(7) シアンイオンで覆われたパラジウムならびに塩化パラジウムでは、配位子（シアンイオンあるいは塩素イオン）の効果によりプロピレンが π 配位をされると考えられる。

発表を許可された会社当局、本研究に先行し、本研究の動機に

なったオキシシアン化反応プロセスの研究に参画された旭化成技術研究所の諸氏（リーダーの小南直也博士、同僚の丁野昌純、田村直弘、木村武夫、桜井勲男を始めとした諸氏）に深謝致します。

オキシシアン化触媒における配位子の効果^{*1,*2}

(昭和45年12月25日受理)

中 島 齊^{*3}

パラジウム触媒を用いるプロピレンのオキシシアン化反応において、いろいろな配位子をカリウム塩のかたちで加えて、配位子の触媒活性ならびに生成物の異性体分布への影響を調べた。分光化学系列で序列の低い配位子ほど触媒活性増大への寄与が大きい。これは、配位子場の弱い配位子ほど、パラジウムと反応中間体のシアンイオンの強過ぎる配位結合を弱め、活性化する効果が大きいためであろう。生成物の異性体分布は配位子の種類により変わることがわかった。同一種のハロゲン原子を含む配位子は、同じ程度の触媒活性の増加をもたらした。これらの配位子はハロゲン原子でパラジウムに配位しているものと思われる。

1 緒 言

オレフィン類のシアン化水素と酸素による酸化シアン化反応、オキシシアン化¹⁻³⁾における触媒のパラジウムへの配位子の効果調べのため、前報⁴⁾に引続いてプロピレンのオキシシアン化をとり上げて、種々の配位子(X)をカリウム塩(KX)のかたちで触媒に加えて、触媒活性ならびに生成ニトリルの異性体分布に対する影響を調べた。

2 実 験

反応装置、分析方法ならびに原料は前報⁵⁾に同じである。実験は通常の流通式固定反応装置で行ない、分析には水素炎イオン化検知式ガスクロマトグラフを用いた。

触媒は塩化パラジウム（日本エンゲルハルド製）を常法でシリカゲル（洞海化学製、S-25 A）に担持し、水素気流中で、300°Cで3時間処理し還元した。このパラジウム触媒をカリウム塩（市販の特級品）の水溶液に浸し、湯浴上で蒸発乾固した。パラジウムの含量は0.1 g-atom/l、カリウム塩はカリウム原子で数えて、0.2 g-atom/lである。

反応温度は特に断らない限り300°C、原料ガスはプロピレン15%、シアン化水素2.5%、酸素5%、窒素77.5%よりなる。空間速度は微分反応として取扱えるように触媒により変えた。標準的空間速度は2400 hr⁻¹である。

3 結果と考察

種々の配位子(X)をカリウム塩のかたちで加えた触媒（パラジウム-KX 触媒）によるプロピレンのオキシシアン化の結果を表1～4に示した。

表1には種々の配位子を分光化学系列の序列にしたがって並べて、それらの触媒への効果を示した。表1より、配位子の分光化学系列における序列とオキシシアン化触媒活性との間には密接な関係が認められる。すなわち、分光化学系列で序列の低い配位子ほど活性へ大きく寄与している。

分光化学系列とは配位子場の強さ、すなわち配位の安定性（強

表1 配位子の効果（分光化学系列との関係）

配 位 子	触 媒 活 性 ^{a)}		選 択 性 (n/i)	
	初 期	3 時間後	初 期	3 時間後
—	37	1.7	7.0	2.0
CN ⁻	1.8	2.1	1.43	1.16
NO ₂ ^{-b)}	4.2	3.2	1.30	1.27
SO ₃ ⁼	9.1	10.4	1.44	1.45
EDTA ^{4-c)}	7.4	—	1.72	—
NCS ^{-d)}	8.7	10.7	2.09	1.26
ONO ₂ ⁻	21.7	13.3	2.08	1.95
OSO ₃ ⁼	15.1	17.7	1.29	1.30
CH ₃ COO ⁻	0.4	1.9	6.68	1.84
F ⁻	4.2	4.6	1.26	1.20
Cl ⁻	62.2	21.2	1.51	1.53
Br ⁻	339	108	1.66	1.84
I ⁻	463	253	1.10	0.92

a) NTP $\mu\text{l}/\text{min}\cdot\text{ml-catalyst}$.

b, d) Nで配位した場合の序列。

c) エチレンジアミン四酢酸ナトリウム

*1 この報文を「オキシシアン化反応機構の研究(第3報)」とする。

*2 前報(第2報)、中島 齊、工化、74、1544 (1971)。

*3 Hitoshi NAKAJIMA 旭化成工業株式会社技術研究所：東京都板橋区中台3丁目。

1) 小南直也、中島 齊、田村直弘（旭化成）、日特公 昭 44-19244。

2) N. Kominami, H. Nakajima, T. Kimura, M. Chono, N. Tamura, T. Sakurai, *Bull. Japan Petrol Inst.*, 13, (1)

109 (1971)。

3) 小南直也、有機合成協会誌、27, No. 3, 219 (昭 44)。

4) 中島 齊、工化、74、1544 (1971)。

表 2 配位子の効果 (カルボン酸塩)

配 位 子	触媒活性 ^{a)}		選択性 (<i>n/i</i>)	
	初 期	3 時間後	初 期	3 時間後
CH ₃ COO ⁻	0.4	1.9	6.68	1.84
CF ₃ COO ⁻	14.3	13.0	1.97	1.40
CCl ₃ COO ⁻	72.1	67.0	1.86	1.32
CCl ₃ COO ⁻	71.3	22.0	1.82	1.62
-COO ⁻	43.3	40.9	1.59	1.45
-COO ⁻	25.6	—	1.61	—
-COO ⁻	6.8	6.2	1.81	1.65
-COO ^{-b)}	5.2	—	1.22	—

a) NTP $\mu\text{l}/\text{min}\cdot\text{ml}$.

b) 200°C での反応.

表 3 配位子の効果 (ヨウ素化合物)^{a)}

配 位 子	触媒活性 ^{b)}	選択性 (<i>n/i</i>)
IO ₄ ⁻	10.4	1.37
-COO ⁻	5.2	1.22
I ⁻	7.1	1.08

a) 200°C での反応, 初期の成績.

b) NTP $\mu\text{l}/\text{min}\cdot\text{ml}$.

表 4 配位子の効果 (その他)

配 位 子	触媒活性 ^{a)}		選択性 (<i>n/i</i>)	
	初 期	3 時間後	初 期	3 時間後
ClO ₃ ⁻	67.3	29.7	1.93	1.93
BrO ₃ ⁻	398	446	2.02	2.02
IO ₃ ⁻	635	422	1.03	1.23
S=	8.0	7.0	1.69	1.88
PO ₄ ⁼	1.7	1.4	1.89	1.83
BF ₄ ^{-b)}	7.0	5.7	1.25	1.81

a) NTP $\mu\text{l}/\text{min}\cdot\text{ml}$.

b) ナトリウム塩を用いた.

さ)の序列であろう。オキシシアン化反応において、触媒のパラジウムは強過ぎるほど強く結合したシアン基で覆われていることがわかっている^{4,5)}。このパラジウムとシアン基の結合を弱めることが反応の促進につながっていると推論されている⁵⁾。触媒上にあるシアン基はパラジウムから電子を引抜きシアンイオンの状態にあることは考えられることであろう⁴⁾。シアンイオンは分光化学系列で最上位に位置する強い配位子である。いま、パラジウムに2種類の配位子、シアンイオンと他の配位子Xが配位したとする。両配位子間に誘導的な相互作用が起こり、元来強い方のシアンイオンの配位が弱められることが推測される⁵⁾。そのさい、配位子Xとシアンイオンの配位の強さの差が大きいほど、すなわち、Xの元来の配位の強さが小さいほど、配位子Xのシアンイオンの配位を弱める効果が大きいであろう。そこで、分光化学系列で序列の低い配位子ほどシアンイオンのパラジウムへの配位を弱

め、パラジウム-シアンイオンの結合を活性化し、オキシシアン化を促進する効果が大きいのであろう。

パラジウム単独触媒は、新鮮な状態ではかなり高いオキシシアン化触媒活性を示すが、反応時間の経過にしたがい、シアンイオンで覆われてゆき、活性が小さくなる。定常状態では、シアン化カリウムを添加した触媒とほぼ等しい活性を示す。酢酸イオンならびにフッ素イオン配位子は、それらの分光化学系列における序列に見合う活性より低い活性を示す。酢酸イオン配位子の場合、例外的な活性の経時増大が見られること、生成物の異性体分布の尺度である *n/i* が反応初期に著しく大きいなどの特徴がある。また、パラジウム塩触媒による一連の酸化的置換反応、たとえばベンゼン核のオキシビニル化⁷⁾ならびにエチレンのオキシカルボニル化⁸⁾において、酢酸イオンが特異的に重要な役割を果たしていることを考え合わせると、酢酸イオン配位子はパラジウムに対して特殊な配位効果を持っているように思われる。酢酸イオン配位子の場合、活性が経時増大し、定常活性はシアンイオン活性にほぼ等しい。酢酸カリウムは熱的に不安定で、292°C 以上で熱分解する⁹⁾。酢酸カリウムが次第にシアン化カリウムに変化していったのであろう。

フッ素イオン配位子の場合、担体のシリカゲルに侵されて、表面積が小さくなったため、活性が小さくなったのであろう⁶⁾。

表2に、いろいろなカルボン酸イオン配位子の効果を示した。COO⁻を持つ配位子の間でも活性に違いがある。これらの違いは、対応するカルボン酸の酸強度とも結びつかないようである。

モノクロル酢酸イオンとトリクロル酢酸イオン配位子はほぼ等しい活性への寄与を初期に示した。しかも、塩素イオン配位子の寄与ともほぼ等しい。表3より、*o*-ヨード安息香酸配位子はヨウ素イオンならびに過ヨウ素酸イオン配位子に近い活性への寄与を示している。これらのハロゲン原子を含む配位子はハロゲン原子でパラジウムに配位して効果を及ぼしているように思われる。トリフルオル酢酸イオン配位子はフッ素イオン配位子よりも活性への寄与が大きく、分光化学系列でフッ素イオンの位置にふさわしい活性を示している。トリフルオル酢酸イオンはフッ素イオンのように担体のシリカゲルを侵さないため、このような活性を示すのであろう。

安息香酸イオン配位子は分光化学系列の R·COO⁻(CH₃COO⁻)の位置にふさわしい活性への寄与を示し、カルボキシリオン基でパラジウムに配位していることが示唆される。亜硝酸イオンが酸素原子で配位する場合、分光化学系列の序列は EDTA⁴⁻の附近にくる。*o*-ニトロ安息香酸イオン配位子は、活性への寄与の程度と、窒素原子で配位する場合のベンゼン核の立体障害を考慮すると、ニトロ基の酸素でパラジウムに配位しているものと思われる。ピリジンの分光化学系列での序列は EDTA⁴⁻の附近である。ピリジン-2-カルボン酸イオン配位子は窒素原子でパラジウムに配位しているのであろう。

7) Y. Fujiwara, I. Moritani, M. Matsuda, *Tetrahedron*, **24**, 4819 (1968).

8) D. M. Fenton, K. L. Olivier, G. Biale, Preprint of Symposium on Catalytic Oxidation of Hydrocarbons, *Amer. Chem. Soc.*, New York Meet. Sept., 1969, C 77.

9) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 **1**, 46 (昭 41) (丸善).

*6 シリカゲルにフッ化カリウムを含浸させ、500°C で4時間、大気中で焼成すると表面積が 1/40 に減少した。

5) 中島 齊, 触媒, **12**, No. 4, 80 P (1970); 中島 齊, 工化, **74**, 1539 (1971).

*4 生成物の異性体分布もこのような電子状態を支持している⁴⁾.

*5 錯体において、2種の配位子が混在すると、それぞれの配位子の吸収波長帯(配位の強さに対応する)は相互に接近する方向にシフトする⁶⁾。すなわち、高波数側の配位子の吸収波長帯は低波数方向へ(強い方の配位子は弱い方向へ)、低波数側の配位子の吸収波長帯は高波数方向へ(弱い配位子は強い方向へ)シフトする。

6) 無機化学全書【XV-2, 錯塩, 264 (丸善)。

表 1, 3, 4 に示したように、ヨウ素を含む配位子であれば、どんな構造の配位子でもパラジウムの活性への寄与はほぼ同じである。異性体分布 (n/i) にも明らかにヨウ素の効果が出ている*7。これらの配位子中のヨウ素原子の荷電はそれぞれ異なっているであろうが、それにもかかわらず、同じ程度の触媒活性への寄与ならびに近い異性体分布 (n/i) を示すのは興味深い。

0-リン酸イオンならびにホウフッ化イオンの分光化学系列での順位は明らかでないが、前者の触媒活性への寄与はシアンイオンと同程度に小さく、後者は EDTA イオンに近い。

生成物の異性体分布を表わす n/i は配位子により変わる。パラジウム単独触媒の n/i は 7.0 ときわめて高い。配位子を加えるといずれの場合も 2 以下になる。パラジウム単独触媒で、反応時間が経過すると n/i が 2 に下るのは、シアン化水素からきたシアノイオンの配位効果のためであろう。パラジウム触媒が新鮮な状態では、プロピレンが π ・アリル型の配位をし、アリルニトリルが生成し易いが、パラジウムにある種の配位子 (表 1~4 のうち酢酸イオンを除いた配位子) が配位するとプロピレンが π 配位するようになり、メタクリロニトリルが生成するようになるのである*4)。

配位子の分光化学系列における序列と n/i との間には単純な関係は認められない。ハロゲンイオン配位子に関して、 n/i は臭素 > 塩素 > フッ素 > ヨウ素の順である。ハロゲン酸イオン配位子の場合も、 n/i の順序はハロゲンイオン配位子と一致する。ハロゲン酸イオン配位子もハロゲン原子でパラジウムに配位しているか

らであろう。酸化度の異なるハロゲン酸イオン配位子 (XO_m^- ; $m=0\sim4$) を比べると、ハロゲン原子の種類にかかわらず、過ハロゲン酸イオン > ハロゲン酸イオン > ハロゲンイオンの順で、酸化度が上るほど (m が大きいほど) n/i が大きい。窒素酸化物イオン配位子の場合も同じように、酸化度の大きい硝酸イオンの方が n/i が大きい。イオウ酸化物酸配位子の場合は逆に、イオウイオン > 亜硫酸イオン > 硫酸イオンと酸化度の小さい方が n/i が大きい。

4 結 論

プロピレンのオキシシアン化のパラジウム触媒に対する配位子の効果を検討した。

(1) 分光化学系列で序列の低い配位子ほど触媒活性を増加させる。これは配位子場の弱い配位子ほど、パラジウム-シアンイオンの強い配位を弱め、活性化する効果が大きいためであろう。

(2) 生成ニトリルの異性体分布、 n/i は配位子の種類により変わる。

(3) 同一種のハロゲン原子を含む配位子は、同じような触媒活性への寄与を示す。ハロゲン原子を含む配位子はハロゲン原子でパラジウムに配位しているように思われる。

(4) 酢酸イオン配位子は、活性ならびに異性体分布の両面で、他の配位子とは著しく異なった効果を持ち、パラジウムに対して特異性のある配位子である。

発表を許可された会社当局、本研究に先行し、本研究の動機になったオキシシアン化反応プロセスの研究に参画された旭化成技術研究所の諸氏 (リーダーの小南直也博士、同僚の木村武夫、丁野昌純、田村直弘、桜井勲男を始めとした諸氏) に深謝致します。

*7 ヨウ素化合物は熱的にあまり安定でないが、どのヨウ素化合物も分解してヨウ化カリウムに変わっているのではないことは、 n/i が接近はしているけれど、明らかに相互に異なっていることから確かめられる。