

二核パラジウム錯体と有機塩化物の光化学反応

坪村太郎^{*1}・本間真彦^{*2}・橋岡美穂^{*2}・依田真一^{*3}・荻原珠子^{*3}

Photochemical reaction of dinuclear palladium complexes with organic halides

Taro TSUBOMURA^{*1}, Masahiko HONMA^{*2}, Miho HASHIOKA^{*2}, Shinichi YODA^{*3}, Tamako OGIHARA³

ABSTRACT : Photochemical reactions of $[\text{Pd}_2(\text{dppm})_3]$ (**1**) (dppm=bis(diphenylphosphino)methane) with a series organic halides have been studied. Photo-irradiation of **1** in organic halide solvents with visible light caused a fast reaction to produce $[\text{Pd}_2\text{X}_2(\text{dppm})_2]$ (**2**) ($\text{X}=\text{Cl}$ or Br). Further irradiation of the $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})_2]$ solution in organic chloride solvents gave a photochromic behavior, *i.e.* irradiation of the Pd(I) complex caused a decrease in the absorption intensity at 420 nm, but the absorbance recovered when the solution was kept in the dark after the photo-irradiation. The scope and condition of the reaction are discussed in detail. The kinetic study suggested dissociation of a dppm ligand upon irradiation of light. The structure of a relevant tetranuclear palladium(I) complex was also studied by X-ray.

KEYWORDS : Palladium complex, Photochemical reaction, Dinuclear complex, X-ray crystallography

(Received October 6, 2004)

1. 序

世界最大の光化学反応と呼ばれる光合成は、クロロフィルのマグネシウム錯体が光エネルギーを吸収することから反応が始まる。金属錯体の光化学反応は、この光合成を模倣する事を一つの目標として世界中で研究が行われている分野である。金属錯体は有機化合物と異なり、大半が着色しており、主に可視光の光エネルギーを吸収して光励起状態となることができ、本質的に光化学反応の素材として興味深いものである。また、有機化合物の光励起状態は、通常 $\pi-\pi^*$ 状態と $n-\pi^*$ 状態しか考慮すべきものはないのに対して、金属錯体の励起状態は d-d 励起状態、各種の CT 励起状態など多くの異なった性質を持った励起状態が存在するので、その点でも興味深いものである。

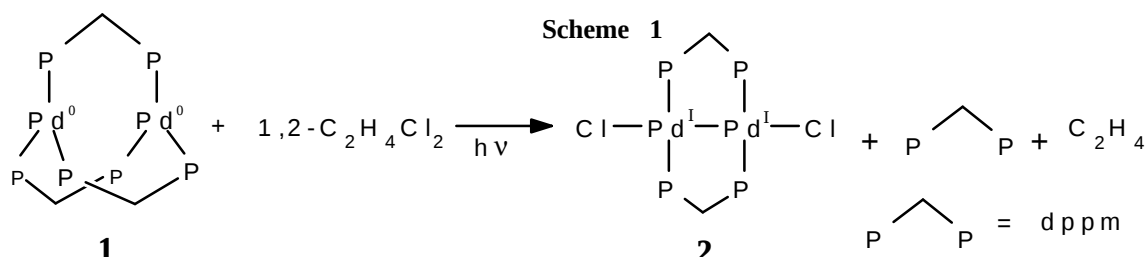
私どもは、以前より低原子価錯体の光化学反応に着目した研究を行ってきた。その発端となったのは、Caspar によって報告されたパラジウムと白金錯体の発光と光化学反応の研究¹であった。その論文の中で彼は $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3]$ や $[\text{Pd}_2(\text{dppm})_3]$ 等の錯体が溶液内で発光を示し、励起状態の寿命が μs オーダーと比較的長いこと、これらの錯体が有機塩化物と酸化的付加反応を起こすことを示した。なお、 PPh_3 はトリフェニルホスフィン、dppm はビス(ジフェニルホスフィノ)メタンを表す。その後我々はこの研究を拡張し多くの有機ハロゲン化合物とパラジウム錯体の光化学反応を試みている。既に一部は論文発表を行っており、たとえば $[\text{Pd}_2(\text{dppm})_3]$ と 1,2-ジクロロエタンの反応では Scheme 1 のように 2 核パラジウム(I)錯体 **2** とエチレンを生成することを示した。²

また、binap(2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル)を含む白金錯体は、可視光照射下で有機

*1 応用化学科教授 (tsubo@ch.seikei.ac.jp)

*2 同大学院生

*3 同学生



塩化物と反応してジクロロ白金(II)錯体が生成することも示した。³これらの反応は、可視光という比較的lowエネルギーの電磁波の照射により、本来切断されにくい炭素-塩素結合が解裂するという点で大変興味深いものである。この反応をうまく利用できれば、容易に入手できる塩素化有機物をカップリングさせて新たな有機物を作る触媒反応系を構築することや、多くの含塩素有害物質を無害化するような応用も考えられる。実際、まだ触媒反応としての効率は悪いものの[Pd(PPh₃)₃]を触媒としてクロロベンゼンから、クロロビフェニルを合成する触媒反応系の構築にも成功している。⁴

また、Scheme 1 に示した反応生成物の2をジクロロメタンに溶解してさらに光照射を行うと吸収スペクトルの変化が生じ、別の錯体種になり、その溶液を今度は暗所に放置すると元の2に戻るという興味深い反応が生じることも見いだしている。²この光照射下での変化と暗所での逆向きの変化は繰り返すことが可能であり、一種のフォトクロミズムといえるものである。そこで本研究の目的は、上記 Pd(0) 錯体1と各種の有機塩化物の光化学反応を系統的に調べることと、先のフォトクロミックな現象がどのような反応に基づくかを解明することとした。その結果、多くの知見を得ることができ、また、研究中に得られた4核パラジウム錯体の結晶構造を明らかにしたのでその結果も併せて報告する。

2. 実験

2.1 合成等

すべての操作はアルゴン気流下で、標準的なシュレンク管を用いる方法で行っている。反応に用いる溶媒はアルゴン気流下で水素化カルシウムを用いて蒸留した。

[Pd₂(dppm)₃]は Maples の方法⁵に従って合成した。ただし、還元剤としてはヒドラジンの代わりにテトラヒドロホウ酸ナトリウムを用いた。[Pd₂Cl₂(dppm)₂](2)も文献の方法⁶に従って合成した。

[Pd₄(μ-Cl)₂(dppm)₄](ClO₄)₂ アルゴン気流下で 2

(0.021g)のエタノール溶液(5ml)に過塩素酸銀(0.0045g)を加え、3時間攪拌して赤褐色溶液を得た。これを空气中で放置することで赤色の板状結晶を得た。

2.2 光化学反応と分光分析

石英セルにパイレックス製液だめとテフロン真空コックを取り付けたものを自作し、その中に試料を入れ、溶媒の凍結脱気を繰り返してから光を照射した。光源には 250W の超高压水銀灯からの照射光を紫外線カットガラスフィルターL-39 を通して用いている。光照射は石英製の窓板のついた水槽内で行い、水槽内は 20℃ の恒温水を循環させ温度を一定に保つようにした。生成した揮発成分の分析には FID 検出器付の島津製ガスクロマトグラフ GC-14 型を用いた。吸収スペクトルは島津製 UV-2100 型装置を用い、NMR は日本電子製 A-400 型装置を用いた。³¹P-NMR はトリフェニルホスフィン(-6.0ppm)を外部基準として用いた。

2.3 [Pd₄(μ-Cl)₂(dppm)₄](ClO₄)₂・3.35CH₂Cl₂ の X 線構造解析

赤色板状結晶をガラスキャピラリーに取り付け、リガク社製 AFC5-S 型 4 軸回折計で反射データの測定を行った。詳しいパラメータ等は表 1 に示した。初期位相の決定は SAPI91⁷にて行った。構造解析は teXsan ソフトウェア⁸にて、最小二乗法計算は Shelx97⁹にて行った。dppm の一つのフェニル環にディスプレイオーダーが見られ、リンに直接結合している炭素とそのパラ位の炭素のみ共通とし、それ以外の 4 つの原子は 2 組設定してそれぞれの多重度を 0.67 と 0.33 において計算を行った。また、結晶溶媒としてジクロロメタンが非対称単位中に 2 分子存在することが明らかとなったが、1 分子は多重度 1 とすると最小二乗計算が発散するため、その多重度も変化させたところ 0.67 で収束した。多重度が 1 以外の原子は等方性温度因子を導入、多重度 1 の原子には基本的には異方性温度因子を導入して計算を行った。ただし、水素原子は計算で求めた位置に固定し、等方性温度因子を用いた。ただし、結晶溶媒分子とディ

スオーダーが見られた部分については水素原子は省略した。最終的に R=0.078 で収束した。最終の差フーリエ合成の結果残存ピークに若干大きなものがあるが、パラジウムの近辺であるため問題なしと判断した。

表 1 $[\text{Pd}_4(\mu\text{-Cl})_2(\text{dppm})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3.35\text{CH}_2\text{Cl}_2$ の結晶学パラメータ

Empirical Formula	$\text{C}_{100}\text{H}_{88}\text{P}_8\text{Pd}_4\text{Cl}_4\text{O}_8 \cdot \text{C}_{3.35}\text{H}_{6.7}\text{Cl}_{6.7}$
Formula Weight	2517.6
Crystal Color, Habit	red, prismatic
Crystal Dimensions	0.30 X 0.30 X 0.10 mm
Crystal System	triclinic
Lattice Parameters	$a = 15.024(7) \text{ \AA}$ $b = 16.490(7) \text{ \AA}$ $c = 12.661(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 112.07(3)^\circ$ $\beta = 96.25(4)^\circ$ $\gamma = 67.56(3)^\circ$ $V = 2684(2) \text{ \AA}^3$
Space Group, Z value	$P\bar{1} \text{ (#2), 1}$
Dcalc	1.56 g/cm ³
F000	1294.00
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	11.80 cm ⁻¹
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$)
Temperature	23.0 °C
Scan Type	ω -2 θ
Scan Rate	8.0°/min (in ω) (up to 2 scans)
Scan Width	$(1.63 + 0.30 \tan \theta)^\circ$
Corrections	Lorentz-polarization
Function Minimized	$\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2$
Least Squares Weights	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.17P)^2 + 11.7P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
No. Refl (2 $\theta < 50^\circ$)	7682
No. Variables	596
Refl./Param. Ratio	12.9
Residuals: R; Rw	0.078 ; 0.280
GOF	1.06
Max. Shift/Error	0.01
Max.peak in Diff. Map	1.69 e ⁻ /Å ³
Min.peak in Diff. Map	-2.30 e ⁻ /Å ³

3．結果と考察

3.1 パラジウム 0 価錯体 1 と各種の有機ハロゲン化物の反応

序も述べたとおり，1 の 1,2-ジクロロエタン溶液に可視光を照射すると，光化学反応が生じて，1 価錯体 2 が生成する。その際，1 の 440nm の吸収帯が 420nm にブルーシフトしながら，吸収強度が減少する。さらに光照射を続けると今度は吸収極大位置は変わらずに吸光度のみが減少する。その溶液を暗所に放置すると吸光度の増大が観測され，もとの錯体 2 に戻る。まずはこの第 1 段階目の反応について，他のハロゲン化物でも観測されるのかどうかを研究した。その結果例えば trans-1,2-ジアミノシクロヘキサンの場合の吸収スペクトル変化を図 1 に示す。錯体濃度は $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ である。

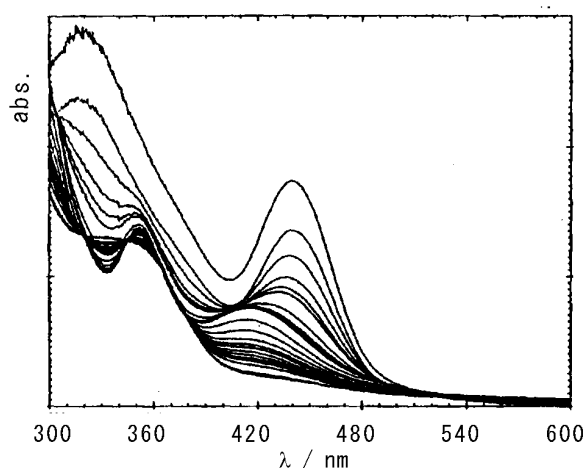


図 1 錯体 1 の trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン中の光化学反応に伴う吸収スペクトル変化 (10 秒間の光照射ごとに 6 回スペクトルを測定し，その後は 5 分間光照射ごとに測定)

図に示したとおり，440nm に存在する 1 の吸収バンドの強度は光照射に伴って速やかに減少し，その後 420nm へのブルーシフトが見られる。この 420nm の吸収帯をもつ錯体が 2 である。この後はゆっくりとした変化が生じ，420nm の吸収帯の強度がさらに減少していく，ここではまず最初の光化学反応即ち錯体 2 が生成する過程を検討した。

各種の有機塩化物で試したところ，上述の 2 つの有機塩化物以外にも，1-クロロプロパン，2-クロロプロパン，1-クロロブタン，2-クロロブタン，1-クロロ-2-メチルプロパン，2-クロロ-2-メチルプロパンの

6種のクロロアルカンだけでなく、芳香族塩化物であるクロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼンでも、420nmの吸収帯を持つ化合物が生成することが明らかとなった。

trans-1, 2-ジアミノシクロヘキサンを用いた場合は、光化学反応による生成物を詳しく分析した。その結果反応溶液のガスクロマトグラフ分析から、シクロヘキセンが生成していることが明らかとなり、また、反応溶液にエーテルを加えて得られた化合物の³¹P-NMRを測定したところ、-3ppmに1本のシグナルが観測され、これは錯体2のケミカルシフトと一致した。よってこの場合もScheme 1に示した反応と全く同様な反応が光照射によって進行し、錯体2とシクロヘキセンが生成することが判明した。

モノクロロアルカンの場合は、吸収スペクトルの变化から考えて、錯体種としては前述の場合と同様に2が得られていると思われるが、有機揮発成分についてはガスクロマトグラフで同定できる化学種は検出できなかった。おそらくアルキルラジカル種が生成し、まわりの溶媒分子にそれらが結合して多くの化合物が生成していると思われる。試したすべての有機塩化物と1の反応の場合は、暗所下では反応が進行しないことを確認した。

ブromoアルカンの場合もおおむね同様な反応が進行することが分った。例えば1-ブromoペンタンに錯体1を溶解して光照射した場合は、上記と同様に速やかに440nmの吸光度の現象を伴いながら425nmまで吸収帯がシフトした。この段階で得られる赤色錯体を単離したところ[Pd₂Br₂(dppm)₂]であることが判明した。

Cheらは、金のdppm錯体を触媒として用い、有機アミン存在下で1-ブromoペンタンに光照射を行うことで、デカンが生成することを報告している。¹⁰ 本研究でも同様な実験を行い、デカンが生成することを期待したが、その様なカップリング生成物は検出されなかった。

1-ブromoペンタンと錯体1の溶液に光照射を行い、ガスクロマトグラフにより、反応溶液中の生成有機物を分析したところ、ペンタンが仕込んだ錯体1に

対して7%、ペンテンが10%生成していることが分った。よってこの光化学反応の少なくとも一部についてはScheme 2のように反応式を書くことができる。この1-ブromoペンタンを用いた場合も、暗所下では吸収スペクトルの変化はなく、反応には光が必要であることが分った。

3.2 パラジウム1価錯体2の光化学反応

前節にも述べたように、1,2-ジクロロエタンと1の光化学反応ではまず速やかに2が生成する。その後続けて光を照射すると、更なる光化学反応が生じて、420nmの吸光度が減少する。その溶液を暗所で放置すると420nmの吸光度が再び増加し、2が再生される。この反応の詳細を検討し、生成物に関して情報を得るために以下のような実験を行った。まず、ジクロロエタン以外の塩化物としてクロロベンゼンを選び同様な実験を行った。その結果を以下の図2-5に示す。

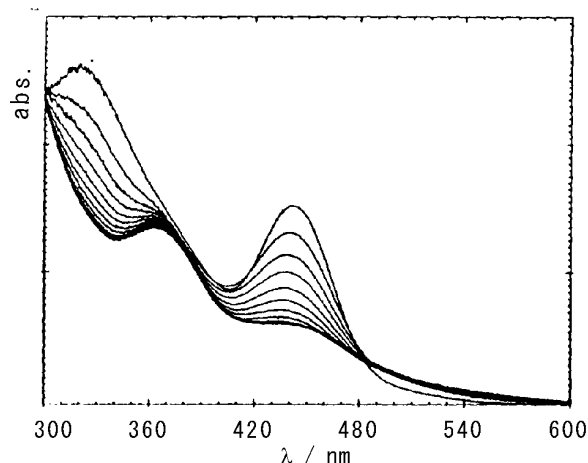
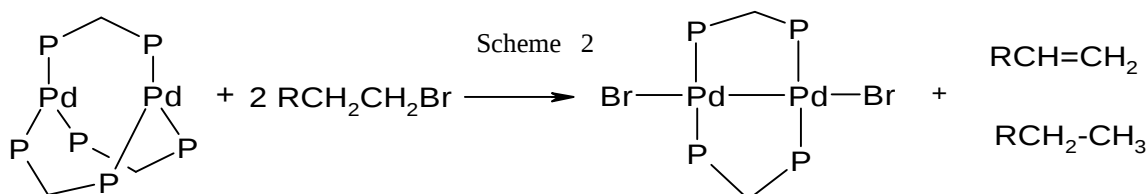


図2 錯体1のモノクロロベンゼン中の光化学反応に伴う吸収スペクトル変化(5分間光照射ごとに測定)



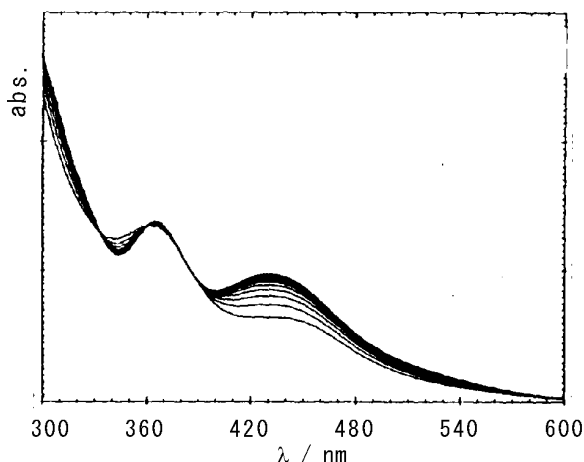


図3 図1の実験後暗所に放置した際の吸収スペクトル変化 (15分ごとに測定)

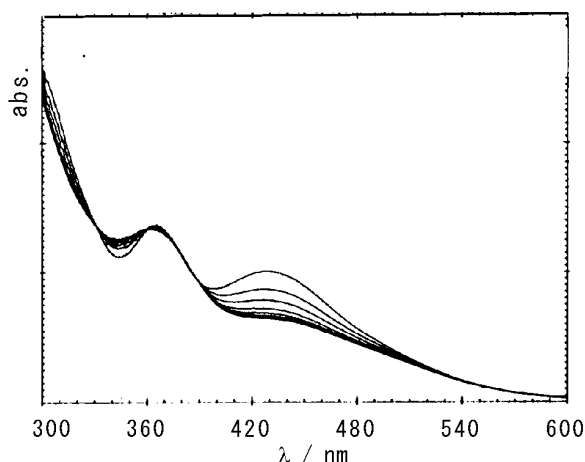


図4 図2の実験後さらに光照射を行ったときの吸収スペクトル変化 (光照射5分ごと)

図に示すとおり, 1 の溶液に光を照射すると最初わずかなブルーシフトをとめないながら 1 の吸収が減少していくのが観測され (図 2), その後暗所に放置すると吸収強度がある程度回復する (図 3)。再度光を照射すると 430nm の吸収帯の強度が減少し (図 4), その後暗所に放置すると再び 430nm の吸収帯の強度が復活した (図 5)。この 430nm の吸光度の変化をプロットしたグラフが図 5 であり, このように光照射と暗所放置を繰り返すことで, 吸光度の増減が可逆的に観測された。このような可逆な変化は, これまでに記した 1,2-ジクロロエタン, クロロベンゼン以外にも, 1,1-ジクロロエタン, ジクロロメタン, *o*-ジクロロベンゼンや, *trans*-1,2-ジアミノシクロヘキサン中でも観測された。

この生成物の同定のために NMR チューブ中での光化学反応を試みた。錯体 2 は重ジクロロメタン中で -2.0ppm に ^{31}P -NMR のシグナルを示すが, 2 時間半の光照射後 -50 ° で NMR を測定すると -1.2ppm に新たなシグナルが観測され, 暗所に放置することでこのシグナルは消失した。

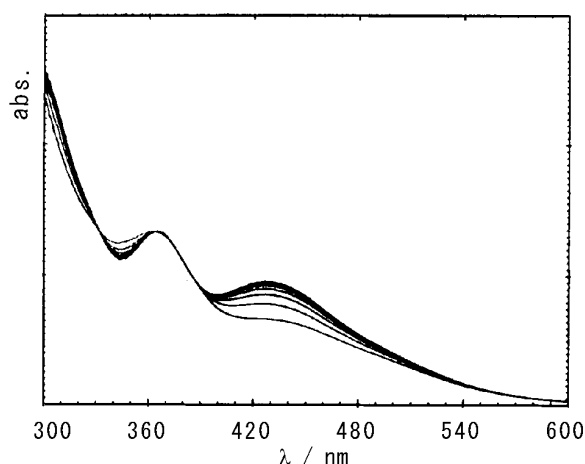


図5 図3の実験後暗所に放置した際の吸収スペクトル変化 (15分ごとに測定)

2 の溶液に光照射後, 暗所での反応速度を 420nm の吸光度の変化から見積った。その結果図 6 に示すように, この反応は一次反応と見なせることが分り, その反応速度定数は 0.13min^{-1} であった。なお, dppm を系内に錯体の 5 倍量または 10 倍量転科して同じ実験を行ったときの反応速度定数はそれぞれ 0.31min^{-1} , 0.44min^{-1} であった。

錯体 2 の濃度が濃い場合は, 光反応に要する時間は増加したが, 暗所での逆向きの反応の速度に大きな変化は見られなかった。

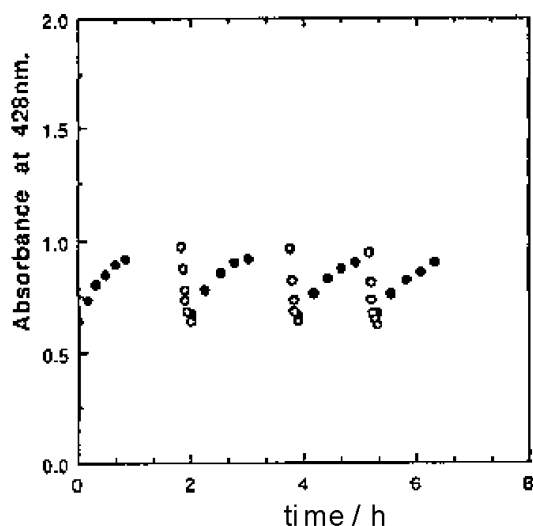


図5 暗所放置と光照射を繰り返した場合の 430nm の吸光度の変化。

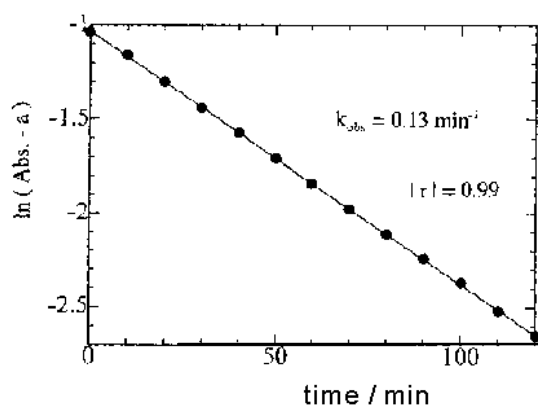
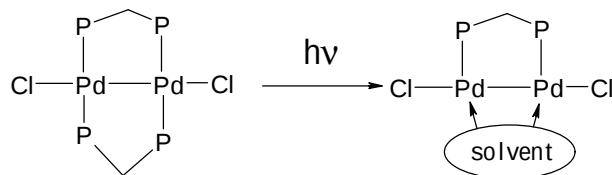


図6 錯体2のジクロロメタン溶液に光照射後、暗所で放置したときの(420nmの吸光度(abs)-無限時間後の吸光度(a))の対数の時間に対するプロット。

これらの結果からこの反応について以下のように考察した。錯体の濃度による光化学反応の速度の変化は、消光に依るものであり、特に暗所での反応速度は濃度に依存しないことから、二核構造を保ったままの反応と考えた。NMRで検出された生成物のケミカルシフト値が原料の2と極めて近いことから、Pd(I)二核種が考えられる。光照射により配位子の塩素が脱離することも考えられたが、dppmを添加した場合、暗所での反応が速くなったことから、光照射時にはdppmが脱離し、暗所において再結合する反応と考えるのが妥当であろう。光照射で生成する化合物はあまり安定でないことから考えても、

dppmが2から離れ、代わりに溶媒分子が配位したような構造と考えられた。よってScheme3の様な反応を現在のところ考えている。



Scheme 3

3.3 パラジウム1価4核錯体の構造

前節で述べた光化学反応を研究する過程で、錯体2から塩素原子が脱離した化合物も反応生成物の候補として考えた。そこで光化学反応生成物と比較する目的で脱塩素化合物を合成することを考え、2に銀塩を反応させたところ、赤色結晶を得た。この化合物の構造をX線構造解析により調べたところ、興味深い4核構造であることが判明した。残念ながらこの構造を持つ化合物の合成と結晶構造は既に前川らによって報告されているものであった¹¹が、格子定数等は異なる。そこでここにその構造を示すことにする。空間群は $P\bar{1}$ であり、非対称単位中には、4核錯体の半分の構造と、対イオンである過塩素酸イオン、そして結晶溶媒のジクロロメタンが2分子存在する。4核錯体は2価のカチオンであり、4つのパラジウムが正方形型に配置しており、その中心に結晶学的な反転中心が存在する(図7)。4つのパラジウムの内2つずつに塩素が1つずつ架橋配位している。なお、1つのdppmの1つのフェニル環にはディスオーダーが見られた。パラジウムまわりの主な結合距離は以下の通り。Pd1-P1, 2.248(3); Pd1-P3, 2.377(3); Pd2-P2, 2.241(3); Pd2-P4*, 2.378(3); Pd1-Cl1, 2.400(3); Pd1-Cl1*, 2.434(4); Pd1-Pd2, 2.607(2) Å。関連する錯体の既知のデータとしては、例えば0価錯体の $[\text{Pd}_2(\text{dppm})_3]$ の場合はPd-P距離が2.31-2.32 Å, Pd...Pd距離が2.96 Åであり、¹²また1価錯体の $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})_2]$ ではPd-P距離は2.29-2.30 Å, Pd-Cl距離は2.40 Å, Pd-Pd環距離は2.57 Åと報告されている。¹³さらに、2価錯体の $[\text{PdCl}_2(\text{dppm})]$ ではPd-P距離が2.23-2.25 Å, Pd-Cl距離が2.35-2.36 Åと報告されている。¹⁴よって今回の4核錯体はPd-Pd距離から考えても1価錯体と考えると問題ないと思われる。ただしPd1-P1距離は1価錯体にしては短めであり、また、Pd1-P3距離は長めとなっているが、これは正方形ではない錯体の構造上の特性と思われた。

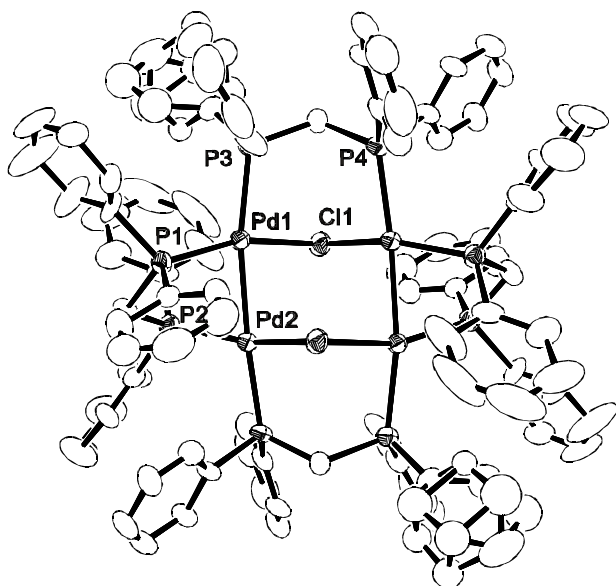


図7 $[\text{Pd}_4(\mu\text{-Cl})_2(\text{dppm})_4]^{2+}$ カチオンの構造

4. まとめ

本研究では、パラジウム(0)二核錯体 1 と各種の有機ハロゲン化物の光化学反応を検討した。用いたすべての有機ハロゲン化物において速やかな光化学反応が起こり、パラジウム(I)二核錯体 2 (またはその臭素誘導体) が得られることが分った。さらに光を照射すると、いくつかの有機塩化物の系においては、大変興味深い反応、即ち光照射とその後の暗所下での放置により可逆なスペクトル変化を繰り返す現象を見だし、その反応について詳しく検討を行った。さらに、研究の過程で得られた 4 核錯体の構造についても研究を行った。

本研究で明かになった反応、特に第一段階目の反応は、錯体に可視光を照射して生じた励起状態により、比較的解裂しにくいとされる炭素-塩素結合が切断され、塩素の引き抜きが起こるという大変興味深いものであり、この反応を応用すれば、有害な塩素化合物の無害化等にも利用できるものと考えられ、その点でも将来の研究が楽しみな結果と考えられる。

本研究の一部は文部科学省の科学研究費補助金、旭硝子財団、本学工学部特別研究費の補助によって行われたものであり、ここに感謝したい。

参考文献

- ¹ J. V. Caspar, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6728 (1985).
- ² T. Tsubomura, A. Itsuki, M. Homma, and K. Sakai, *Chem. Lett.*, 1994, 661.
- ³ T. Tsubomura and K. Sakai, *Coord. Chem. Rev.*, **171**, 107 (1998).
- ⁴ T. Tsubomura, A. Ishikura, K. Hoshino, H. Narita, and K. Sakai, *Chem. Lett.*, **1997**, 1171.
- ⁵ E. W. Stern, P. K. Maples, *J. Catal.*, **27**, 120 (1972).
- ⁶ P. G. Pringle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1983, 889.
- ⁷ SAPI91: Fan Hai-Fu (1991). Structure Analysis Programs with Intelligent Control, Rigaku Corporation, Tokyo, Japan.
- ⁸ teXsan: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation (1985 & 1999).
- ⁹ SHELXL-97: Sheldrick, G.M., Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Goettingen, Germany (1997).
- ¹⁰ D. Li, C.-M. Che, H.-L. Kwong, V. W.-W. Yam, *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.*, **1992**, 3325.
- ¹¹ M. Maekawa, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga, *Polyhedron*, **17**, 3657 (1998).
- ¹² R. U. Kirss and R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **28**, 3371 (1989).
- ¹³ G. Besenyei, L. Parkanyi, E. Gacs-Baitz, B. R. James, *Inorg.Chim.Acta*, **327**, 179 (2002).
- ¹⁴ W. L. Steffen and G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, **15**, 2432 (1976).