4 総 括

ジアルキルスズオキシド(R_2SnO , $R=CH_3$, $n-C_4H_9$)と酢酸エステルとの反応によりトリアルキルスズ型化合物を得たが, エステルのかわりに高級アルコール($R'OH$)を用いても, 収率良くトリアルキルスズアルコキシドを生成することがわかった。後者の反応では中間に $R'O(R_2SnO)_nR'$ ($n=1, 2, \dots$) が生成され, これが熱分解をうけたものと考えられる。 $R=n-C_4H_9$ では概して $n \geq 2$ 型のものの方が, $n=1$ 型のものよりもトリブチルスズアルコキシドを生成しやすいが, $n=1$ 型のものでも熱分解を十分に行えば, ブチル基の不均化が起こり目的物を生成した。

$R=CH_3$ では $n=1$ 型のは単離することができず, これは $n \geq 2$ 型のものにくらべ熱的に不安定で, 容易にメチル基の不均化がおこったものと考えられる。これを支持する結果として, ジメチルスズジメトキシド単独のあるいは, これにジメチルスズオキシドを添加した系の熱分解において, トリメチルスズメトキシドの収率にはほとんど差はなく定量的であり, また, ジメチルスズジクロリドとナトリウムアルコキシド($RONa$, $R=n-C_6H_{13}$, $n-C_8H_{17}$)との反応生成物の熱処理においても, トリメチルスズアルコキシドのみが定量的に得られ, ジメチルスズジアルコキシドは認められなかった。

金, 銀, 白金, パラジウムのナフテネートおよびビスオキシムパラジウムジクロリドの合成

(昭和 43 年 12 月 7 日 受理)

滝口 利夫*¹・黒崎 勝利*²・阿部 光雄*¹

ナフテン酸ナトリウムと貴金属塩(塩化金酸, 塩化金酸カリウム, 塩化白金酸, テトラクロロパラジウム酸, 硝酸銀)との反応により金, 銀, 白金, パラジウムのナフテネートを合成した。またテトラクロロパラジウム酸とオキシム(アセトキシム, アセトアルドキシム, メチルエチルケトンオキシム, メチルイソブチルケトンオキシム, ベンズアルドキシム, フルフラルドキシム, シクロヘキサノンオキシム)より $(RR'C:NOH)_2PdCl_2$ なる一般式で表わされる一連のビスオキシムパラジウムジクロリドを合成した。生成物の多くは文献に記載のない安定な結晶性物質であり何れも熱分解によって対応する金属を析出する。

1 緒 言

焼成により導電性金属面を形成する導電塗料, あるいはガラス, 陶磁器等の装飾用貴金属の分野においてはその素材として古来, テルペン類の一硫化物と貴金属塩の反応により得られるいわゆる貴金属パルサム¹⁾が賞用されその後メルカプチド²⁾特に3級メルカプチドを主成分とするものが提唱された。著者等は従来よりこの分野における新しい素材となる貴金属化合物の検討を行ない既報³⁾において複素環チオール, N,N -ジオルガノジチオカルバミン酸の貴金属(Pd , Ag , Au)誘導体を主体とした一連の実験結果を報じた。

その後の研究においてイオウを含まない新素材の開発を目的とし各種のカルボキシレート, キレート化合物の検討を行ってきたがいくつかのモノオキシムのパラジウム化合物, 白金, 金, 銀, パラジウムのナフテネートが実用上の諸条件*³の多くを充た

すことをみとめた。貴金属ナフテネートについては従来 Ag , Au について断片的な記録があるのみであり, またビスオキシムパラジウムクロリドについてはビスアセトキシムパラジウムジクロリド⁴⁾について簡単な記載があるのみで, それ以外のものはいずれも文献未知の新物質であるので, 合成に関する二, 三の知見とともに以下に報告する。

2 実験ならびに結果

2-1 オキシムの合成

アセトン (bp 56°C), メチルエチルケトン (bp 79~80°C), メチルイソブチルケトン (bp 115~116°C), アセトアルデヒド (bp 20°C), ベンズアルデヒド (bp 175~177°C), フルフラール (bp 160~161°C) は市販品を精製, 上記沸点のものをを用いた。これらのアルデヒド, ケトンよりヒドロキシルアミン塩酸塩(あるいは硫酸塩)との反応ではほぼ同様の操作で対応するオキシムを得た。一例をフルフラルドキシムにつき略記する。ヒドロキシルアミン塩酸塩 35 g (0.5 mol) を 150 ml の蒸留水に溶解, これに水酸化ナトリウム 20 g (0.5 mol) を少量ずつ加えて溶解, 攪拌しつつ 48 g (0.5 mol) のフルフラールのエーテル溶液を滴下する。エーテル層を分離, 水洗したのち減圧でエーテルを除き黄白色粗結晶を得た。これを石油エーテルから再結晶して 51 g (92%) のフルフラルドキシムを mp 71~72°C の白色針状結晶として得た。他のオキシムも, 同様にして得た。すなわち, アセトキシム (mp 58~59°C), メチルエチルケトンオキシム (bp 29°C/3mmHg),

*1 Toshio TAKIGUCHI, Mitsuo ABE 群馬大学工学部合成化学科: 桐生市天神町。

*2 Katsutoshi KUROSAKI 昭栄化学工業株式会社: 東京都練馬区豊玉北。

*3 合成上の充分な再現性, 収率, 生成物の安定性, 有機溶剤に対する溶解性, 添加助剤 (Bi, Cr, Rh ロジネート) との相溶性, 焼成面の連続性。

1) F. Chemnitz, *Sprechsaal*, 60, 182 (1927); P. P. Budnikoff, *Ber.*, 55, 3848 (1922); 中土, 工化, 60, 694 (1957); 中土, 化学の領域, 3, 503 (1949)。

2) B. P., 934182 (1959); 日特公, 4980 (1961); 2955 (1962); 12846 (1963); 15342 (1965)。

3) 滝口, 浅田, 中込, 阿部, 黒崎, 工化, 70, 1182 (1967)。

4) A. V. Babaeva, I. I. Lyuboshits, *Doklady Acad. Nauk S. S. R.*, 89, 681 (1953)。

メチルイソブチルケトンオキシム (bp 30~31°C/3 mmHg), ベンズアルドキシム (mp 35°C), アセトアルドキシム (mp 44~45°C) である。シクロヘキサノンオキシムは市販品を精製, mp 89~90°C のものを用いた。KBr 錠剤法あるいは液膜法によるこれらオキシム類の NaCl 領域における赤外吸収スペクトルは, いずれも C=NOH による吸収帯として 1645~1685 cm⁻¹ (ν_{C=N}), 925~955 cm⁻¹ (ν_{N-O}) にそれぞれ鋭い吸収を示した。

2.2 貴金属塩水溶液の調製

硝酸銀は市販品を用い, Ag=10% 水溶液とした。塩化金酸は粒状金より常法⁵⁾により調製, Au=10% の水溶液とした。またこれより塩化金酸カリウムを調製, 同一濃度の水溶液とした。パラジウム塩は純金属を 0.1 mm に圧延, 脱脂処理した後王水に溶解, 脱硝をくりかえし, Pd=10% のテトラクロロパラジウム酸⁶⁾水溶液とした。白金はパラジウムと同様の操作で Pt=10% の塩化白金酸⁶⁾水溶液, および塩化白金酸カリウム⁶⁾水溶液とした。

2.3 貴金属塩とオキシムとの反応

2.3.1 パラジウム化合物 メチルイソブチルケトンオキシム誘導体の合成を例にとり詳記する。

パラジウム 5 g を含む前記水溶液を約倍量の蒸留水で希釈, かきまぜメチルイソブチルケトンオキシム 16.1 g (0.14 mol) のクロロホルム溶液を滴下する。水層は徐々に褪色しクロロホルム層は暗橙色となる。必要に応じクロロホルムを追加し液温を 40°C に保ち約 1 時間かきまぜると水層はほとんど無色となりパラジウムイオン⁴⁾の存在を示さなくなる。水層を傾瀉で抜き, 数回 30°C の温水でクロロホルム層を水洗, 水溶上で乾固して黄橙色微結晶塊を得た。これを n-ヘキサン・クロロホルム (1:1) より再結晶して mp 188~190°C の黄色結晶 16.9 g を得た。分析値 Pd⁵⁾=26.0%, N=6.8%, Cl⁶⁾=17.9%, 赤外吸収スペクトルよりビスメチルイソブチルケトンオキシムパラジウムジクロリドと同定した。(CH₃·C₄H₉C : NOH)₂PdCl₂ に対する計算値は Pd = 26.1%, N=6.9%, Cl=17.2% である。

同様の操作で得られたパラジウム化合物は次のとおりであり, 融点, Pd%, N%, Cl% の順に列記する。なお [] 内の数字はビスオキシムパラジウムジクロリドに対する計算値を示す。

ビスアセトアルドキシムパラジウムジクロリド: 150~160°C (分解); 35~36 [36.1]; 10.2 [9.5]; 22.2 [23.8]; ビスアセトキシムパラジウムジクロリド: 227~229°C; 33.3 [32.9]; 8.6 [8.7]; 19.6 [21.7], ビスメチルエチルケトンオキシムパラジウムジクロリド: 184~186°C; 29.6 [30.3]; 7.7 [8.0]; 19.4 [20.0], ビスベンズアルドキシムパラジウムジクロリド: 97~104°C; 26.0 [25.4]; 6.4 [6.7]; 16.0 [16.7], ビスフルフラルドキシムパラジウムジクロリド: 208~211°C; 26.2 [26.6]; 6.6 [7.0]; 17.0 [17.6]; ビスシクロヘキサノンオキシムパラジウムジクロリ

ド: 197~199°C; 26.0 [26.4]; 6.8 [7.0]; 17.5 [17.4]。これらパラジウム化合物はいずれも安定な結晶性固体であり, 再結晶をくりかえした純品についての X 線粉末回折図を同定上の資料として記録した。すなわち,

I/I_0 1.00 0.27 0.09 0.11 0.07

d, KX 9.12 5.68 5.34 4.65 4.58

I/I_0 0.34 0.49 0.73 1.00

d, KX 4.51 5.67 6.15 8.43

I/I_0 0.35 1.00

d, KX 7.38 7.01

I/I_0 0.23 0.50 1.00 0.40

d, KX 5.95 7.26 7.92 8.35

I/I_0 1.00 0.44 0.34

d, KX 9.21 5.37 5.28

I/I_0 1.00 0.49 0.57 0.45 0.44

d, KX 9.73 8.48 5.25 4.98 4.90

I/I_0 0.58 0.21 1.00 0.71

d, KX 5.51 6.81 8.35 8.82

これらパラジウム化合物の有機溶剤に対する溶解性はジメチルスルホキシド, ジメチルホルムアミドに易溶, クロロホルム, アセトンに可溶でありエーテル, トルエン, ベンゼンに難溶, ヘキサンに不溶であった。パラジウムより算出した収率は平均 86% であった。

2.3.2 金, 白金, 銀化合物 塩化金酸水溶液中にアセトンオキシムのクロロホルム溶液を滴下, かきまぜると水層は徐々に褪色されクロロホルム層が黄橙色に着色する。水層が無色になるまでオキシム溶液を加えた後クロロホルム層を分離, 水洗, 減圧下でクロロホルムを除いて褐色油状物を得た。生成物は 200°C 近辺に加熱すると急速に分解して金を析出する。他のオキシムもほぼ同様の生成物を与えるが, これらの金化合物はいずれも光に対して不安定であり, 直射日光のもとでは数時間で大部分の金を微粒子状に析出する。溶液の場合も同様であり 1 昼夜の放置で容器内面に金鏡を生ずる。白金, 銀についても同様の実験を試みたが白金の場合は数時間の攪拌においても水層の脱色がみられず, 又銀の場合は大部分の銀イオンが水層に残留し, パラジウムの場合のような安定な錯化合物の生成がみられなかった。

2.4 ナフテネートの合成

2.4.1 ナフテン酸およびナトリウムナフテネート 原料ナフテン酸は bp 117~133°C/3 mmHg の範囲にあり $n_D^{25}=1.4842$, 中和当量よりの分子量⁷⁾は 290~310 であり, 炭素数 17~18 程度のシクロパラフィンモノカルボン酸の混合物と推定される。液膜法による NaCl 領域の赤外吸収スペクトルもこの構造を支持する。原料ナフテン酸を等容のエタノールと混合, これに当量の水

*7 1.4 ジオキサン中の氷点法による分子量は平均 297 を示す。

*4 ジメチルグリオキシムのエタノール溶液で定性した。

*5 800°C 焼成による重量法, 硝酸分解物に対するジメチルグリオキシムキレートによる重量法を併用した。

*6 ステンレスボンベ中で Na₂O₂ で分解, 塩素イオンの定量によった。

5) 永井, 久保編 “工業薬品事典”, 日刊工業新聞社(1964) p. 119.

6) 日本化学会編, “実験化学講座(第9巻)無機化合物の合成と精製”, 丸善 (1958) p. 370.

酸化ナトリウムを加えて約8時間加熱還流し, 水と任意の割合で白濁することなく混合するに到ったものを爾後の反応に用いた。生成物は淡褐色透明な粘稠液体であり無機酸で中和すると原料ナフテン酸を再生する。

2・4・2 貴金属ナフテネート

銀ナフテネート: ナトリウムナフテネート 49.3 g (約 0.15 mol) のエタノール溶液 100 ml を常温で攪拌しつつこれに硝酸銀 17 g (0.1 mol) を含む水溶液 150 ml を約1時間にわたって滴下する。硝酸銀の滴下とともに徐々に白色沈殿を生成する。得られた沈殿は2回エタノールで洗浄, 減圧下で乾燥して 59.8 g (98%) の銀ナフテネートを mp 130~160°C の白色粉末として得た。テトラヒドロフランより再結晶した白色微結晶は mp 167~173°C であり Ag% は重量法, 容量法ともに 26.7~27.3 の範囲にあり, 原料ナフテン酸の分子量に対応した値を示す。ヘキサン, エタノール, アセトンに不溶でありテトラヒドロフラン, クロロホルム, トルエンに可溶であった。銀ナフテネートのクロロホルム溶液は 500~550°C の加熱によりガラス面上に光輝ある連続性銀面を形成する。充分洗浄, 乾燥した銀塩は光に対してかなり安定であり6ヶ月の保存においても変色, 溶解度の変化等を見とめない。

金ナフテネート: 塩化金酸水溶液とナトリウムナフテネートの直接の反応は再現性に乏しく収率^{*8}, 生成物の Au% が一定しない。金ナフテネートの満足すべき合成は塩化金酸カリウムとの反応また場合によりアンモニア水の併用により達せられた。一例を

次に記す。

ナトリウムナフテネートの 42% エタノール溶液 132 g に 28% アンモニア水 30 g を加え蒸留水で 500 ml に希釈する。40~45°C に保温, 攪拌しつつこれに Au=10% の塩化金酸カリウム水溶液 110 g を約1時間にわたって滴下する。徐々に黄褐色沈殿が生成する。全量を加えた後液温を 70~75°C とし, 約1時間攪拌をつづけると生成物は褐色油状物となり水層は無色透明となる。水層を傾瀉で除き油状物をクロロホルムで希釈, 水洗をくりかえした後クロロホルム溶液を約半量に濃縮, これをアセトン中に滴下すると橙黄色粉末が沈殿する。これをロ別, 乾燥して, Au=40% の金ナフテネート 72.1 g (97%) を得た。融点は 147~155°C でありクロロホルム, ジブチルアミンに易溶, ラベンダー油, トルエンに可溶, ナフテン酸に熱時可溶, エーテル, エタノール, アセトンに難溶であった。金ナフテネートのクロロホルム, ジブチルアミン溶液は 400~450°C の加熱によりガラス上に光輝ある金面を形成する。

白金, パラジウムナフテネート: 塩化白金酸, テトラクロロパラジウム酸とナトリウムナフテネートとの直接の反応はともに金属の析出が著しく良好な結果を与えない。金の場合に準じてアンモニア水を併用することによってほぼ同様の過程とともに黒色粘稠な油状物を得た。金属含有量は, パラジウムについては 9~10%, 白金については 11~13% であった。何れもクロロホルム, トルエン, ラベンダー油等の植物油に易溶であり, これらの溶液は 300~400°C の加熱で光輝ある金属面をガラス上に形成する。

*8 特に高濃度の反応においては金の析出が著しい。