論文

シクロヘキセンおよびスチレン-塩化パラジウム錯体の研究*

中村政宣**, 郡司孝紀**

Studies on Cyclohexene-and Styrene-palladium Chloride Complex Compounds

by Masanobu Nakamura** and Kōki Gunji**

Summary : Cyclohexene- and styrene-palladium chloride complex compounds were prepared by the direct reaction of olefins with palladium chloride in non-polar solvents at room temperature, and were examined by x-ray diffraction and infrared spectroscopy.

It was found that, regardless of used solvents, cyclohexene-palladium chloride complex compounds obtained by direct method were identical with the specimens prepared by the indirect method established by M.S. Kharasch in 1938.

In the preparation of styrene-palladium chloride complex compounds, identical products were obtained in both direct and indirect methods, whenever the same solvent was used.

However, two different types were obtained by either direct or indirect method: one was prepared with benzene as a solvent and the other was with other solvents, e.g. *n*-heptane or *p*-xylene.

1 緒 言

オレフィン-塩化パラジウム錯体の合成法について, M.S. Kharasch¹⁾により確立された間接法に対して, オレフィンと塩化パラジウムの無極性溶媒中における直接反応で合成する方法を検討し, すでにエチレン, プロピレンをはじめ, ペンテン類, ヘキセン-1 およびシクロヘキセンなどの塩化パラジウム錯体を単離, X線回折および赤外線吸収スペクトルなどで観察した結果について報告した²⁾。

最近, W. MacNevin³⁾も特殊な加圧反応容器を用いて, エチレンおよびスチレン-塩化パラジウム錯体を直接法で単離した報告をしているが, 詳細は明らかにされていない。

今回は, オレフィンと塩化パラジウムの直接反応で得られるオレフィン-塩化パラジウム錯体が, M.S. Kharasch¹⁾の間接法で得られる錯体と同一構造を有する錯体であるかについて検討することを目的とした。

そこで, オレフィンとして M.S. Kharasch¹⁾らの報文に示されてあるシクロヘキセンとスチレンを選び, 両法により合成, 単離された錯体についてX線回折および赤外線吸収スペクトルで観察した。

また前報²⁾で, ペンテン類の α -オレフィンと β -オレフィンについて, 塩化パラジウム錯体生成反応過程で興味ある挙動が観測されたが, ついでヘキセンおよびヘプテン類のうち, 二, 三のオレフィンについて塩化パラジウムとの直接反応を n -ヘプタン溶媒中で試みた。

以下, 得られた実験事実を中心に報告する。

2 実 験

2.1 試 料

すでに前報²⁾で記載した試料は, 本実験において同一のものを使用したためここでは省略する。

(1) オクテン-1; Phillips 66 Hydrocarbons (Phillips Petroleum Company) Research grade, 純度 99.95 mol%。

(2) ヘキセン-2, ヘプテン-2, ヘプテン-3; Phillips 66 Hydrocarbons pure grade, 純度 99.0 mol% 以上。

(3) スチレン; 東京化成 GR 品。

(4) n -デカン; Phillips 66 Hydrocarbons, Research grade 99.95 mol%。

2.2 オレフィン-塩化パラジウム錯体の合成

2.2.1 オレフィンと塩化パラジウムの直接反応による錯体の合成

オレフィンと塩化パラジウムの直接反応による錯体の合成反応は前報²⁾同様, 溶媒として一般に無極性といわれている n -ヘプタン, ベンゼンなどを用いた場合と, 溶媒を用いないでオレフィンと塩化パラジウムを反応させた場合の2法により試み観察した。

すなわち, オレフィンと溶媒(n -ヘプタン, ベンゼンなど)を室温(22~25°C)で, マグネチックスターラーを用い, 十分かきまぜ, 後塩化パラジウムを徐々に入れた。

溶媒を用いない場合には, まずオレフィンをかきまぜ, そこへ塩化パラジウムを入れて反応を行なった。

いずれの反応条件下においても, α -オレフィンの場合を除き, 反応開始後3~4hr経過すると, しだいに塩化パラジウムの色に変化して, 反応の進行状態を観測することができた。

* 昭和39年4月11日受理 石油学会第6回研究発表会(昭和38年9月26日)にて発表

** 大協石油株式会社研究所(四日市市大協町)Daikyo Oil Co., Ltd., Research Laboratories (Daikyo chō, Yokkaichi-city, Mie)

オレフィンと塩化パラジウムの直接反応による錯体合成反応の代表的な実験についての反応条件を表1に示す。

反応後ろ別，真空乾燥して結晶性物質を単離した。

2.2.2 間接法によるシクロヘキセンおよびスチレン-塩化パラジウム錯体の合成

M.S. Kharasch らの方法¹⁾に従って，まずベンゾニトリル-塩化パラジウム錯体を合成，ついでベンゾニトリル-塩化パラジウム錯体を，シクロヘキセンおよびスチレンなどとベンゼンあるいは*p*-キシレン溶媒中で反応させ，相当する錯体を合成した。

反応後ろ別，生成錯体を石油エーテルで十分に洗浄，真空乾燥することによって，相当する錯体を単離した。

表1 オレフィンと塩化パラジウムの直接反応 反応条件

実験番号	オレフィン		塩化パラジウム g(mol)	溶媒		反応温度 (°C)	反応時間 (hr)
	オレフィン名	使用量 g(mol)		溶媒名	使用量 (ml)		
CHP-1	シクロヘキセン	41.0(0.5)	4.5(0.025)	—	—	25	6
CHP-2	シクロヘキセン	8.2(0.1)	4.5	<i>n</i> -ヘプタン	50	25	6
CHP-3	シクロヘキセン	8.2	4.5	ベンゼン	50	25	6
SP-1	スチレン	52.0(0.5)	4.5(0.025)	—	—	25	5
SP-2	スチレン	10.4(0.1)	4.5	ベンゼン	60	25	5
SP-3	スチレン	10.4	4.5	<i>n</i> -ヘプタン	60	25	5
SP-4	スチレン	10.4	4.5	<i>p</i> -キシレン	60	25	5
OP-1	ヘキセン-1	8.4(0.1)	4.5(0.025)	<i>n</i> -デカン	50	25	3
OP-2	ヘキセン-2	16.8(0.2)	4.5	<i>n</i> -ヘプタン	50	25	8
OP-3	ヘプテン-2	20.0(0.2)	4.5	<i>n</i> -ヘプタン	50	25	8
OP-4	ヘプテン-3	20.0(0.2)	4.5	<i>n</i> -ヘプタン	50	25	8
OP-5	オクテン-1	55.0(0.5)	4.5	—	—	25	2
OP-6	オクテン-1	11.2(0.1)	4.5	<i>n</i> -ヘプタン	50	25	2

2.3 オレフィン-塩化パラジウム錯体の同定および分析方法

直接，間接両法より得られたシクロヘキセンおよびスチレン-塩化パラジウム錯体について，両者が同一構造を示す錯体であるかを，それぞれX線回折および赤外線吸収スペクトルを測定，観測した。

錯体中のパラジウム含有量は，ニッケルシアン化カリウムによるキレート滴定法で定量分析した。

定量分析値に対しては，再現性を検討するため同一ロットのものにつき2回定量した。

本実験において，X線回折，赤外線吸収スペクトルおよびガスクロマトグラフ分析などの測定を行なったが，前報²⁾と同一の機器を用い，同様の操作条件で行なった。

α -オレフィンと塩化パラジウムの直接反応過程で，紫外および可視吸収スペクトルの測定を行なったが，これには，日立自記分光光度計，EPS-2U型を用い，溶媒として *n*-ヘプタンを用い，1 cm あるいは 0.1 cm 石英セルで 210~650 m μ の波長範囲の測定を行なった。

3 実験結果および考察

3.1 シクロヘキセン-塩化パラジウム錯体

シクロヘキセンと塩化パラジウムの各反応条件における直接反応より単離された生成物と，M.S. Kharasch ら¹⁾によって確立されたベンゾニトリル-塩化パラジウム錯体を経る間接法により合成したシクロヘキセン-塩化パラジウム錯体について，それぞれX線回折および赤外線吸収スペクトルを測定，比

図1 シクロヘキセン-塩化パラジウム錯体の赤外線吸収スペクトル図 (KBr 錠剤法)

較観察した。

その結果，すべてのX線回折図および赤外線吸収スペクトルの指紋領域における各吸収帯とも全く一致した。

これで，エチレン-塩化パラジウム錯体同様²⁾，M.S. Kharasch ら¹⁾の間接法で得られる錯体と同一構造を有するシクロヘキセン-塩化パラジウム錯体が，シクロヘキセンと塩化パラジウムの直接反応により，容易にしかも Kharasch 法で得られるよりはるかに安定なものが単離できることが明らかになった。

シクロヘキセン-塩化パラジウム錯体の赤外線吸収スペクトル図を図1に示す。

3.2 スチレン-塩化パラジウム錯体

直接および間接両法により，それぞれ単離されたスチレン-塩化パラジウム錯体について，3.1 で述べたシクロヘキセン-塩化パラジウム錯体と同様の方法で観測を行なった。

以下，本文の説明にスチレンと塩化パラジウムの各直接反応および Kharasch 法で単離された錯体について (i)~(vi) のように略記する。

(i) 反応 SPD; (実験番号 SP-1 に相当)，スチレンと塩化パラジウムの溶媒を用いないで行なった直接反応を指す。

(ii) 反応 SPB; (実験番号 SP-2 に相当)，スチレン，塩化パラジウムのベンゼン溶媒中における直接反応。

(iii) 反応 SPH; (実験番号 SP-3 に相当)，スチレン，塩化パラジウムの *n*-ヘプタン溶媒中における直接反応。

(iv) 反応 SPX; (実験番号 SP-4 に相当)，スチレン，塩化パラジウムの *p*-キシレン溶媒中における直接反応。

(v) K_{SPB}-錯体; ベンゾニトリル-塩化パラジウム錯体とスチレンの反応をベンゼン溶媒中で行ない，単離されたスチレン-塩化パラジウム錯体。

(vi) K_{SPX}-錯体; ベンゾニトリル-塩化パラジウム錯体とスチレンの反応を *p*-キシレン溶媒中で行ない，単離されたスチレン-塩化パラジウム錯体を指す。

まず各反応より単離された錯体のX線回折図を比較検討した結果，反応 SPB より単離された物質のX線回折図における各回折線は，K_{SPB}-錯体の各回折線と全く一致し，反応 SPD，反応 SPH，および反応 SPX より単離された物質のX線回折図は，K_{SPX}-錯体のそれと全く一致した (各反応については，十分に検討して再現性のあることを確認した)。

赤外線吸収スペクトル図も，X線回折図と同様の結果が得られた。

図2 スチレン-塩化パラジウム錯体のX線回折図

図3 スチレン-塩化パラジウム錯体の赤外線吸収スペクトル図 (KBr 法)

スチレン-塩化パラジウム錯体の X 線回折図および赤外線吸収スペクトル図を図2および図3に示す。

すなわち、スチレン-塩化パラジウム錯体は、スチレンと塩化パラジウムの直接反応でも、また M.S. Kharasch ら¹⁾ のベンゾニトリル-塩化パラジウム錯体を経由する間接法でも、合成反応に使用する溶媒により、二つの異なる構造を示す錯体 (K_{SPB} -type 錯体と K_{SPX} -type 錯体) を生成することが明らかになった。

スチレン-塩化パラジウム錯体の構造に関しては、1955 年、J.R. Holden と N.C. Baenziger⁴⁾ により、M.S. Kharasch

ら¹⁾ の方法で合成したスチレン-塩化パラジウム錯体について、X 線結晶解析が行なわれ、絶対配置が決定された。

以来、スチレン-塩化パラジウム錯体の結晶構造については、J. R. Holden ら⁴⁾ によって決定された塩化パラジウムに対して、スチレンが *trans* に配位した二量体構造として、ただひとつ存在するものと考えられてきた。

しかし、ここでスチレン-塩化パラジウム錯体には、少なくとも K_{SPB} -type 錯体と K_{SPX} -type 錯体の二つの型の存在が明らかになったわけだが、N.C. Baenziger ら⁴⁾ は、エチレン-塩化パラジウム錯体の構造解析論文には、錯体合成反応に使用した溶媒について Benzene or Xylenes と報告しているが、スチレン-塩化パラジウム錯体の合成反応に使用した溶媒に関しては明示していないため、 K_{SPB} -type 錯体および K_{SPX} -type 錯体のいずれについて構造解析を試みたかは、現在のところ認知す

ることはできない。

また、前報²⁾ で示したエチレン-塩化パラジウム錯体および 3.1 ですでに述べたシクロヘキセン-塩化パラジウム錯体については、一般にいわれている無極性溶媒を使用する限り、錯体生成反応に関しては全く溶媒効果は認められなかった。

ここでいう溶媒効果 (錯体合成反応において使用する溶媒により、異なるタイプの錯体を与えることに対していう) は、スチレンなどの芳香族オレフィン類と塩化パラジウム錯体合成反応過程における特異性とも考えられるが、現在の実験段階では推測するだけの十分な実験結果が得られていないため、今後の課題としたい。

ここでは、現在までに検討して得られた二、三の実験事実に基づき、以下に若干の考察を試みたい。

4.1 (a) 最近、W.N. MacNevin と A. Giddings⁵⁾ によって、モノスチレン-塩化パラジウム錯体 $[(C_6H_5)_2PdCl_2]$ とディスチレン-塩化パラジウム錯体 $(C_6H_5)_2PdCl_2$ 、混合物の単離について報告されている。

そこで、 K_{SPB} -type 錯体と K_{SPX} -type 錯体について、同様のことが考えられたため、錯体合成反応における物質収支を求め、さらに単離錯体中の含有パラジウム量の定量分析を行なった。

錯体合成反応の物質収支計算より K_{SPB} -type 錯体、 K_{SPX} -type 錯体の両者いずれにおいても塩化パラジウム 1 mol に対して、1 mol のスチレンが反応することが確かめられた。

一方、生成錯体のパラジウム含有量は定量分析の結果、 K_{SPB} -type 錯体 Pd% 38.14, K_{SPX} -type 錯体 Pd% 37.69 となり、 $[(C_8H_9)PdCl_2]$ としての計算値 Pd% 38.07, $(C_8H_9)_2PdCl_2$ としての計算値 Pd% 45.70 の値と比較すると、 K_{SPB} -type 錯体、 K_{SPX} -type 錯体両者とも $[(C_8H_9)PdCl_2]$ と判断された。

(b) K_{SPB} -type 錯体 $\longleftrightarrow$ K_{SPX} -type 錯体の interconversion について観察した。

K_{SPB} -type 錯体は、*n*-ヘプタン、*p*-キシレン溶媒には室温で溶解しなかったが、 K_{SPX} -type 錯体は室温でベンゼンに溶解する傾向が見られた。

そこで、 K_{SPX} -type 錯体を室温でベンゼン溶媒中に入れて、直接反応による錯体合成反応方式と同様に、マグネチックスターラーを用いてかきまぜながら反応を行なった。

錯体は初期過程において、ベンゼン溶媒中に溶解する傾向が認められたが、完全に溶解しないうちに結晶性物質の生成が観察された。1~2 hr 経過後、ろ別して単離された物質を真空乾燥して、X線回折を行なったところ、単離された物質は K_{SPB} -type 錯体であることが確認された。

(c) K_{SPB} -type 錯体と K_{SPX} -type 錯体両者の赤外線吸収スペクトルは、指紋領域における二、三の吸収帯が異なる点を除けば類似のスペクトルが得られた。

スチレン-塩化パラジウム錯体の赤外線吸収スペクトルでは、リガンドであるスチレンのみが本実験の測定領域では赤外活性であるから、 K_{SPB} -type 錯体と K_{SPX} -type 錯体の赤外線吸収スペクトルが類似していることは当然のことかもしれぬが、両 type の錯体のリガンド、そのものの構造に本質的差のない証査になる。

(a),(b),(c) の諸点および溶媒は錯体生成に直接寄与しない（ベンゼンと塩化パラジウムは錯体を作らない、もちろん *n*-ヘプタン、*p*-キシレンも同様生成しない）ことが従来の実験からも十分考えられるので、 K_{SPB} -type と K_{SPX} -type 両錯体の相違は、塩化パラジウムに対するリガンドであるスチレンの立体配置によるものと考えられる。

一見、単純なスチレン-塩化パラジウム錯体の合成反応過程で、かかる構造異性の錯体が、一般に使用されているベンゼン、*p*-キシレンなどの溶媒によって単離されることは、非常に興味あることと思われる。

3.3 オレフィンと塩化パラジウム錯体の直接合成反応における α -オレフィンと β -オレフィンの挙動

前報²⁾で、ペンテン-1 とペンテン-2 およびヘキセン-1 などと

塩化パラジウムの直接反応による錯体生成反応過程で、興味ある挙動を示す実験事実の認められたことについて報告したが、さらにヘキセン-1、ヘキセン-2、ヘプテン-3 およびオクテン-1 などと塩化パラジウムの直接反応によるオレフィン-塩化パラジウム錯体の合成反応を試みた。

β -オレフィン類およびヘプテン-3 などと塩化パラジウムの直接反応では、いずれも黄カッ色の錯体と思われる結晶性物質が単離された。

各オレフィン-塩化パラジウム錯体につき、X線回折および赤外線吸収スペクトルを測定した。

得られた結果の代表的なものとして、ヘキセン-2-塩化パラジウム錯体とヘプテン-3-塩化パラジウム錯体のX線回折図を図4、図5に、ヘキセン-2-塩化パラジウム錯体およびヘプテン-2-塩化パラジウム錯体の赤外線吸収スペクトル図をそれぞれ図6、図7に示す。

一方、ヘキセン-1 は *n*-デカンを溶媒とし、またオクテン-1 は *n*-ヘプタン溶媒中で、それぞれ塩化パラジウムとの直接反応を行なったが、反応開始後 2 hr ほど経過すると、反応初期、溶液中に懸濁状態にあった塩化パラジウムは完全に溶解して、赤カッ色の透明な溶液となった。

さらに反応を数時間以上も継続したが、反応容器の器壁に少量の樹脂状物質の生成が認められたほか、結晶性物質を単離するにはいたらなかった。

生成した赤カッ色の透明溶液について、(i) 加水分解反応と (ii) 紫外および可視部の吸収スペクトルを測定した。

(i) ヘキセン-1 と塩化パラジウムを *n*-デカン溶媒中で約 2 hr 反応させ、得られた溶液に対してほぼ等量の水を加え、

図4 ヘキセン-2-塩化パラジウム錯体のX線回折図

図5 ヘプテン-3-塩化パラジウム錯体のX線回折図

図6 ヘキセン-2-塩化パラジウム錯体の赤外線吸収スペクトル図(KBr 錠剤法)

図7 ヘプテン-2-塩化パラジウム錯体の赤外線吸収スペクトル図(KBr 錠剤法)

30°C で約 30 min かきまぜるとパラジウムブラックが析出, 反応後ろ別しパラジウムブラックを分離して得られた溶液につき, ガスクロマトグラフ分析した結果, *n*-ブチルメチルケトンがヘキセン-1 に対して約 50% の収率で得られた。

また, オクテン-1 と塩化パラジウムの *n*-ヘプタン溶媒中での反応で得られた溶液についても, 同様の実験を 50°C で行なったところ, *n*-ヘキシルメチルケトンがオクテン-1 に対して約 30% の収率で得られた。

(ii) 紫外, 可視部吸収スペクトル測定の結果, 両者ほとんど同一の 248 mμ および 460 mμ 付近に極大吸収をもつオレフィン類とは全く異なる, 特徴ある吸収スペクトルが得られた。

紫外部 248 mμ 付近の吸収帯は, おそらくオレフィンの E-Band の bathochromic shift したもののか, あるいは多核錯体であることに起因するものと考えられる。

得られた吸収スペクトル図を図 8 に示す。

図8 オクテン-1 と塩化パラジウム, *n*-ヘプタン溶媒中反応生成物の吸収スペクトル図 (反応開始後 2 hr)

現在のところ, C₆ 以上の α-オレフィン類としては, ヘキセン-1 とオクテン-1 について実験結果が得られているだけだが, 一般に C₆ 以上の α-オレフィン類は塩化パラジウムと錯体を生成しないのではなく, 結晶性錯体を立体障害などで生成しにくいものと推察される。

4 総 括

オレフィンと塩化パラジウムの直接反応で単離されるオレフィン-塩化パラジウム錯体が, M.S. Kharasch らによって確立されたベンゾニトリル-塩化パラジウム錯体を経由する間接法によって得られるオレフィン-塩化パラジウム錯体と同一構造を示す錯体であるかを, M.S. Kharasch らの報文に示されているシクロヘキセンおよびスチレン-塩化パラジウム錯体について検討した。

両法より単離された錯体につき, X線回折および赤外線吸収スペクトルを測定, 同定を行なった結果, オレフィンと塩化パラジウムの直接反応より単離されたオレフィン-塩化パラジウム錯体は, Kharasch 法で合成した相当する錯体と同一構造を示すものであることが明らかにされた。

ただ, スチレン-塩化パラジウム錯体については, 直接反応でも, また Kharasch らの間接法でも錯体生成反応過程に溶媒効果が認められ, 反応に使用する溶媒により異なる二つのタイプの錯体を得られた。

また, ヘキセン-1, ヘキセン-2, ヘプテン-2, ヘプテン-3 およびオクテン-1 などと塩化パラジウムの直接反応によるオレフィン-塩化パラジウム錯体の合成反応を試みた。

ヘキセン-2, ヘプテン-2, ヘプテン-3 などと塩化パラジウムの直接反応では, 相当すると考えられる黄カッ色の結晶性物質を単離することができたが, ヘキセン-1 およびオクテン-1 などの α-オレフィン類と塩化パラジウムとの錯体は単離することができなかった。

これら α-オレフィン類と塩化パラジウムの無極性溶媒中における直接反応では, 塩化パラジウムは完全に溶解, 赤カッ色の透明な溶液が得られた。加水分解反応, 紫外可視吸収スペクトル測定結果より, 一般に C₆ 以上の α-オレフィン-塩化パラジウム錯体は生成しないのではなく, 結晶性物質として単離しにくいものと考えられた。

謝辞

本研究の発表を許可された当社副社長大坪太計雄, 種々御助言くださった当研究所長吉田信一郎, 調査室長古川恒義および実験に協力くださった当研究所の福島瑞夫の各氏に謝意を表す。

文 献

- 1) Kharasch, M.S., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 882 (1938).
- 2) 中村, 郡司, 石油誌, **5**, (10), 720 (1962); **8**, (3), 191 (1963); **8**, (9), 695 (1963).
- 3) MacNevin, W.M., Giddings, S.A., *Chem. & Ind. (London)*, **1960**, 1191.
- 4) Holden, J.R., Baenziger, N.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4987 (1955).
- 5) Dempsey, J.N., Baenziger, N.C., *ibid.*, **77**, 4984 (1955).