 with $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ in the nitrogen atmosphere.

—□—■— 59°C; —○—●— 68°C; -△- -▲- 78°C

水素化錯体 < 水素気中 < 窒素気中

ペンタシアノコバルト (II) 錯体が溶媒の水を分解して水素を発生したのちに水素吸収能力を失なう現象は aging¹¹⁾ といわれ、つぎの (5), (6) 式で示されている。



(5) 式で水素化錯体が生成すると同時に、活性を失なったアコ錯体 $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{OH}_2]^{2-}$ が生成する。この aging 現象は高温になるほどおこりやすいので、水素化錯体生成量も高温になるに従って増加する。このために窒素雰囲気中の反応では反応温度が高いほどアゾキシベンゼン生成量が増加することになる。これに反して水素化錯体の場合には、反応開始前に予め錯体が水素ガスを吸収する期間が必要である。しかしながら、高温ではこの期間中にかなりの aging がおこるので、水素化錯体によるアゾキシベンゼン生成量が窒素雰囲気中の反応よりも低下するものとする。

つぎに反応次数を求めた。図 2 および 4 の結果を用い積分式より求めたところ水素化錯体、窒素雰囲気中いずれの反応も 1 次速度式が適合した。また、別に微分法を用いて反応次数を求めた結果も水素化錯体、窒素雰囲気中いずれの場合も 1.03~1.20 の範囲の値を得た。このことからこれらの反応は双方とも擬 1 次反応速度式に従うとみなすことができる。さらに図 2 および 4 の結果より速度定数を求めると水素化錯体: 37°C $1.42 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 47°C $3.65 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 58°C $1.02 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 窒素雰囲気中: 59°C $5.52 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 67°C $8.75 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 78°C $2.065 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ であった。これらの値をアレニウスプロットすると双方とも直線関係を示した。この結果から活性化エネルギーとして、水素化錯体 18.97 kcal/mol, 窒素雰囲気中 18.75 kcal/mol が求められた。双方の反応の活性化エネルギーが同等であることがわかった。従って水素化錯体、窒素雰囲気中のいずれの反応も区別なくその律速過程は同じであり、窒素雰囲気中の反応の場合もその活性種は水素化錯体 $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ とみなすことができる。

3.4 反応中間体

ニトロベンゼンをアルカリ金属または、電気化学的に還元すると褐色のニトロベンゼンアニオンラジカルが生成することがよく知られている。しかし、このアニオンラジカルの電子スペクトルの吸収位置については種々の値が報告されており一致しなかった。Kalyanaraman^{12),13)} はエーテル溶媒中でアルカリ金属との反応により生成したニトロベンゼンアニオンラジカルが 420~440 nm に吸収極大を有し、その位置は電子供与体であるアルカリ金属の種類によって異なることを明らかにした。このニトロベンゼンラジカルアニオンは不安定で、さらに低次重合していくつかのアゾ化合物が生成することを報告している¹³⁾。著者ら¹⁴⁾ は不活性気体中で調製したポリアミンコバルト (II) 錯体とニトロベンゼンの反応によりアゾキシベンゼンが選択的に生成することを見いだした。このときも反応溶液が赤褐色となり、430 nm 付近に吸

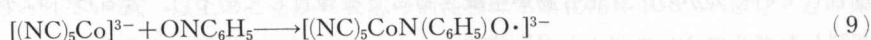
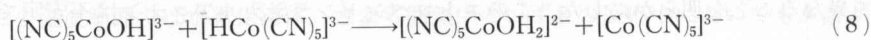
収極大があらわれることから、この吸収帯は反応中間体として生成するニトロベンゼンアニオンラジカルによるものと推定した。なお室温で調製直後のペンタシアノコバルト(II)錯体の可視吸収スペクトルは420 nmに吸収極大があるがそのモル吸光係数は28にすぎない。

ニトロベンゼンアニオンラジカルがさらにアゾ化合物になる反応機構として Kalyanaraman¹³⁾ はアルカリ金属によるニトロベンゼンの酸素原子の引抜きを提唱している。Floniani¹⁵⁾ は鉄(II) Schiff 塩基錯体(N, N'-エチレンビス(サリチリデンイミナト)鉄(II))とニトロベンゼンの反応によりアゾキシベンゼンを得たことを報告している。彼らも鉄(II)錯体がニトロベンゼンの酸素を引抜いて酸素錯体となる機構を提唱している。

以上のことから本反応においてつぎの二つの過程、すなわち(i)ペンタシアノコバルト(II)錯体からニトロベンゼンへの電子移動によるニトロベンゼンアニオンラジカルの生成、および(ii)ペンタシアノコバルト(II)によるニトロベンゼンの酸素の引抜きが存在せねばならないと考える。

Vlček¹⁶⁾ はペンタシアノコバルト(II)とp-ベンゾキノンとを混合すると深赤色となり435 nmに強い吸収帯があらわれると報告している。p-ベンゾキノンは電子受容能力を有し、電子供与性をもつ種々の芳香族炭化水素と電荷移動錯体を生成することがよく知られている¹⁷⁾。三枝¹⁸⁾ は銅-イソニトリル錯体とニトロベンゼンを含む種々の電子受容性炭化水素化合物との反応によりアニオンラジカルが生成することをe.s.r.スペクトルで認めた。高橋^{19),20)} はペンタシアノコバルト(II)錯体によるビニル化合物の重合反応の形式がラジカルのであり、水素雰囲気中では急速に重合が進行するので、反応の活性種を水素化錯体 $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ と推定している。さらに高橋²¹⁾ はペンタシアノコバルト(II)によるケイ皮酸ナトリウムの水素化反応についてもその水素化錯体によって遊離基が生成する過程を経ると推論している。さらに、さきに緒言で述べたとおり Waters^{7),8)} および Symons⁹⁾ はペンタシアノコバルト(II)とニトロベンゼンとの反応よりアリルペンタシアノコバルトニトロキシドラジカルアニオン $[(\text{NC})_5\text{Co}-\text{N}(\text{Ar})-\text{O}\cdot]^{3-}$ が生成することを報告している。また、Waters⁷⁾ は等モル量のペンタシアノコバルト(II)とニトロベンゼンの反応によりアゾキシベンゼンとニトロベンゼンを得たと報告している。以上のことは(i),(ii)の過程が成立つことを支持するものであると考える。

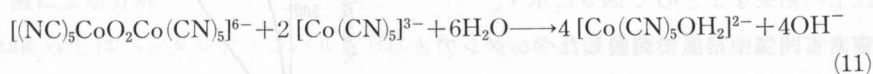
さきのペンタシアノコバルト(II)4分子、ニトロベンゼン2分子よりアゾキシベンゼン1分子が生成する化学量論の考察と併せて、ペンタシアノコバルト(II)によるニトロベンゼンの酸素原子引抜きおよびラジカルアニオン生成機構としてつぎの(7)~(9)式を推定した。



ニトロベンゼンの酸素原子を引抜いた水素化錯体は(8)式に、従ってアコ錯体 $[\text{Co}(\text{CN})_5]$

$\text{OH}_2]^{2-}$ になる。アコ錯体の吸収スペクトルは 350 nm ($\epsilon=250$) に吸収極大を示すが、これを加熱または長時間放置するとさらに重合体となり、吸収極大が 380 nm ($\epsilon=250$) に移動することが Hain ら²²⁾ によって報告されている。

これと別に、反応物をエーテル抽出する際にも多量の酸素が反応溶液に吸収される。ペンタシアノコバルト (II) 錯体水溶液に酸素を急速に吹込むとつぎの (10) 式によって複核酸素架橋錯体が生成するが、酸素を徐々に導入すると、はじめは複核酸素架橋錯体を生成するが、すぐに (11) 式に従ってアコ錯体となることも Hain ら²²⁾ が報告している。



このアコ錯体がさらに重合体となり 380 nm に吸収極大を示すことはさきと同様である。

Hain ら²²⁾ の方法に従って複核酸素架橋錯体をつくり、この水溶液の可視吸収スペクトルを測定したところ $\lambda_{\text{max}}=370$ nm, $\epsilon_{\text{max}}=23$ であった。またペンタシアノコバルト (II) 錯体水溶液を室温で空気にふれさせながら放置すると、376 nm に吸収極大があらわれて 60 分後に吸光係数が 143 となった。本実験において、反応が終了した後の反応溶液は $\lambda_{\text{max}}=375\sim 380$ nm, $\epsilon_{\text{max}}=200\sim 300$ の吸収帯を示している。このことは溶液中にアコ錯体およびその重合体が混在することを示すと考える。

430 nm に吸収極大を示す反応中間体はかなり安定であり、これを空气中に長時間放置しても吸収帯の変化は認められないが、その色は赤褐色からさらに深赤色と徐々に変色する。Hain ら²²⁾ は $[(\text{NC})_5\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_2\text{Co}^{\text{IV}}(\text{CN})_5]^{5-}$ が深赤色を示すことを報告している。このことから反応溶液中には (10) 式で生成した $[(\text{NC})_5\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{6-}$ が混在し、これがさらに酸化したものと推察される。

3.4.1 反応中間体の生成速度

図 2 および 4 の結果から反応中間体の生成速度はかなりはやいことが推察される。反応温度を 20°C とし水素化錯体および窒素雰囲気中の反応を行ない、それぞれの中間体生成速度を測定した。ペンタシアノコバルト (II) 6 mmol を水 150 ml に溶解した溶液を調製したのち、メタノール 50 ml に溶解したニトロベンゼン 6 mmol を添加した。この反応溶液を 1 ml ずつ採取し、水 99 ml 中に加えたものについて可視吸収スペクトルを測定した。

[I] 水素化錯体による反応

反応初期には 420 nm に吸収極大を示し、その見掛けのモル吸光係数も小さい。反応時間が長くなるとともに吸光係数が増大して 50 分後には約 1,800 となり、同時に吸収極大も僅かではあるが 430 nm に移動した。反応の初期と後期で吸収極大が多少とも移動することは少なくとも 2 種類の反応中間体が生成し、初期と後期ではその割合が異なるためと推定される。

II] 窒素雰囲気中の反応

反応温度 20°C では 430 nm の吸収帯があらわれず、代りに $375\sim 380\text{ nm}$ に見掛けのモル吸光係数 $200\sim 300$ の吸収帯を示した。 25°C でも同様であった。 30°C で 425 nm に吸収帯があらわれた。反応時間が長くなるとともにその吸光係数も増大するが、さきの 20°C における水素化錯体の場合と比較すると遙かに小さかった。以上の結果をまとめて図 5 に示す。

窒素雰囲気中常温で調製したペンタシアノコバルト (II) 中の水素化錯体の割合は、N.M.R. スペクトル測定により Griffith ら²³⁾ は 3%、吉村ら²⁴⁾ は 18% と報告している。このことは水素ガスが存在しなくても水素化錯体が生成すること、および測定値が常温でもかなり異なることはその生成量が測定時の温度に影響されることを示すものと考えられる。以上の結果は活性種が水素化錯体であり、高温になるとその生成量も増加するとのさきの提唱をさらに支持するものとする。

なお、さきの窒素雰囲気中の反応において、 20°C 、 25°C の場合にあらわれた $375\sim 380\text{ nm}$ ($\epsilon=200\sim 300$) の吸収帯はアコ錯体のものと推定される。これらの反応溶液を反応装置よりとりはずして空气中に放置したところ、徐々に変色して赤褐色となり 430 nm に吸収極大を示した。このことは少量の酸素が反応中間体の生成に何らかの寄与しているものと推定される。

3.4.2 反応中間体の収量

アゾキシベンゼン生成がほとんど認められない低温を選び、ペンタシアノコバルト (II) にニトロベンゼンが配位して生成する反応中間体の収量を求めた。コバルト 20 mmol 、水 100 mL 、ニトロベンゼン/Co のモル比を 1 とし、水素化錯体では 20°C 30 分間、窒素雰囲気中では 30°C 30 分間の反応を行なった後に、エーテル抽出によりニトロベンゼンを回収した。未回収のニトロベンゼンがペンタシアノコバルト (II) に結合していると考えて、未回収ニトロベンゼン/Co のモル比を求めて反応中間体の収量とした。

水素化錯体では理論水素吸収量の 89% の錯体を用い 2 回実験を行なったところ、ニトロベンゼン回収量が 40.8% および 41.9% であった。これより反応中間体の生成量はコバルトの約 59% になる。

窒素雰囲気中で 2 回の実験の結果は、ニトロベンゼン回収量が 68.7% および 67.8% であっ

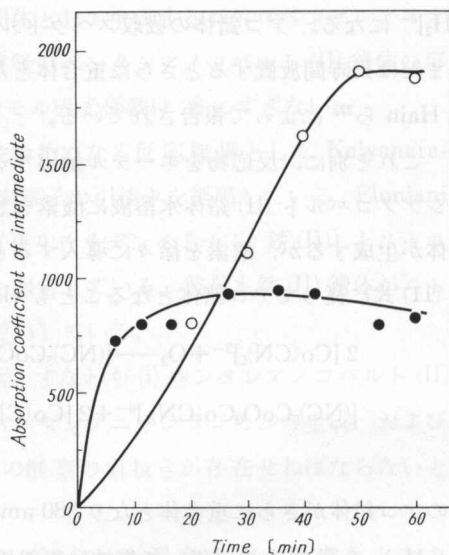


Fig. 5. Time dependence of the yield of intermediate in the reaction of PhNO_2 with $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ and $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$.

- $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$, H_2 , 20°C
- $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$, N_2 , 30°C

た。これより反応中間体の生成量はコバルトの約42%になる。

3.4.3 反応中間体よりアゾキシベンゼンの生成

反応中間体よりさらにアゾキシベンゼンの生成分離を試みた。反応中間体は3.4.2項により水素化錯体から生成したものをを用いた。

[I] 加熱

窒素雰囲気中、還流冷却しながら70°C、2時間加熱したのちエーテル抽出した。抽出量は中間体に含まれているニトロベンゼンの13.7%に相当した。抽出物の組成はニトロベンゼン5.7%、アゾキシベンゼン94.3%であった。

[II] 酸による分解

Kwitakら²⁵⁾はペンタシアノコバルト(II)といくつかの有機化合物との反応により有機シアノコバルト(III)錯体を合成している。さらに、彼らはこれらの錯体の酸性化反応により結合した有機部をほぼ化学量論どおりに錯体から分離している。これに準じて反応中間体から酸による有機物の分離回収を試みた。

pH 13.2の反応中間体93 mlに濃塩酸を加えてpH 4.3とし、還流冷却しながら95°C、3時間加熱したのちエーテル抽出した。エーテルの蒸発後に微量の組成不明の固体が得られたが、有機物は分離しなかった。以上のことから反応中間体は酸に対しても極めて安定であることがわかった。

[III] ペンタシアノコバルト(II)との反応

窒素雰囲気中で調製したペンタシアノコバルト(II)錯体水溶液(コバルト10 mmol, 水100 ml)に反応中間体50 mlを加えて70°C、2時間加熱した。さきの反応中間体の加熱によりアゾキシベンゼンが得られた事実とてらしあわせて、ペンタシアノコバルト(II)の作用により中間体からさらに多量のアゾキシベンゼンが生成することを期待した。しかしながら予期に反してエーテル抽出物は少しも得られなかった。このことはさきに述べたように、反応中間体をつくる際の空気との接触によって、すでに生成しているアコ錯体の重合体がさらにペンタシアノコバルト(II)を酸化させたためと推定される。

以上のように反応中間体は酸および酸化に対して極めて安定である。この理由はアコ錯体およびその重合体、あるいは複核酸素架橋錯体 $[(\text{NC})_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ が反応中間体の保護の働きをするためと推定される。なお、これらのアコ錯体の生成に酸素が関与し、さらに3.4.1項で述べたように反応中間体の生成に対しても酸素の寄与が推察された。ペンタシアノコバルト(II)に対する微量の酸素の作用は今後の研究に残された課題である。

終わりに本研究に協力された須田滋恭、山田英二、青木秀昭の諸氏に厚く謝意を表す。

文 献

- 1) J. Kwiatak, I. L. Mador, J. K. Saylor: "Reactions of Coordinated Ligands and Homogeneous Catalysis", *Advances in Chemistry Series 37*, Am. Chem. Soc. (1963), p. 212.
- 2) 村上増雄・川井竜太郎・鈴木洗次郎: 日化, **84**, 669 (1963).
- 3) 磯貝浩司・檀山義皓: *ibid*, **86**, 869 (1965).
- 4) 笠原 晃・本宮達彦: *ibid*, **86**, 1343 (1965).
- 5) C. Zwenger: *Ann.*, **62**, 163 (1847).
- 6) 新井義夫・見陣章彦: 北見工大研報, **2**, 371 (1969).
- 7) M. G. Swanwick, W. A. Waters: *Chem. Commun.*, **1970**, 930.
- 8) W. A. Waters, M. G. Swanwick: *J. Chem. Soc. B*, **1971**, 1059.
- 9) M. C. R. Symons, J. G. Wilkinson: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1972**, 1265.
- 10) 井口昌亮: 日化, **63**, 634 (1942).
- 11) J. Kwiatak: "Catalysis Reviews I", Marcel Dekker, Inc., New York, (1968) p. 39.
- 12) V. Kalyanaraman, C. N. R. Rao, M. V. George: *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 4889.
- 13) V. Kalyanaraman, M. V. George: *J. Org. Chem.*, **38**, 507 (1973).
- 14) 新井義夫・見陣章彦: 日化誌, **1974**, 2224.
- 15) C. Floriani, G. Fachinetti: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 17.
- 16) A. A. Vlček, J. Hanzlik, *Inorg. Chem.*, **6**, 2053 (1967).
- 17) たとえば, 岡本正義・高橋不二雄: 日化, **92**, 1202 (1971).
- 18) T. Ito, T. Konoike, T. Saegusa: *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1287.
- 19) 高橋三視・飯村一賀・竹田政民: 工化誌, **68**, 980 (1965).
- 20) 高橋三視・飯村一賀・竹田政民・大野 明: *ibid*, **71**, 1250 (1968).
- 21) 高橋三視・久松由東・井口昌亮: 日化, **91**, 46 (1970).
- 22) A. Haim, W. K. Wilmarth: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 509 (1961).
- 23) W. P. Griffith, G. Wilkinson: *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2757.
- 24) Y. Ohgo, S. Takeuchi, J. Yoshimura: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **43**, 505 (1970).
- 25) J. Kwiatak, J. K. Seyler: *J. Organometal. Chem.*, **3**, 433 (1965).