

琉球大学学術リポジトリ

ヨウ素-オレフィン錯体について

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学工学部 公開日: 2012-02-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 当真, 嗣徳, 金城, 嘉昭, 金城, 昭夫, Toma, Shitoku, Kinjo, Yoshiaki, Kinjo, Akio メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/23462

ヨウ素—オレフィン錯体について

当真嗣徳* 金城嘉昭* 金城昭夫**

Study of Iodine-Olefin Complexes

Shitoku TOMA* Yoshiaki KINJO* and Akio KINJO**

Summary

Charge—transfer complexes between iodine and olefins were studied spectrophotometrically in *n*-hexane solutions. The experiments were carried out in the room with a dim light to avoid the addition reaction. The equilibrium constants were determined to be 0.52, 1.11, 0.44, 0.63 and 1.73 l./mol for 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-decene and cyclohexene complex at 25°C. The heat of formation and enthalpy change fall in the range of -1.71~ -2.28 Kcal/mol and of -6.01~ -7.37 e. u., respectively.

1 序 言

孤立電子対や π 電子を有する有機化合物とヨウ素の間に電荷移動錯体が生成されることはよく知られており、これまでに多数の研究がおこなわれている。^{1,2)} ヨウ素とオレフィンの錯体についても若干報告が存在するが、データは極めて不備であり、熱的諸量が測定されているのはシクロヘキサンの錯体だけである。³⁻⁵⁾

筆者等は、ヨウ素のオレフィンへの付加と両者の電荷移動相互作用との関係について興味をもって、その一環としてヨウ素とシクロヘキセン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセンとの間に生成される錯体について実験をおこなった。

2 実 験

ヨウ素は市販の特級品を酸化カルシウムとヨウ化カリウムとの混合物から昇華し、更に窒素気流中で再昇華して精製した。⁶⁾ *n*-ヘキサンは特級品を金属ナトリウム上で蒸留して乾燥したものを、オレフィン市販の特級品を精製せずにそのまま使用した。吸光度の測定には、10mm石英セルと日立139型分光光度計を使用し、測定中セル室は恒温槽からの循環水によって所定の温度に、一定に保たれた。低温での測定に際しては、セル表面への水滴の付着を防ぐためにセル室内に乾燥剤を入れ、更にセル室の開閉の度に乾燥窒素を吹き込んだ。

あとで述べるようにヨウ素とオレフィンは普通の照明下で急速に付加反応することがわかったので、実験は写真現像用の赤ランプを取付けた暗室でおこなった。

3 結果と考察

(1), ヨウ素とオレフィンの相互作用

ヨウ素の *n*-ヘキサン溶液にオレフィンを混ぜると、ヨウ素の520m μ 付近の可視部のスペ

受付: 1971年9月30日

* 理工学部化学科

** 教養部

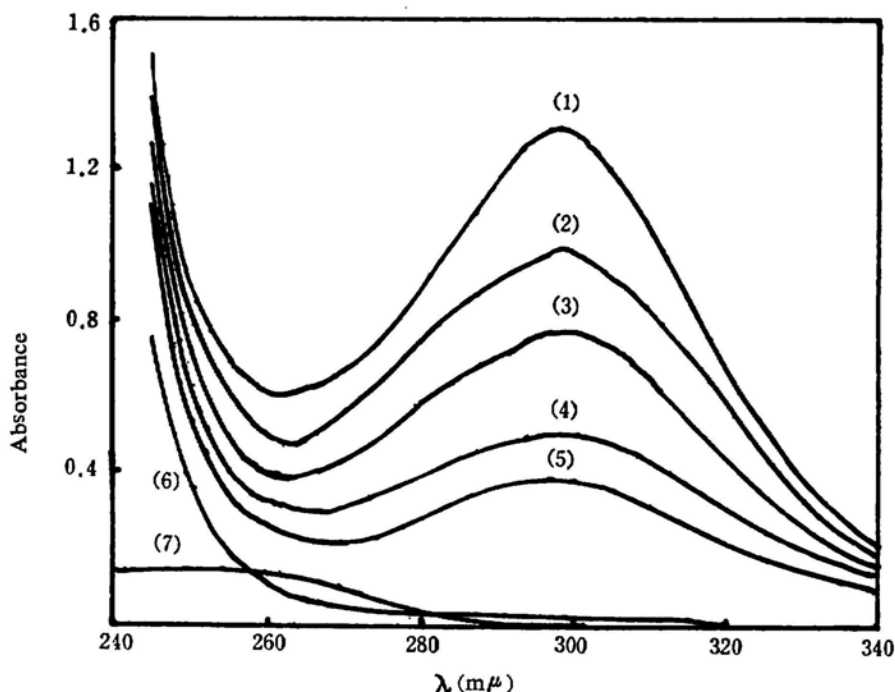


Fig. 1 Ultraviolet absorption spectra of mixed solutions of iodine and cyclohexene in *n*-hexane. The conc. of iodine is fixed at 1×10^{-3} M and the conc. of cyclohexene are 1:0.16 2:0.13, 3:0.10 4:0.07 and 5:0.05 M. Curves 6 and 7 are spectra of iodine and cyclohexene.

クトルには殆ど変化は認められないが、Andrews等³⁾が指適しているように紫外部の270~300 $m\mu$ 付近に両成分にはない新しい吸収帯があらわれる。図1に示してあるのは、ヨウ素とシクロヘキセンの*n*-ヘキサン溶液の紫外部のスペクトルである。他のオレフィンも、吸収ピークの位置に若干の変化はあるが、図1と殆ど同じ形状を示す。個々の化合物の吸収ピークの位置は表2に示してある。

ヨウ素とオレフィン、光の存在下で容易に付加反応をおこすが、暗所では十分に安定であり、錯体の研究をおこなうことができる。図2はヨウ素-シクロヘキセン溶液の安定度を示したものである。 1×10^{-3} Mヨウ素と 1×10^{-1} Mシクロヘキセンの*n*-ヘキサン混合溶液を二分し、その一つを普通の照明下の実験室に、他方を暗室に保管、一定時間毎に298 $m\mu$ と520 $m\mu$ における吸光度を測定して、それを時間に対してプロットしてある。

FreedとSancier⁴⁾は、ヨウ素とイソプレンは150°Kにおいて非可逆的な付加反応をおこし、315 $m\mu$ に吸収帯をもつ生成物を生ずると報告している。本実験の場合、ヨウ素とオレフィンの混合溶液の温度を5°Cから25°Cに上げると紫外部の吸収は常に減少し、再び5°Cに冷却すると完全に元の状態を再現するので、この吸収帯は安定な電荷移動錯体によるものである。

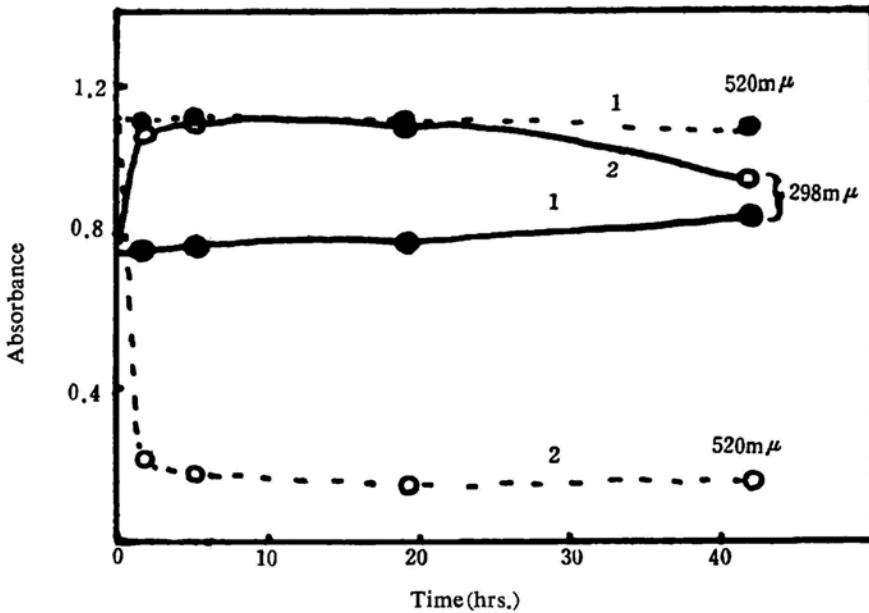


Fig. 2 Time dependence of absorbance of a mixed solution of iodine and cyclohexene in n-hexane.
 1 : solution kept in a dark room
 2 : solution exposed to ordinary laboratory illumination

(2) 平衡定数, 生成エネルギー, エントロピー変化の測定

ヨウ素の濃度を $1.00 \times 10^{-3} M$ に保ち, オレフィンの濃度を $1.00 \times 10^{-1} - 2.80 \times 10^{-1} M$ の範囲 (シクロヘキセンは $5.00 \times 10^{-2} - 1.60 \times 10^{-1} M$) で変化させて, $5^\circ C, 15^\circ C, 25^\circ C, 35^\circ C$ における各ピークの吸光度を測定した。各ピークにおける成分の吸収は無視できる程小さいので, データは(1)式で表現される Benesi-Hildebrand の方法⁷⁾に従って処理した。但し, 1-デセンは測定波長において0.1前後の吸光度を示し, 無視することができないので, それぞれの濃度に応じて観測吸光度に補正をおこなった。

$$\frac{[A]}{a} = \frac{1}{K \epsilon} \frac{1}{[D]} + \frac{1}{\epsilon} \quad (1)$$

ここで, $a, [A]$ および $[D]$ はそれぞれ吸光度, ヨウ素およびオレフィンの初濃度であり, K と ϵ は平衡定数と錯体の分子吸光係数である。なお, 実験の結果n-ヘキサンは $10^\circ C$ の温度変化に対して1.4%の体積変化を示したので, 各温度における濃度は $25^\circ C$ における濃度を基準として相対的に補正されたものを用いた。

図3-図7はそれぞれの化合物について(1)式の左辺の値をオレフィンの濃度の逆数に対してプロットしたものである。いずれも実験値はほぼ直線を示し, 1:1の錯体が生成されることを示唆している。実験値を結ぶ直線は, 各温度における一組のデータから最小自乗法によって求めた切片の平均値を使って, 各組の実験値に最も適した勾配を算出し直して得られたものである。図の切片から吸光係数が, 勾配から平衡定数が求まる。得られた平衡定数と吸光係数の値はそれぞれ表1と表2に示してある。これまでにヨウ素とシクロヘキセンについては平衡

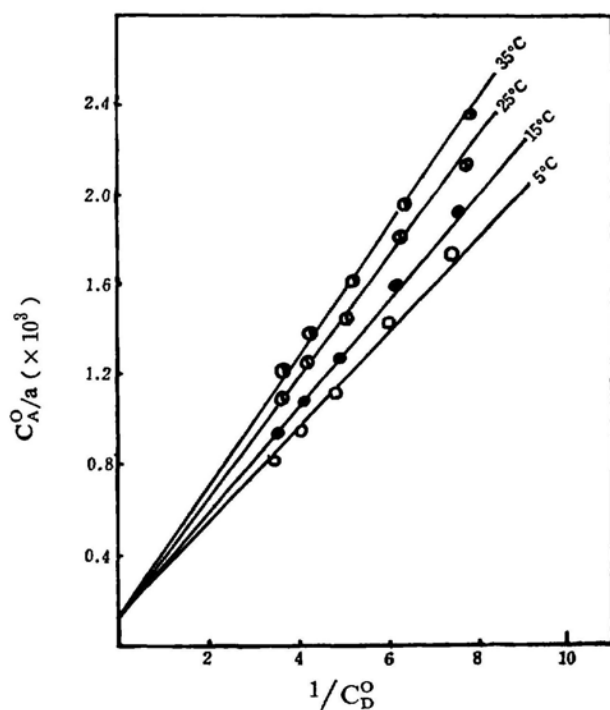


Fig. 3 Benesi-Hildebrand plot for Iodine-1-hexene complex

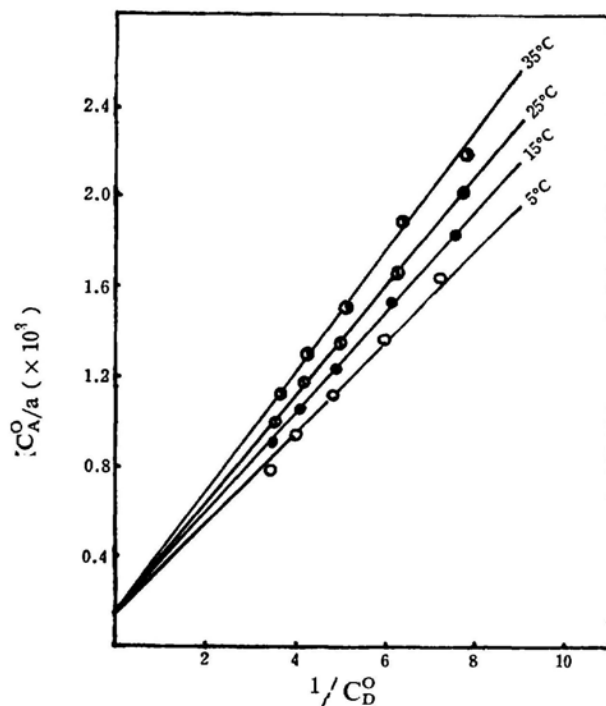


Fig. 4 Benesi-Hildebrand plot for Iodine-1-heptene complex

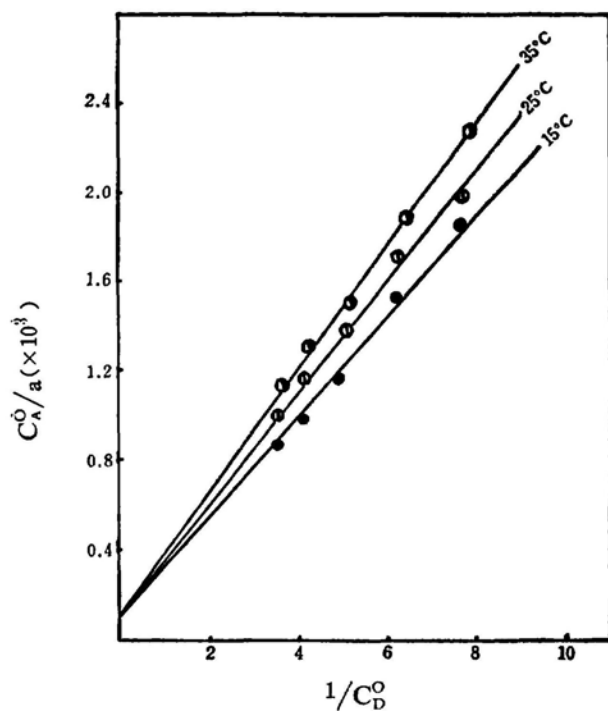


Fig. 5 Benesi-Hildebrand plot for Iodine-1-octene complex

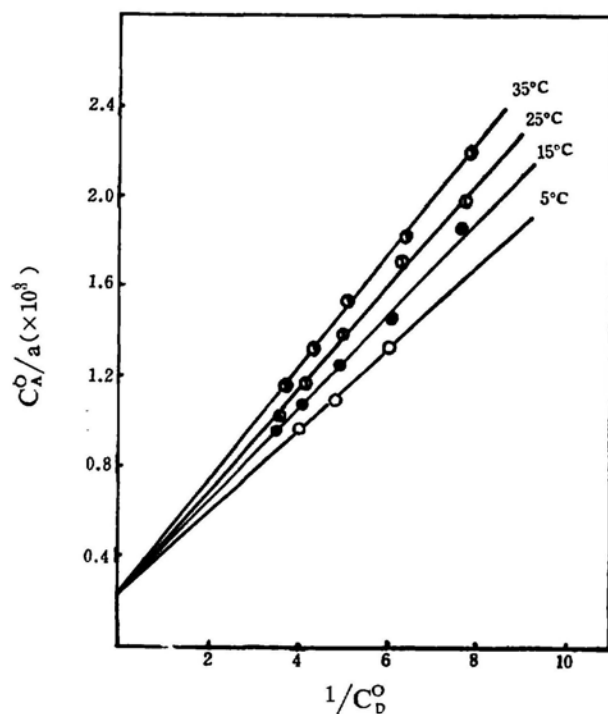


Fig. 6 Benesi-Hildebrand plot for Iodine-1-decene complex

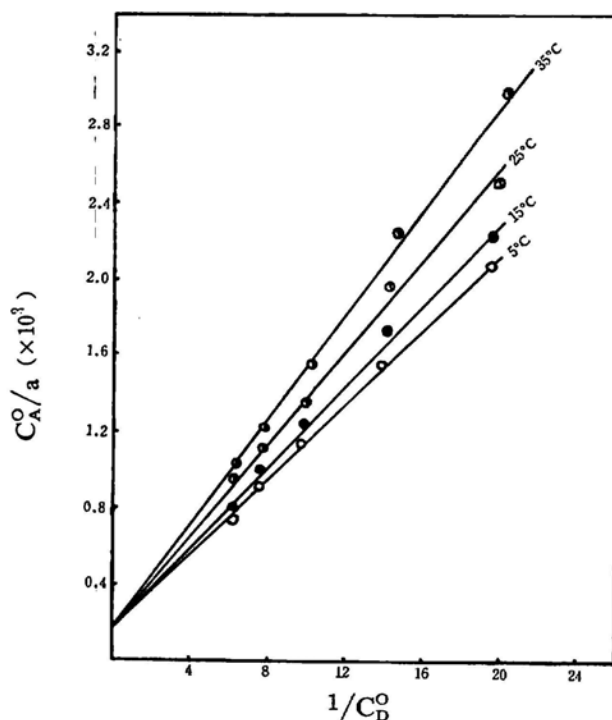


Fig. 7 Benesi-Hildebrand plot for Iodine-cyclohexene complex

Table 1. Thermal data of iodine-olefin complexes

Electron donor	K				-ΔH kcal/mol	-ΔS e.u.
	5°C	15°C	25°C	35°C		
1-hexene	0.64	0.58	0.52	0.47	1.76	7.20
1-heptene	1.27	1.11	1.01	0.92	1.79	6.01
1-octene	—	0.49	0.44	0.40	1.71	7.37
1-decene	0.70	0.63	0.58	0.52	1.80	7.17
cyclohexene	1.89	1.73	1.53	1.35	2.28	6.82

Table 2. Spectroscopic data of iodine-olefin complexes

Electron donor	λ _{CT} , mμ obs.	ε (×10 ⁻³) CT	I _p ^a , eV	I _p ^b , eV
1-hexene	273	7.353	9.38	9.59※
1-heptene	272	4.329	9.40	9.54※
1-octene	273	9.174	9.38	9.52※
1-decene	275	7.143	9.28	9.51※
cyclohexene	298	5.46	8.96	8.94※※

a) : Ionization potential obtained in the presented experiment.

b) : Literature value of ionization potential obtained in other methods.

※) : J. Chem. Phys., 16, 105(1948)

※※) : J. Chem. Phys., 26, 542(1957)

定数が測定されており、25°Cにおいて3.4³⁾、20°Cにおいて0.56⁴⁾の値が報告されている。他のオレフィンについては、文献値は得られなかった。

平衡定数の温度変化から、(2)式を使って錯体の生成エネルギー ΔH とエントロピー変化 ΔS を求めることができる。

$$R \ln K = -\frac{\Delta H}{T} + \Delta S \quad (2)$$

図8と図9は $R \ln K$ を温度の逆数に対してプロットしたものであり、切片からエントロピー変化が、勾配から生成エネルギーが求まる。結果は表1に示してある。それぞれの錯体の生成

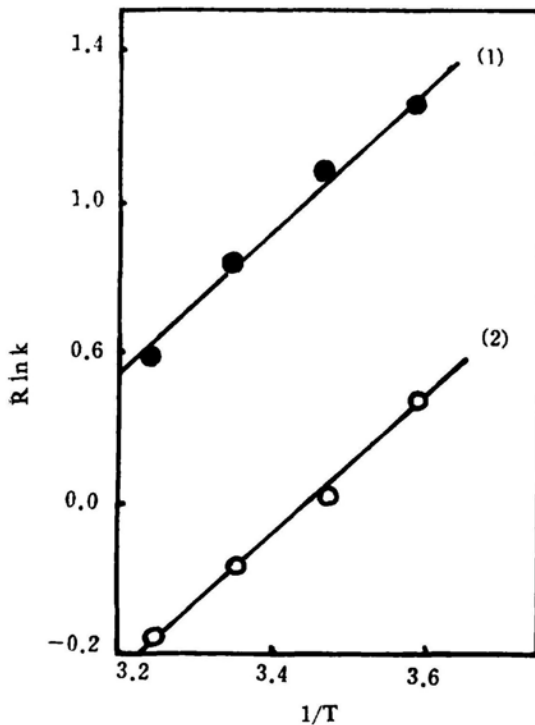


Fig. 8 $R \ln K$ vs. $1/T$
 (1) : iodine-cyclohexene
 (2) : iodine-1-heptene

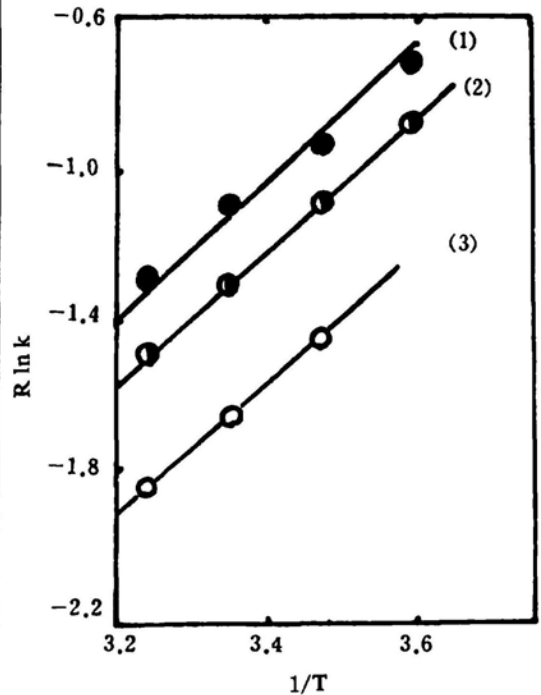


Fig. 9 $R \ln K$ vs. $1/T$
 (1) : iodine-1-decene
 (2) : iodine-1-hexene
 (3) : iodine-1-octene

エネルギーの値を比較するとシクロヘキセン錯体が最も大きい、他はそれよりも幾分小さく殆ど同じ値をもっている。大体の傾向としては、Mullikenの理論によってオレフィンのイオン化エネルギーの値から期待される通りである。なお、シクロヘキセン錯体について $\Delta H = -2.3 \text{ cal/mal}$ 、 $\Delta S = -9 \text{ e.u.}$ が報告されている。

(3)、電荷移動吸収帯の波長とオレフィンのイオン化エネルギー、

BrieglebとCzekalla⁸⁾は多数のヨウ素錯体についての実測値から、電子供与体のイオン化エネルギーと電荷移動吸収帯の波長との間に次の関係が成立することを見出している。

$$h\nu_{CT} = I_D - 5.20 + \frac{1.5}{I_D - 5.20} \quad (3)$$

こゝで、 h はプランクの定数、 ν_{CT} は電荷移動吸収帯の振動数、 I_D は電子供与体のイオン化エネルギーである。本実験で観測された ν_{CT} の値を使って、(3)式からシクロヘキセン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセンのイオン化エネルギーを算すると他の方法で求めた値とよく一致する。結果は文献値と共に表2に示しある。

本研究に協力していただいた宮城朝順君に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1). R. S. Mulliken, J. Am. Chem. soc., 74, 811 (1952); J. Phys. Chem, 56, 801 (1952).
- 2). L. J. Andrews, Chem. Revs., 54, 713(1954); S. P. McGlynn, *ibid*, 58, 113(1958);
- 3). L. J. Andrews and R. M. Keefer, J. Am. Chem. Soc., 74, 458(1952).
- 4). S. Freed and K. M. Sancier, *ibid.*, 74, 1273(1952)
- 5). G. B. Sergeev and ch'eng Tung-Ha, CA, 68, 38826r(1968).
- 6). H. yada, J. Tanaka and S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1660 (1960).
- 7). H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., 71, 2703 (1949).
- 8). G. Briegleb and I. Czekalla, J. Z. Electrochem., 63, 6(1959).