

亜リン酸ジエステル—銅錯体の溶液内反応について I

盛 秀 彦*

The Reaction of Copper-Dialkylphosphite in Solution I

Hidehiko MORI*

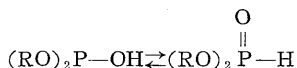
(Received September 1, 1970)

The reaction in solution of cupric salt with dialkylester of phosphorous acid and the formation of ester-Cu(II) complex has been investigated. The composition of the complex, diisobutyl phosphite-cupric acetate, was determined by means of pH-titration, conductometric titration, and ultraviolet absorption spectrum in 50 v/v% ethanol-water mixture.

It was observed that the complex consists of cupric ion and diisobutyl phosphite in the molar ratio of 1:4 and its stability constant calculated by means of pH method is 3×10^2 .

1. 緒 言

リン酸エステルがいろいろの遷移金属元素と反応し、錯体を生成することに関する報告はこれまでに数多くなされているが、亜リン酸エステルを配位子とする金属錯体の報告は例外的に少ないようである。亜リン酸ジエステルは



の互変異性体として存在することが知られており、これを配位子とする金属錯体は一般に配位子の構造上特異な構造と性質を有するものと思われる。著者らは亜リン酸ジエステルとしてジイソブチルホスファイトを用い、金属イオンとして Cu(II) との溶液内反応について調べ、さらに亜リン酸ジエステルを配位子とするいろいろの錯体を合成単離してきたが、本報ではそのうち溶液内反応について考察を加えた。pH 滴定、電導度滴定および紫外吸収スペクトルにより錯体の組成比を検討し、さらに亜リン酸ジエステルの酸解離定数を求め pH 法により錯体の安定度定数を決定した。

2. 実験 法

2. 1. 試 薬

ジイソブチルホスファイト: Method of producing dialkyl and dicycloalkyl phosphites の特許¹⁾のうち n-ブチルホスファイト合成法を参照し、次のような方法により合成した。ガラス粉をつめたガラス管の上部から過剰のイソブチルアルコールを滴下させ、側管から

は三塩化リンを滴下反応させた。またガラス管の下には三ツ口フラスコをつけ発生する塩化水素ガスと生成物の接触をさせた。反応比アルコール 3 : 三塩化リン 1, 生成物沸点 115~120°C/10mmHg, 赤外吸収スペクトルで同定, 元素分析値 C 48.90%, H 9.85%, P 15.90% ((RO)₂POH としての計算値 C 49.52%, H 9.79%, P 15.96%)。

酢酸銅, エタノールその他の試薬: 市販特級試薬をそのまま用いた。なお溶媒としてはすべて 50% エタノール水溶液を用いた。

2. 2. 分析機器

実験に使用した分析機器はつぎのようである。

pH 滴定: 日立一堀場 F-5 型 pH メータ

電導度滴定: 柳本電気伝導度測定装置 MY-7 型。

紫外吸収スペクトル: E P S-3 型日立自記分光光度計。

3. 実験結果および考察

3. 1. pH 滴定

0.01M ジイソブチルホスファイト 50% エタノール水溶液単独およびこれに 0.01M 酢酸銅 50% エタノール水溶液を適当に混合させた溶液を 0.025N NaOH で滴定したときの pH 滴定曲線を図 1 に示す。金属イオンと配位子を混合させた溶液の pH 滴定曲線は配位子のみの pH 滴定曲線より低い位置にあり、この混合溶液の pH の低下はジイソブチルホスファイトと Cu²⁺ との錯形成を予想させる。すなわちジイソブチルホスファイトと Cu²⁺ イオンの反応にともないジイソブチルホスファイトの酸解離が進行し多くの水素イオンが系内に放出されるため pH

* 工業化学科 (Department of Industrial Chemistry)

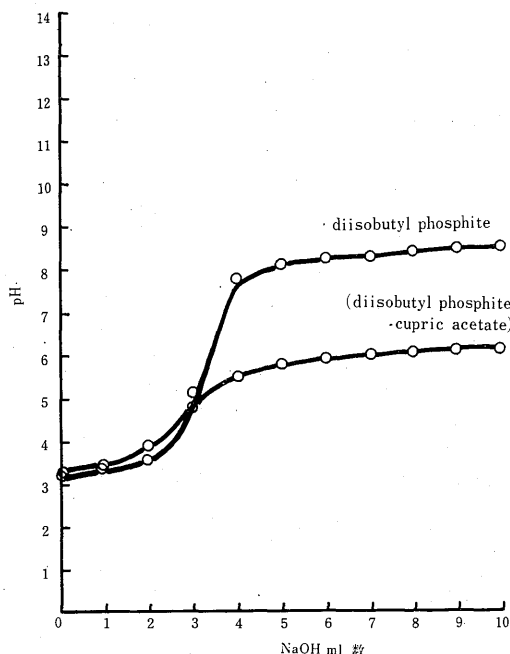


図1 亜リン酸ジエステル— Cu^{2+} 錯体生成による pH 効果

の低下が起こるものと考えられる。ついでこの両者の反応比を調べるため、0.01M ジイソブチルホスファイト溶液40ml に対して 0.01M Cu^{2+} 溶液を 5, 10, 20, 30 および 40ml の割合で逐次添加した系の pH 滴定曲線を

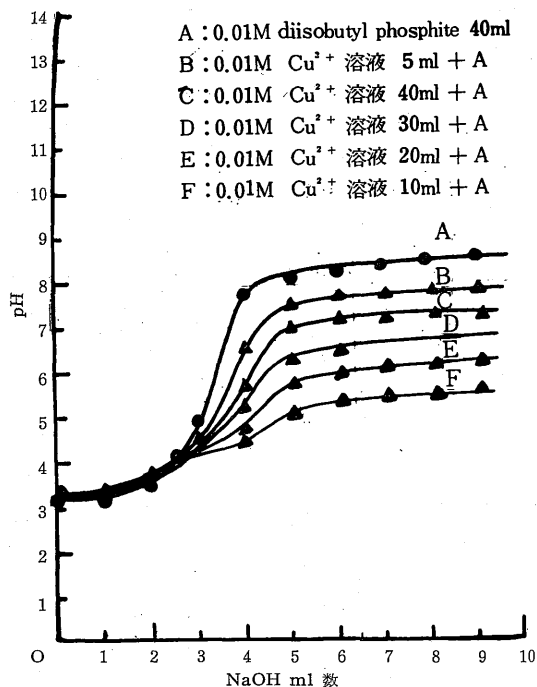


図2 亜リン酸ジエステル— Cu^{2+} 錯体の反応比による pH 効果

図2に示す。反応比エステル 4 : Cu^{2+} 1 の場合 pH の低下が最も大きく、2 : 1, 4 : 3 および 1 : 1 の順で pH 低下が小さくなっているが、4 : 1 組成比の錯体が溶液内に存在することをうかがわせる。

3. 2. 電導度滴定

上記の pH 滴定曲線についての考察より、ジイソブチルホスファイト— Cu^{2+} 錯体の生成が確かめられたので pH 低下の最も大きい 4 : 1 錯体の溶液内反応における挙動を調べる目的で Cu^{2+} —エステル系の OH^- との反応比を検討した。 Cu^{2+} —エステル (1 : 4) 系へ OH^- を滴下していった場合の電導度の変化を図3に示す。 $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}=2.5$ および 5.0 近辺に顕著な変曲点が見ら

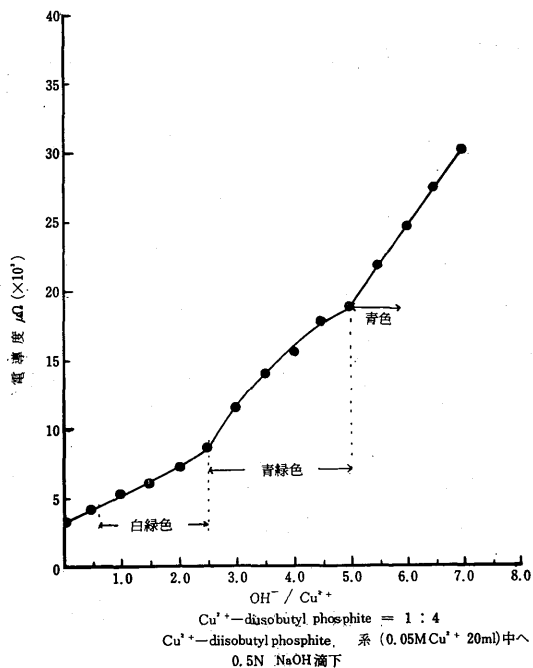
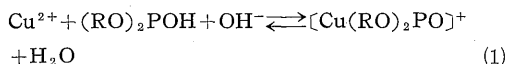


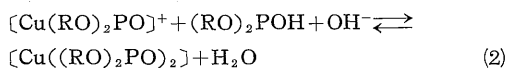
図3 Cu^{2+} —亜リン酸ジエステル系の OH^- による電導度滴定

れる。溶液の色調は $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}=2.5$ までは白緑色の不透明溶液であるが、2.5~5.0 までは青緑色溶液となり次第にその色調を深くしていく傾向にある。5.0 以上では完全な緑色に変化する。この変曲点 2.5 および 5.0 の前後において溶液中では Cu^{2+} —エステル錯体の生成反応が次に示した4段階に分かれて逐次進行しているものと考えられる。

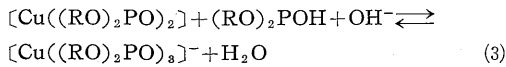
$\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}=1$ まで



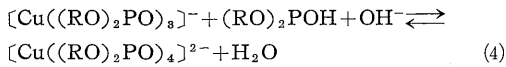
$\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}=2$ まで



$\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}=3$ まで



$\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}=4$ まで



すなわち電導度曲線 $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}=2.5$ および 5.0 において変曲点がはっきりあらわれていることより考え、(2) 式から (3) 式へのステップはかなり明確であるが、 $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}=2.5\sim 5.0$ の範囲内では電導度の増加にかなりの屈曲が見られるのでこの領域においては上記の反応式とは違ったもっと複雑な反応機構で錯形成反応が起っているのではないかと考えられる。また $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}>5.0$ では OH^- に比例して直線的な電導度の増加がある。

エステル： OH^- = 1 : 1 系に Cu^{2+} を滴下した場合の電導度変化は図 4 のとうりである。変曲点のはっきりし

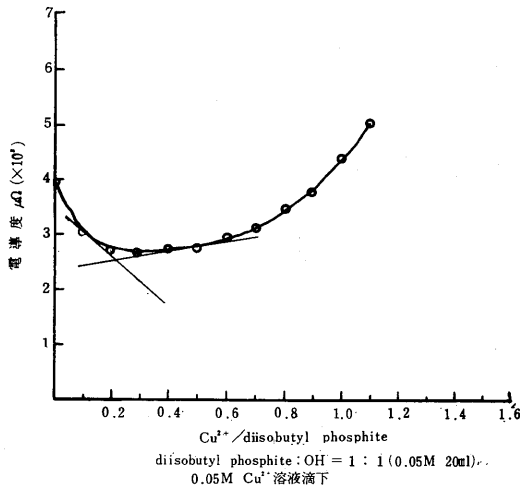
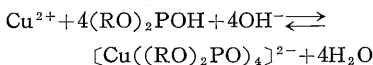


図 4 亜リン酸ジエステル— OH^- 系の Cu^{2+} による電導度滴定

ないゆるやかな曲線ではあるが、この電導度曲線の谷の位置は $\text{Cu}^{2+}/\text{エステル} = 0.2 \sim 0.3$ の近くにあたり、 $\text{Cu}^{2+}:\text{エステル} = 1:4$ の比に相当することから、次の反応式が溶液内において成立することを示している。



3. 3. 紫外吸収スペクトル

ジイソブチルホスファイト—銅錯体の紫外吸収曲線を図 5 に示す。錯体の最大吸収波長は金属塩である酢酸銅水溶液の吸収波長 $780\text{m}\mu$ より長波長側にあり $800\text{m}\mu$ である。図 6 に示すように $800\text{m}\mu$ の波長を用い連続変化法によりジイソブチルホスファイト—銅錯体の組成比を求めた。この結果は長波長域で測定するために銅(II)アコイオンの影響が入り正確な判定はできないが、

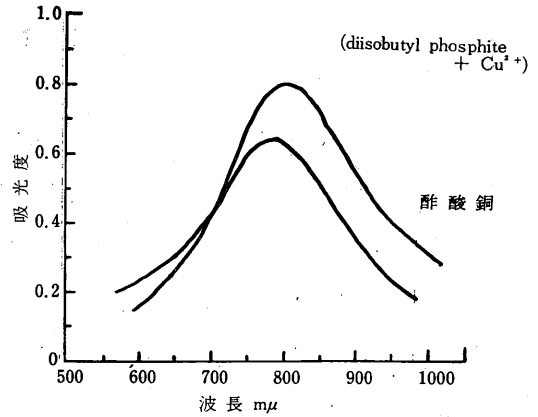


図 5 吸収曲線

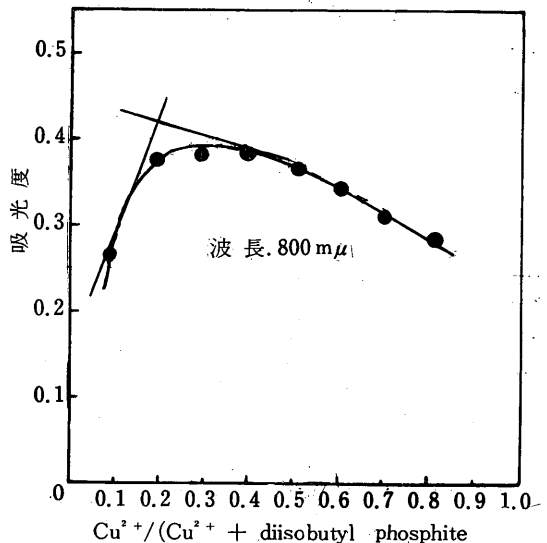


図 6 Cu^{2+} —亜リン酸ジエステル系の連続変化法 (50%エタノール水溶液中)

$\text{Cu}^{2+}/(\text{Cu}^{2+} + \text{エステル}) = 0.2$ に変曲点があり 1 : 4 錯体の生成がみとめられる。この吸収スペクトルについての検討は、溶液の pH による吸収曲線の変化および他の金属イオン錯体についての結果をも含めてつぎの機会に報告したい。

3. 4. 安定度定数の決定

錯体の安定度定数を決定するためにジイソブチルホスファイトの酸解離定数を電導度法により求め 3.33×10^{-8} の値を得た。つぎに、安定度定数を求めるために、0.01M 酢酸銅および 0.01M ジイソブチルホスファイト溶液を混合させて組成の異なる液をつくった。さらにイオン強度を一定にするために硝酸カリウム溶液を加え全量を一定にして各組成比の溶液の pH を測定した。その結果をまとめ表 1 に示す。

表1 Di-isobutyl Phosphite-Cu 錯体の安定度

C_A: Di-isobutyl Phosphite の濃度 Cu: 酢酸銅の濃度C_H: 解離し得る水素の濃度

温度 25°C イオン強度 0.1 (50%エタノール溶液中)

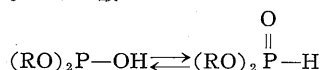
	C _A	C _{Cu}	pH	[H]	C _H	K _{Cu}	log K _{Cu}
1	0.00100	0.00075	4.15	0.86×10^{-4}	0.00100	2.21×10^2	2.34
2	0.00100	0.00151	4.00	1.25×10^{-4}	0.00100	1.60×10^2	2.20
3	0.00100	0.00227	3.90	1.52×10^{-4}	0.00100	1.20×10^2	2.08
4	0.00100	0.00302	3.85	1.70×10^{-4}	0.00100	4.90×10^2	2.69
5	0.00100	0.00378	3.80	1.82×10^{-4}	0.00100	3.73×10^2	2.57

これより得られた錯体の安定度定数は約 3×10^2 であった。

4. まとめ

亜リン酸ジエステル—銅錯体生成をともなう溶液内反応について調べるため、pH滴定、電導度滴定および紫外吸収スペクトル測定を行なったが、pH滴定により錯体生成が確かめられ、また亜リン酸ジエステルと Cu²⁺ の混合比を変えて得られた pH 曲線より Cu²⁺1 : エステル 4 錯体の生成が最も高収量であることがわかった。また電導度滴定においては Cu²⁺—亜リン酸ジエステル系の OH⁻による反応比の変化および亜リン酸ジエステル—OH⁻系の Cu²⁺による電導度曲線の変化より、この溶液内反応における 1:4 錯体の逐次生成する機構がある程度解明されたが、この曲線にある多くの屈曲点は亜リン酸ジエステル—銅錯体生成の機構が非常に複雑であることを示している。このことは紫外吸収スペクトルによる連続変化法の錯体の組成比決定においても同様に観察さ

れ、1:4 錯体の生成と同じ条件下で 1:1 錯体の生成がみられる。亜リン酸ジエステルは



の互変異性を示し、かつ還元性を有するのでこの反応は還元反応をともなった特異な反応機構をとるものと考えられる。また温度あるいは pH を変えることにより遷移的に多種の組成比をもつ錯体を生成する可能性が考えられるが詳細に関しては目下検討中である。

おわりに本研究は工業化学科藤村義和教授の指導の下に石川徳久助手の協力により行なわれたことをつけ加える。

文 献

- 1) United States Patent Office 2, 794, 820 patented June 4, 1957
- 2) 実験化学講座, 11, 錯塩化学, 1967, 丸善