プロピレンおよびアニリンの塩化パラジウム 錯化合物の研究*

中 村 政 宣** 郡 司 孝 紀 **

Studies on Propylene-palladium Chloride and Aniline-palladium Chloride Complex*

by Masanobu Nakamura** and Kōki Gunji**

Summary : This is to describe the formation and properties of a complex obtained by reaction of propylene with palladium (II) chloride in non-polar solvents such as *n*-heptane, carbon tetrachloride and *p*-xylene.

The isolated complex was assumed to be propylene-palladium (II) chloride complex as judged from X-ray diffraction, infrared spectra and gaschromatographic analysis of gaseous components which evolved by its thermal decomposition.

The complex behaves like a Zeise's salt, i.e., hydrolysis of the complex gives acetone and reaction with sodium acetate in acetic acid gives isopropenylacetate.

A stable yellow-colored complex was formed from anilin and palladium (II) chloride.

Infrared spectra of this stable complex is compared with that of anilin and benzonitril-palladium (II) chloride complex.

1 緒 言

プロピレンからアセトンの合成反応は、オレフィンから相当するカルボニル化合物合成法として J. Smidt ら¹⁾によって研究され、エチレンからアセトアルデヒドの製造法と同様すでに Höchst-Wacker 法として工業化されている。エチレンからアセトアルデヒドの合成反応についてはかなり詳細にわたり、2, 3 の研究²⁾が行なわれており、その反応機構もほぼ明らかにされている。

それらの研究結果によると、この反応過程において、エチレンはまず触媒である塩化パラジウムと錯化合物をつくるものと考えられている。

以上のことから、J. Smidt らの行なった、オレフィンの直接酸化によるカルボニル化合物の製法が反応中間体として、オレフィン-塩化パラジウム錯化合物を経るという考えに基づくならば、プロピレンからアセトンの生成過程においても、プロピレン-塩化パラジウム錯化合物が生成するはずである。

ここでオレフィン-白金金属錯化合物の研究であるが、これに関しては、すでに最近斯波³⁾によって本誌にも解説が試みられているし、その他 2, 3 の総説⁴⁾もある。これらの解説にも見られるように、プロピレン-塩化白金錯化合物については、Zeise 塩⁵⁾としてもかなり古くから知られており、また比較的近年、J. Chatt ら⁶⁾のオレフィン-塩化白金錯化合物に関する赤外線吸収スペクトルによる研究もあるが、プロピレン-塩化パラジウム錯化合物に関しては、いまだ直接分離できる形で得

られていない。

最近、J. Smidt⁷⁾や、R. Hüttel ら⁸⁾によって、アリルアルコール、アリルクロリドなどと、塩化パラジウムの反応から、黄色のアリル-塩化パラジウム錯化合物 ($C_3H_5PdCl_2$) が単離された。

さらに、このアリル-塩化パラジウム錯化合物については、C. Dehn ら⁹⁾によって、N.M.R. による研究から錯体の構造についても検討されている。

しかし、このアリル-塩化パラジウム錯化合物は加水分解により、アセトンを与えずアクロレインを生成する。このことは、プロピレンからアセトンの合成反応について、反応中間体として考えられる錯化合物には相当しない。

そこでわれわれは、先に¹⁰⁾エチレン-塩化パラジウム錯化合物について、エチレンと塩化パラジウムの極性および無極性溶媒中における直接反応より観察を試みたと同様な実験を、今回はプロピレンと塩化パラジウムの直接反応について検討した。また、アニリンと塩化パラジウムの反応から、きわめて安定なアニリン-塩化パラジウム錯化合物が得られたことについてあわせて報告する。

2 試料および分析方法

ほぼ前報と同様の試料および分析方法によった。

2.1 試 料

(1) プロピレン：市販高純度品を使用、ガスクロマトグラフ分析の結果、純度 99.5% であった。

(2) 塩化パラジウム：市販特級品を使用、X 線分析の結果、不純物と思われる回折線は全く認められなかった。

(3) 酢酸ナトリウム：市販特級品、無水物をそのまま使用

* 昭和 37 年 11 月 24 日受理

** 大協石油株式会社 研究所 Daikyo Oil Co. Ltd., Research Laboratories

した。

(4) 反応に使用した各種溶媒：前報と同様、常法により精製、精留後脱水乾燥、屈折率が文献値と一致、ガスクロマトグラフ分析により純品であると認められたものを使用した。

2.2 分析方法

各反応における、ガス状および液状物質については、ガスクロマトグラフと赤外線吸収スペクトルで、固体物質については線回折および赤外線吸収スペクトルを用い分析を行なった。

各機器についての測定操作条件を以下に記す。

2.2.1 ガスクロマトグラフ分析

Perkin-Elmer 社製, Triple Stage Vapor Fractometer Model 188 で分析を行なった。

測定操作条件を表 1 に示す。

表 1 ガスクロマトグラフ分析測定操作条件

	ガス状物質	液 状 物 質	
Column	Perkin-Elmer Column V [*]	Perkin-Elmer Column A [*]	Perkin-Elmer Column W ^{**}
Column temp. (°C)	Room temp. (18°C)	100	100
Carrier gas	He	He	He
Flow rate (cc/min)	80	80	67

注：* Diisodecyl phthalate ** Carbowax 1,500/Teflon

2.2.2 X 線回折

X線回折計 (Geiger Flex 理学電機製) で対陰極には CuK_α (Ni フィルター) を用い、32 kV, 18 mA, 走査速度 2°/min で $2\theta=5\sim70^\circ$ の範囲にわたって測定した。

2.2.3 赤外線吸収スペクトル

Shimadzu 赤外分光光度計 IR-27 B 型により、NaCl プリズムで、液体試料はサンドウィッチ法、固体試料については、KBr 錠剤法により測定した。

3 プロピレンと塩化パラジウムの無極性溶媒中における直接反応

3.1 反応状況の観察

前報で、エチレンと塩化パラジウムの直接反応を試みたと全く同様の方法で反応を行ない観察した。

すなわち、塩化パラジウム約 4.0 g を無極性溶媒 60 cc 中に懸濁させ、マグネチックスターラーでかきまぜながら室温 (18°C 前後) で過剰のプロピレンを通し反応を行なった。

反応開始後 30 min ぐらいで黄色物質の生成が認められた。

さらに 7~8 hr プロピレンを通したのち、ろ別することにより、黄カッ色の錯化合物と思われる生成物を単離した (以下、この反応で単離された黄色物質を、P.P.N.^{脚注1)} と略記する)。

ロ液について、ガスクロマトグラフ分析を行なったがなんら変化は認められなかった。

各溶媒について行なった反応条件を表 2 に示す。

表 2 プロピレンと塩化パラジウムの無極性溶媒中における反応条件

実験番号	反応使用溶媒	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)
CSP-1	n-ヘプタン	18	6
CSP-2	ベンゼン	20	6
CSP-3	四塩化炭素	18	7
CSP-4	シクロヘキサン	18	7
CSP-5	p-キシレン	15	10
CSP-6	n-ヘプタン	18	17

(いずれの反応でもプロピレンは大過剰、塩化パラジウムは約 4.0 g 使用した。)

3.2 反応生成物 (P.P.N.) の検索

以上の反応で得られた黄カッ色の生成物 (P.P.N.) を減圧乾燥後、次に示す実験より、この物質の性状について検討した。

3.2.1 P.P.N. の X 線回折

各溶媒について行なった反応から単離されたそれぞれの P.P.N. について X 線回折を行なったところ、いずれも同様の X 線回折図が得られた。

得られた結果の一つを図 1 に示す。

X 線回折には、塩化パラジウムに相当する回折線は認められなかった。

P.P.N. を密セシて、デシケーター中に保存、約 6 ヶ月経過後の試料について観察すると、色彩は黄カッ色から茶カッ色

図 1 P.P.N. の X 線回折図

に変化しているが、X 線回折の結果、塩化パラジウムに相当する回折線と、試料調製直後の X 線回折で示されたと同様の回折線が認められる X 線図が得られた。

以上のことから、P.P.N. は常温で、かなり安定な物質であるが、しだいに分解して、塩化パラジウムになるものと考えられた。

3.2.2 P.P.N. の熱分解

少量の試料 (P.P.N.) を封管中に入れ、徐々に加熱しながら、生成する分解ガスをガスクロマトグラフ分析した。

40~50°C 付近まで加熱すると分解ガスの発生が認められ、これはプロピレンと同定された。

さらに 90°C 付近まで加熱すると分解ガスの発生に伴い液状物の生成が認められた。

90°C 付近まで加熱したときの生成ガスについて、ガスクロマトグラフ分析を行なった結果、大部分はプロピレンであり、

脚注¹⁾ P.P.N. の略記は、プロピレンとパラジウムクロリドの無極性溶媒中の反応より単離された物質を指すため、プロピレン、パラジウムクロリド、無極性溶媒の頭文字をとり表現した。

その他その保持時間から、おそらく C_3 オレフィン類に相当すると思われる三つの成分が少量検出された。

加熱後 (96°C まで) の試料について X 線回折を行なったところ、塩化パラジウムの X 線回折図が得られた。

なお、この回折図には、パラジウムに相当する回折線も認められた。

試料 (P.P.N.) の熱分解で生成する生成ガス中に、プロピレンのほか、少量の三つの成分が検出されたことについては、前報¹⁰⁾でエチレンと塩化パラジウムの気相反応を試みた際に、ブテン-1、ブテン-2 (*cis*, *trans*) が検出されたことから予想されたことであったが、念のため同様の気相反応をプロピレンと塩化パラジウムについて 70°C で行なった。

生成ガスについてガスクロマトグラフ分析を行なったところ、検出された成分はすべて、試料 (P.P.N.) の熱分解生成ガスで認められたものと保持時間および各成分生成比 (面積比) が一致した。

3.2.3 P.P.N. の赤外線吸収スペクトル

P.P.N. の赤外線吸収スペクトルを KBr 錠剤法により測定した。結果を図 2 に示す。

得られた P.P.N. の赤外線吸収スペクトル図を、J. Chatt らにより測定され、示されている、プロピレン-塩化白金錯化合物 ($C_3H_5PtCl_2$)₂ の赤外線吸収スペクトル吸収帯波数表と比較した。

3,000 cm^{-1} 付近の吸収帯については、J. Chatt ら⁹⁾がこの領域に LiF プリズムを使用して測定したような満足な結果は得られなかったが、そのほかの吸収帯 (1,600 cm^{-1} 以下) については、十分比較検討することができた。

J. Chatt らは、プロピレン-塩化白金錯化合物の赤外線吸収スペクトルにおいて、1,504 cm^{-1} の強い吸収帯をプロピレンの $\nu_{C=C}$ によるものとして帰属している。

これは、プロピレンが白金に配位することにより、通常の $C=C$ 伸縮振動に基づく吸収帯と比較して約 143 cm^{-1} 低波数に移動したものと解釈している。

この、J. Chatt らの見解にしたがうならば、P.P.N. の赤外線吸収スペクトルにおける 1,530 cm^{-1} にある強い吸収帯は、おそらく $\nu_{C=C}$ と考えられる。

そのほか各吸収帯 ($\nu_{C=C}$ に基づくと解釈した吸収帯をのぞいて) について見ると、J. Chatt ら⁹⁾によって示されている、プロピレン-塩化白金錯化合物 ($C_3H_5PtCl_2$)₂ の吸収帯とよく一致している。

3.2.4 P.P.N. の加水分解

P.P.N. 約 3.0 g を水 30 cc 中に入れると、ただちに黒変して分解したことが認められる。

約 1 hr 室温でかきまぜながら反応させ、反応後ロ別、ロ液はガスクロマトグラフ分析を行ない、ロ過残サについては X 線回折を行なった。

ガスクロマトグラフ分析の結果、生成物としてアセトンが検出され、X 線回折では、ロ過残サがパラジウムであることが明らかにされた。

X 線回折結果を図 3 に示す。

3.2.5 P.P.N. と酢酸ナトリウムの氷酢酸溶液中における反応

P.P.N. 約 4.0 g と酢酸ナトリウム約 4.0 g を氷酢酸 60 cc 中に入れ、室温で約 8 hr かきまぜながら反応させた。

反応後ロ別、ロ液はガスクロマトグラフ分析、ロ過残サは乾燥後 X 線回折を行なった。

その結果、ロ液から生成物として、イソプロペニルアセテートが検出された。なお、このロ液のガスクロマトグラムには未確認成分が一つ、ほぼ等量 (面積比) 認められた。

反応残サは X 線回折より、パラジウムと塩化ナトリウムであ

図 2 P.P.N. の赤外線吸収スペクトル図

図 3 P.P.N. 加水分解反応後ロ過残サの X 線回折図

図 4 P.P.N. と酢酸ソーダの氷酢酸中での反応後ロ過残サ X 線回折図

った。

X線回折図を図4に示す。

3.3. P.P.N. に関する2, 3の考察

以上の実験から、プロピレンと塩化パラジウムの無極性溶媒中における反応より単離された黄カッ色物質 (P.P.N.) は、ほぼプロピレンと塩化パラジウムの錯化合物と推定された。

すなわち、3.2.1で行なった、P.P.N. のX線回折の結果には、塩化パラジウムに相当する回折線は認められず、またこの反応で使用する溶媒は反応後においても変化しなかったことから、P.P.N. はプロピレンと塩化パラジウムの反応で生成した物質と考えられ、3.2.2の実験でP.P.N. の組成は、ほぼプロピレンと塩化パラジウムからなる物質と推定された。

P.P.N. について測定した赤外線吸収スペクトルの各吸収帯は、J. Chatt ら⁹⁾によって示されている、プロピレン-塩化白金錯化合物 ($C_3H_6PtCl_2$) の赤外線吸収スペクトルの各吸収帯波数と比較してみると、白金、パラジウムの質量数の差によるためと解釈できる程度の吸収帯移動を認めるならば、P.P.N. とプロピレン-塩化白金錯化合物 ($C_3H_6PtCl_2$) の各吸収帯はよく一致する結果が得られた。

3.2.4 および 3.2.5 における各反応では、P.P.N. が加水分解でパラジウムに変化して、アセトンを生じ、また、酢酸ナトリウムと氷酢酸溶媒中での反応では、イソプロペニルアセートを生じ、Zeise 塩と同様の挙動を示すことから、同じような Type に属するものとも考えられる。

ここで、J. Smidt ら¹⁰⁾により開発された、オレフィンからカルボニル化合物合成反応についてであるが、この反応機構に関しても、最近かなり詳細にわたって2, 3の研究がなされてはいるが、反応中間体としてのオレフィン-塩化パラジウム錯体の生成は、あくまで J.S. Anderson ら¹¹⁾の実験に基づく推論であり、反応中にオレフィン-塩化パラジウム錯化合物の生成を直接証明した実験事実がないため、P.P.N. がただちにプロピレンからアセトンの合成反応における、反応中間体に相当する錯化合物であるとは言及できない。

しかしながら、P.P.N. は前報で得られたエチレン-塩化パラジウム錯化合物と同様の反応方式で得られ、しかも、加水分解反応や氷酢酸溶媒中における酢酸ナトリウムの反応などで類似の性質を示すこと、および従来多くのオレフィン-塩化パラジウム錯化合物が単離されているにもかかわらず、プロピレンと塩化パラジウムの錯化合物については報告が見られなかったことから、今回の実験で、2, 3の興味ある事実の認められたことは、この方面に関する研究の一つの知見を与えるものと思われる。

4 アニリンと塩化パラジウムの反応

アニリン 60 cc 中に塩化パラジウム約 4.0 g をいれると、いくぶん発熱して黄色物質の生成が認められた。

さらに 1 hr ほどかきまぜながら反応を続けた後、ろ別することにより、きれいな黄色物質 (以下 A.P.

と略記する) を単離することができた。

A.P. についてX線回折および赤外線吸収スペクトルを測定した。

4.1 A.P. のX線回折

A.P. のX線回折図を図5に示す。

X線回折図には、塩化パラジウムに相当する回折線は認められない。

また、A.P. は約4ヵ月経過しても、黄色の色彩もおとろえることなく、ふたたび測定したX線回折結果は、調製直後と全く同様の回折図形を示したことから、きわめて安定な物質であることがわかった。

4.2 A.P. の赤外線吸収スペクトル

A.P. の赤外線吸収スペクトルを KBr 錠剤法により測定した結果を図6に示す。

得られた A.P. の赤外線吸収スペクトルをアニリンの赤外線吸収スペクトルと比較検討した。

A.P. の赤外線吸収スペクトルにおける $3,200\text{ cm}^{-1}$ 付近と $1,600\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は、アニリンの $3,400\text{ cm}^{-1}$ の ν_{N-H} 、 $1,620\text{ cm}^{-1}$ の δ_{NH_2} 吸収帯が、アニリンが塩化パラジウムに配位したため低波数に移動したものである。

これは、一般に N-H の振動に基づく吸収帯が金属イオンと配位化合物をつくった場合、これら N-H に基づく吸収帯は低

図5 A.P. のX線回折図

図6-1 アニリンの赤外線吸収スペクトル図

図 6-2 A.P. の赤外線吸収スペクトル図

図 7-1 ベンゾニトリルの赤外線吸収スペクトル図

図 7-2 ベンゾニトリル-塩化パラジウム錯化合物の赤外線吸収スペクトル図

波数に移動するといわれていることに基づき解釈した。

1,500 cm^{-1} のフェニル基, および 750, 690 cm^{-1} のフェニルモノ置換特性吸収帯は, アニリンとほとんど同一のところに観測された。

ただ, A.P. において, 750 cm^{-1} の吸収帯が3本に分枝していることについては,

(1) アニリンの赤外図と比較して, とくに移動したと考えられる吸収帯がアニリンの赤外線吸収スペクトルに認められない。

(2) ベンゾニトリル-塩化パラジウム錯化合物 (M.S. Kharasch の方法¹²⁾で調製) とベンゾニトリルの赤外線吸収スペクトルを測定比較したところ, 両者の吸収帯は一致, 760 cm^{-1} のフェニルモノ置換吸収帯は分枝することがなかった。

得られた赤外線吸収スペクトル図を図 7 に示す。

(1), (2) より, アニリンと塩化パラジウムが錯化合物をつくることで生じた結合に基づく吸収帯が重なったものとも考えられる。

ここで, ベンゾニトリル-塩化パラジウム錯化合物を比較の対象としたことは, 芳香族化合物-金属(塩)錯化合物に関する赤外線吸収スペクトルについて十分な知見が示されていないため, よく知られている錯化合物の一つとして選んだ。

ベンゾニトリル-塩化パラジウム錯化合物の赤外線吸収スペクトルでベンゾニトリルの 2,230 cm^{-1} にある $\text{C}\equiv\text{N}$ に基づく吸収帯が2本に分枝することは興味あることだが今回は詳細について検討しなかった。

A.P. 各吸収帯について, 十分な帰属は行なわなかったが, 以上の結果で, A.P. がアニリン-塩化パラジウム錯化合物であることが推定された。

さらに, 次の測定でアニリン-塩化パラジウム錯化合物は, ほぼ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2 \cdot \text{PdCl}_2$ の二量体を形成するものと考えられた。

すなわち, 正しくはかった塩化パラジウム 1.858 g (0.0105 g mol) を, アニリン 40 cc 中でかきまぜながら室温 (18°C) で 6 hr 反応させ, 単離された物質をエチルエーテルでよく洗浄した。

これで A.P. 3.845 g を得た。

重量増加 (3.845 g - 1.858 g) 1.987 g はアニリン 0.0213 g mol に相当, アニリン, 塩化パラジウムのモル比は約 2:1 であった。

以上, アニリンと塩化パラジウムの反応で, きわめて安定なアニリン-塩化パラジウム錯化合物 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2 \cdot \text{PdCl}_2$ の生成することがわかった。

5 総 括

(1) プロピレンと塩化パラジウムの反応を無極性溶媒中で行なったところ, 黄カッ色物質 (本文中, P.P.N. と略記) が単離された。

P.P.N. は X 線回折, 赤外線吸収スペクトルおよび熱分解による生成ガス組成のガスクロマトグラフ分析

などから、ほぼプロピレン-塩化パラジウム錯化合物と推定された。

さらに、P.P.N. について加水分解反応を行なったところアセトンの生成が、また氷酢酸溶媒中で酢酸ナトリウムと反応させたところイソプロペニルアセテートの生成が認められるなど、Zeise 塩と同様な挙動を示すことから、同じような Type の錯化合物に属するものではないかと考えられた。

(2) アニリンと塩化パラジウムの反応から、きわめて安定な、きれいな黄色のアニリン-塩化パラジウム錯化合物 ($C_6H_5NH_2$)₂·PdCl₂ が単離された。

アニリンと塩化パラジウムの反応状況および反応生成物についてX線回折と赤外線吸収スペクトルを測定、得られた結果より生成物について検索した推移について述べた。

謝 辞

本研究の発表を許可された、当社副社長大坪太計雄、種々御助言いただいた当研究所所長吉田信一郎、調査室長清

水信一および実験に援助下さった大協和石油化学(株)川北邦男の諸氏に深く謝意を表します。

文 献

- 1) Smidt, J., et al., *Angew. Chem.*, **71**, 176 (1959). Deutsch 1,059,453 (1959), Deutsch 1,061,767 (1959).
- 2) 斯波, 桐生, 第4回石油学会研究発表会講演
Smidt, J., et al., *Angew. Chem.*, **74**, 93 (1962).
Moiseev, I.I., et al., *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **133**, 377 (1960).
- 3) 斯波, 石油誌, **5**, 342 (1962).
- 4) 守谷, “最新の化学とその応用”, 第13集, 150 (1961) 槇書店.
- 5) Zeise W.C., *Pogg. Ann.*, **21**, 497 (1831).
- 6) Chatt, J. Duncanson, L.A., *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939.
- 7) Smidt, J. Hafner, W., *Angew. Chem.*, **71**, 284 (1959).
- 8) Huttelt, R., et al., *ibid.*, **71**, 456 (1959); *Chem. Ber.*, **94**, 776 (1961).
- 9) Drhn, C., Chien, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4429 (1960).
- 10) 中村, 郡司, 石油誌, **5**, 720 (1962).
- 11) Anderson, J.S., *J. Chem. Soc.*, **1934**, 971.
- 12) Kharasch, M.S., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 882 (1938).