

新 制
工
537
京大附図

2, 3 の異常原子価遷移金属

錯体の触媒作用

1981

金 井 宏 俣



**CATALYSIS BY SOME TRANSITION METAL COMPLEXES**  
**IN UNUSUAL OXIDATION STATES**

**1 9 8 1**

**HIROYOSHI KANAI**



## ま え が き

パネルは「歴史における科学」の中で、20世紀の化学工業の特徴は、連続フローシステムの使用と触媒作用の近代的な利用であるといっている。確かに、両者の急速な発展によって、化学工業が重工業の一翼をにない今日の繁栄をもたらした。しかし、石油資源に枯渇化の赤信号がともりはじめ、脱石油への技術的対応はエネルギー産業だけでなく、化学工業における無公害化工業プロセス、省資源、省エネルギー化を可能にする新しい触媒の開発が緊急かつ重要な課題となってきた。従来、試行錯誤法に頼っていた触媒開発も、分析手段の進歩と化学反応性理論の発展に伴って、新しい触媒とその作用を予測し、設計するための基礎研究が鋭意なされている。

しかし、例えば溶液中の触媒反応を考えた時、反応を制御する因子として、中心金属の酸化数、配位子の性質、それらの幾何学的因子、溶媒効果などがあり複雑である。本論文では、異常原子価遷移金属錯体であるCo(I)、Ni(I)、白金錯体を取りあげ、その触媒作用について検討した。“異常”は、その化合物が不安定であるため、調製、単離、確認する試みが欠けていたことによるものである。複雑な触媒反応の過程で、異常原子価状態が存在していても、不安定なため検知できないケースが多い。ある種の配位子で安定化された異常原子価錯体の反応挙動の解明は、新たな触媒開発へのひとつの糸口を与えるものと考えている。

1981年4月

金井宏俣

## Preface

Bernal described in his book "Science in History" that chemical industry of the twentieth century was characterized by the use of continuous-flow methods and of catalysts. Certainly, their development leads chemical industry to one of heavy industries and prosperity of nowadays. However, oil resources have begun to be exhausted so that urgent and important subjects toward dispensing with oil are not only the technical solution in energy industries but also the development of new catalysts for industrial processes associated with pollution control and saving of resources and energy. Heretofore, development of catalysts depended on experience and rule-of-thumb methods. Fundamental research for finding new catalysts, predicting their catalysis, and designing new catalytic systems has been keenly performed in cooperation with progress in analytical instruments and development of theory on chemical reactivity.

However, when we imagine a catalytic reaction in a solution, there are valency of a metal center, properties of ligands, their geometric factors, and

solvent effects which govern the complexed reaction. The thesis accounts for some catalytic reactions by transition metal complexes in unusual oxidation states such as Co(I), Ni(I), and Pt complexes. The oxidation state is unusual due to the lack of purposeful research to prepare, isolate and characterize the unstable complexes. Even if an unusual oxidation state is present in the process of a complexed catalytic reaction, it is too unstable to be observed. I believe that the elucidation of catalytic behavior of transition metal complexes in unusual oxidation states which are stabilized by some ligands gives a clue to development of new catalysis.

Hiroyoshi Kanai

April, 1981

# 目 次

1 序 .....	1
2 異常原子価遷移金属錯体とその反応性 .....	3
3 Ni(I) 錯体によるオレフィンの選択的シス異性化反応 .....	15
3.1 はじめに .....	15
3.2 Ni(I) 錯体の1-ブテンに対する異性化活性 .....	16
3.3 Ni(I) -トリフェニルホスフィン錯体による1-ペンテンの 選択的シス異性化 .....	17
3.4 おわりに .....	24
4 Co(I) 錯体による電子吸引性オレフィンの還元二量化 .....	26
4.1 はじめに .....	26
4.2 CoX(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> によるアクリル酸エステルの還元二量化 .....	27
4.3 Co(I) -ビピリジル錯体によるメチルビニルケトンの還元二量化 .....	34
4.4 Co(フマレート) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> -アルカリ金属ハライド-亜鉛系 による電子吸引性オレフィンの還元二量化 .....	40
4.5 おわりに .....	45
5 Co(I) -ビピリジル錯体による共役ジエンの選択的水素化 .....	47
5.1 はじめに .....	47
5.2 Co(I) -ビピリジル錯体による共役ジエンの選択的水素化 .....	47
5.3 おわりに .....	57
6 二配位白金錯体によるオレフィンの水素化反応 .....	58
7 終りに -金属原子価再考 .....	67
謝 辞 .....	70
付 録 .....	71
文 献 .....	74

## Contents

1. Prologue .....	1
2. Transition Metal Complexes in Unusual Oxidation States and Their Reactivity .....	3
3. Selective <i>cis</i> -Isomerization of Olefins Catalyzed by Ni(I) Complexes .....	15
3.1. Introduction .....	15
3.2. Activity of Ni(I) Complexes for the Isomerization of 1-Butene .....	16
3.3. Selective <i>cis</i> -Isomerization of 1-Pentene Catalyzed by Ni(I)-Triphenylphosphine Complexes .....	17
3.4. Conclusion .....	24
4. Hydrodimerization of Electron-deficient Olefins Catalyzed by Co(I) Complexes .....	26
4.1. Introduction .....	26
4.2. Hydrodimerization of Acrylic Esters Catalyzed by $\text{CoX}(\text{PPh}_3)_3$ .....	27
4.3. Hydrodimerization of Methyl Vinyl Ketone Catalyzed by Co(I)-Bipyridyl Complexes .....	34
4.4. Hydrodimerization of Electron-deficient Olefins Catalyzed by $\text{Co}(\text{Fumarate})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ -Alkali	

Halides-Zinc Systems .....	40
4.5. Conclusion .....	45
5. Selective Hydrogenation of Conjugated Dienes Catalyzed by Co(I)-Bipyridyl Complexes .....	47
5.1. Introduction .....	47
5.2. Selective Hydrogenation of Conjugated Dienes Catalyzed by Co(I)-Bipyridyl Complexes .....	47
5.3. Conclusion .....	57
6. Hydrogenation of Olefins Catalyzed by a Two- Coordinate Platinum Complex .....	58
7. Epilogue-Reconsideration on the Metallic Valence ...	67
Acknowledgment .....	70
Appendix .....	71
References and Notes .....	74

# 1 序

金属錯体を触媒とする反応が従来の金属やその酸化物などの不均一系触媒による有機合成化学工業の一部にとって代り、化学工業において大きな地位を占めるようになってきた<sup>1~4)</sup>。特に、石油から脱皮して炭素源の多様化をはかり大規模な化学製品合成法を可能にする C<sub>1</sub> 化学技術プロジェクトが、1980年から7年の期限をきって進められることになった<sup>5)</sup>。このプロジェクトの命運をかけるのが触媒であり、その探索に2年半という期間があてられている。触媒の候補のひとつとして、金属クラスター錯体が有望視されている<sup>6)</sup>。

turnover number で表示される活性を比較するならば、錯体触媒は金属触媒や酸化物などに劣る<sup>7)</sup>。しかし、選択性が一段と秀れていることは、経済的に見あうばかりでなく、省資源、省エネルギーの未来指向型条件を満たしている。

不均一系触媒の作用機構に関しては、吸着状態の研究、速度論や分光学的に調べられてきたが<sup>8~11)</sup>、その詳細についてはまだ不明確な点が多い。これに比べると均一系では、触媒反応を分子間反応のレベルで解明できるという利点がある<sup>12)</sup>。固体触媒では、活性点を明示することはむつかしいが、均一系触媒では活性点に配位座の概念が与えられ、また不安定中間体も適当な配位子を選ぶことにより安定な形で単離され、その機構も次第に解明されるようになってきた(付録参照)<sup>13)</sup>。新しい触媒の開発に際しても過去のじゅうたん爆撃、盲探的研究にとって代り<sup>14)</sup>、確立されてきた理論をもとにして選択性の高い触媒や複雑な化合物を一段で合成できるような触媒の開発も可能になってきたように思われる<sup>15,16)</sup>。

本論文では、低原子価の異常原子価状態にある遷移金属錯体である Co(I)、Ni(I) 錯体の反応性を検討した。その反応挙動と電子構造との関連性を追究することは、触媒設計にひとつの指針を与えることになりうると考えている。

## 1 Prologue

The catalysis of organic reactions by transition metal complexes has become a major synthesis tool, both in the laboratory and in the chemical industries. Apart from the complexity of heterogeneous catalysis the ease of the investigation of the mechanism of homogeneous catalysis and the structure of homogeneous catalysts is an advantage, opening rational ways to develop novel and intriguing catalysts. The object of the thesis is to clarify characteristic features of transition metal complexes in the unusual oxidation states and their application to catalytic reactions.

## 2 異常原子価遷移金属錯体とその反応性

原子価という用語は 19 世紀の中ば頃から、ある原子が他の原子と結合する能力、すなわち何個の原子と結合するかという化学結合能を表わす数として用いられてきた。「組成」の化学時代から 20 世紀の「構造」の化学時代に進むと、原子価という概念に不都合なことが多くでてきた。例えば、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の Co は 6 個の共有結合を作っているのに原子価が 3 というのは矛盾するという訳である。そこで、1940 年頃から酸化数という概念が産まれた。これは化合物中におけるその原子の酸化状態を表わす数であって、一定の約束のもとに決められるものである<sup>17,18)</sup>。酸化数を用いることの便利さは、酸化還元反応の方程式の係数をあわせることや酸化、還元の違いをみるのに有力な手がかりになるなどに現われている。古くは原子価で表わそうとしたことの矛盾を現代では酸化数と配位数で表わして解消している。しかし、共有結合性化合物では、酸化状態の概念が不明確になり、酸化数を用いることの利点がない。

$\text{MnO}_4^-$  における Mn は +7、O は -2 だというのは  $\text{MnO}_4$  全体で -1 になることを計算する形式的な取扱いにすぎない<sup>19)</sup>。これに対し、正味電荷とか最終荷電の概念がある。 $\text{MnO}_4^-$  の *ab initio* 計算では Mn は +1.29 になる<sup>20)</sup>。その他、任意性はあるが実像をより鮮明に表わすものとして、主な価電子数だけを数える有効酸化数の提案もある<sup>19)</sup>。

異常酸化状態という“異常”<sup>注1</sup> という語は全く相対的なもので独自の意味をもつものではない<sup>21)</sup>。表 1 に示したように、Ti から Zn までの第 1 列遷移金属の酸化状態をみると、X 印のついた酸化状態が 1920 年以後になって初めて見いだされた<sup>22)</sup>。ある酸化状態にある金属は、化学的環境によって安定化されている。この安定化は熱力学的（最も可能な分解反応に伴う活性化エネルギーの不利さ）かそれとも速度論的（最も可能な分解反応 — 通常金属配位子間の

---

注 1. “異常”の英訳として次のように用いられている。unusual (R.S. Nyholm and M.L. Tobe), less-common (D.A. Johnson), abnormal (中原勝儼)。

Table 1. Oxidation states of the first transition series metals

Oxidation state	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
VII				O					
VI			O	O	O				
V		O	X	X	X	O			
IV	O	O	X	O	X	X	X		
III	O	O	O	O	O	O	X	X	
II	O	O	O	O	O	O	O	O	O
I	X	X	X	X	X	X	X	O	
0	X	X	X	X	X	X	X		
-I	X	X	X	X	X	X	X		
-II			X	X	X				

O : Known before 1920; X : Known after 1920.

電子移動に伴う活性化エネルギーの不利さ)なものである。古典的な無機化合物にみられる正常酸化状態をもつ化合物は今日少数派になり，“異常”という定義は，化学的にではなく歴史的に意味があるにすぎない。すなわち，異常酸化状態の化合物を得る試みが足りなかつただけで，十分な研究があればまだ見いだされていない酸化状態の化合物もやがては発見されるであろう。

本論文でとりあげた遷移金属の1価錯体について考察してみる<sup>23)</sup>。第1列遷移金属の中で，1価が正常な酸化状態と見做すのは銅だけである。1価状態が安定化するためには，その生成ギブスエネルギー（または生成エンタルピー）が負であるほかに，不均化反応に対して安定でなければならない。生成エンタルピーを酸化状態に対してプロットした酸化状態図<sup>注2)</sup>（図1）において，A点が混

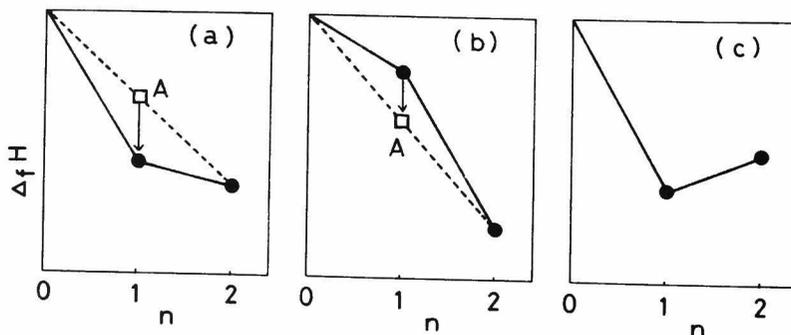


Fig. 1. Oxidation state diagrams of  $MX_n$ .

注2. ある金属Mとアニオン例えばハロゲンXとに関するものとし，他に配位子がついていても今の場合省略する。

化合物 ( $1/2[M] + 1/2[MX_2]$ ) のモルエンタルピーを示すものとする。(a)はMXとMX<sub>2</sub>とが解離および不均化に対して安定な場合である。すなわち、Mと1/2X<sub>2</sub>が化学量論量で反応すればMXが得られ、さらに、X<sub>2</sub>の量を増加するとMX<sub>2</sub>を生成する。また、MX<sub>2</sub>をMで還元(不均化)すればMXが得られるという場合でもあり、MXはMとMX<sub>2</sub>への不均化に対して安定であるということである。(b)は、MXが不均化に対し不安定な場合で、 $1/2 \Delta_f H(MX_2) - \Delta_f H(MX)$ の大きさによってMXが検知できる場合もあるが(速度論的に安定なため)、加熱などすれば容易に不均化する。(c)は、MX<sub>2</sub>は成分元素に解離する反応に対して安定であるが、Xを失なってMXを生成する反応に対し不安定であるから、合成できたとしても最終的にはMXを与える。より信頼性の高い結論を得るには、 $\Delta G$ で論じなければならぬ。 $\Delta_f G = \Delta_f H - T\Delta_f S$ で $\Delta_f S < 0$ であるから、高温ほど $\Delta_f G$ も大きくなり、その程度は酸化数が大きいほど著しい。従って、いずれの酸化状態も高温になる程不安定になるが、その効果は酸化状態が高い程大きい。それゆえに、最高酸化状態の化合物がそれより低い酸化状態のものより熱的に不安定になる場合がある。前者を調製するのに過剰の配位子のもとで最高酸化状態の化合物をつくり、低温(CrF<sub>6</sub>は-100°Cでも速かにCrF<sub>5</sub>に分解するので液体窒素温度まで冷却している)に冷却する方法がとられている。

酸化状態を決める要因として、次の因子が挙げられる<sup>24,25)</sup>。a) 金属原子のイオン化エネルギー、b) 化合物の生成やイオンの溶解の際に発生するエネルギー(格子エネルギーまたは水和エネルギー)、c) 金属イオン半径、d) 金属イオンの電子構造、e) アニオンまたは配位子の性質 — 分極性、供与性  $p\pi$ -あるいは受容性  $d\pi$ -結合性容量、f) 錯体あるいは結晶格子における立体化学、g) 溶媒あるいは他のメディアの性質。

表1でX印のついた低原子価状態は、金属と $\pi$ -結合を形成するのに適した対称性とエネルギーをもつ空の軌道をもった配位子によって安定化される。半分以上満たされたd殻をもつ遷移金属錯体は、d電子数の半分より少ないものに比べて共有結合性が強くなる。それは、金属原子の表面における有効核荷電が増加するためである。金属原子に加えられた負の電荷が配位子の $\pi^*$ 軌道へ逆供与

によって synergic interaction が働き、金属—配位子結合が安定化する<sup>26)</sup>。

一方、低酸化状態の周期前半の遷移金属イオンは、後半のイオンより  $3d$  のエネルギーレベルは高く、 $4s$  と  $3d$  のレベルが接近している<sup>27)</sup>。(低原子価 Ti, V, Cr の強い還元力, 電子供与性) また  $4s$ ,  $4p$  のレベルが比較的 low, 低原子価状態でも空のこれらの軌道が配位に利用されうる。即ち、配位数の増大を導き、例えば  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  ( $\text{Cp}$  = シクロペンタジエニル)<sup>28)</sup> のように  $\text{Cp}$  環のほかにさらに 2 つの配位子をもつことができる。これにひきかえ、周期後半の低酸化状態の金属イオンは、たまった負電荷をひきうけられる配位子でなければ配位子を解離する傾向があり (Pauling の電気的中性の原理<sup>29)</sup>) 三級ホスフィン配位子にその例をみる<sup>30,31)</sup>ことができる。

本論文では、Ni(I), Co(I) 錯体の解媒作用について報告する。第 1 列遷移金属の 1 価錯体の例を表 2 に示した。但し、H やシクロペンタジエニル ( $\text{Cp}$ ), アルキル, アリール,  $\pi$ -アリルは 1 価アニオン種として形式荷電はとり扱われているが、古典的なアニオン種、ハロゲンや  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  などとは区別されなければならない<sup>32,33)</sup>。例えば、 $\text{HCo}(\text{CO})_4$  は水溶液中の pH が 0.43 を示し、プロトン  $\text{H}^+$  として存在していると考えられるが<sup>34,35)</sup>、非極性溶媒中でのオレフィンへの付加から考えると、ヒドリド  $\text{H}^-$  あるいは中性的な挙動をする<sup>36)</sup>。 $\text{Cp}$  や  $\pi$ -アリルなどはむしろ荷電のない中性配位子と考えた方がよいといわれる<sup>37)</sup>。従って、表 2 には明らかに 1 価といえる、すなわち、古典的な意味でのアニオン種を含むものを取りあげた。また溶液中で 1 価と確認されてはいるが単離されないもの (例えば、ビタミン  $\text{B}_{12}$  やコバロキシム (I) など) も省いている。数からみるとコバルト (I) 錯体が圧倒的に多いことに気がつく、これは、ひとつは Co(I) 錯体は適当な配位子を選べば安定化しうるということが経験的に分ってきたことと、もうひとつは、配位数の中で 5 配位は珍しい配位数<sup>38)</sup>と考えられていて、その研究対象に Co(I) が有力な候補<sup>注 3</sup>になったことにあると思われる。これらの錯塩化学的興味に比べれば、反応性についてはごくわずかしら知られ

---

注 3. 希ガス構造の安定性<sup>39,40)</sup>から考えると、Co(I) は  $d^8$  で 5 配位をとり易いことが容易に推測される。

Table 2. Monovalent complexes of the first transition series metals

Electronic configuration	Coordination number	Geometry	Examples
$d^3$			
$d^4$	6	Octahedral	$[\text{V}(\text{bpy})_3]\text{I}$ $0.5\text{py}^{1)}$
	5	Tp	$[\text{V}(\text{CO})_4\text{L}]\text{X}$ L = aromatic compounds, X = $\text{BPh}_4$ , $\text{PF}_6^{2)}$
$d^5$	6	Octahedral	$[\text{Cr}(\text{bpy})_3]\text{X}$ X = halogen, $\text{ClO}_4$ , $^{3)}$ $[\text{Cr}(\text{phen})_3]\text{I}$ , $^{4)}$ $[\text{Cr}(\text{CNR})_6]\text{X}$ R = $\text{C}_6\text{H}_5$ and its derivatives, X = $\text{PF}_6$ , $^{5)}$ $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{X}$ X = $\text{BPh}_4$ , $\text{ClO}_4$ , I, $\text{OH}^{6)}$
$d^6$	6	Octahedral	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ X = halogen, $^{7)}$ $[\text{Mn}(\text{CNR})_n(\text{CO})_{6-n}]$ $\text{PF}_6$ , $\text{Mn}(\text{CNR})_n(\text{CO})_{5-n}\text{X}$ R = $\text{CH}_3$ , $\text{C}_6\text{H}_5$ , X = Br, Cl, $^{8)}$ $\text{Mn}(\text{CO})_n\text{L}_{5-n}\text{X}$ L = $\text{PPh}_3$ , $\text{AsPh}_3$ , $\text{SbPh}_3$ , $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ , $\text{P}(\text{OPh})_3$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , $\text{CNC}_2\text{H}_5$ n = 3, 4, X = halogen, $^{9)}$
	4	Distorted tetrahedral	$[\text{Mn}(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_{10})(\text{CO})_3]\text{PF}_6^{10)}$
$d^7$	6	Octahedral	$\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{I}_2^{11)}$
	5	Sp	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}^{11)}$
$d^8$	6	Octahedral	$[\text{Co}(\text{bpy})_3]\text{X}$ X = halogen, $\text{ClO}_4$ , $^{12)}$
	5	Tbp	$\text{CoX}(\text{CO})_3\text{L}$ L = $\text{PPh}_3$ , X = I, $^{13)}$ L = $\text{PET}_3$ , X = halogen, $^{14)}$ L = $\text{P}(\text{OPh})_3$ , X = I, $^{15a)}$ $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}_2]\text{X}$ L = $\text{PPh}_3$ , X = $\text{NO}_3$ , Cl, I, $\text{ClO}_4$ , $\text{HgCl}_3$ , $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$ , $^{16)}$ X = $\text{BPh}_4$ , $\text{HgI}_4$ , $\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2$ , $^{17)}$ L = $\text{PET}_3$ , $\text{PCy}_3$ , X = $\text{BPh}_4$ , $^{18)}$ L = $\text{P}(\text{n-Bu})_3$ , $\text{PPh}_3$ , X = $\text{SnCl}_3$ , $\text{BPh}_4$ , $\text{GeCl}_3$ , $^{19)}$ L = $\text{P}(\text{OPh})_3$ , X = $\text{AlCl}_4$ $^{15a)}$ $\text{NEt}_4[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_2]$ , $^{20)}$ $[\text{Co}(\text{CNR})_5]\text{X}$ R = $\text{CH}_3$ , $\text{C}_2\text{H}_5$ , $\text{CH}=\text{CH}_2$ , X = $\text{ClO}_4$ , $\text{NO}_3$ , $^{21a)}$
	5	Sp	$\text{CoX}(\text{CO})_2\text{L}_2$ L = $\text{PPh}_3$ , X = I, $^{22)}$ L = $\text{PPh}_3$ , X = Cl, Br, CN, $\text{ClO}_4$ , $^{15, 23)}$ L = $\text{PET}_3$ , X = Br, I, NCS, $^{24)}$ L = $\text{PET}_3$ , X = CN, $^{25)}$ L = $\text{P}(\text{n-Bu})_3$ , X = I, $^{26)}$ $\text{CoX}(\text{CO})_4$ X = halogen $^{27)}$

			$[\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_5]\text{X}$ X = I, $\text{NO}_3$ , $\text{ClO}_4$ , $\text{Co}(\text{CO})_4$ , $\text{HgI}_2$ , OH, <sup>28)</sup> $\text{CoI}(\text{CO})_2\text{L}_2$ L = $\text{PhP}(\text{OEt})_2$ <sup>29)</sup> $[\text{CoL}(\text{PR}_3)\text{L}']\text{ClO}_4$ L = bpy, phen, $\text{PR}_3$ = $\text{PBu}_3$ , $\text{PPR}_3$ , $\text{PEt}_3$ , $\text{PEt}_2\text{Ph}$ , L' = $\text{C}_4\text{H}_6$ , $\text{C}_5\text{H}_8$ <sup>30)</sup>
4	Tetrahedral	$\text{CoX}(\text{PR}_3)_3$ X = halogen, $\text{PR}_3$ = $\text{PPh}_3$ , $\text{PPh}_2\text{Bz}$ , $\text{PPh}_2\text{Bu}$ , <sup>23)</sup> $\text{PR}_3$ = $\text{PMe}_3$ , X = halogen, <sup>31)</sup> $\text{CoX}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3$ X = halogen, <sup>32)</sup> $\text{CoLX}$ L = $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ , X = halogen <sup>33)</sup>	
4	Square planar	$[\text{Co}(\text{cis-Ph}_2\text{PCH=CHPPh}_2)]\text{X}$ X = Cl, I, $\text{BF}_4$ , $\text{BPh}_4$ <sup>34)</sup>	
4?		$\text{Co}(\text{bpy})_2\text{X}$ X = halogen, $\text{ClO}_4$ <sup>35)</sup> $[\text{C}_4\text{R}_4\text{Co}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]\text{X}$ $\text{C}_4\text{R}_4$ = cyclobutadiene derivatives, X = halogen, <sup>36)</sup> $\text{C}_4\text{R}_4\text{Co}(\text{CO})_2\text{X}$ , $[(\text{aromatic compound})\text{Co}(\text{C}_4\text{R}_4)]\text{X}$ X = halogen, $\text{PF}_6$ , <sup>36a,37)</sup> $[(\text{C}_6(\text{CH}_3)_6)_2\text{Co}]\text{X}$ X = halogen, $\text{AlCl}_4$ , $\text{PF}_6$ , $\text{BPh}_4$ <sup>38)</sup>	
d <sup>9</sup>	4	Tetrahedral	$\text{NiX}(\text{PPh}_3)_3$ X = halogen, <sup>39,40)</sup> $\text{Ni}(\text{np}_3)\text{X}$ $\text{np}_3$ = $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ , X = halogen, <sup>41)</sup> $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4]\text{BPh}_4$ <sup>42)</sup> $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)\text{I}$ 33,43)
	4	Square planar	$\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$ <sup>44)</sup> $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ <sup>45)</sup> $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3^-$ $\text{CO}]$ <sup>46)</sup> $\text{NiL}_2\text{X}$ L = phen, bpy, X = $\text{BH}_4$ , $\text{PF}_6$ , $\text{BPh}_4$ <sup>47)</sup>
	3		$\text{NiX}(\text{PPh}_3)_2$ <sup>39)</sup> $(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{NiX}$ X = Br, I 48)
	2		$(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)\text{NiBr}$ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ = dimethyl maleate and fumarate <sup>49)</sup> $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ni}(\text{CO})]\text{X}$ X = Cl, I <sup>50)</sup> $\text{Ni}_2(\text{diphos})_3^-$ $(\text{CN})_2$ , diphos = $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ n = 3,4 <sup>51)</sup>

- 1) S. Herzog, Z. Anorg. Allgem. Chem., 294, 155-80 (1958), Naturwissenschaften, 43, 35 (1956). 2) F. Calderazzo, Inorg. Chem., 3, 1201-11 (1964), 4, 223-7 (1965). 3) a) F. Hein and S. Herzog, Z. Anorg. Allgem. Chem., 267, 337-9 (1952); b) S. Herzog and W. Schon, ibid., 297, 323-7 (1958); c) S. Herzog and K.-C. Renner, Chem. Ber., 92, 872-6 (1959); d) F. Hein and H. Scheel, Z. Anorg. Allgem. Chem.,

312, 264-76 (1961); e) M. C. Hughes and D. J. Macero, *Inorg. Chem.*, 15, 2040-4 (1976). 4) S. Herzog, *Chem. Tech.*, 8, 544 (1956). 5) P. M. Treichel and G. J. Essenmacher, *Inorg. Chem.*, 15, 146-50 (1976), 16, 800-6 (1977). 6) E. O. Fischer and W. Hafner, *Z. Naturforsch.*, 10b, 665-8 (1955), *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 286, 146-8 (1956). 7) a) E. O. Brimm, M. A. Lynch, Jr., and W. J. Sesny, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3831-5 (1954); b) E. W. Abel and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1959, 1501-5. 8) a) P. M. Treichel, D. W. Firsich and G. P. Essenmacher, *Inorg. Chem.*, 18, 2405-9 (1979); b) P. M. Treichel, G. E. Dirreen and H. J. Mueh, *J. Organometal. Chem.*, 44, 339-52 (1972); c) W. Hieber and W. Schropp, *Z. Naturforsch.*, B14, 460-1 (1959). 9) R. J. Angelici and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2495-9 (1962). 10) P. M. Treichel and J. W. Johnson, *Inorg. Chem.*, 16, 749-53 (1977). 11) a) F. A. Cotton, T. G. Dunne, B. F. G. Johnson, and J. S. Wood, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, 175-6; b) F. A. Cotton and B. F. G. Johnson, *Inorg. Chem.*, 6, 2113-5 (1967). 12) a) G. M. Waingard and B. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 8, 551-6 (1958) b) N. Maki, M. Yamagami and H. Itatani, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 514 (1964). 13) R. F. Heck, *ibid.*, 86, 5138-40 (1964). 14) M. Pankowski and M. B. Bigargne, *Compt. Rend.*, C264, 1382-4 (1967). 15) a) W. Hieber and H. Duchatsch., *Chem. Ber.*, 98, 2530-8 (1965); b) J. Peone and L. Vaska, *Angew. Chem.*, 83, 497-8 (1971). 16) A. Sacco and M. Freni, *Ann. Chim.*, 48, 218-24 (1958), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 8, 566-8 (1958). 17) a) W. Hieber and W. Freyer, *Chem. Ber.*, 91, 1230-4 (1958); b) O. Vohler *ibid.*, 91, 1235-8 (1958). 18) W. Hieber and W. Freyer, *Chem. Ber.*, 93, 462-7 (1960). 19) K. Ogino and T. L. Brown, *Inorg. Chem.*, 10, 517-21 (1971). 20) T. Kruck and B. Herber, *Angew. Chem.*, 81, 704-5 (1969). 21) a) W. Hieber and E. Bockly, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 262, 344-52 (1950); b) A. Sacco, *Gazz. Chim. Ital.*, 83, 632-6 (1953); c) W. Hieber and J. Sedlmeier, *Chem. Ber.*, 87, 789-92 (1954); d) A. Sacco and M. Freni, *Angew. Chem.*, 70, 599 (1958); e) D. S. Matteson and R. A. Bailey, *Chem. Ind.*, 1967, 191-2; f) M. Boorman, P. J. Craig and T. W. Swaddle, *Can. J. Chem.*, 48, 838-44 (1970). 22) A. Sacco, *Gazz. Chim. Ital.*, 93, 542-8 (1963). 23) M. Aresta, M. Rossi and A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta*, 3, 227-31 (1969). 24) M. Bressan, B. Curain, P. Rigo and A. Turco, *Inorg. Chem.*, 9, 1733-7 (1970). 25) J. Bercaw, G. Guastalla and J. Halpern *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1971, 1594-5. 26) G. Pregaglia, A. Andreetta and R. Ugo, *Chim. Ind.*, 50, 1332-3 (1968). 27) M. Pankowski and M. Bigorgne, *Compt. Rend.*, C264, 1382-4 (1967). 28) a) W. Hieber, *Z. Naturforsch.*, 5b, 129-30 (1950); b) L. Malatesta and A. Sacco, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 273, 247-56 (1953); c) L. Malatesta, *Gazz. Chim. Ital.*, 83, 958-65 (1953); d) A. Sacco, *ibid.*, 84, 370-2 (1954); e)

K. Boke, *Z. Physik. Chem.*, 11, 326-36 (1957). 29) E. Bordignon, U. Croatto, u. Mazzi and A. A. Orio, *Inorg. Chem.*, 13, 935-40 (1974). 30) A. Camus, C. Cocevar and G. Mestroni, *J. Organometal. Chem.*, 39, 355-64 (1972). 31) H. F. Klein and H. H. Karsch, *Inorg. Chem.*, 14, 473-7 (1975). 32) L. W. Gosser, *Inorg. Chem.*, 16, 430-4 (1977). 33) L. Sacconi and S. Midollini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 1213-6. 34) L. Vaska, L. S. Chen and W. V. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6671-3 (1971). 35) a) B. Martin, W. R. McWhinnie and G. M. Waind, *J. inorg. Nucl. Chem.*, 23, 207-23 (1961); b) K. Sashihara, Y. Kaizu and H. Kobayashi, 21st Symposium on Coordination Chemistry, Nagoya, October 19 (1971), Abstr. No. 3C 2. 36) a) A. Efraty and P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3744-50 (1967); b) R. Bruce and P. M. Maitlis, *Can. J. Chem.*, 45, 2017-21 (1967). 37) A. Efraty and P. M. Maitlis, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 4025-9. 38) a) M. Tsutsui and H. H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 825-7 (1961); b) E. O. Fischer and F. Rohrscheid, *Z. Naturforsch.*, 17b, 483 (1962); c) E. O. Fischer and H. H. Lindner, *J. Organometal. Chem.*, 1, 307-17 (1964), 2, 222-9 (1964). 39) P. Heimbach, *Angew. Chem.*, 76, 586 (1964). 40) L. Porri, M. C. Gallazi and G. Vitulli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1967, 228. 41) a) L. Sacconi, A. Orlandini and S. Midollini, *Inorg. Chem.*, 13, 2850-9 (1974); b) L. Sacconi, C. A. Ghilardi, C. Mealli and F. Zanobini, *ibid.*, 14, 1380-6 (1975); c) R. Barbucci, A. Bencini and D. Gatteschi, *ibid.*, 16, 2117-20 (1977). 42) A. Gleizes, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, J. Galy and H. F. Klein, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5187-9 (1977). 43) P. Dapporto, G. Fallani and L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 13, 2847-50 (1974). 44) a) I. Bellucci and R. Corelli, *Gazz. Chim. Ital.*, 43II, 569-86 (1913), *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 86, 88-104 (1914); b) J. W. Easters and W. M. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1187-9 (1942); c) M. F. A. El-Sayed and R. K. Sheline, *ibid.*, 78, 702-6 (1956); d) W. P. Griffith and G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7, 295-7 (1958). 45) R. Nast and T. V. Krakkay, *Z. Naturforsch.* 9b, 798-9 (1954). 46) D. P. Mellor and D. P. Craig, *J. Proc. Roy. Soc., N. S. Wales*, 76, 281-2 (1942). 47) D. G. Holah, A. N. Hughes and B. C. Hui, *Can. J. Chem.*, 55, 4048-55 (1977). 48) L. Porri, G. Vitulli and H. C. Gallazzi, *Angew. Chem.*, 79, 414 (1967). 49) M. Dubini and F. Montino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1966, 749-50, *Chim. Ind.*, 49, 1283-7 (1967). 50) T. H. Coffield and R. D. Clossen, U. S. P. 3130214 (1964), F. P. 1214952 (1957). 51) B. Corain, M. Bressan, P. Rigo and A. Turco, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1968, 509.

Table 3. Reactivity of Co(I) complexes

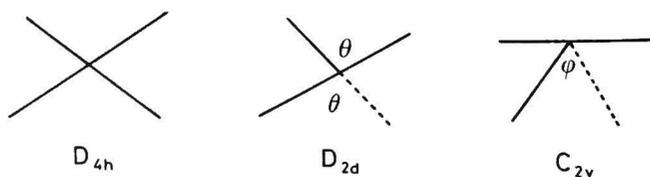
Complex	Reactions
Vitamin B <sub>12</sub> s	Alkylation of vitamin B <sub>12</sub> s and cobaloxime(I)
Cobaloxime (I)	with alkyl halides. <sup>1)</sup>
	Reactions with electron-deficient olefins, acetylenes, and epoxy compounds. <sup>2)</sup>
[Co( <i>cis</i> -Ph <sub>2</sub> PCH=CHPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub>	Addition of molecular hydrogen and oxygen. <sup>3)</sup>
CoX(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Hydrodimerization of acrylic esters. <sup>4)</sup>
Co(bpy) <sub>2</sub> X	Selective hydrogenation of 1,3-butadiene. <sup>5)</sup>
[Co(CN) <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	Cyanation of vinyl halides. <sup>6)</sup>
CoX(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O	Dimerization of ethylene. <sup>7)</sup>
	Selective hydrogenation of conjugated dienes. <sup>8)</sup>
[Co(salen)NaTHF]	Fixation of carbon dioxide. <sup>9)</sup>
[Co(salen)Li(THF) <sub>1.5</sub> ]	
Co(bpy) <sub>2</sub> X	Hydrodimerization of methyl vinyl ketone. <sup>10)</sup>

- 1) a) A. W. Johnson, L. Mervyn, N. Shaw, and E. L. Smith, J. Chem. Soc., 1963, 4146-56 ; b) G. N. Schrauzer and E. Deutsch, J. Am. Chem. Soc., 91, 3341-50 (1969).
- 2) a) G. N. Schrauzer, J. H. Weber and T. M. Beckham, *ibid.*, 92, 7078-86 (1970); b) H. P. C. Hogenkamp, J. E. Rush and C. A. Swenson, J. Biol. Chem., 240, 3641-44 (1965); c) O. Muller and G. Muller, Biochem. Z. 336, 299-313 (1962).
- 3) L. Vaska, L. S. Chen and W. V. Miller, J. Am. Chem. Soc., 93, 6671-3 (1971).
- 4) a) H. Kanai and M. Okada, Chem. Lett., 1975, 167-8; b) H. Kanai and K. Ishii, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 1015-8 (1981).
- 5) N. Yamamoto, H. Kanai and K. Tarama, Chem. Lett., 1977, 1377-8.
- 6) T. Funabiki, S. Yoshida and K. Tarama, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 1059-61.
- 7) K. Kawakami, T. Mizoroki and A. Ozaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 21-4 (1978).
- 8) K. Kawakami, T. Mizoroki and A. Ozaki, J. Mol. Catal., 5, 175-87 (1979).
- 9) G. Fachinetti, C. Floriani, P. F. Zanazzi, and A. R. Zanzari, Inorg. Chem., 18, 3469-75 (1979).
- 10) H. Kanai, J. Mol. Catal., in press.

ていない。表3にCo(I)種による触媒反応を列挙した。この他に、アニオン種に分類される $\text{H}^-$ や $\pi\text{-C}_3\text{H}_5^-$ ,  $\text{Cp}^-$ などを配位子とする1価錯体の反応<sup>41-45)</sup>があるが、配位子が反応に関与する場合があることや表2で省いた事情により除外した。Co(I)錯体のひとつの特徴は、ビタミン $\text{B}_{12}$ s, コバロキシム(I)にみられるように、面内配位子を共役系のキレートで固定化した錯体は、非結合軌道の $d_{z^2}$ 軌道にある2個の電子による強い求核性が現われることである<sup>46)</sup>。しかし、この応用はそれ以上発展していない。Co(I)錯体の多くは5配位で、立体的にかさ高い配位子の場合4配位正四面体構造をとる。反応性を示すCo(I)錯体の構造をみると、配位不飽和な4配位構造が多い。 $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , アルキルハライドなどへの酸化的付加活性を示すVaska錯体( $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ )<sup>47)</sup>, Wacker反応の活性種( $\text{PdCl}_4^{2-}$ )<sup>48)</sup>, 応用範囲の広い水素化触媒( $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ )<sup>49)</sup>などの例から、 $d^8$ 錯体の多くの反応は平面四方形構造の応用であるといえる。Ni(II), Pd(II), Pt(II)の $d^8$ 平面四方形錯体から $d^6$ 錯体への酸化においてNi(II)はPd(II), Pt(II)に比べると不利で、その原因は $d\epsilon^6 d_{z^2}^2 \rightarrow d\epsilon^6$ への昇位エネルギーにある<sup>50)</sup>。一方、Co(I), Rh(I), Ir(I)の反応性は、Co(I)錯体の不安定さから等構造錯体が得られず比較が困難であった。Vaskaらは $\text{cis-Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPH}_2$  (2 = phos)を配位子とする等構造錯体 $[\text{M}(2=\text{phos})_2](\text{BPh}_4)$  (M=Co, Rh, Ir)をはじめて調製し、反応性を比較した<sup>51)</sup>。これらの錯体の $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ への酸化的付加反応性は、 $\text{O}_2$ に対し $\text{Co} \gg \text{Ir} > \text{Rh}$ ,  $\text{H}_2$ に対し $\text{Co} > \text{Ir} \gg \text{Rh}$ であった。この反応性の序列は、平面四方形錯体の $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 遷移エネルギーの大きさに対応し、反応性と配位子場安定化エネルギーと相関関係が示された。

低原子価 $d^8$ 4配位錯体のMO法による考察から、最も安定と考えられる $D_{2d}$ 構造から $C_{2v}$ 構造変

形へのエネルギー差はわずかであり、 $C_{2v}$ 型になれば強い求核性が発現する<sup>52)</sup>。



$d^9$  の 1 価錯体は表 2 に示したようにごくわずかししか知られていない。 $d^9$  4 配位錯体の安定構造は  $D_{2d}$  または  $T_d$  である。単核であれば 1 コの不对電子が常磁性をもたらす。不对  $d$  電子軌道のエネルギーが結合軌道のエネルギーに近づく程不对  $d$  電子はより不安定になる。すなわち、金属イオン上の正電荷が大きくなる程  $d$  軌道は結合電子圏からより遠くへひっぱられることになり、常磁性が優勢となる<sup>53)</sup>。NiX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の磁化率は 1.9 B.M.<sup>54)</sup> であり、e s r 測定より Ni-Br 結合は 80 % イオン性で不对スピンは Ni 原子にかなり強く局在化しており、金属-ハロゲン間に  $p\pi \rightarrow d_{xy}$   $\pi$  結合を通して相互作用していることが示唆された<sup>55)</sup>。PPh<sub>3</sub> の電子供与による電荷の集中は、1 コの PPh<sub>3</sub> の解離をもたらす平面 3 配位錯体を与える<sup>55,56)</sup>。

$d^9$  錯体は、次の 3 つの過程で安定な反磁性の  $d^{10}$  構造になる傾向がある<sup>53)</sup>。

- 1) 金属-金属結合の生成、(例、[Ni<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>)
  - 2) 配位子が酸化され、金属が還元される。(例、Cu(II) イオンと CN<sup>-</sup> の反応)
  - 3) 不均化、(例、2 Au(II)  $\rightarrow$  Au(I) + Au(III))
- 表 2 に挙げられた Ni(I)-ホスフィン錯体が単核を保持しているのは、ホスフィン配位子の立体効果によるものと考えられる。

NiX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> にオレフィン異性化活性があることは(3章)、上述のように配位不飽和になった Ni(I) 錯体に  $\pi$ -受容性のあるオレフィンが配位し不对  $d$  電子があたかもラジカル的挙動をとることによると推察される。電子移行が重要な役割を果す例が同じ NiX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> がアリールハライドのカップリング反応の中間体になることで示された<sup>57)</sup>。この反応は、過去 Ni(0)-Ni(II) のサイクルを経由する反応機構<sup>58,59)</sup> が提案されていたものが再検討されたものである。

本論文でとりあげた Co(I), Ni(I) 錯体は付録に示したように錯体触媒の要件から考えれば、それぞれが反応性をもつことが理解されうるが、必ずしも予見できるものではない。有機錯体化学の現状がこの段階である限りは、わずかでも反応性を示すものについては配位子、溶媒など条件をいろいろ変化させることによって、活性向上、反応選択性の向上の条件探索とその効果について多面的な考察の積み重ねが必要と思われる。

## 2 Transition Metal Complexes in Unusual Oxidation States and Their Reactivity

The definition of an unusual oxidation state refers to oxidation states that are stable in environments made up of chemical species that were common in classical inorganic compounds. When the covalent contribution towards the bonding becomes significant, the concept of oxidation states becomes less precise and the discussion of the oxidation states of atoms in essentially covalent compounds has little physical reality. So the word "unusual" is purely relative and sometimes meaningless. This chapter discusses the ways in which the chemical environment may stabilize a particular oxidation state, e.g. +1, and attempt to rationalize the dependence of the oxidation state upon the various electronic parameters of the transition metals and the pertinent properties of the chemical environment. Further, chemical reactivity of monovalent first-series transition metal complexes is discussed.

### 3 Ni(I)錯体によるオレフィンの選択的シス異性化反応

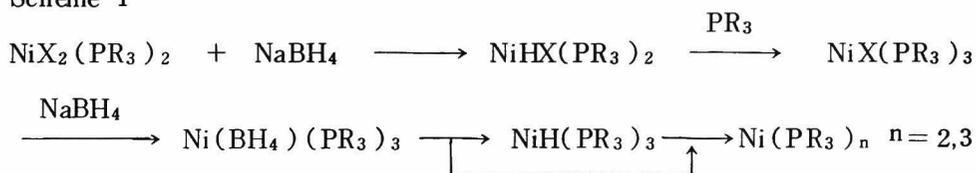
#### 3.1. はじめに

$\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{PR}_3 = \text{Ph}_n\text{PEt}_{3-n}$ ,  $\text{X} =$  ハロゲン, 擬ハロゲン)<sup>60)</sup>に  $\text{NaBH}_4$ を反応させると, 初期生成物は  $\text{NiHX}(\text{PR}_3)_2$  であり, そのオレフィン異性化活性を検討したところ<sup>63)</sup>, Ni 錯体と  $\text{NaBH}_4$  比によって異性化活性 (異性化率) と異性化した 2-オレフィンのシス/トランス比が図 1 のように変化することがわかった。

タイプ 1 は, 化学量論量の  $\text{NaBH}_4$  で最大活性が得られる錯体群であり,  $\text{NiHX}(\text{PR}_3)_2$  が触媒種として働いていることを示して

いる。タイプ 2 は  $\text{NaBH}_4$  量の増加と共に活性が向上する錯体群で, 塩基性の大きい配位子をもつ錯体では, ハロゲンとヒドリドの交換反応がおそいために

Scheme 1



$\text{NaBH}_4$  量と共に活性が向上する (スキーム 1)。一方, タイプ 3 では,  $\text{NaBH}_4$  の化学量論量のほかにさらに高濃度で活性の極大が現われる。この系の 77°K での esr 測定より Ni(I)種<sup>55)</sup>の存在が示唆され, スキームに示された  $\text{NiX}(\text{PR}_3)_3$  にも活性がある可能性が生じた。

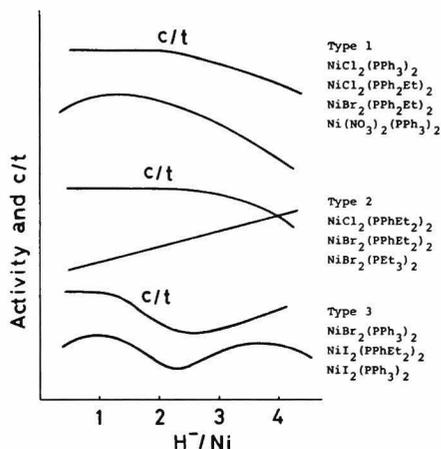
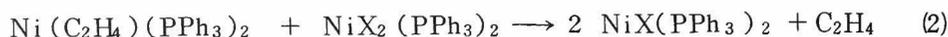


Fig. 1. Effects of the ratio of  $\text{H}^-$  to Ni on 1-butene isomerization with  $\text{NiX}_2-(\text{PPh}_3)_2-\text{NaBH}_4$

### 3.2. Ni(I) 錯体の 1-ブテンに対する異性化活性

前節で述べた Ni(I)-ホスフィン錯体として、NiX(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub> が推測された。Heimbach は式(1), (2)の不均化反応を利用して Ni(I)錯体を得ている<sup>56)</sup>。NiX(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



CoX(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>64)</sup>と同じ構造をもつ錯体で、Co(I)錯体が式(3)により調製されること



からその手法を Ni系に応用した。不均化反応で用いられたベンゼンを溶媒とした時<sup>56)</sup>、純粋な Ni(I)錯体が再現性よく得られなかったので、*in situ*で調製した錯体を 1-ブテンの異性化反応の触媒に供することにした。表 1 に示すよう

Table 1. Catalytic isomerization of 1-butene by NiX<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-Zn systems and the effects of addition of SnCl<sub>2</sub><sup>a)</sup>

X	Additive		Time min	Conv. %	Products		<i>cis/trans</i>
	mmol				<i>t</i> -2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	<i>c</i> -2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	
Cl	—		30	7.2	1.8	5.3	3.0
Br	—		30	2.4	0.5	1.9	3.7
I <sup>b)</sup>	—		30	4.2	0.4	3.6	8.1
Cl	SnCl <sub>2</sub>	0.27	5	25.1	1.1	23.5	20.9
		0.71	5	36.7	1.3	34.7	27.7
		1.57	5	60.7	1.7	59.1	34.1
		2.97	5	87.3	2.3	83.3	36.8
Br	SnCl <sub>2</sub>	2.84	5	54.1	1.2	51.8	42.5
I <sup>b)</sup>	SnCl <sub>2</sub>	2.92	5	19.8	0.4	19.1	49.3
Equilibrium value					74.2	23.8	0.32

a) The catalytic solution was prepared by adding 1.5g of zinc to a mixture of 0.5 mmol of NiX<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and 0.75 mmol of PPh<sub>3</sub> in 20 ml of THF at r. t. and then treating the filtrate with 0.25 mmol of NiX<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. The reaction tube was charged with 3 ml of catalyst solution and 2.3 mmol of 1-butene, sealed, and then brought to 0°C.

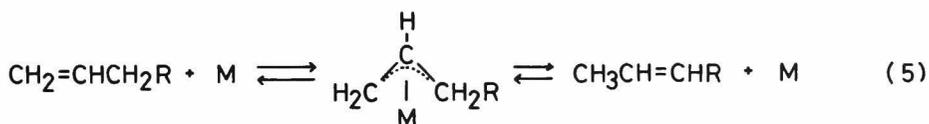
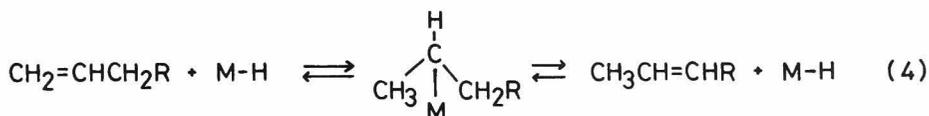
b) PPh<sub>3</sub> (1.0 mmol) was used.

に変換率、2-ブテンのシス/トランス比 (*c/t*) が錯体のハロゲンに影響されることから、活性種は Ni-X 結合をもつ Ni(I)種と推定した<sup>65)</sup>。さらに特徴的なことは、この錯体系に SnCl<sub>2</sub> を加えると反応促進と共に *c/t* が著しく高くなることを見いだされた。

### 3.3. Ni (I) -トリフェニルホスフィン錯体による 1-ペンテンの選択的シス異性化<sup>66)</sup>

3.2.で述べたように、Ni (I)種にオレフィンの異性化活性があることが示唆されたので、Ni (I)錯体を単離しその反応性を検討することにした。

オレフィンの異性化<sup>注1</sup>は、酸<sup>69,70)</sup>、塩基<sup>69,70)</sup>、遷移金属錯体<sup>71,72)</sup>などによって進行する。遷移金属錯体触媒を分類すると、金属-ヒドリド結合をもつもの、あるいは遷移金属錯体-還元剤 (AlR<sub>3</sub>, NaBH<sub>4</sub> など)、-プロトン源 (HCl, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H など)、-H<sub>2</sub> などの組合せにより、金属-アルキルまたはヒドリドが形成されるものと水素源を必要とせず最初から金属-ヒドリド結合をもたないものに分けられる。これらは異性化機構と関連があり、金属ヒドリドの付加-脱離機構 (式(4))には、前者の錯体系が含まれる。一方、 $\pi$ -アリル金属中間



体を経由する 1,3-水素移動反応に後者の PdCl<sub>2</sub><sup>73)</sup> や Fe(CO)<sub>5</sub><sup>74)</sup> などの系が該当することが知られている。

本研究で用いられる NiX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (X=ハロゲン)は、前もって金属-ヒドリド結合をもたない、先の分類でいえば後者に属するが単独で活性があり、その活性発現の機構も興味あるところである。

## 実 験

試薬：テトラヒドロフラン (THF) は Na 上で還流し、蒸留後 N<sub>2</sub> 中で保存した。メタノール、エタノールは、ナトリウムアルコキシドと共に還流し脱水後蒸留

注1. 異性化には、二重結合移行、シス-トランス異性化、骨格異性化があるが、ここでは前二者の反応を指す。骨格異性化には、生成物の他に機構について興味ある対象<sup>67,68)</sup>がある。

した。トリフェニルホスフィン (PPh<sub>3</sub>)は、メタノールを用いて再結晶した。1-ペンテンは、東京化成工業製を用い、使用前に蒸留した。他の試薬は、市販品をそのまま用いた。

ニッケル錯体：NiX<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X=ハロゲン)は Venanzi<sup>75)</sup>, Itatani<sup>76)</sup> に従って調製した。NiX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>は式(1)のように不均化を利用する方法があるが、次の処法がNi(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を単離する労を省けることが分った。代表例を次に示す。NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1.5g (2mmol), PPh<sub>3</sub> 0.61g (2.3mmol), Zn粉末0.65g (10mmol)にN<sub>2</sub>下ベンゼン45mlを加え攪拌した。数分後、溶液は緑色から黄色に変化し、その後直ちに赤褐色に変わった。この時点で、予めNiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.02g入ったフラスコへ濾過すると、溶液は赤褐色から黄色にもどった。この黄色物質がNiBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>56)</sup>で、未反応のNiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の固体を残して濾過し、この黄色溶液を凍結乾燥しもとの約1/3になるまでベンゼンを留去した。解凍後メタノール30ml加えると黄色沈殿が析出したので、濾過後メタノール10mlで5回洗滌後乾燥してNiBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を得た。収量1.55g (82%)。元素分析、実測値：C, 70.09%; H, 5.14%。計算値(C<sub>54</sub>H<sub>45</sub>BrP<sub>3</sub>Ni)：C, 70.10%; H, 4.90%。NiCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NiI(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>も同様にして調製した。収率, 61%(Cl), 46%(I)

反応速度の測定法：セラムキャップ付2口100mlフラスコにNi(I)錯体0.1mmol入れ、液体窒素で冷却したところへTHF 19mlを真空蒸留によって加え、一旦解凍して0°Cで5分間攪拌し錯体を溶解させた。再び液体窒素で凍結し、1-ペンテン 10mmolを真空蒸留によって仕込んだ。ついで解凍して0°Cで攪拌し均一溶液になった時点を反応の開始とした。一定時間毎にサンプリングしvpc分析(島津2B, 4A型ガスクロマトグラフ, カラム：ジメチルスルホラン(30%) / C-22, 室温)した。質量分析は北辰製タイムフライト型質量計を用い、12eVのイオン衝撃電圧下で行った。

## 結果と考察

配位子効果：3.2でNi(I)錯体に異性化活性があることを示唆したが、単離したNi(I)錯体で実証された(図2)。異性化は誘導期なしで進行し、1-ペンテ

ン/Ni = 100 の条件下で, ヨード錯体を除いて速度は 1-ペンテンに関し 1 次の依存性を示した。NiX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の配位子 X の異性化活性, 生成した 2-ペンテンの c/t に及ぼす影響を表 2 に示した。ハロゲン以外のアニオン種を含む錯体は, NiBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

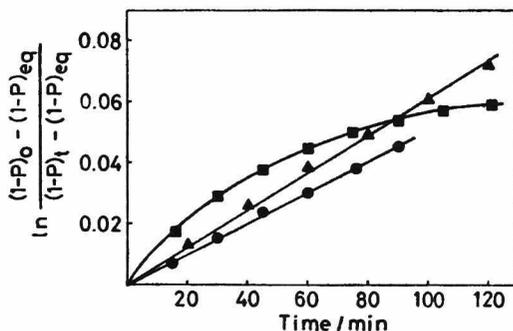


Fig. 2. Isomerization of 1-pentene catalyzed by NiX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

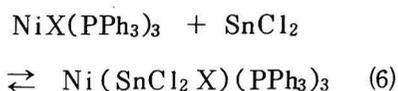
● : Cl, ▲ : Br, ■ : I.

と KSCN, NaOCH<sub>3</sub>, AgPF<sub>6</sub>, AgClO<sub>4</sub> のそれぞれとのイオン交換法によっ

て得た。加えたアニオン種と Ni 錯体の比は最大活性の時の値を採用した。ヨード錯体の場合, 初期活性は高いが次第に失活する傾向がある。大きなイオンである PF<sub>6</sub><sup>-</sup> や ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> は [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> と対イオンを形成する。しかし, 活性に著しい差があり, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> の場合に AgClO<sub>4</sub> が PPh<sub>3</sub> 引き抜き剤<sup>77)</sup>

として効果があるためと思われる。c/t はアニオンのイオン半径が大きなもの程高い。

SnCl<sub>2</sub> の添加により反応は著しく促進され, c/t 値も著しく増大した (表 3)。SnCl<sub>2</sub> は NiX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> と反応して



Ni(SnCl<sub>2</sub>X)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>78,79)</sup> を形成し, X が Cl, Br, I 中では SnCl<sub>3</sub> の効果が最も大きい。X による

差は式(6)の平衡定数に依存していると考えられる。SnBr<sub>2</sub> は NiBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> との比が 1/5 ~ 1/3 の範囲では速度, c/t 共にわずかに向上させるが, その比が

Table 2. Rates and c/t ratios in the isomerization of 1-pentene with NiX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>a)</sup>

X	$\frac{k'}{10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}}$	c/t
Cl	1.7 (3.9) <sup>b)</sup>	2.99
Br	2.1 <sup>c)</sup> (5.8) <sup>b)</sup>	4.11
I	— (4.9) <sup>b)</sup>	5.63
SCN (5.0) <sup>d)</sup>	1.3	1.65
OCH <sub>3</sub> (10) <sup>d)</sup>	1.2	3.11
PF <sub>6</sub> (1.2) <sup>d)</sup>	0.83	3.45
ClO <sub>4</sub> (1.1) <sup>d)</sup>	13.5	4.15

a) [Ni] 5x10<sup>-3</sup> M, [1-pentene] 0.48-0.5 M, THF 19ml, 0°C. b) Conv. after 80 min. c) A first-order plot was not observed. d) Complexes were prepared *in situ* by replacing Br on NiBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> with KSCN, NaOCH<sub>3</sub>, AgPF<sub>6</sub>, and AgClO<sub>4</sub> at given mole ratios to Ni in solution.

1/3をこえると反応を阻害した。

$\text{SnCl}_3^-$  配位子が反応促進効果を示す例は、水素化<sup>81~83)</sup>、異性化<sup>84~87)</sup>やヒドロホルミル化<sup>88~90)</sup>に見られる。これらは、ソフトな  $\text{SnCl}_3^-$  基<sup>91)</sup>が他の配位子、特にトランス位の配位子を活性化し、その結果ニッケルヒドド錯体の生成を促進し、Ni-H、Ni-アルキル結合の活性化をもたらすことによるものと思われる。

溶媒効果：錯体調製の際のロットの違いによる活性の違いがわずかに

認められたが、同じロットを用いる限り±10%でおさまる再現性があり、傾向を議論することが可能である。各種溶媒中での反応速度定数、c/t 値を表4.に示した。メタノール、水を除けば他は良溶媒である。一成分溶媒では、THF が最もよかった。表4.で示した vol% は、最大活性を示したTHF との共溶媒の体積率を示している。MEK は反応阻害

をひきおこすのみであった。水、アルコールなどのプロトン性溶媒は、単独では貧溶媒であるが、二成分溶媒において水の添加は反応を著しく加速した。メタノール、エタノールの場合、図3で示したように THF との混合系の誘電率

Table 3. The effects of the addition of  $\text{SnCl}_2$  on the isomerisation of 1-pentene with  $\text{NiX}(\text{PPh}_3)_3$ <sup>a)</sup>

X	$\text{SnCl}_2/\text{Ni}$	$\frac{k'}{10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}}$	c/t
Cl	16	24.3	15.4
	50	44.3	22.4
	99	50.3	29.1
Br	15	11.5	16.4
	58	26.3	22.5
	97	39.9	28.4
I	15	2.69	9.6
	49	11.5	10.1
	100	14.3	24.5

a) The reaction conditions were the same as those in Table 2.

Table 4. Solvent effects on the isomerisation of 1-pentene with  $\text{NiX}(\text{PPh}_3)_3$ <sup>a)</sup>

X	Cosolvent	vol%	$\frac{k'}{10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}}$	c/t
Cl	MeOH	21 <sup>b)</sup>	7.4	3.44
Br	MeOH	37	9.6	5.08
	$\text{CH}_3\text{CN}$	10 <sup>b)</sup>	11.8	2.92
	DMF	32 <sup>b)</sup>	3.1	3.66
		100	0.72	3.20
	MEK	10	1.4	3.29
	Toluene	100	1.1	4.51
	$\text{H}_2\text{O}$	2.6 <sup>b)</sup>	24.6	4.48
I	MeOH	50	— (20.9) <sup>c)</sup>	8.32

a) The reaction conditions were the same as those in Table 2. b) The vol% at which max rates were obtained. c) Conversion after 80 min.

と速度定数および  $c/t$  の関係がアルコールの種類によらず同じ曲線にのることが分った。過剰の水は錯体を分解し、また均一系を保つためにはアルコールの添加量に限界があった。プロトン性溶媒の反応促進効果と平行して錯体の電子スペクトルにおいて、吸光係数の増加が認められた。プロトン性溶媒の添加による加速効果は、 $\sigma$ -アリー

ニッケル(II)錯体 -  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  によるブタジエンとエチレンの共二量化で観察されている<sup>92)</sup>。水が遷移金属錯体によってHとOHラジカルに切断される場合<sup>93,94)</sup>もあるが、本反応では、水はプロトン源にはなっていないのでそのような活性化はおきていない。

**オレフィン,  $\text{PPh}_3$  濃度の影響:** オレフィン濃度が  $0.25 \text{ mol/l}$  の時の擬1次速度定数を  $1.0$  とした時のオレフィン濃度の及ぼす相対速度を図4に示した。二量化のような副反応が見られないことから、図4の阻害効果は1-ペンテン中に含まれる不純物、特にジエン<sup>95)</sup>によるものと考えられる。 $\text{PPh}_3$ の添加は、オレフィンの配位を妨げることから図4に示すようにその添加量と共に活性を低下させた。

**エチレンの二量化:** エチレンの二量化活性を有するには、オレフィンの異性化に比べもうひとつ空配位座を必要とする。表5.に示すように、Ni(II)錯体にエチレンの二量化活性が認められたが反応は遅い。これは、もうひとつ空配位

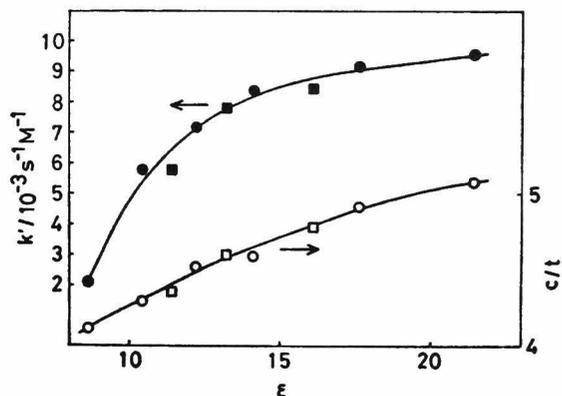


Fig. 3. Solvent effects on the rate and the  $c/t$  ratio in 1-pentene isomerization with  $\text{NiBr}(\text{PPh}_3)_3$  in THF-alcohol system. ●, ○: MeOH, ■, □: EtOH.

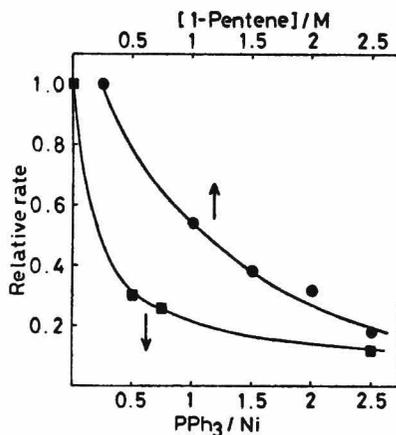


Fig. 4. Effects of excess  $\text{PPh}_3$  and the concentration of 1-pentene on the rate of isomerization with  $\text{NiBr}(\text{PPh}_3)_3$ .

Table 5. Dimerisation of ethylene with NiBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>a)</sup>

Solvent	Temp. °C	Time h	Conv. %	Composition	
				1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> %	c/t
THF	0	71	1.1	88	4.7
THF <sup>b)</sup>	0	47	2.7	89	6.0
Toluene <sup>c)</sup>	30	25	1.3	79	4.1
Toluene-MeOH (4:1)	30	25	7.7	19	3.7
THF <sup>c)</sup>	30	25	1.4	81	4.1
THF-MeOH (4:1) <sup>c)</sup>	30	25	11.	25	3.7

a) [Ni] 2-2.5x10<sup>-2</sup> M, [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] 0.2-0.25 M, Solvent 4-5ml.

b) NiBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> was prepared *in situ* from the disproportionation between Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. c) A small quantity of complex was decomposed into black metal.

座が得にくいからであろう。溶媒にメタノールのようなプロトン性溶媒を含まなければ、1-ブテンの選択率は80%を越えた。

C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> と C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> および 1-ペンテンの同位体交換反応：オレフィンの異性化反応に2つの機構が提案されている。金属ヒドライドの付加-脱離機構とオレフィンのC-H結合を切断し、中間にπ-アリル金属ヒドライド<sup>96)</sup>またはビニル金属ヒドライド<sup>73)</sup>を形成する機構である。後者は分子内1,3-水素移動反応であるため、分子間水素移動はおこらない。従って、異種オレフィン間で水素移動がお

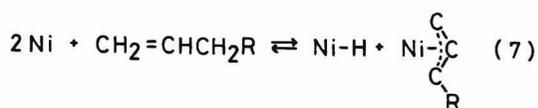
Table 6. Isotopic mixing between C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> or 1-pentene catalyzed by Ni(I) complexes<sup>a)</sup>

Catalyst mmol		C <sub>2</sub> D <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Time h	Isotopic distribution %							
Ni	SnCl <sub>2</sub>	mmol	mmol		d <sub>0</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>	
0.1		0.15	0.15	89	6.9	25.8	37.0	24.5	5.7			
0.1 <sup>b)</sup>	1.0		0.49	89	100							
0.1 <sup>c)</sup>	1.5		0.48	74	100							
0.1	1.1	0.27		64			0.6	7.2	92.2			
0.1	2.0	0.45	1-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70	30.3	39.9	19.0	2.9	7.9 <sup>d)</sup>			
		0.45			8.3	23.1	31.0	20.9	11.2	4.2	1.0 <sup>e)</sup>	

a) Deuteroethylene (C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> 96.9%, C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>H 3.1%) was obtained from E. Merck Co. Reactions were done in 3ml of THF at 0 °C. b) CD<sub>3</sub>OD(0.5ml) was added. c) NiBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (P(C<sub>6</sub>D<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) was used. d) The isotopic distribution of ethylene. e) The isotopic distribution of pentenes (1-pentene 6.1%, *trans*-2-pentene 17.8%, *cis*-2-pentene 76.1%), d<sub>7</sub> 0.3%, d<sub>8</sub> 0.05%.

このかどうかで2つの機構の区別ができるはずである。

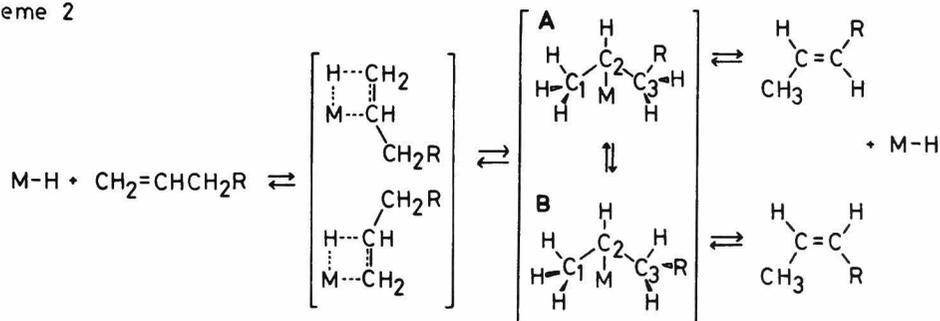
$C_2D_4$ と $C_2H_4$ あるいは1-ペンテン間の同位体交換反応(表6)より次のことが判明した。1) オレフィン間でH-D交換がおきる。2) Ni(I)錯体と溶媒から金属ヒドリド形成はない。3)  $PPh_3$ のオルト水素<sup>97~99)</sup>がオレフィンに導入されることはない。4) オレフィン以外から水素がごくわずかに混入する。これらの結果から、Ni(I)錯体によるオレフィンの異性化では、金属ヒドリドの付加-脱離機構で進行していると結論される。この水素の起源についてD'AnielloとBarefield<sup>78)</sup>は、式(7)のように2つのNi(I)中心とオレフィンから



生成する過程を、1-ブテン-3,3- $d_2$ を用いた実験から提案している。エチレンにはアリル水素がないのでC-H結合の切断は困難であり、二量化活性の低さもこのことにも寄因していると思われる。誘導期がないことから式(7)の反応は速い。オレフィン濃度の増加は、Ni-H濃度を増加させるはずであるが(式(7))、図4で示されるように本研究では阻害効果が認められたことはその原因は先に述べたように含まれる不純物にあることが示唆される<sup>95)</sup>。

立体選択性：NiCl( $PPh_3$ )<sub>3</sub>-SnCl<sub>2</sub>系で得られたc/tは、今日まで知られている値の最高値である。塩基触媒による異性化でみられる高いシス選択性は中間体のアリルアニオンがシス型の方がトランス型より熱力学的により安定であることによっている<sup>100)</sup>。金属ヒドリドの付加-脱離機構では、スキーム2に示すように中間体σ-アルキル金属錯体に安定種として2種類考えられる。 $C_3-R$

Scheme 2



結合と  $C_2-H$  結合が **A** では eclipsed であり, **B** では *gausche* である。アルキル基と配位子間の立体的相互作用を無視すると,  $C_1$  メチルと R 基の立体障害を考えれば, 熱力学的には **A** の方が **B** より安定である<sup>101)</sup>。しかし, 配位子をよりかさ高くすると **B** をより安定化し, シス-2-オレフィンを導く例が第一遷移周期金属で観察されている。CoX<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, NiX<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NaBH<sub>4</sub> 系 (X=ハロゲン, PR<sub>3</sub>=Ph<sub>n</sub>PEt<sub>3-n</sub>, n=0~3) による 1-ブテンの異性化では, c/t が I > Br > Cl, PPh<sub>3</sub> > Ph<sub>2</sub>PEt > PhPEt<sub>2</sub> > PEt<sub>3</sub> の順<sup>63)</sup>が知られている。NiX-(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の場合も表 1, 2. に示すように X による序列は同じ傾向を示す。一方, PdX<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> による 1-ペンテンの異性化では逆の序列 (Cl > Br > I) が知られており, Pd-オレフィン錯体の安定性で説明されている<sup>103)</sup>。Pt-SnCl<sub>3</sub> 錯体による 1-オレフィンの異性化では, 熱力学的組成以上のトランス体が生成している<sup>87)</sup>。これは擬平面四方形白金錯体に配位した 2-ペンチルラジカルが eclipsed 構造をより安定なものとしているためとされている。同じ SnCl<sub>3</sub> を配位子とする Ni(I) 錯体系で高いシス選択性が得られたことは, SnCl<sub>3</sub> のかさ高さ<sup>88)</sup>によってスキームの **B** のように  $C_1$  メチルと R 基が遠ざけられたためと考えられる。

Ni 錯体では,  $\pi$  受容性の配位子をもつ時, 正四面体より平面四方形をとり易い<sup>104)</sup>。PPh<sub>3</sub> はかさ高いために NiX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> は正四面体構造である<sup>56)</sup>。活性種が PPh<sub>3</sub> を解離した錯体であるならば (図 4) SnCl<sub>3</sub> のような  $\pi$ -受容性の配位子をもつ種とハロゲンのような  $\sigma$ -供与性の配位子をもつ種では, 中間体の構造が違ったものになることが考えられる。かさ高さの他に, SnCl<sub>3</sub> のもうひとつの効果は, アルキル-金属結合を活性化することで, そのためにスキームの **A** ↔ **B** の相互交換がおこる前にオレフィンの異性化が完了するため高いシス選択性が得られたのであろう。

### 3.4. おわりに

<sup>d9</sup> 1価錯体すなわち Ni(I), Pd(I), Pt(I) 錯体の中では, Ni(I) に比べ Pd(I), Pt(I) は数が少なく, また通常多核錯体を形成して安定化している<sup>105~110)</sup>。その

触媒作用は単核になってはじめて発現するため、通常加熱するか、適当な溶媒を用いて解離を促進しなければならない<sup>111)</sup>。

Ni (I)錯体による反応性は、本反応やアリールハライドのカップリング<sup>112)</sup>、アルキルハライドへの1電子移動によるラジカル生成<sup>113)</sup>、 $[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$ によるジエンと水の活性化による水素化<sup>114)</sup>、アルケニルハライドのシアノ化<sup>115)</sup>など2章で述べた $d^9$ 常磁性種の働きが見いだされている。

Pd (I)錯体の反応性はオレフィンの異性化、アセチレンのカルボニル化<sup>111)</sup>、酢酸パラジウムによるメチル置換ベンゼンのアセトキシル化<sup>116)</sup>などにみられる。後者の反応は自触反応でPd (II)とPd (0)から生成するPd (I)が活性種と考えられ、従来のWackerタイプの反応で説明されているPd (II) — Pd (0)の過程の矛盾をついている。

常磁性 $d^9$  1価錯体は不安定種が多いために、触媒反応の中で検知できるケースはまだ少ない。

### 3. Selective *cis*-Isomerization of Olefins Catalyzed by Ni (I) Complexes

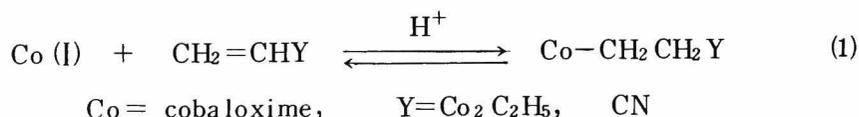
Selective *cis*-isomerization of 1-butene and 1-pentene was carried out by  $\text{NiX}(\text{PPh}_3)_3$  ( $\text{X}=\text{halogen and pseudohalogen}$ ). First-order plots were obtained except iodo-complex. The addition of tin (II) chloride increased both activities and ratios of *cis*-2-olefins to the *trans*-isomers. Protic solvents accelerated the isomerization. Isotopic exchange between  $\text{C}_2\text{D}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_4$  or 1-pentene reveals that a metal hydride addition-elimination mechanism is operative. Reactivity of  $d^9$  monovalent complexes was briefly discussed.

## 4 Co(I)錯体による電子吸引性オレフィンの還元二量化

### 4.1. はじめに

一般に低原子価 Ni, Co 錯体は **3** で取り扱った 1-ブテン, 1-ペンテンのような電子供与性オレフィンより電子吸引性オレフィンと錯形成し易いことが知られている<sup>117)</sup>。

特に, ビタミン B<sub>12</sub><sup>118)</sup> のモデル化合物であるビス(ジメチルグリオキシマト)コバルト(通称コバロキシム)に関する一連の研究において, Schrauzer<sup>119)</sup> は Co(I) 種と電子吸引性オレフィンのアクリル酸エチル, アクリロニトリルと式(1)に示すような平衡が存在することを示した<sup>120)</sup>。従って, 同じ Co(I) 種で



ある CoX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (X = ハロゲン)<sup>64)</sup> がアクリル酸メチル等と容易に錯体形成すると予想されるが, 実際 CoX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の THF 溶液にアクリル酸メチルを加えると, 溶液が緑色から赤褐色に変化した。これは, コバロキシム系で観察された色の変化と同じである。興味あることは, 反応後の液を vpc 分析したところ, 比較的高沸点の生成物の存在が確認され, これはアジピン酸ジメチルであると同定された。すなわち, この系においてアクリル酸メチルの還元二量化が進行することが見いだされた。

電子吸引性置換基がついたオレフィンの二量化には, 頭-頭結合と頭-尾結合の二種類があり, 触媒として塩基<sup>121~126)</sup> や遷移金属錯体<sup>127~141)</sup> を用いる方法の他に, 電解還元法<sup>142~145)</sup> が知られている。頭-頭結合の還元二量化は, 電解還元法によるアクリロニトリルからアジポニトリルの合成がすでに工業的規模で行われ<sup>146)</sup>, 合成法として興味ある対象となっている。遷移金属錯体を触媒とする合成の試みがなされたが, 選択性と変換率が低く<sup>132~141)</sup> 電解還元法に勝る触媒系は見いだされていない。

Co (I)錯体による還元二量化反応においては、反応終了後に Co (I) 錯体は Co (III)に酸化されている。本論文では、亜鉛を共存させて Co (III)を Co (I)に還元することにより再生させる方法を検討し各種電子吸引性オレフィンの接触的還元二量化反応を試みた。

#### 4.2. CoX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>によるアクリル酸エステルの還元二量化<sup>147)</sup>

可塑剤やポリエステル原料であるアジピン酸エステルは需要がさらに伸びているといわれている。シクロヘキサンを酸化する現行法に対して、錯体触媒を用いる新製法 (Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>によるブタジエンのヒドロエステル化, PdCl<sub>2</sub> - CuCl<sub>2</sub>によるブタジエンのカルボニル化)がコスト面で有望視されている<sup>148)</sup>。アクリル酸エステルの還元二量化による製法<sup>139)</sup>も検討されているが、反応条件、収率の面で劣る。CoX(PP<sub>3</sub>)<sub>3</sub>によるアクリル酸エステルの還元二量化は、室温という穏和な条件で進行するところから省エネルギー指向反応のひとつである。反応条件の探索と Co (I) 錯体の触媒挙動について検討した。

### 実 験

テトラヒドロフラン (THF), アルコールは常法により脱水した。アクリル酸メチルは、蒸留後 N<sub>2</sub> 下冷蔵庫で保存した。他の試薬は市販品をそのまま用いた。<sup>1</sup>H nmr は JEOL PM-60 スペクトロメーターを用いて行った。vpc分析は島津 6A ガスクロマトグラフ (カラム PEG 20 M (25%) / セライト 545, 4m, FID) を用いて行った。

コバルト錯体: Co (I) 錯体は Aresta<sup>64)</sup>の方法を少し修正して調製した。CoI<sub>2</sub> (0.31 g, 1mmol), PPh<sub>3</sub> (0.93 g, 3.5 mmol) の THF (15ml), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1ml) の溶液に、N<sub>2</sub> 雰囲気下亜鉛粉末 (0.36 g, 5.5 mmol) を加え 1 時間攪拌した。生じた緑色けんだく液を濾過し、濾液を乾固するまで濃縮した。エタノール (25 ml) を加え生成した沈殿を濾過し、エタノール (6ml) で 3 回洗滌した。得られた Co I (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の収率は 60%。元素分析値: C, 66.79%; H, 4.66%。計算値 (C<sub>54</sub> H<sub>45</sub> I P<sub>3</sub> Co とし) : C, 66.68%; H, 4.66%。CoCl (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,

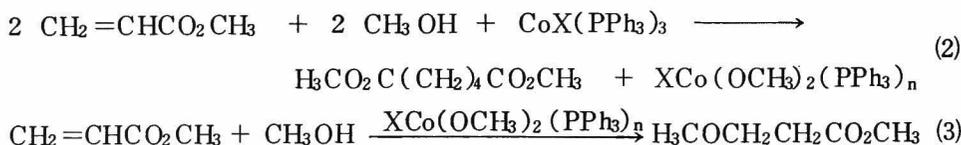
CoBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> も同様にして調製し、それぞれ収率 22, 42% で得た。

反応：量論反応は、次のようにして行った。N<sub>2</sub> 下、Co (I) 錯体 (ca. 0.2mmol) に THF (8ml), メタノール (2ml), アクリル酸メチル (1.5ml, 16.4mmol) 加え室温で 16-20h 攪拌した。

*in situ* で調製したコバルト錯体を用いる時の反応例を次に示す。コバルトハライド (1mmol), PPh<sub>3</sub> (3mmol), 亜鉛 (8mmol) の入った 100ml フラスコに THF (8ml), メタノール (2ml) 加え室温で 30 分攪拌した。生じた黄緑色溶液にアクリル酸メチル (16.4mmol) 加え所定時間攪拌した。生成物の収率は、内部標準物質を用いたガスクロマトグラフによって求めた。

### 結果と考察

量論反応：アクリル酸メチル (MA) を CoX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (X=ハロゲン) と THF-メタノール中で反応させると、溶液は黄緑色から赤褐色に変わり、最終には青色に変化した。初期の色の変化は、Co (I) 錯体と MA との相互作用を示唆している。生成物は、式(2), (3)に示すように、還元二量体のアジピン酸ジメチルと Michael



反応生成物の 2-メトキシプロピオン酸メチルであった。アジピン酸ジメチルの収率は I > Br > Cl の順になった (表 1)。MA 濃度を増すと還元二量体の収率が向上した。Michael 反応は、<sup>149)</sup>生成したコバルトアルコキシドの触媒作用によるものである。

*in situ* で調製したコバルト (I) 錯体による還元二量化：CoX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> は CoX<sub>2</sub> を PPh<sub>3</sub> の存在下亜鉛で還元することによって調製される<sup>64)</sup> (式

Table 1. Hydrodimerization of methyl acrylate catalyzed by CoX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>a)</sup>

X	MA mmol	Yield of dimethyl adipate Co base mol/g atom
Cl	0.26 16.4	0.15 (0.15) <sup>b)</sup>
Br	0.20 16.4	0.26 (0.18) <sup>b)</sup>
I	0.23 2.2	0.18
I	0.22 16.4	0.31 (0.30) <sup>b)</sup>

a) KX 5mmol, THF 8ml, CH<sub>3</sub>OH 2ml, r. t., 16-20 h. b) In the absence of KX.

(4) . 式(2)のメトキシル基をハロゲンで交換されるならば, 亜鉛を共存してお



くと再び Co (I)に還元されることが予想される。アルカリ金属ハライドと亜鉛の存在下で反応を行うと, 還元二量体は Co に関し 100% 以上の収率で得られた (表 2)。アルカリ金属ヨウ化物の添加効果が顕著である。アルカリ金属ヨ

Table 2. Effects of the addition of alkali halides on the hydrodi-merization of methyl acrylate by  $\text{CoX}(\text{PPh}_3)_3$  in the presence of zinc<sup>a)</sup>

X	Alkali halide mmol		Conv. %	Yield of dimethyl adipate <sup>b)</sup> Co base <sup>c)</sup> mol/g atom	
Cl <sup>d)</sup>	—			1.51	
Cl	LiCl	8.1	75	4.30	(70) <sup>e)</sup>
Cl	KCl	8.0	25	0.54	(26)
Cl	NH <sub>4</sub> Cl	7.9	50	2.97	(72) <sup>f)</sup>
Cl <sup>d)</sup>	AgClO <sub>4</sub>	1.0		3.02	
Cl <sup>g)</sup>	KI	5.2		5.47	
Br <sup>h)</sup>	—			2.25	
Br	LiBr	8.0	43	1.44	(41) <sup>i)</sup>
Br	KBr	8.0	27	0.81	(36)
I	—		39	1.98	(62)
I <sup>d)</sup>	LiI	4.8		4.12 <sup>j)</sup>	
I	LiI	8.0	57	1.55	(33) <sup>k)</sup>
I <sup>d)</sup>	NaI	5.0		3.86	
I	NaI	8.0	62	3.54	(69)
I	KI	5.0	55	4.09	(91)
I	KI	8.0	81	6.56	(98)
I	KI	15.	80	5.16	(78)
I <sup>d)</sup>	RbI	5.1		3.35	
I	RbI	8.0	43	2.42	(69)
I <sup>d)</sup>	CsI	5.0		3.48	
I	CsI	8.0	54	3.91	(88)
I <sup>d)</sup>	NH <sub>4</sub> I	5.1		4.87	
I	NH <sub>4</sub> I	8.0	66	3.56	(66) <sup>l)</sup>

a)  $\text{CoX}(\text{PPh}_3)_3$  was prepared *in situ* from  $\text{CoX}_2$  (1mmol),  $\text{PPh}_3$  (3mmol), and Zn (10mmol) in THF (10ml) and  $\text{CH}_3\text{OH}$  (2ml). MA (16.4mmol), 20°C, 2 h. b) The number in parentheses is the yield based on MA consumed. c) Yield based on cobalt complex. d) r. t., 20-24 h. e) Methyl 2-methoxypropionate 20%. f) Methyl propionate 12%. g) r. t., 2 days. h) r. t., 4 days. i) Methyl 2-methoxypropionate 5.4%. j) Methyl 2-methoxypropionate 50%. k) Methyl 2-methoxypropionate 2.7%. l) Methyl propionate 16%.

ウ化物の中で、KI が最も有効であった。アルカリ金属塩の適量は、生成する二量体量にはほぼ等しい。Li 塩を除けば、大過剰に加えても反応阻害は小さい。Li 塩の場合、Michael 付加が促進される傾向がある。アルカリ金属側の影響も大きいことから、対イオンが反応に重要な役割を果たしている。

メタノールが無い場合も還元二量化は、ごくわずかであるがおこるが、メタノールを加えると

還元二量体の収率は著しく増加する

(表3)。CoX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

は熱的に不安定な

ため、室温あるいは

はそれ以下の温度

で反応しなければ

ならない(表3)。

溶媒効果(表4)

よりヨウ化錯体、

クロロ錯体の場合、それぞれ

THF, DMFが最もよい溶媒

に当たる。メタノールが無い

場合も表4の各溶媒中でコバ

ルト錯体の還元がおこるが遅

く、メタノールを加えること

により還元時間が短縮できる。

THF-メタノール系溶媒のメ

タノール量の影響を図1に示

した。MAに対しメタノールの

最適モル比は約4~5でメタ

ノール量をさらに増加すると

Table 3. Effects of temperature and additives on the hydrodimerization of methyl acrylate<sup>a)</sup>

Temp. °C	Additive		Time h	Conv. %	Yield of dimethyl adipate <sup>b)</sup> Co base mol/g atom
	KI mmol	MeOH ml			
0	5.0	2	6	92	7.54 (99)
20	—	—	2	40	1.13 (34)
	5.0	—	2	68	1.61 (29)
	5.0	2	2	55	4.09 (91)
	5.0	2	6	83	5.87 (86)
40	5.0	2	6	46	2.81 (75)

a) Catalysts prepared *in situ* from CoI<sub>2</sub> (1mmol),

PPh<sub>3</sub> (3mmol), and Zn (10mmol) in THF (8ml).

MA 16.4mmol. b) Yields are the same as those in

Table 2.

Table 4. Solvent effects on the hydrodimerization of methyl acrylate by CoX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>a)</sup>

X	Solvent ml	Yield of dimethyl adipate Co base mol/g atom
Cl	THF 8, MeOH 2	1.51
	DMF 8, MeOH 2	2.89
	CH <sub>3</sub> CN	2.18
	MeOH 10	2.23
I	THF 8, MeOH 2	5.26
	THF 10	0.56
	CH <sub>3</sub> CN 8, MeOH 2	0.67
	CH <sub>3</sub> CN 10	1.20
	MeOH 10	0.45

a) CoX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> prepared *in situ* from CoX<sub>2</sub>

(1mmol), PPh<sub>3</sub> (3mmol), and Zn (8-10mmol)

in solvents. MA 16.4mmol, r. t., 20-90 h.

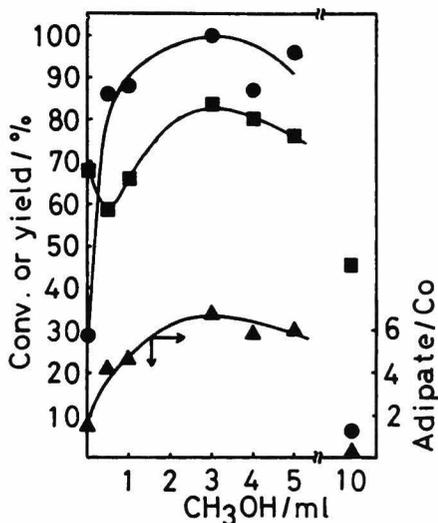


Fig. 1. Effects of the amount of MeOH on MA hydrodimerization by *in situ* prepared  $\text{CoI}(\text{PPh}_3)_3$  in THF (8 ml)-MeOH. (MeOH(10 ml) without THF) ■: conversion; ●: yield based on MA consumed; ▲: yield based on the cobalt complex.

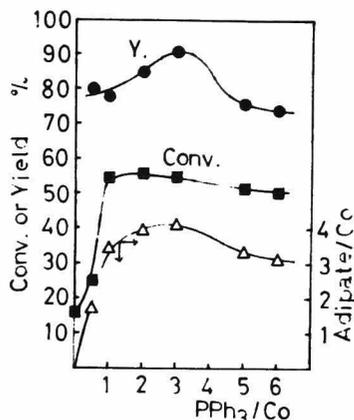


Fig. 2. Effects of the ratio of  $\text{PPh}_3$  to cobalt on MA hydrodimerization by *in situ* prepared  $\text{CoI}(\text{PPh}_3)_3$ . Symbols are the same as those in Fig. 1.

Michael 反応が優先して起こるようになる。アルコール成分としてエタノールも同じ働きをするが、エステル交換が平行しておきる。

*in situ* で調製した錯体を用いているところから  $\text{PPh}_3$  量の影響を調べた(図 2)。  $\text{PPh}_3/\text{Co}$  の最適比は 3 で、 discrete 錯体の組成に合致する。過剰  $\text{PPh}_3$  は MA の変換率にそれ程影響しないが、還元二量体収率を低下させる。MA の配位は過剰  $\text{PPh}_3$  によって阻害されるが、Michael 反応は  $\text{PPh}_3$  量に関係なく進行するからである。

機構：重水素化合物を用いて還元二量化を行った時の還元二量体を  $^1\text{H}$  nmr で分析した。還元二量体の  $\alpha$  位に水素が新たに付加されるが、その大部分はメタノール中の水酸基に由来する(表 5)。  $\text{PPh}_3$  のフェニル基のオルト水素の混入はないので、残りは溶媒または MA 自身から来るものと考えられる。THF、ベンゼン中では、MA の  $\beta$  炭素にある 2 つの水素は溶媒と交換しないが、アセトニトリル中では、ごく一部溶媒と水素交換がおきている。アセトニトリルが低原子価遷移金属錯体に酸化的付加して、H と  $\text{CH}_2\text{CN}$  ラジカルに切断される例があ

Table 5. Analysis of hydrogen of dimethyl adipate produced by the reaction of MA with *in situ* prepared  $\text{CoX}(\text{PPh}_3)_3$  in deuterated compounds.

Catalytic system <sup>a)</sup>	Deuterium source	Solvent	<sup>1</sup> H NMR analysis <sup>b)</sup>	
			$\beta$ -C	$\alpha$ -C
$\text{CoI}_2\text{P}_2\text{-P-Zn}$	$\text{CH}_3\text{OD}$	THF	2.05	1.24
$\text{CoCl}_2\text{-3P-Zn}$	$\text{CH}_3\text{OD-D}_2\text{O}^{\text{c)}$	THF	2.06	1.22
$\text{CoI}_2\text{-P-Zn}$	$\text{CH}_3\text{OD}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	2.03	1.68
$\text{CoI}_2\text{-3P-Zn}$	$\text{CH}_3\text{OD}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	1.96	1.78
$\text{CoI}_2\text{-3P-Zn}$	$\text{P}(\text{C}_6\text{D}_5)_3$	$\text{CH}_3\text{CN}$	2.11	1.94
$\text{CoI}_2\text{-3P-Zn}$	$\text{CD}_3\text{CN}$	$\text{CD}_3\text{CN}$	1.76	1.95
$\text{CoI}_2\text{-3P-Zn}$	$\text{CH}_3\text{OD}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	1.35	1.59

a)  $\text{P}=\text{PPh}_3$ . b) Based on that the number of hydrogen of methoxy group is 3.00. c) Before the end of the reaction  $\text{D}_2\text{O}$  was added.

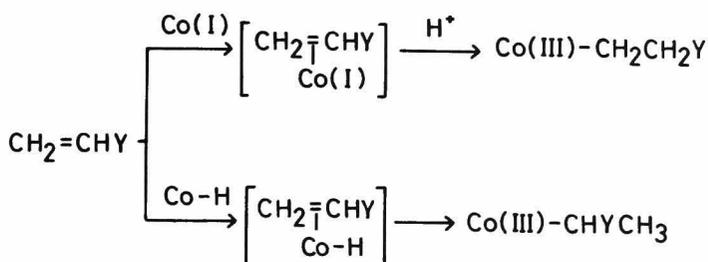
<sup>150, 151)</sup>。  $\text{CoX}(\text{PPh}_3)_3$  は低原子価の空配位座をもつ  $d^8$  錯体のひとつであり、容易に酸化的付加を受け易い<sup>152)</sup>ことから、 $\text{Co}(\text{I})$  錯体がアセトニトリルから水素をひき抜き、水素移動により還元二量体にアセトニトリル中の水素がとりこまれることも考えられる。

遷移金属錯体によるアクリロニトリル (AN) の還元二量化では、アジポニトリルの他にプロピオニトリル、2-メチルグルタロニトリル、*cis*-, *trans*-2-ヘキセンジニトリルなどが副生している。これらの生成物を合理的に説明するために、金属ヒドリド、金属-シアノエチル、金属-ビニル結合へのANの挿入による機構が提案されている。しかし、 $\text{Co}(\text{I})$  錯体によるMAの反応では、還元二量体と Michael 付加物、プロピオン酸メチルが生成し、2-メチルグルタル酸ジメチル、*cis*-, *trans*-2-ヘキセン酸ジメチルは全く生成しなかった<sup>153)</sup>。ANとMAの還元二量化における生成物の相違は、機構が違うことを示唆しているように思われる。もうひとつ著しい違いは、還元二量化で導入される水素の起源が、ANの場合気相水素であり、一方MAの場合アルコールの水酸基である。

$\text{CoX}(\text{PPh}_3)_3$  にMAをメタノールを含む溶媒中で反応させると、黄緑色から赤褐色へ変化する。この色の変化は、コバロキシム(I)とアクリル酸エチルあるいはアクリロニトリルとの間で $\pi$ -錯体が生成する<sup>120)</sup>場合とよく似ている。スベ

クトル研究から，この  $\pi$ -錯体と溶媒中から  $H^+$  をひろって生成した  $\sigma$ -錯体の  $\beta$ -置換エチルコバロキシムとの間に平衡があることを認めている。一方，ヒドリド錯体， $HCo(dmg)_2 P(n-C_4H_9)_3$  ( $dmg$  = ジメチルグリオキシマート) と AN や アクリル酸エステルとの反応では，結合位置の異なる  $\alpha$ -置換エチルコバロキシム誘導体が生成した (スキーム 1)。ロジウム-オレフィン  $\pi$  錯体をプロトン化してやはり  $\beta$ -置換エチルロジウム錯体が得られる報告がある。<sup>154)</sup>

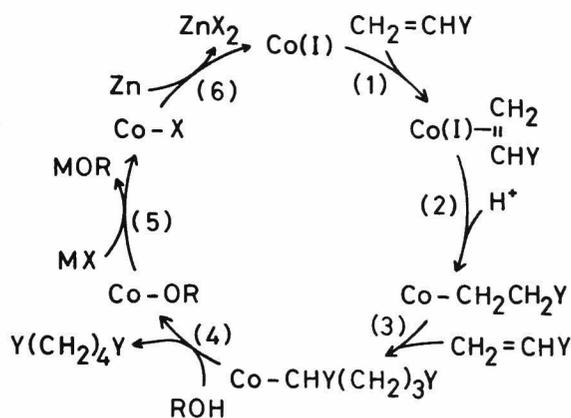
Scheme 1.



Co = cobaloxime, Y = CN, CO<sub>2</sub>R

Co(I) 錯体による MA の還元二量化の機構をスキーム 2 に示した。コバロキシム系との類似を考えると，初期の色の変化は Co(I)-MA  $\pi$ -錯体形成に基づくものであろう。この  $\pi$ -錯体にアルコールの水酸基水素によるプロトン化によって， $\beta$ -置換エチルコバルト錯体が生成する。ついで，MA は  $\beta$  炭素と先の錯体のエ

Scheme 2.



Co = CoX(PPh<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, X = halogen,  
Y = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, M = alkali metal.

チル基と結合して1,4-ビス(メトキシカルボニル)ブチルコバルト錯体を与え、最終的にはプロトン化をうけてアジピン酸ジメチルが生成する。MAとアルコール間に水素交換がないことから(2)の逆反応はない。 $\beta$ -置換エチルコバルト錯体がプロトン化をうけると、プロピオン酸メチルが生成するがその量はわずかである。これは、1,4-ビス(メトキシカルボニル)ブチルコバルトのコバルトに結合している炭素が二級であるのに対し、 $\beta$ -エチルコバルトのそれは一級であることから、金属-炭素結合の安定性が一級>二級>三級であることによるものである<sup>155,156)</sup>。アジピン酸ジメチルが脱離した後残ったコバルトアルコキシド化合物は、アルカリ金属ハライドによってハロゲン交換され再び亜鉛で還元されれば、元のCo(I)にもどり、Co(I)は接触的に働くことになる。

#### 4.3. Co(I)-ビピリジル錯体によるメチルビニルケトンの還元二量化<sup>157)</sup>

4.2でアクリル酸エステルの還元二量化に用いたCoX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>をメチルビニルケトン(MVK)に応用すると、錯体は速やかに分解し、遊離したPPh<sub>3</sub>によってMVKが頭-尾結合で二量化して3-メチレン-2,6-ヘプタンジオンを与えた<sup>125)</sup>。不飽和ケトンやアルデヒドは縮合し易く<sup>158)</sup>、電解還元でも成功していない数少ないオレフィンの部類に属する<sup>142,143)</sup>。MVKの還元二量化を導くCo(I)錯体を探索したところ、Co(I)-ビピリジル錯体にその触媒作用があることを見いだした。

### 実 験

THF, アルコールは常法により脱水した。メチルビニルケトン, アクリル酸メチルは蒸留後, N<sub>2</sub> 雰囲気下冷蔵庫に保存した。他の試薬は市販品をそのまま用いた。

錯体: [Co(bpy)<sub>3</sub>]ClO<sub>4</sub> はWaindとMartin<sup>159)</sup>あるいはFitzgeraldら<sup>160)</sup>に従って調製した。[Co(bpy)<sub>n</sub>]X (X=ハロゲン, n=2,3)を指原ら<sup>161)</sup>に従って調製しようとしたが、分析的に純粋な錯体が得られなかった。しかし、溶液中

で還元剤であるNaBH<sub>4</sub>や亜鉛と接触している間はCo(II)錯体は安定であった<sup>166)</sup>。反応には、亜鉛共存系の*in situ*錯体を用いた。

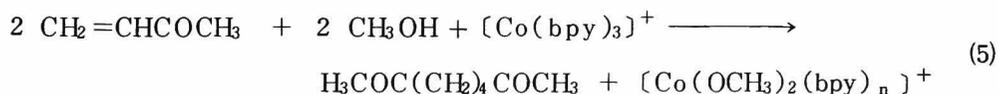
反応：量論反応例を示す。[Co(bpy)<sub>3</sub>]ClO<sub>4</sub> (0.70 mmol)をTHF (10 ml), メタノール (0.5 ml)に溶解した後MVK (6.5 mmol)を加え、室温で反応させた。溶液の色は、濃紺色から褐色になり沈殿が生成した。3 h後生成物を島津6 Aガスクロマトグラフ(PEG 20M/セライト 545, 4m, FID)で分析した。

*in situ*で調製した錯体を用いた反応例を以下に記す。CoI<sub>2</sub> (1 mmol), 2,2'-ビピリジル (2mmol), NaI (8mmol), 亜鉛粉末 (8 mmol)のTHF (10 ml), メタノール (2 ml)溶液を攪拌した。数分後には、濃紺色<sup>159~161)</sup>に着色した。MVK (12.2 mmol)を加え、さらに43 h攪拌を続けた。反応は空気にさらして停止させた。その時溶液の色は濃紺色から褐色へ変った。MVKの変換率は99%。生成物は2,7-オクタンジオン, 4-メトキシ-2-ブタノン, メチルエチルケトンで、それぞれのガスクロ収率は61%(3.74 mol/Co g atom), 21%, 14%であった。生成物の同定は蒸留またはガスクロ分取後元素分析, nmrによって行った。

2,7-オクタンジオン：mp 39.8~40.3 °C 分析値(%). C, 67.28 ; H, 9.78. C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>としての計算値(%). C, 67.57 ; H, 9.92. <sup>1</sup>H nmr δ(CDC l<sub>3</sub>) : 1.49(4H, m), 2.05(6H, s), 2.36(4H, t).

## 結果と考察

Co(II)-ビピリジル錯体によるMVKの還元二量化：MVKをアルコール性溶液中[Co(bpy)<sub>3</sub>]ClO<sub>4</sub>と反応させると、頭-頭結合をもった還元二量体, 2,7-オクタンジオンがCo基準で14~18%の収率で得られた(式(5), 表6)。メタ



ノール量を増すと還元二量体の収率は変わらないが, Michael付加物(式(6))が

増加する。

Table 6. Hydrodimerization of methyl vinyl ketone catalyzed by  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]\text{ClO}_4$

$[\text{Co}(\text{bpy})_3] \text{X}^{159-161)}$ $\text{CoX}(\text{bpy})_2^{161,162)}$ は空 気に敏感なため純粋な ものが単離できなかつ たので, <i>in situ</i> で調 製した錯体を触媒に供 した。Co(I) - ビピリ ジル錯体によるブタジ	MeOH	Time	Conv.	4-methoxy- 2-butanone MVK base %	2,7-octanedione Co base $\frac{\text{mol}}{\text{g atom}}$
	ml	h	%		
	0.5 <sup>b)</sup>	3	13	10 (77)	0.14 (23)
	2.0 <sup>c)</sup>	5	94	91 (96)	0.18 (3.7)

a) V<sub>pc</sub> yield. The number in parentheses is the yield based on MVK consumed. b)  $[\text{Co}]$  0.70 mmol, MVK 6.5 mmol, THF 10 ml, r. t. c)  $[\text{Co}]$  0.66 mmol, MVK 6.9 mmol, THF 8 ml, r. t.

エンの水素化が  $\text{bpy}/\text{Co} = 2$  の時最大活性を示したことから<sup>163)</sup>  $\text{bpy}/\text{Co} = 2$  の条件で通常反応を行うことにした(表7)。 $\text{bpy}/\text{Co} = 1 \sim 3$  の範囲では、還元

Table 7. Hydrodimerization of methyl vinyl ketone catalyzed by *in situ* prepared  $\text{CoX}(\text{bpy})_n$ -Zn systems<sup>a)</sup>

X	$\frac{\text{bpy}}{\text{Co}}$	Additive mmol	MeOH ml	Time h	MEK MVK base %	Yield <sup>b)</sup>		2,7-octanedione Co base <sup>c)</sup> $\frac{\text{mol}}{\text{g atom}}$
						4-methoxy- 2-butanone MVK base %		
Cl	2	LiCl	8.3	2	24	11	53	0.39 (6.4)
Cl	2	NaCl	8.5	2	20	0	83	0.18 (3.0)
Cl	2	CaCl <sub>2</sub>	8.3	2	25	12	43	0.95 (16)
Br	2	LiBr	5.4	2	19	27	52	0.70 (11)
I	2	LiI	7.5	2	43	14	15	2.78 (46)
I	2	NaI	8.2	2	43	14	21	3.74 (61)
I <sup>d)</sup>	2	KI	8.0	2	24	55	21	0.75 (24)
I	2	CsI	8.0	2	19	28	52	0.61 (10)
I	2	NH <sub>4</sub> I	7.9	4	15	2.9	17	0.12 (2.0)
I	2	NEt <sub>4</sub> I	8.3	2	17	34	47	1.17 (19)
I	2	NaI	14	2	48	12	11	4.57 (75)
I	2	NaI	11	0	3.5	50	0	0.55 (9.0)
I	2	NaI	14	1	18	7.0	8.9	4.34 (71)
I	2	NaI	8.2	4	24	30	26	2.09 (34)
I	2	NaI	10	<sup>EtOH</sup> <sub>2</sub>	2	0.8	—	2.84 (46)
I	1	NaI	8.6	2	16	8.9	25	3.95 (65)
I	5	NaI	8.2	2	24	28	54	1.11 (18)
I <sup>e)</sup>	2	NaI	10	2	3	55	15	1.04 (17)
I <sup>f)</sup>	2	NaI	10	2	0.17	33	36	1.85 (30)
I <sup>g)</sup>	2	NaI	10	2	22	0.4	14	10.9 (71)

a) Catalysts were prepared *in situ* from  $\text{CoX}_2$  (1 mmol), bipyridyl (n mmol), and Zn (8 mmol) in THF (10 ml)-methanol at r. t. MVK (12.2 mmol). b) V<sub>pc</sub> yield. c) The number in parentheses is the yield based on MVK. d) MVK (6.1 mmol). e) 0°C. f) 40°C. g)  $[\text{Co}]$  (0.2 mmol), MVK (6.1 mmol).

二量体収率に大きな差はなかった。大過剰の bpy を加えると、反応が阻害された。還元二量体収率に及ばずハロゲンの効果は  $I > Br > Cl$  の順で、 $CoX(PPh_3)_3$  による MA の還元二量化の結果と合致した。アルカリ金属ハライドが共存しない時、Co 基準の還元二量体収率は、亜鉛が存在していても 100% を越えない点  $CoX(PPh_3)_3$  による MA の反応の場合と異なった。アルカリ金属、アルカリ土類金属の塩化物、臭化物は、還元二量化収率にほとんど影響を与えなかった。アルカリ金属塩のうちヨウ化ナトリウムが最も効果的で、 $CoX(PPh_3)_3$  系による MA の場合の KI と対照的である。後者の反応では、アルカリ金属あるいはアンモニウム塩のいずれのヨウ化物も有効であったが、Co(I)-ピピリジル系による MVK の反応では Na と Li を除くイオンは有効でなかった。還元二量体収率は、NaI 量と共に増加した。

還元二量化はメタノールが無い場合もおこるが、最適メタノール量は MVK に対し約 2~5 倍である。過剰のメタノールは、水素化と Michael 反応の副反応を促進する。アルコール成分として、エタノールがメタノールに代りうる。錯体は熱的に不安定なため、反応温度として室温付近が好ましい。

MVK の変換率は、表 7 の条件下ではほとんど 100% に達した。反応経過(図 3) から、還元二量体は 1 h 以内にか  
 かなりの量が生成し、その後徐々に増加する。一方、Michael 反応は、初期からほぼ一定に増加する。表 7 に示した生成物以外にアルドール縮合物がある。長時間反応していると、2,7-オクタジオンは分子内アルドール縮合して 1-メチル-2-アセチル-1-シクロペンテン(主)と 2-メチル-3-アセチル-1-シクロペンテンを与えた<sup>164,165)</sup>。アルドール縮合は、Li 塩の添加

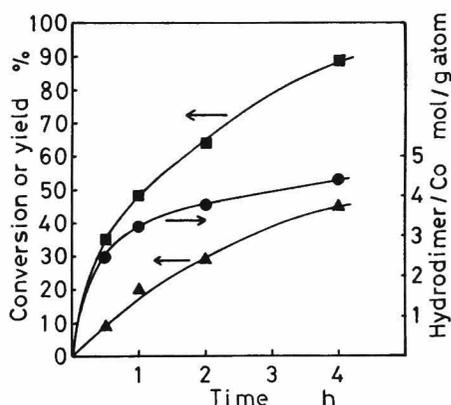


Fig. 3. Hydrodimerization and Michael reaction of MVK catalyzed by *in situ* prepared  $CoI(bpy)_2$  in THF-MeOH. ■: Conversion; ●: yield of 2,7-octanedione; ▲: yield of 4-methoxy-2-butanone.

の際顕著におこる。

基質のMVK量を増加すると還元二量体収量は増加するが、選択性は低下した(表8)。これはアルドール縮合によってさらに高沸点化合物に変換されるからである。アクリロニトリルの還元二量化では、気相水素が水素源である。Co(bpy)<sub>2</sub><sup>+</sup>は共役ジエンの水素化触媒になることから、水素雰囲気下で反応を行ったが、この条件下では分子状水素の影響は認められなかった(表8)。収率はMVK量が一定ならば、NaI量と共に増加した。

Table 8. Effects of the amount of methyl vinyl ketone and the atmosphere on the hydrodimerization catalyzed by *in situ* prepared CoI(bpy)<sub>2</sub><sup>a)</sup>

MVK mmol	Atmosphere	NaI mmol	Zn mmol	Time h	Yield <sup>b)</sup>	
					2,7-octanedione Co base $\frac{\text{mol}}{\text{g atom}}$	higher boiling products g
12.2	N <sub>2</sub>	14.6	9.2	16	3.52 (58)	
12.2	H <sub>2</sub>	14.6	9.1	16	3.06 (50)	
24.4	N <sub>2</sub>	8.3	8.3	21	4.21 (34)	
24.4	H <sub>2</sub>	13.7	9.2	16	4.46 (36)	
36.6	N <sub>2</sub>	14.4	2.1	20	6.12 (33)	0.28
36.6	H <sub>2</sub>	13.6	9.1	45	6.18 (34)	0.19
61.0	H <sub>2</sub>	14.4	9.1	64	7.20 (24)	0.31
61.0	H <sub>2</sub>	29.7	30.	90	8.41 (28)	0.80

a) [Co] 1mmol, bpy/Co = 2, THF 10 ml, MeOH 2ml, r. t. b) Isolated yield. The number in parentheses is the yield based on MVK.

Table 9. Cohydrodimerization between methyl vinyl ketone and methyl acrylate catalyzed by *in situ* prepared CoI(bpy)<sub>2</sub> catalysts<sup>a)</sup>

MVK mmol	MA mmol	Yield <sup>b)</sup>	
		cohydrodimer <sup>c)</sup>	Co base $\frac{\text{mol}}{\text{g atom}}$ hydrodimer of MVK
6	22	0.76 (38)	1.24
5	55	1.88 (59)	1.30
12 <sup>d)</sup>	55	1.29 (58)	0.94
12 <sup>d)</sup>	110	1.32 (58)	0.94
6 <sup>e)</sup>	80	0.94 (67)	0.47

a) [Co] 0.5mmol, NaI/Co = 16, Zn 9mmol, THF 10 ml, MeOH 2 ml, r. t., 16-45 h. b) Vpc yield. The number in parentheses is the percentage of the cohydrodimer in hydrodimers. c) Methyl 6-ketoheptanoate. d) [Co] 1mmol. e) After MA had been added, MVK was added dropwise during the course of 14 h.

**MVKとMAの共還元二量化：**Co(I)-ビピリジル錯体はMAの還元二量化能をもたない。MAをMVKと等モル加えてCo(I)-ビピリジル錯体と反応させると、MVKの還元二量化のみがおこる。MAをMVKに比べ大過剰用いると共還元二量化がおこり、6-ケトヘプタン酸メチル<sup>166)</sup>が得られた(表9)。MVKの反応性がMAに比べ高いために、共還元二量体を還元二量体中60%以上得ることはできない。MVKを14hにわたって滴下<sup>167)</sup>すれば、選択率はわずかであるが向上した。

**MVK還元二量化の触媒比較：***in situ*で生成したCo(I)錯体によるMVKの還元二量化を比較した(表10)。最も高い収率を与えたのはCo(I)-ビピリジル系である。いずれの系も単独のCo(I)錯体では収率が低いので、アルカリ金属ヨウ化物と亜鉛が共存している。ビピリジルと類似の配位子にフェナントロリンがあるが、配位子効果は前者の方が秀れている。MVKの還元二量化は表10のいずれの錯体系でもおこるが、MAのそれはCo(I)-ビピリジル、-フェ

Table 10. Hydrodimerization of methyl vinyl ketone catalyzed by Co(I) complexes<sup>a)</sup>

Complex	Additive mmol	Solvent ml	Time h	Yield <sup>b)</sup> of 2,7-octanedione Co base $\frac{\text{mol}}{\text{g atom}}$
CoI(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	KI 8.0	THF 10, MeOH 4	1.5	1.04
CoI(bpy) <sub>2</sub>	NaI 14	THF 10, MeOH 2	48	4.59
CoI(phen) <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	NaI 8.3	THF 10, MeOH 4	16	2.83
CoI(fumarate) <sub>2</sub> <sup>d)</sup>	LiI 5.0	CH <sub>3</sub> CN 18, MeOH 2	22	2.19

a) [Co] 1 mmol, MVK 12 mmol, Zn 8-10 mmol, r. t. b) Vpc yield. c) phen = o-phenanthroline. d) fumarate = dimethyl fumarate.

ナントロリン系ではおこらない。MAの還元二量化に比べMVKの場合の選択性が低いのは、MVKの反応性が大きく<sup>168)</sup>、Michael反応やアルドール縮合などの副反応がおこり易いためである。

**機構：**4.2でCoX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>によるMAの還元二量化がCo(I)-オレフィンπ-錯体のプロトン化によって生成したβ-置換エチルコバルト錯体に、もう一分子のMAが付加しさらにプロトン化によって進行する機構を提案した。Co(I)-

ビピリジル錯体による MVK と MA の還元二量化における次の事実は先の機構を支持するものである： 1) MA は単独で還元二量化しないが MVK と共還元二量化する。(MA は  $\pi$ -錯体を形成するがプロトン化が生じない。) 2) 二量体は、頭-頭結合の還元二量体のみである。

$\beta$ -置換エチルコバルト錯体のカップリング<sup>169)</sup>あるいはメタラサイクル機構<sup>170-173)</sup>の可能性は乏しいと思われる。

#### 4.4. Co(フマル酸ジメチル)<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> -アルカリ金属ハライド-亜鉛系による電子吸引性オレフィンの還元二量化<sup>174)</sup>

4.2., 4.3.で Co(I)錯体, CoX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CoX(bpy)<sub>2</sub> がアルコール性溶媒中で  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボニル化合物を頭-頭結合で還元二量化することを述べた。還元二量化の機構を検討中, 新たな触媒系を見いだした。すなわち, コバルトのオレフィン錯体として知られているフマル酸エステル錯体<sup>175)</sup>とアクリル酸メチル(MA)との反応によりオレフィン交換反応を試みたところ, 当初の目的である MA が  $\pi$  配位した錯体の単離に至らなかったが, 反応後の溶液の分析から, MA が還元二量化されてアジピン酸ジメチルが生成し, 一方, 配位していたフマル酸ジメチルが一部コハク酸ジメチルに還元されていることが分った。出発コバルト塩のハロゲンの影響をうけることから, 活性種は, Co(I)-フマル酸エステル錯体であることを推定し, その MA, MVK への還元二量化活性について検討した。

### 実 験

コバルト-フマル酸ジメチル錯体によるアクリル酸メチルの還元二量化：  
CoX<sub>2</sub> (X = ハロゲン) (1.0 mmol), フマル酸ジメチル (2.0 mmol), ハロゲン化アルカリ (n mmol), 亜鉛粉末 (10 mmol) の入ったフラスコを窒素置換後アセトニトリル (18 ml) を加えて攪拌し深紅色の溶液を得た。MA (13.3 mmol), メタノール (2 ml) 加え, 室温で所定時間攪拌した。反応率, 生成物の収率は内部標準物質を用いた vpc 分析 (島津ガスクロマトグラフ 6 A, SE-30 1 m

と PEG 20m 3m の直列カラム, 175°, FID) によって求めた。

コバルト-フマル酸ジメチル錯体によるアクリル酸メチルとメチルビニルケトンの共還元二量化：(1) MA と MVK の同時添加法： *in situ* で調製したコバルト-フマル酸ジメチル錯体に MA, MVK とメタノールを同時に加え, 室温で所定時間反応させた。(2) MVK を滴下させる方法： *in situ* で調製したコバルト-フマル酸ジメチル錯体に, 先に MA とメタノールを加え, メチルビニルケトンを滴下ロートまたはマイクロフィーダー (東電機製) を用いて加えた。生成物のガスクロマトグラムは, 保持時間 5.0, 5.6, 6.4 分にピークをもち, それぞれ 2,7-オクタンジオン, 6-ケトヘプタン酸メチル<sup>176,177)</sup>, アジピン酸ジメチルと同一した。

### 結 果 と 考 察

コバルト-フマル酸ジメチル錯体によるアクリル酸メチルの還元二量化：  
 $\text{CoX}_2$  (X = ハロゲン) に 2 倍モルのフマル酸ジメチルの存在下アセトニトリル中亜鉛で還元すると, 数分後に赤褐色の溶液が得られた。亜鉛の代りにマンガンを用いると長い還元時間を必要とするが, この時生成した錯体が単離され, 元素分析, X線解析より  $\text{Co}(\text{フマル酸エステル})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  であることが知られている<sup>175)</sup>。この系に MA とメタノールを加えたところ, 色の変化はないが,

Table 11. Effects of halogens in Co-fumarate complexes on the hydrodimerization of methyl acrylate<sup>a)</sup>

Halogen	Time h	Conversion %	b)	
			F F+S	Yield of dimethyl adipate <sup>c)</sup> Co base mol/g atom
Cl	22	5	0	0.34 (97)
Br	22	32	0.20	1.88 (87)
Br	44	38	0.03	2.08 (82)
I	22	95	0.08	4.60 (73)

a) Cobalt halide 1mmol, dimethyl fumarate 2.0 mmol, lithium halide 5.0 mmol, Zn 10 mmol, MA 13.3 mmol,  $\text{CH}_3\text{CN}$  18 ml,  $\text{CH}_3\text{OH}$  2 ml, r.t.

b) Residual fraction of dimethyl fumarate (F) after the reaction.

S = dimethyl succinate. c) The number in parentheses is the yield based on MA consumed.

反応溶液を分析した結果アクリル酸メチルが還元二量化したアジピン酸ジメチルが生成していることが分った。出発コバルト塩の違いによる反応性の差を表11に示した。反応系には、還元に用いた亜鉛と共触媒効果を発揮するアルカリ金属ハライドが共存している。ハロゲンの違いによる活性序列は  $I > Br \gg Cl$  で、活性種にはハロゲンが結合していることが示唆された。ハロゲンの序列が  $CoX(PPh_3)_3$  の場合と同じであることは、活性種が  $Co(I)$ -フマル酸ジメチル錯体であることを証拠づける。

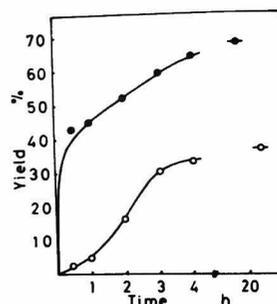


Fig. 4. Hydrodimerization of methyl acrylate. ○:  $Co(fumarate)_2(CH_3CN)_2-LiI-Zn$ ; ●:  $CoI(PPh_3)_3-KI-Zn$ .

還元二量体収率が反応時間 22 h に比べ 44 h の方が高いことは、反応が緩慢に進行していることを示している (図 4)。

配位子であるフマル酸ジメチルがコハク酸ジメチルに還元されるため、触媒が次第に失活する。従って、反応溶液をサンプリングし、分解後フマル酸ジメチルの残存率 ( $F/(F+S)$ ,  $F$  = フマル酸ジメチル,  $S$  = コハク酸ジメチル) を求めることによって、触媒寿命が予測できる。クロロ錯体の活性の低さは、 $F/(F+S)$  が低いこと、すなわち、フマル酸ジメチルが速やかに還元されることに原因がある。プロモ錯体、ヨウド錯体の順にフマル酸ジメチルの還元がおこりにくくなり、活性が向上する。

*in situ* で調製した錯体を用いていることから、配位子としてのフマル酸ジメチル量を変化させた結果を表12に示した。フマル酸ジメチル量がコバルトに対し 2 倍モルの時最大活性が得られ、その比が 4.7 以上になると還元二量化が完全に抑制された。過剰の配位子による抑制効果が  $CoX(PPh_3)_3$  の場合小さいのは  $PPh_3$  がかさ高いために溶液中では  $PPh_3$  が解離して配位不飽和種を与え易いことによる。一方、過剰のフマル酸ジメチルによる抑制効果が顕著なことは、フマル酸ジメチルが MA より配位力が強く、立体障害による配位不飽和性が見られないことが原因である。コバルトに対しフマル酸ジメチル比を増すと残存

Table 12. Effects of the ratio of dimethyl fumarate to cobalt on the hydrodimerization of MA <sup>a)</sup>

Fumarate Co	Time h	Conversion %	F <sup>b)</sup> Yield of dimethyl adipate <sup>c)</sup>	
			F + S	Co base mol/g atom
1.0	18	45	0.90	2.25 (75)
1.0	45	59	0.45	2.32 (59)
2.0	22	95	0.08	4.60 (73)
2.0 <sup>d)</sup>	19	95	0.04	3.16 (50)
3.0	20	30	0.39	1.05 (53)
3.0	39	39	0.35	1.51 (58)
4.7	22	tr	0.45	tr

a) CoI<sub>2</sub> 1 mmol, Li I 5.0 mmol, Zn 10 mmol, MA 13.3 mmol, CH<sub>3</sub>CN 18ml, CH<sub>3</sub>OH 2ml, r.t. b) F = dimethyl fumarate. S = dimethyl succinate.

c) The number in parentheses is the yield based on MA consumed.

d) Dimethyl maleate/Co.

フマル酸ジメチル量が減少することは遊離のフマル酸ジメチルがハロゲン化亜鉛と亜鉛系による還元反応<sup>178)</sup>が平行して進行していることを示している。

Table 13. Effects of the addition of alkali halides on the hydrodimerization of MA by Co-fumarate complexes <sup>a)</sup>

MX	(mmol)	Time h	Conversion %	F <sup>b)</sup> Yield of dimethyl adipate <sup>c)</sup>	
				F + S	Co base mol/g atom
none		22	9.8	0.06	0.05 ( 7. 7)
Li I	(5.0)	22	95	0.08	4.60 (73)
Na I	(5.0)	22	50	0.26	2.63 (79)
KI	(5.0)	22	20	0.25	1.01 (75)
Rb I	(5.0)	22	13	0.23	0.62 (71)
Cs I	(5.0)	22	22	0.12	0.44 (30)
Li I	(1.5)	22	53	0.20	2.60 (74)
	(3.0)	22	94	0.12	4.82 (80)
	(10)	22	98	0.01	2.84 (44)
Na I	(5.0)	44	98	0.23	5.39 (83)
	(7.0)	44	97	0.23	5.46 (85)
	(10)	44	100	0.16	6.17 (93)
KI	(10)	91	99	0.21	5.71 (88)
Li I <sup>d)</sup>	(5.0)	42	80	0.03	6.56 (82)
Na I <sup>d)</sup>	(15)	70	98	0.17	9.32 (95)
KI <sup>d)</sup>	(15)	116	84	0.18	6.32 (75)

a) CoI<sub>2</sub> 1 mmol, dimethyl fumarate 2 mmol, Zn 10 mmol, MA 13.3 mmol, CH<sub>3</sub>CN 18 ml, CH<sub>3</sub>OH 2ml, r.t. b) F = dimethyl fumarate. S = dimethyl succinate. c) The number in parentheses is the yield based on MA consumed. d) Zn 20 mmol, MA 20 mmol.

フマル酸ジメチルの代りにマレイン酸ジメチルを用いると、還元時間が長くなること、マレイン酸ジメチルが速やかにフマル酸ジメチルに異性化すること、還元二量体収率が少し低下することが分った。ハロゲン化亜鉛-亜鉛系、 $\text{Co}(\text{フマル酸ジメチル})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ に異性化活性はないので、異性化の活性種は $\text{Co}(\text{I})$ 錯体と推測される。

アルカリ金属ハライドと亜鉛を加えなければ、収率は低い(表13)。アルカリ金属ハライドの効果は、 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ ,  $\text{Na} > \text{K} \sim \text{Li} > \text{Rb} > \text{Cs}$  であり、溶解性<sup>179)</sup>にのみ由来しない。LiIの場合反応が速いことは溶解性が効いているであろうが、過剰はむしろ反応阻害を導く。最終結果を比べると、遅いNaIを加えた系の方が収率が高いことは、対イオンの役割の重要性を示唆している。

アクリル酸メチルとメチルビニルケトンの共還元二量化：コバルト-フマル酸ジメチル錯体は $\text{Co}(\text{I})$ -ビピリジル錯体とは違ってMA, MVK共に還元二量化の触媒となる(表14)。MVKの反応性が高いために、共還元二量体を得るにはMAを大過剰に、MVKをゆっくり添加しなければならない。滴下ロートを用いた時、滴下時間は高々2hであるため効果はほとんどない。マイクロフィーダーを用いた結果、15h前後かかって加える方法がよいことが分った。NaI添加系では反応が遅いため副反応がおき易い。そのためにLiI添加系を採用した。さらに溶解性を上げるためにクラウンエーテルを用いたところ、Coに対し0.5~1.0倍存在する時効果的であることが分った。溶媒にはニトリルに限られ、アセトニトリルとベンズニトリルには差が余りないが、プロピニトリルは収率を低下させた。ニトリル基による錯体の安定化が必要であることがわかる。

反応活性種：還元二量化が還元条件下でハロゲンの影響をうけることから、活性種はハロゲン配位子を含む $\text{Co}(\text{I})$ 錯体と推定される。フマル酸エステル/ $\text{Co} = 2$ の時最大活性が得られたこと、ニトリル溶媒が不可欠であることから $\text{CoX}(\text{フマル酸ジメチル})_2(\text{CH}_3\text{CN})_n$ が最も可能性が高いと考えられた。しかし(1)  $\text{Co}(\text{フマル酸ジメチル})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ , (2)  $\text{Co}(\text{フマル酸ジメチル})_2^-(\text{CH}_3\text{CN})_2$ -アルカリ金属ハライド, (3)  $\text{Co}(\text{フマル酸ジメチル})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2^-$

Table 14. Cohydrodimerization between methyl acrylate and methyl vinyl ketone by Co-fumarate complexes

MA mmol	MVK mmol	Additive mmol	Yield of hydrodimers <sup>a)</sup> Co base mol/g atom		
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u> <sup>b)</sup>
Method A <sup>c)</sup>					
	12	Li I 5.0		2.2	
	12	NaI 5.0		1.7	
13	12	Li I 5.0	tr	1.7	tr
20	4.9	Li I 5.0	tr	1.4	0.58 (0.29)
20	4.9	NaI 5.0	tr	1.5	0.75 (0.33)
40	2.4	Li I 5.0	1.39	0.72	0.44 (0.28)
13		Li I 5.0 DBC <sup>d)</sup> 1.0	5.67		
Method B <sup>e)</sup>					
40 <sup>f)</sup>	2.4	Li I 5.0 DBC <sup>d)</sup> 1.0	0.96	0.49	1.13 (0.44)
40 <sup>g)</sup>	2.4	Li I 5.0 DBC <sup>d)</sup> 1.0	0.17	0.15	1.71 (0.84)
		DBC <sup>d)</sup> 0.5	0.50	0.23	1.86 (0.72)
60 <sup>g)</sup>	3.7	Li I 5.0 DBC <sup>d)</sup> 0.5	0.98	0.15	2.28 (0.67)
40 <sup>g,h)</sup>	2.4	Li I 5.0 DBC <sup>d)</sup> 0.5	1.45	0.09	1.89 (0.55)

a) 1 dimethyl adipate; 2 2,7-octanedione; 3 methyl 6-ketoheptanoate.  
b) The number in parentheses is the fraction of 3 in hydrodimers.  
c) MA and MVK were added at the same time. CoI<sub>2</sub> 1mmol, dimethyl fumarate 2 mmol, Zn 10 mmol, CH<sub>3</sub>CN 18 ml, CH<sub>3</sub>OH 2 ml, r.t., 1 day.  
d) Dibenzo-18-crown-6. e) A mixture of MA and MVK in CH<sub>3</sub>CN (total volume 9 ml) was added dropwise to a cobalt complex prepared *in situ* from CoI<sub>2</sub> 1 mmol, dimethyl fumarate 2 mmol, Zn 10 mmol in 15 ml of CH<sub>3</sub>CN. f) The time required for dropping. 5 h. g) 14 h. h) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN was used instead of CH<sub>3</sub>CN.

亜鉛のいずれの系も還元二量化に不活性で、(4) Co(フマル酸ジメチル)<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>-アルカリ金属ハライド-亜鉛系にのみ活性が認められた。スペクトルの証拠はまだないが、添加したアルカリ金属ハライドのカチオン、アニオン共に影響を与えることは Pd(I)錯体<sup>179)</sup>に見られるような M[CoX<sub>2</sub>(フマル酸ジメチル)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>n</sub>](M=アルカリ金属, X=ハロゲン)の Co(I)錯体が還元二量化触媒活性種であることを示唆している。

#### 4.5. おわりに

コバロキシム(I)-電子吸引性オレフィンの系では、オレフィンπ-錯体とプロトン化を受けたσ-アルキル錯体との平衡がスペクト的に確められている。

しかし後者が次の反応に進むことはない。一方、本章で用いた Co(I)錯体は触媒として有効であるが、中間体に当たるものがいずれもはっきりつかめていない。Co(I)錯体の素性を明らかにする必要があると思われる。

頭-頭結合で還元二量化する機構として、ビタミン B<sub>12</sub>, コバロキシム(I)にみられる Co(I)錯体のひとつの特有な反応としてオレフィン錯体へのプロトン化過程を含む機構を提案した。最近、機構の見なおしにしばしば提案されるメタラサイクル機構<sup>170-173)</sup>や全く別の機構の可能性が完全に除外された訳ではない。この課題を解決してゆく中から、また新しい発展があるかもしれない。

#### 4. Hydrodimerization of Electron-Deficient Olefins Catalyzed by Co(I)-Complexes.

Methyl acrylate and methyl vinyl ketone were hydrodimerized in methanolic solutions by CoX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and Co(bpy)<sub>3</sub><sup>+</sup> into dimethyl adipate and 2,7-octanedione, respectively. The *in situ* prepared Co(I) complexes from cobalt halides, PPh<sub>3</sub> or 2,2'-bipyridyl and zinc gave higher yields of hydrodimers in the presence of alkali halides. Homohydrodimerization and cohydrodimerization of methyl acrylate and methyl vinyl ketone were carried out by Co(dimethyl fumarate)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>-alkali halides-Zn systems. A mechanism is proposed which involves the protonation of Co(I)-olefin  $\pi$ -complexes to give  $\beta$ -substituted ethylcobalt complexes, followed by a further addition of olefin.

## 5 Co(I)-ピピリジル錯体による共役ジエンの選択的水素化<sup>180)</sup>

### 5.1. はじめに

共役ジエンである 1,3-ブタジエンの水素化は、触媒の特性—活性と選択性—を見る上で 1-ブテンの異性化と並んでよく用いられる反応のひとつである。ブタジエンの水素化における選択性として(1)水素化がモノエン段階で停止し、パラフィンまで進まない chemoselectivity, (2)ブテンのうち熱力学的に不安定なブテンのいずれかが選択的に生成する regioselectivity, (3)2-ブテンのうち熱力学的に不安定なシス-2-ブテンを生成する stereoselectivityがある。金属触媒の特徴として、第一遷移周期および周期律表の右側の金属が(1)の選択性が高いこと、(2)の中で Cu 触媒が 1-ブテンへの選択性が高いことが示されている<sup>181)</sup>。しかし、異性化が平行しておきるため(2)、(3)の選択性を得ることは困難である。一方、ある種の金属酸化物や硫化物は、「気楽な反応」(facile reaction)と「気難しい反応」(demanding reaction)を使い分ける構造特性を示すことがあり、アセチレンやジエンの選択的水素化が達成される場合がある<sup>182)</sup>。空配位座の概念の他に(2)、(3)の選択性には金属の原子価、配位子場の影響が大きい<sup>183~186)</sup>。これらの諸因子を制御するには、錯体が恰好の材料で、実際ジエンの水素化で水素の 1,2 付加<sup>187,188)</sup>、1,4-シス付加<sup>189-192)</sup>が実現されている。

### 5.2. Co(I)-ピピリジル錯体による共役ジエンの選択的水素化

電子吸引性オレフィンの還元二量化に有効な Co(I)錯体のうち、川上、溝呂木らは  $\text{CoX}(\text{PPh}_3)_3$  にルイス酸を添加することによって生成したカチオン錯体が、共役ジエンへの 1,2-水素付加の選択的な触媒となることを見いだしている<sup>187)</sup>。一方、我々は Co(I)-ピピリジル錯体が共役ジエンへの 1,4-水素付加の有効な触媒となることを見いだした。Co(I)-ピピリジル錯体によるブタジエンの水素化における触媒作用を通して、Co(I)錯体の反応性のひとつの特徴を明らかにした。

## 実 験

溶媒は、常法により脱水、精製した。ブタジエンは高千穂化学から得たものを、一度減圧蒸留し用いた。他の試薬は、市販品をそのまま用いた。

コバルト錯体：4.3.で述べたように、 $\text{Co}(\text{bpy})_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{ハロゲン}$ ) は空気に敏感で、分析的に純品が得られなかったので、*in situ* で調製した錯体を触媒に供した。

水素化：誘導期と選択性が水素と基質を加える時期に依存することが分かったので、次の3方法を採用した。

方法(1)：2,2'-ビピリジル (0.88 mmol), 亜鉛末 (4 mmol) が入った 100ml フラスコに、テトラヒドロフラン (THF) (15ml) と  $\text{CoI}_2$  (0.44mmol) を含むエタノール溶液 (5ml) (コバルト濃度は、キレート滴定で決定した<sup>192)</sup>) を加え攪拌し、濃紺色溶液を得た。液体窒素で凍結し、脱ガス後、ブタジエン (4 mmol) を加え、25°C に保った恒温槽に浸し、水素で全圧を 1 気圧にして水素吸収をビューレットで追跡した。

方法(2)：方法(1)で試薬をフラスコに移した時点で、ブタジエン、水素を加えて攪拌し、還元を開始、同時に水素吸収を追跡した。誘導期はこの還元時間も含まれている。

方法(3)：ブタジエン存在下、0°C で還元を行い  $\text{Co}(\text{I})$  錯体を得た後水素雰囲気ですべて満たして、水素吸収を追跡した。

分析：水素吸収量の測定と平行して、時々、反応液の一部をサンプリングし、vpc 分析 (島津 3H ガスクロマトグラフ, カラム, ジメチルスルホラン/C-22, 室温) した。D 化したブテンは  $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  nmr (日本電子 JNM-FX-100 スペクトロメーター) で分析した。

## 結 果 と 考 察

水素の活性化： $\text{Co}(\text{I})$ -ビピリジル錯体自身は単独では水素を吸収しないが、ブタジエンが共存すると水素吸収が観測された。従って、この錯体は前もってコバルトヒドリド錯体を形成しない。方法(1)では、誘導期とブテンの選択性

が時間と共に変化した(図1)。即ち、プロモ錯体では、初期は1-ブテンが主として生成し、次第にシス-2-ブテンの生成が優勢になる。水素化速度、誘導期およびほぼ同じ変換率でのブテン組成を表1に示した。誘導期は  $I > Br > Cl$  の順となり、また水素化速度も  $I > Br > Cl$  の順であった。方法(2)では、ブタジエンと水素が始めから含んだ系であるため、誘導期には還元時間が含まれているので厳密には誘導期とはいえない。しかし、ヨウ素錯体では、誘導期は明らかに短縮されている。

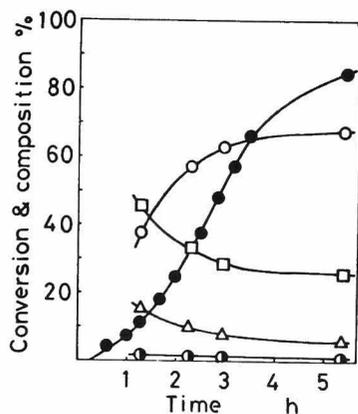


Fig. 1. Hydrogenation of 1,3-butadiene catalyzed by *in situ* prepared  $CoBr(bpy)_2$  at  $25^\circ C$  (method (1)). ●: Conversion; □: 1- $C_4H_8$ ; ○: *cis*-2- $C_4H_8$ ; △: *trans*-2- $C_4H_8$ ; ●:  $n-C_4H_{10}$ .

Table 1. Hydrogenation of 1,3-Butadiene Catalyzed by *in situ* Prepared  $CoX(bpy)_2$ <sup>a)</sup>

X	Induction period min	Rate of $H_2$ uptake ml/min	Composition of butenes <sup>b)</sup> %		
			1-	<i>trans</i> -2-	<i>cis</i> -2-
Cl <sup>c)</sup>	4	0.33	53	18	27
Br <sup>c)</sup>	12	0.48	33	9	57
I <sup>c)</sup>	40	0.69	21	3	77
Cl <sup>d)</sup>	60	0.48	17	3	80
Br <sup>d)</sup>	75	0.56	17	2	81
I <sup>d)</sup>	19	1.29	17	2	81

a) Complexes were prepared *in situ* from  $CoX_2$  (0.44 mmol), 2,2'-bipyridyl (0.88 mmol), and zinc (4 mmol) in THF (15 ml) and ethanol (5 ml). 1,3- $C_4H_6$  (4 mmol),  $P_{H_2}$  580 Torr.,  $25^\circ C$ .

b) At 32-43% conversions. c) Method (1). d) Method (2).

ブテン組成は反応初期より一定し、高いシス-2-ブテン生成の選択性を保持していた(図2)。水素化速度は方法(1)より少し速くなり、その順序は  $I > Br > Cl$  で方法(1)と変りなかった。

方法(3)では水素雰囲気にする前に、予め Co(I)錯体とブタジエンを反応させておいた。誘導期は消失し、初期よりシス-2-ブテンが高い選択性をもって生成

した。このことは、ブタジエン水素化活性種が Co(I)錯体とブタジエンとの反応から生成することを意味している。

反応条件の影響：方法(2)に従って反応条件の影響について検討した。bpy/Co比が2の時最大活性を与えたことは、活性種を生成する Co(I)種は  $\text{CoX}(\text{bpy})_2$  (X = ハロゲン)と考えられる(表2)。反応速度は水素圧に1次の依存性を示した(図3(a))。Co濃度に対する依存性は、複雑な様相を示した。すなわち、ブタジエン濃度一定の時、反応速度はCo濃度の1次に比例した(図3

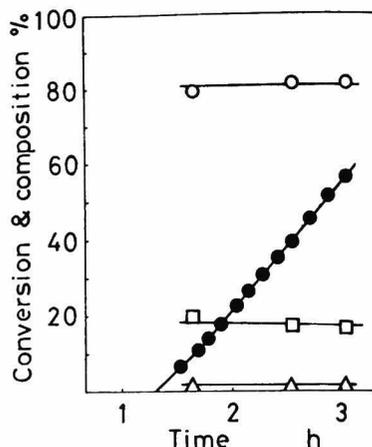


Fig. 2. Hydrogenation of 1,3-butadiene catalyzed by *in situ* prepared  $\text{CoBr}(\text{bpy})_2$  (method (2)). Symbols are the same as those in Fig. 1.

Table 2. Effects of the Ratio of 2,2'-Bipyridyl to Cobalt in the Hydrogenation of 1,3-Butadiene by *in situ* Prepared Co(I) Complexes (method (2))<sup>a)</sup>

bpy/Co	Induction period min	Rate of $\text{H}_2$ uptake ml/min	Composition of butenes %		
			1- <i>trans</i> -2-	<i>cis</i> -2-	
1.0	50	0.66	19	2	79
1.5	65	1.10	17	2	81
2.1	19	1.29	17	2	81
2.5	70	0.50	20	2	78
3.1	60	0.28	17	3	80

a) The reaction conditions were the same as those in Table 1.

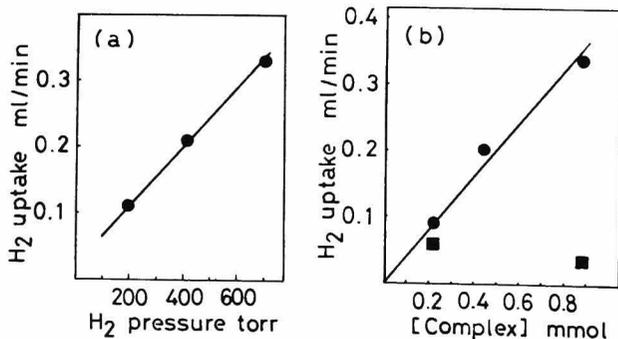


Fig. 3. Dependence of the rate of hydrogenation of 1,3-butadiene on (a) hydrogen pressure and (b) catalyst concentration (●, 1,3- $\text{C}_4\text{H}_6$  4 mmol; ■, 1,3- $\text{C}_4\text{H}_6/\text{Co} = 10$ ). ( $0^\circ\text{C}$ , method (3)).

(b)。しかし、ブタジエン/Coを一定にした条件では、Co濃度依存性がみられなかった。方法(3)の改良法として、Co(I)錯体に還元した後ブタジエンを加え、2 h 攪拌後水素を導入する方法をとると、ブタジエン/Co = 10の条件でも、反応速度はCo濃度に関しほぼ1次の関係を示した。この複雑さは、反応へのブタジエン濃度依存性(図4)によるもので、速度はあるブタジエン濃度までは

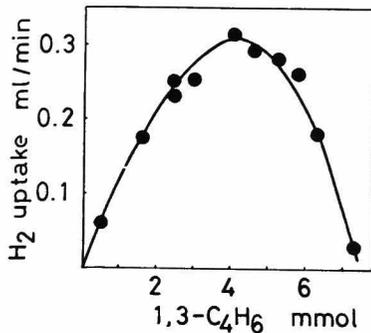


Fig. 4. Effect of 1,3-butadiene concentration on the rate of hydrogenation at 0°C (method (3)).

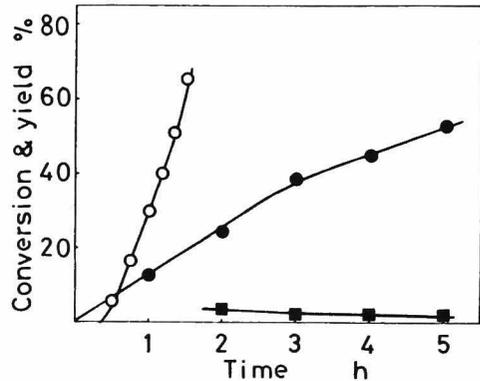


Fig. 5. Plots of 1,3-butadiene conversion vs. time. ○: Conversion in H<sub>2</sub>; ●: conversion in N<sub>2</sub>; ■: yield of all butenes in N<sub>2</sub>.

増加し、それ以上では逆に反応は阻害される。ブタジエンは水素が存在しない時も消費されており、主として二量体を与えた(図5, 後述)。従って、ブタジエン濃度を増すことにより、水素の配位座をブタジエンが占めることになり、そのために水素化が阻害されたと考えられる。

亜鉛による錯体の還元には、アルコールの存在が不可欠であった。しかし、THF-エタノール溶媒系では、エタノール量が少ない程水素化速度は増加した(図6)。エタノールのみ系

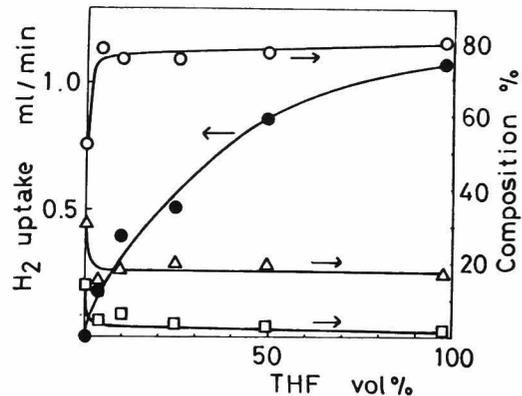


Fig. 6. Effects of the solvent composition on the rate of 1,3-butadiene hydrogenation in THF-ethanol at 20°C. ●: H<sub>2</sub> uptake; △: 1-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>; ○: cis-2-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>; □: trans-2-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.

では、水素吸収はほとんど観測されなかった。それでもブテンは生成していたが、その組成は水素が付加して生成したブテン組成とは異なっていた。THFがごくわずか加われば水素吸収がおこり、高い選択性でシス-2-ブテンが生成した。THFは単に溶媒だけでなく、交換の容易な配位子としての役割ももっているものと思われる。

ビピリジルによく似た配位子として *o*-フェナントロリンがあるが、それを配位子とした Co(I) 錯体の反応性はビピリジル錯体の約 1/3 であった。ブテン組成に及ぼす影響に差は認められなかった。

他の共役ジエンとして、イソプレンと 1,3-ペンタジエンの水素化を行った(表 3)。側鎖のない 1,3-ペンタジエンは、ブタジエンより遅いがスムーズに水

Table 3. Hydrogenation of Conjugated Dienes and Olefins<sup>a)</sup>

Substrate	Rate of H <sub>2</sub> uptake ml/min	Conv. % (h)	Product distribution		
1,3-Butadiene	1.29	36 (1)	1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 17	<i>trans</i> -2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 2	<i>cis</i> -2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 81
1,3-Pentadiene	0.13	37 (5)	1-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> 5	<i>trans</i> -2-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> 11	<i>cis</i> -2-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> 84
Isoprene	—	13 (5)	2-Methyl-1-butene 50	2-Methyl-2-butene 38	3-Methyl-1-butene 12
Styrene	—	10(22)	Ethylbenzene 100		
1-Butene	—	6(22)	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 33	<i>trans</i> -2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 43	<i>cis</i> -2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 24

a) Complexes were prepared in a similar manner as those in Table 1. Substrate (4 mmol), method (2).

素吸収がおこり、高いシス選択性が保たれている。イソプレンの場合、水素吸収はほとんど認められないが、水素化がわずかに進行している。D<sub>2</sub> 中での反応生成物のうち、2-メチル-2-ブテンには D のとりこみがごくわずか認められたが、他の異性体には D のとりこみが全くないことから、イソプレンの水素化における水素の起源は溶媒であろう。

ブタジエンの二量化：Co(I) 錯体とブタジエンを水素のない条件下で反応させ



の最適比は 1 であった ( 図 7 ) 。  
 これは二量化の中間体として  $\pi$ -  
 アリル基とジエン, あるいはビ  
 ス  $\pi$ -アリル<sup>196)</sup> が配位するた  
 めに, 配位座が水素化より多く必  
 要とするからである<sup>194,195)</sup>。bpy/  
 Co > 1 になると, 1 が減少し 2,  
4, 5 が増加する。bpy/Co >  
 3 では 3 の生成が停止する。二  
 量化中に併発している水素化(4,  
5) は溶媒から水素をひろうバ  
 ターンに似ている。

*in situ* で調製した  $\text{CoX}(\text{bpy})_n$  によるブタジエンの二量化における反応性は,  
 $n=1 > 2$  で, ハロゲンの序列は  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  の順で, 水素化の場合と同じで  
 あった ( 表 5 ) 。生成物分布に及ぼすハロゲンの影響は小さい。

Table 5. Dimerization of 1,3-Butadiene Catalyzed by *in situ* Prepared  $\text{CoX}(\text{bpy})_n$ <sup>a)</sup>

n	X	Total yield %	Products %						
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	Linear dimers	Hydro- dimers
1	Cl	50	90.0	0.6	7.9	0.8	0.7	9.2	1.5
1	I	100	88.5	1.4	7.3	1.5	1.3	10.0	2.8
2	Cl	10	74.1	4.7	9.2	5.6	6.4	20.3	12.0
2	Br	22	83.5	2.5	8.7	2.9	2.4	13.6	5.3
2	I	53	74.7	7.7	6.8	5.0	5.8	20.3	10.8

a)  $\text{Co}(\text{I})$  complexes were prepared *in situ* from  $\text{CoX}_2$  (0.5 mmol), 2,2'-bipyridyl, and Zn (5 mmol) in THF (10 ml) and ethanol (2 ml). 1,3- $\text{C}_4\text{H}_6$  (26 mmol), r. t., 5 days.

水素化機構:  $\text{D}_2$  中で生成したブテンを  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  nmr で分析した。1-ブテンの末端メチルには D が認められず, メチレンは主として CHD で  $\text{CH}_2$  はごくわずかであった ( 図 8 ) 。一方, シス-2-ブテンのメチル基は等価であるため,

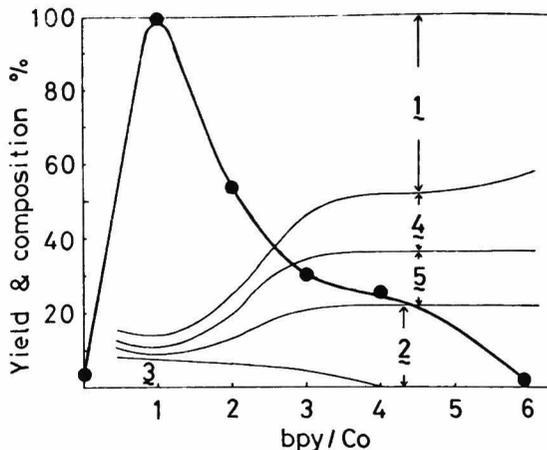


Fig. 7. Dimerization of 1,3-butadiene catalyzed by *in situ* prepared  $\text{CoI}(\text{bpy})_n$ . . . . ● : Yield.

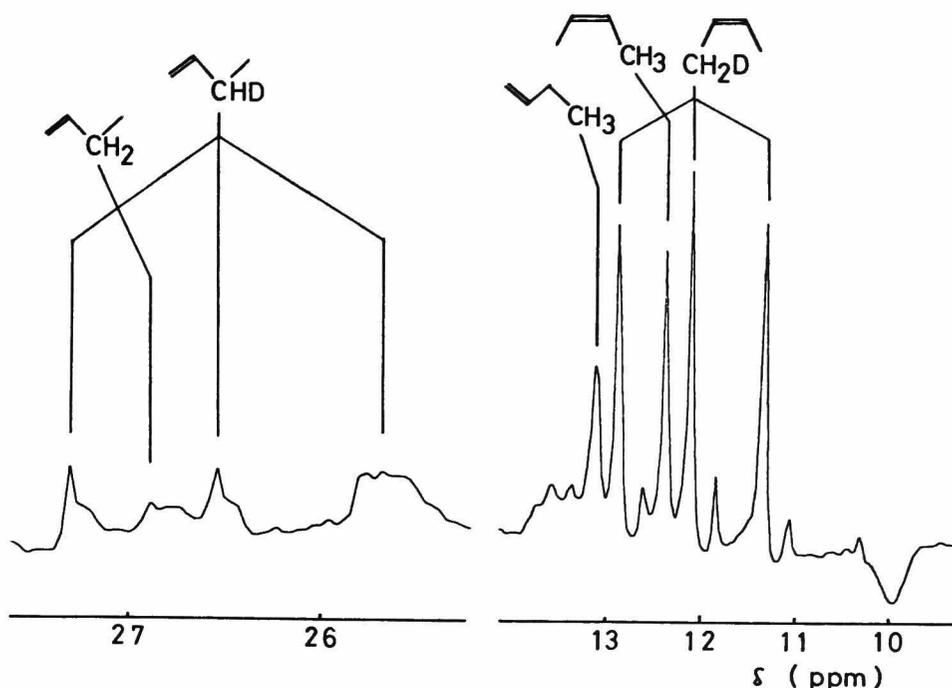


Fig. 8.  $^{13}\text{C}$  nmr spectrum of deuterated butenes produced by the hydrogenation of butadiene catalyzed by *in situ* prepared  $\text{CoI}(\text{bpy})_2$  ( $\text{CDCl}_3$  solution containing minute quantities of  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ).

全  $\text{CH}_3$  と全  $\text{CH}_2\text{D}$  の比率が 21 : 79 と算定された<sup>注1</sup>。原料ブタジエン、各ブテンのオレフィン水素は D 交換されなかった。 $\text{H}_2$  中溶媒として  $\text{CD}_3\text{OD}$ 、 $\text{CH}_3\text{OD}$  を用いても、生成ブテンはいずれも D 化されなかった。アルコールからの水素移動はないといえる。

図 5 は、ブタジエンが反応を開始する時期が水素化より二量化的の方が早いことを示している。すなわち、水素化の活性種が  $\text{Co}(\text{I})$  とブタジエンから生成することを意味している。 $\text{Co}$  錯体によるブタジエンの二量化は、(1-メチル- $\pi$ -アリル)  $\text{Co}$  錯体を中間体とし、ブタジエンの水素が分子間移動する機構が提案されている<sup>193~195</sup>。還元剤に亜鉛の代わりに  $\text{NaBH}_4$  を用いると、誘導期が消失した。このことは、 $\text{NaBH}_4$  が還元剤と同時にヒドリド源になっていることを示唆

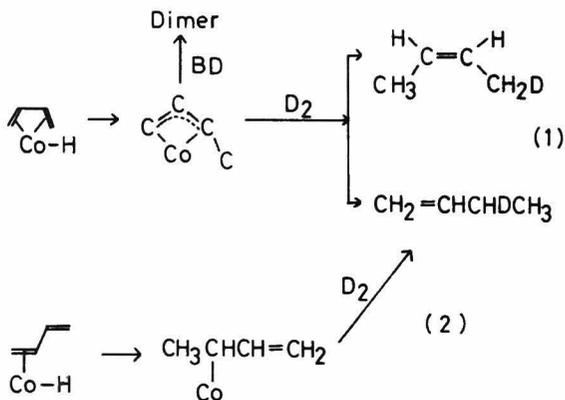
注1. 少量の  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  ( $\text{acac}$ =アセチルアセトナート) を含む  $^{13}\text{C}$  nmr の NNE モードスペクトルで、シス-2-ブテン、1-ブテンのメチル基の積分値の比が 76 : 24 で vpc 分析の 77 : 22 にほぼ等しいことから、NNE モードスペクトルで定量的議論ができると結論した。

している。

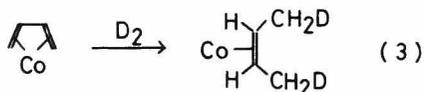
以上の結果から、水素化機構を提案した(スキーム1)。

Co(II)とブタジエンとの反応から導かれたCo-Hの反応から導かれたCo-Hにブタジエンが反応して(アンチ-1-メチル- $\pi$ -アリル)コバルト錯体が生成し、分子状水素が付加して主としてシス-2-ブテンを与え、一部1-ブテンが副生する(式(1))。

Scheme 1



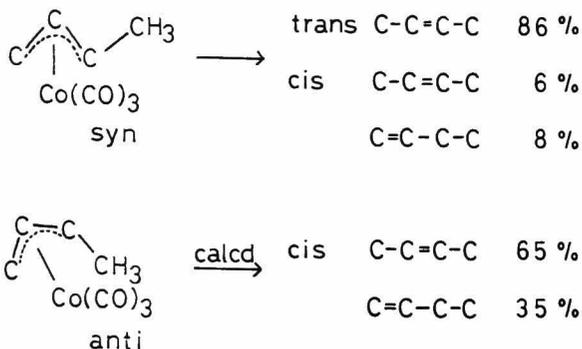
これは、 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ とブ



タジエンから生成する(アンチ-1-メチル- $\pi$ -アリル)  $\text{Co}(\text{CO})_3$  から1-ブテンとシス-2-ブテンが生成する結果(スキーム2)<sup>36)</sup>と符合する。ブタ

ジエンがキレート型で配位するのに必要な時間をかけると、シス-2-ブテン生成の選択性が終始一定して得られることから(方法(1), (2)の差), クロムカルボニル系<sup>189~191)</sup>で提案されている式(3)に示すような過程も

Scheme 2



否定できない。方法(1)で、ブタジエンがキレート型に配位する時間が不足の時は、式(2)のように1,2-水素付加が優先するが、それは次第に式(1), (3)によってかわられることになる。

### 5.3. おわりに

ブタジエン水素化触媒として Co (I)錯体は、3種知られている。 $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{PR}_3)_2]^+$ 、 $\text{CoX}(\text{PR}_3)_3 - \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 $\text{CoX}(\text{bpy})_2$  である。いずれも選択的水素化触媒として働く。前二者は、主として1-ブテンを、後者はシス-2-ブテンを与え、顕著な対照を示す。 $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{PR}_3)_2]^+$ は水素を活性化し $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{PR}_3)_2\text{H}_2]^+$ を生成する。ひとつの $\text{PR}_3$ の解離によってブタジエンのための配位座を解放するが、キレート型配位はできない。そのため1,2-水素付加によって1-ブテンが選択的に生成するのであろう。 $\text{CoX}(\text{PR}_3)_3 - \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 系は、活性種が $[\text{Co}(\text{PR}_3)_3]^+$ のカチオン錯体で、電子密度の高い位置を攻撃することから、1,2-付加が優勢におきると推測されている。一方、 $\text{CoX}(\text{bpy})_2$ の場合、ブタジエンとの反応によって活性種が生成する特異な挙動を示し、見かけは1,4-シス水素付加反応である。これらの反応挙動は、異常原子価錯体のひとつである Co (I)錯体のユニークさの現われとみてとることができる。

$\text{CoX}(\text{bpy})_2$  を水素化触媒として実用化するには水素の加圧が必要である。水素がジエンとの競争配位に勝つには、水素濃度を高めなければならないからである。

### 5. Selective Hydrogenation of 1,3-Diolefins Catalyzed by Cobalt(I)-bipyridyl Complexes

The hydrogenation of conjugated dienes was carried out to give *cis*-2-olefins as main products by the catalysis of  $\text{CoX}(\text{bpy})_2$  prepared *in situ* from cobalt halides, 2,2'-bipyridyl, and zinc in THF-ethanol. The induction periods and selectivity in products correlate with experimental methods in regard to the time when diene and hydrogen are added. The rate of hydrogenation is proportional to the hydrogen pressure and to the catalyst concentration, and changes with the concentration of dienes. A mechanism is proposed which involves *anti*- $\pi$ -allylcobalt complexes as intermediates.

## 6 二配位白金錯体によるオレフィンの水素化反応

遷移金属および遷移金属錯体によるオレフィンの水素化，オリゴメリ化，メタセシスなどの反応において，酸素は通常反応阻害剤であるが，微量の酸素の存在が逆に反応促進剤の働きをする場合がある<sup>196-205)</sup>。錯体触媒では，酸素は配位子（とくにホスフィン）と反応して配位不飽和をもたらすほかに<sup>198)</sup>，金属を適当な酸化状態に酸化する役割をすることが知られている<sup>202-204)</sup>。Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>とルイス酸などから生成する配位不飽和白金錯体によるオレフィンの異性化，水素化を検討していたところ，酸素によって新しい触媒活性種が生成していることを見いだした<sup>199)</sup>。元素分析，分子量測定，IR，ESCAなどの測定より，その活性種をPtO(PPh<sub>3</sub>)と同定した。この錯体の形式電荷は2価であるが，ESCAによるPt4f<sub>7/2</sub>の結合エネルギーからみた白金の電荷は約0.8と推定された。2. で定義した異常原子価錯体ではないが，電荷分布からみて1価に近い電子状態を示すこの錯体の触媒作用は興味あると考えられるので，種々のオレフィンの水素化，異性化反応における錯体の反応挙動について検討した。

### 実 験

試薬：1-ペンテン，スチレンは市販品を蒸留して用いた。その他の試薬は，市販品をそのまま用いた。

白金錯体：Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> — 文献<sup>206)</sup>に従ってK<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>とPPh<sub>3</sub>を含むKOHエタノール溶液を加熱して調製した。

Pt(O<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>207)</sup> — Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 7.7 g (6.1 mmol) をベンゼン100 ml に加え，65°に加温して溶解させ酸素をバブルさせた。次第に白黄色固体が析出し始めた。30分後濾過し，ベンゼン20 ml，n-ヘキサン30 mlで洗滌し，減圧乾燥してPt(O<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (収率61%)を得た。

Pt(O<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>と水素の反応：Pt(O<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 3.74 g (4.51 mmol) のベンゼン80 ml けん濁液を水素雰囲気下65°Cで攪拌した。次第に黄土色か

ら黒褐色均一溶液に変わり始めた。反応は4～5hで完結した。ベンゼンをほとんど留去した後、石油エーテル500ml加えると黒褐色沈殿が得られた。濾過し、石油エーテルで2回、メタノールで洗滌後減圧乾燥した。収量1.74g(PtO(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>換算で82%)。元素分析、実測値(%), C, 45.83; H, 3.85; P, 6.20。計算値(C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>POPtとして)(%)。C, 45.66; H, 3.19; P, 6.54。濾液をシリカゲルを充填したカラムを用いて、はじめベンゼン、ついでメタノールで展開した結果、溶出物はOPPh<sub>3</sub>であった。得られた黒褐色物質は、ベンゼン、THF、メチルエチルケトンに可溶で、メタノール、CH<sub>3</sub>CNには微溶であった。

機器測定：ESCAスペクトルは、日立507光電子スペクトロメーターを用いて測定した。IRは日本分光IRA-2型回折格子赤外分光光度計を用いて測定した。

反応：スチレン、シクロヘキセンの水素化 — 白金錯体  $1.5 \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , 基質  $0.1 \sim 1.8 \text{ mol dm}^{-3}$ , 溶媒 15ml, 反応温度  $0 \sim 35^\circ\text{C}$ , 水素圧  $13 \sim 54 \text{ kPa}$  ( $100 \sim 400 \text{ Torr}$ ) の条件で、水素吸収を追跡した。

1-ペンテンの水素化 — 白金錯体 0.106 mmol を溶媒 20ml に溶解し、1-ペンテン 10mmol を加え水素で1気圧にし  $0^\circ\text{C}$  で反応を行った。生成物は一定時間毎にサンプリングし、ガスクロマトグラフ(島津3AH, カラム, 30% ジメチルスルホラン/C-22, 室温 FID) で分析した。

## 結果と考察

白金錯体の調製と同定：Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> に酸素化合物、例えばアルデヒドを加えるとオレフィンの異性化能が発現した<sup>208)</sup>。この延長として、酸素を加え水素雰囲気下でオレフィンと反応させると、水素化と異性化がおこることが認められた<sup>199)</sup>。ここで生成した錯体は、白金酸素錯体 Pt(O<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> にベンゼン中加熱しながら水素を作用させることによって別途に調製できることが分った。

得られた黒褐色物質は無定形(X線分析)で、元素分析結果から酸素、PPh<sub>3</sub>をそれぞれ1原子、1分子含む白金錯体の実験式が得られた。氷点降下法によって分子量を測定すると、ベンゼン溶媒では419、シクロヘキサノール溶媒では

453 で単量体の分子量 (473) にほぼ対応している。

錯体の IR スペクトル (図 1) は  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  のそれとよく似ており,  $\text{OPPh}_3$  に特有な  $1190\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{P}=\text{O}$  伸縮振動),  $1120\text{ cm}^{-1}$  の吸収がないことから, 酸

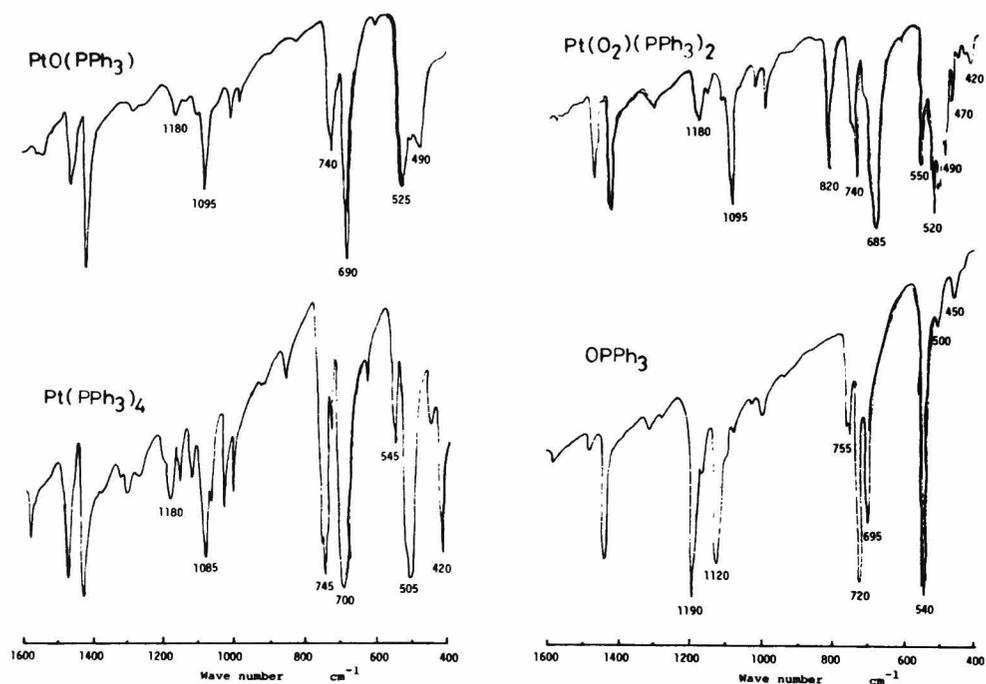


Fig. 1. IR spectra of  $\text{PtO}(\text{PPh}_3)$ ,  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Pt}(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_2$  and  $\text{OPPh}_3$ .

素と  $\text{PPh}_3$  は  $\text{OPPh}_3$  ではなく  $\text{PtO}(\text{PPh}_3)$  の形で存在していると思われる。

$490\text{ cm}^{-1}$  を  $\text{Pt}-\text{O}$  伸縮振動と帰属した。 $\text{C}_6\text{D}_6$  中の  $^1\text{H}$  nmr スペクトルはフリーな  $\text{PPh}_3$  と区別がつかなかった。

質量分析の結果,  $\text{PPh}_3$  の親イオンに当たるピークはなく,  $\text{OPPh}_3$  の親イオンピークが現われた。 $\text{Pt}(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_2$  の質量スペクトルからも同じ結果が得られた。錯体には酸素が存在することが確められた。

表 1 に ESCA 測定で得られた  $\text{Pt}4f_{5/2}$ ,  $4f_{7/2}$ ,  $\text{P}2p$ ,  $\text{C}1s$ ,  $\text{O}1s$  の結合エネルギーを示した。白金錯体の  $\text{Pt}4f_{7/2}$  の結合エネルギーは, 酸化状態, 配位

子の性質に依存する<sup>209)</sup>。Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>のPt4f<sub>7/2</sub>結合エネルギーは71.6 eVで、多くのPt(II)錯体は72.4 ~ 73.9 eVの範囲に入っている。PtO(PPh<sub>3</sub>)は形式的酸化数は2であるが、上述のPt(II)錯体より結合エネルギーが小さい。Cookらは、(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtL (L=PPh<sub>3</sub>, PhC≡CH, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>)のPt4f<sub>7/2</sub>結合エネルギーから金属一配位子電荷移動電子数を次の2つの仮定から算出した<sup>210)</sup>。(1) (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ptにおいては、白金から配位子への電子の移動はないが、(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>では白金から2電子塩素に移動する。(2) Pt4f<sub>7/2</sub>結合エネルギーは、白金から配位子への電子移動数と直線関係にある。

結合エネルギーが配位数に影響される場合もあるが<sup>211)</sup>、白金化合物の場合、例えばPt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>とPt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>209)</sup>、PtCl<sub>2</sub>とK<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub><sup>212)</sup>間にはほとんど差がないこと、低原子価白金錯体の場合白金から配位子への逆供与効果は少なく主として塩基性が働くことから<sup>213)</sup>、(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtL系のPt4f<sub>7/2</sub>結合エネルギーと電荷移動電子数の関係へのPtO(PPh<sub>3</sub>)の適用をはかってみると、Pt電荷数は約0.8と換算され、ほぼ1価錯体の電荷分布をもっていることが分った。

得られた錯体は、PtO(PPh<sub>3</sub>)と表わされる二配位白金錯体で、無定形単量体であり、固体状態ではPt≡O…Pt≡O…のポリメリック構造をとっていると推測される<sup>214)</sup>。

**PtO(PPh<sub>3</sub>)によるスチレン、シクロヘキセンの水素化：**スチレンの水素化における時間経過、水素圧、白金錯体濃度、スチレン濃度の影響を図2に示した。水素吸収量は時間と共に直線的に増加し、スチレンに0次を示した。このことは、Wilkinson錯体などで観察される配位子のPPh<sub>3</sub>とオレフィンとの交換平衡がないことを意味し、PtO(PPh<sub>3</sub>)が元来配位不飽和であることに由来するものと思われる。水素圧に1次、Pt錯体に1次であることから、実験式として次式

Table 1. Binding energies of PtO(PPh<sub>3</sub>)<sup>a)</sup>

Binding energy eV	
Pt(4f <sub>7/2</sub> )	72.3 <sup>b)</sup>
Pt(4f <sub>5/2</sub> )	75.4 <sup>b)</sup>
P(2p)	131.4
C(1s)	285.0
O(1s)	530.2
	532.8

a) Binding energies were referenced to that of C(1s), 285.0 eV. b) The ratio of the peak height of Pt(4f<sub>7/2</sub>) to that of Pt(4f<sub>5/2</sub>) is 1.37 : 1.00.

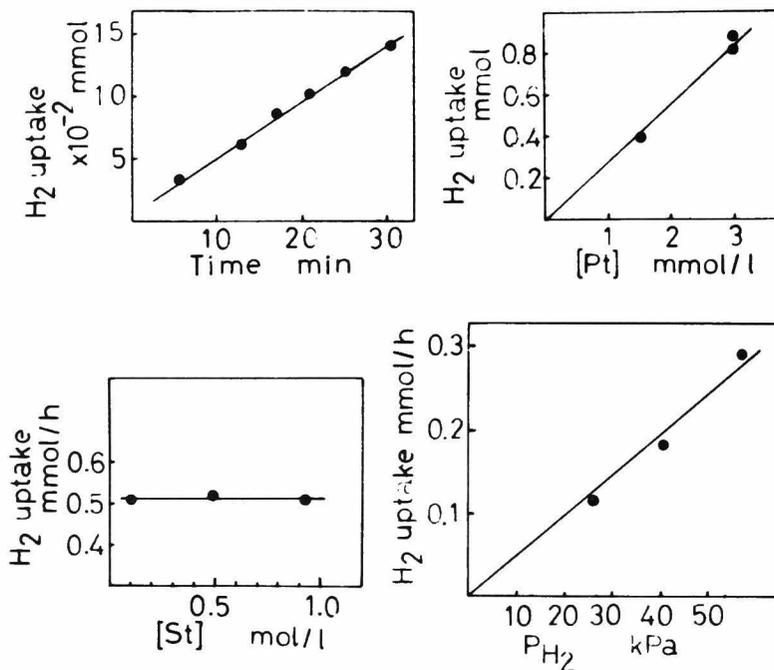
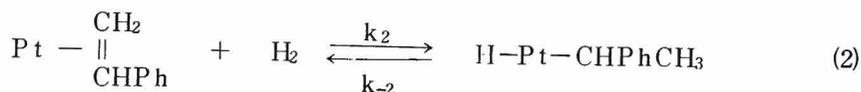
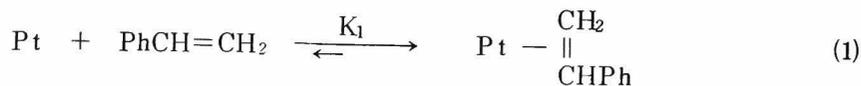


Fig. 2. Hydrogenation of styrene catalyzed by PtO(PPh<sub>3</sub>) at 0°C.

が得られた。以上の結果から、水素化機構はスキーム 1 に示すものと考えられ

$$\text{rate} = k_3 K_2 [\text{P}_{\text{H}_2}]^1 [\text{Pt}]^1 [\text{styrene}]^0$$

Scheme 1.



る。活性化エネルギーは  $53.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (10–40°C) であった。シクロヘキセンの水素化に対しても同様な速度式が得られた。水素化速度はスチレンの場合の  $1/4.0$  で、活性化エネルギーは  $72.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  (10–40°C) であった。

**1-ペンテンの水素化と異性化：** PtO(PPh<sub>3</sub>) 単独では、1-ペンテンの異

性化活性をほとんどもたない。H<sub>2</sub> 雰囲気では水素化と異性化が競合する。水素化速度は、スチレン、シクロヘキセンと同様に1-ペンテン濃度に関し0次であった。水素化、異性化の割合は、溶媒の性質の影響をうける(表2)。水素

Table 2. Solvent effects on the hydrogenation and isomerization of 1-pentene catalyzed by PtO(PPh<sub>3</sub>)<sup>a)</sup>

	THF	MeOH <sup>b)</sup>	Toluene	MEK	CH <sub>3</sub> CN <sup>b)</sup>
Conversion <sup>c)</sup> %	24.7	24.9	19.0	18.2	17.9
Rate of hydrogenation mmol/h	0.34	0.30	0.20	0.25	0.037
Selectivity for hydrogenation <sup>d)</sup> <i>cis/trans</i>	0.56	0.46	0.39	0.55	0.078
	0.55	0.59	0.60	0.61	0.95

a) PtO(PPh<sub>3</sub>) 0.106 mmol, 1-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> 10 mmol, solvent 20ml, H<sub>2</sub> 1 atm, 0°C.

b) The complex was not dissolved completely. c) Conversion after 4 h.

d) n-Pentane/(n-pentane + 2-pentenenes).

化速度に及ばず溶媒効果は、THF > MeOH > MEK > トルエン ≫ CH<sub>3</sub>CN であった。錯体の溶解性がMeOHとCH<sub>3</sub>CN中では低いことを考慮に入れなければならない。水素化の選択性は、THF > MEK > MeOH > トルエン ≫ CH<sub>3</sub>CN であった。CH<sub>3</sub>CNは水素化を阻害するが、異性化反応では他の溶媒と違ったシス選択性を示した。これは、ニトリル基の白金への強い配位によるものである。PPh<sub>3</sub>の添加効果は、ニトリルのそれとは異っていた。すなわち、トルエン中PPh<sub>3</sub>をPPh<sub>3</sub>/Pt=0.36に当る量を添加すると、水素化速度は1/4.2に低下するが、水素化の選択性は0.82に向上した。異性化の*c/t*=0.72でシス選択性も向上した。

NiX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>66)</sup>, CoX<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, NiX<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NaBH<sub>4</sub>系<sup>63)</sup>(X=ハロゲン, PR<sub>3</sub>=Ph<sub>n</sub>PEt<sub>3-n</sub>)による1-ブテン, 1-ペンテンの異性化において、配位子のX, PR<sub>3</sub>のイオン半径が大きいほど、あるいはかさ高いものほどシス選択性を高めた。CH<sub>3</sub>CNやPPh<sub>3</sub>が配位することによって生じた白金中心のかさ高さがシス選択性を高めたと考えられる。CH<sub>3</sub>CNよりPPh<sub>3</sub>の方がかさ高いことから、CH<sub>3</sub>CNの場合多重配位していることが考えられる。

得られた速度式は、白金触媒によるオレフィンの水素化の場合と類似の式<sup>215)</sup>

であるので白金触媒との比較は興味深い。金属触媒では、触媒形態（担体付、膜など）や調製法により触媒特性に差はあるが<sup>216,217)</sup>、触媒形態や調製法の差はあっても、金属自身にそなわった一般的性質がやはり触媒反応に特徴的に現われる。活性序列をながめると、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の水素化活性は、Rh>Ru>Pd>Ni>Pt>Fe (foil<sup>218)</sup>, シリカ担持<sup>219)</sup>の順序になる。オレフィンの異性化序列は、Pd>Ru>Rh>Pt>Ir<sup>220)</sup>, Pd>Rh>Pt>Ru<sup>221)</sup>で、Rh, Ruを除けば同じ傾向を与えている。これらのことから、白金触媒は水素化過程での半水素化状態、すなわちPt-アルキル錯体が一旦生成すれば、元へもどるかあるいは異性化する反応がおこる前に水素化へ進む特徴を示す。Adams 白金による1-ヘキセンと重水素の反応から、重水素化：異性化：H-D交換反応の相対速度比は1：0.03：0.30で、異性化は水素化に比べ遅いことが示された<sup>222)</sup>。

一方、白金錯体によるオレフィンの水素化をみると、例えばPt(II)-SnCl<sub>2</sub>系は、エチレンの良好な水素化触媒となるが<sup>223)</sup>、アルキル置換オレフィンでは、水素化：異性化の比は、メタノール中1-ペンテンで0.05：1.0<sup>224)</sup>、酢酸中1-ヘキセンでは1.0：0.75<sup>225)</sup>である。PtHX(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-SnCl<sub>2</sub>系による1-オクテンの水素化（ベンゼン-メタノール中）では、X=Cl, Brでは異性化が優勢であるが、X=I, CNでは水素化のみの選択性を示している<sup>226)</sup>。

PtO(PPh<sub>3</sub>)が1-ペンテンでみせた挙動は、固体触媒よりむしろ錯体としての白金の性格をみせる。すなわち、溶媒の性質によってその相対割合は異なるが、水素化と異性化が競合する。金属触媒の場合、アルコール、炭化水素、酢酸などが水素化に適した溶媒であるが、PtO(PPh<sub>3</sub>)の場合も含酸素溶媒が有効であった。異性化に対し水素化選択性がPPH<sub>3</sub>>含酸素溶媒>非極性炭化水素>ニトリルの順になることは、中間体のPt-アルキル錯体がこの順に安定化し、次の水素の付加がβ炭素の水素ひき抜きより優位におこることとして理解できる。

その他のオレフィンの水素化：PtO(PPh<sub>3</sub>)による種々のオレフィンの水素化の結果を表3に示した。水素化速度は、単純オレフィン>芳香族置換オレフィン>共役オレフィン>電子吸引力オレフィン>環状オレフィン>電子供与性オ

Table 3. Hydrogenation rates of some unsaturated compounds using PtO(PPh<sub>3</sub>)<sup>a)</sup>

Unsaturated compound	Solvent	Temperature °C	Hydrogenation rate 10 <sup>-2</sup> mmol/h
1-Pentene	Toluene	0	20
1-Hexene	Toluene	0	16
Cyclohexene	Toluene	0	5.0
Vinyl acetate	Toluene	0	2.3
Methyl acrylate	Toluene	0	7.0
Acrylonitrile	Toluene	0	4.7
1-Hexyne	Toluene	40	15 <sup>b)</sup>
Styrene	THF	0	20
Isoprene	THF	0	16 <sup>c)</sup>

a) PtO(PPh<sub>3</sub>) 0.106 mmol, unsaturated compound 10 mmol, solvent 20 ml, H<sub>2</sub> 1 atm. b) Products after 4 h were 1-hexene (72%) and n-hexane (28%). c) Products after 4 h were 2-methylbutene (72%) [2-methyl-1-butene (24%), 2-methyl-2-butene (40%), 3-methyl-1-butene (8%)] and 2-methyl-butane (28%).

レフィン>アセチレン誘導体の順であった。共役オレフィン、アセチレン誘導体の水素化で、基質が残存していてもパラフィンが生成したことより、エン生成の特異性は認められなかった。

おわりに：PtO(PPh<sub>3</sub>)は固体触媒的な性格と錯体的な性格をもっている。PtO(PPh<sub>3</sub>)を二配位錯体と考えるとき、オキシド配位子は金属酸化物に、PPh<sub>3</sub>は錯体を形成する配位子とみるならば、PtO(PPh<sub>3</sub>)は固体触媒サイドでみれば、金属酸化物の一種、錯体サイドからみれば、低原子価ホスフィン錯体の一種とみることができよう。ESCAデータから判定された白金の電荷分布Pt<sup>0.8</sup>は触媒活性発現に都合のよい状態といえる。白金はいわば“万能”型触媒であるために、期待された選択性が生まれなかった。

## 6. Hydrogenation of Olefins Catalyzed by A Two-Coordinate Platinum Complex

Treatment of Pt(O<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with hydrogen in benzene at 60°C gave a dark brown amorphous complex which exhibited catalytic activity for

hydrogenation of olefins. The complex was identified to be  $\text{PtO}(\text{PPh}_3)$  by elementary analysis, ir, mass and ESCA spectra. The hydrogenation of styrene is of first order to hydrogen pressure and the Pt concentration and of zero order to the styrene concentration. The activation energy is  $53.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The solvent effect on the hydrogenation rate of 1-pentene is  $\text{THF} > \text{MeOH} > \text{MEK} > \text{toluene} \gg \text{CH}_3\text{CN}$ . The selectivity for hydrogenation against isomerization is  $\text{THF} > \text{MEK} > \text{MeOH} > \text{toluene} \gg \text{CH}_3\text{CN}$ . The addition of  $\text{PPh}_3$  inhibits the hydrogenation but increases selectivity for hydrogenation. The complex has no chemoselectivity: paraffins are formed even in the presence of dienes and acetylenes.

## 7 終りに — 金属原子価再考

前章まで  $d^8$ ,  $d^9$  電子構造をもつ Co (I), Ni (I) 錯体, 形式的には 2 価であるが, 電荷分布から 1 価状態に近い白金錯体による 2, 3 の特徴ある反応についての研究を述べたが, 最後に活性種の電子構造 (原子価) と反応機構との関連についての一般的な考察を試みる。

低原子価  $d^8$  錯体の反応の特徴のひとつは, 酸化的付加をうけ易いことにある。しかし, 酸化的付加機構についても次のようないくつかのタイプがあることが明らかになってきている<sup>227)</sup>。

1. 極性溶媒中でのイオン性分子は, 五配位中間体を含むイオン機構で進行する。
2. 水素やほとんど極性のない基質の場合, 三中心協奏付加で進む。
3. 金属中心が求核剤として作用する  $S_N2$  型反応
4. 1 電子過程を含むラジカル連鎖反応
5. 1 電子段階を含むラジカル対生成反応
6. 鋳型反応

$CoX(PPh_3)_3$ ,  $Co(bpy)_2^+$  が電子吸引性オレフィンとの錯体形成から, アルコールによる酸化的付加, すなわち, 上のタイプでは 3 のタイプに分類される反応がおきていると解釈される。求核性が最も大きいとされるビタミン  $B_{12s}$  やコバロキシム(I)では, 平面配位子による固定化とトランス位の配位子の電子的効果をうけて  $Co-C$  結合が安定化する傾向がある<sup>228)</sup>。還元的脱離がおこりサイクルを形成するには, シクロペンタジエンのような共役ジエン<sup>229)</sup>, 電子吸引性基をもつ化合物<sup>230)</sup>, カルボニル化合物<sup>231, 232)</sup> が基質の場合の水素化のように, 基質側にある電子状態を満足する必要がある。このような電子的効果が厳しく現われたケースは,  $CoX(bpy)_2$  によるアクリル酸メチルとメチルビニルケトンの反応性の違いである。

$d^{2n+1}$  錯体は, 単量体である限り不対電子をもっている。この不対電子は, 1 電子

移動を含む酸化的付加反応をおこすことがある。例えば、Pd(I)錯体によるメチル置換ベンゼン化合物のアセトキシ化が、1電子移動による中間体ベンジルパラジウム(II)錯体を經由して進行する<sup>233)</sup>。また、鉄またはニッケル錯体を触媒とするアリールハライドとアルキル金属化合物のクロスカップリングが常磁性種の有機遷移金属(I)と(III)種を生長連鎖とするラジカル連鎖過程で進行する新しい提案がある<sup>234~236)</sup>。遷移金属化合物を触媒とする反応でフリーラジカル機構で進行する例は、古くから自動酸化<sup>237)</sup>、重合反応<sup>238)</sup>などで知られている。先に述べた酸化的付加反応機構のタイプ分けの中で、1電子移動のラジカル型反応<sup>238)</sup>が指摘される以前から、いわゆる挿入、還元脱離過程を含む触媒反応である水量化<sup>239)</sup>においてもラジカル機構説があった。しかし、該当する触媒種が $d^{2n+1}$ の常磁性種に限られてはいない。

フロンティア軌道理論の発展として、触媒反応とラジカルイオンの反応および電子的に励起した状態の間には類似性があることが指摘され、オレフィンのシストランス異性化、エチレンの二量化などの反応例で説明されている<sup>240)</sup>。

低原子価 $d^8$ 錯体が求核剤、低原子価 $d^{2n+1}$ 錯体がラジカル種とみるのはかなり単純化した考え方であって、金属イオンのエネルギー準位と基質側のエネルギー準位が関連しあって始めてそれらの挙動が現われるものである。その結果、触媒反応において基質選択性が現われる。

配位子として古典的イオンでない限り — 共有結合がある場合 — その金属の酸化状態を規定したところで意味がないことを2で述べた。触媒サイクルが酸化還元過程のスムーズなくり返しであり、それをコントロールする因子のひとつは酸化状態であるが、それは配位子の影響を大きく受ける。COやbpyなどを配位子とする錯体の酸化状態が-1, -2, -3価までもとれることは、配位子の電子受容性によるもので、実際の金属の酸化状態はPaulingの電気的中性原理により、0価に近い状態であろうことが実験的にもMO計算からも確かめられている。

酸化状態があいまいなものだといっても、触媒種の酸化状態がどのようなものかを決定することによって活性種構造を明確にできる場合もある。固体触媒

を焼成する過程で、酸化状態が変化するケースがある。例えば、Pd(II) 交換ゼオライトを予め 500°C 酸素で処理した後同温度で減圧下焼成することによって Pd(I)種が生成することが確められている<sup>241)</sup>。ポリマーや無機担体に固定化した錯体の酸化状態が調製した時と変っている Rh 錯体<sup>242)</sup>の場合もあり、触媒活性種の構造を明確にする上で酸化状態の議論は有効である<sup>243)</sup>。

本論文で用いている異常原子価という用語の「原子価」<sup>244)</sup>はイオン原子価、酸化数という意味に用いている。他に共有原子価の概念があることはすでに 2, でふれた。明確に酸化数を意味する語として用いられているものに混合原子価錯体がある<sup>245)</sup>。酸化状態の論争の他に、物性、反応性でも興味をもたれている。 $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3H_2O$ <sup>246)</sup>に代表されるこれらの錯体の伝導機構<sup>247)</sup>や電子状態<sup>248)</sup>の解明、さらに反応性への応用が期待されている。

## 7. Epilogue-Reconsideration on the Metallic Valence

Reactivity of transition metal complexes in the particular valence states which are closed-shelled  $d^8$  and open-shelled  $d^{2n+1}$  is discussed. The valence is referred to as the ionic valence or the oxidation number in this thesis. As to this terminology mixed valence compounds have been currently interested in terms of their preparation, properties and reactivity.

## 謝 辞

本研究遂行に当たり、御指導、御助言いただいた多羅間公雄教授、吉田郷弘助教授に感謝します。いつも議論に加わって下さった船引卓三氏、光藤武明氏、触媒研究会、錯体研究会のメンバーに感謝します。研究の一部は、次の諸氏との協同研究の結果である。榊茂好氏、串憲治氏、坂上恵氏、岸本宣二氏、岡田美津雄氏、石井啓司氏、山本信之氏、松村安行氏、水野邦彦氏の各氏である。厚く感謝します。質量分析測定、光電子スペクトル測定に協力下さった森貞之氏、岡本康昭氏に感謝します。鶴田禎二教授には、いつも微に入り細に入った議論をしていただき、また研究への活力を与えていただいたことを感謝します。

## 付 録

### 遷移金属錯体触媒反応の素反応，反応原理<sup>249)</sup>

1. 配位 配位することが反応のおこる必要条件であるが，配位の仕方には規則性がある。即ち， $d^6$  金属 ( $\text{Mo}^0$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ) ; 最大配位数 6,  $d^8$  金属 ( $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Co}^{+1}$ ,  $\text{Rh}^{+1}$ ) ; 5,  $d^{10}$  金属 ( $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Pd}^0$ ) ; 4 のように金属の  $d$  電子数によってきまる<sup>250)</sup>。しかし，上記の配位数を満たしていない錯体，即ち，配位的に不飽和な錯体は，空配位座に他の反応分子が配位することができ反応がおこる可能性がある。配位的に満たされた錯体でも，溶液中では配位不飽和になり易いものや，光，熱などによって配位子を解離させて配位不飽和錯体をつくる。

遷移金属の特徴として，配位数の変化に応じて原子価も変化する。また逆に，原子価が変化するために配位数が変わる場合がある。配位数および原子価の変化が容易に，可逆的に進行すると反応はサイクルを形成し，触媒的に進行するようになる。

2. 酸化的付加，挿入，還元的脱離， $\beta$ -水素脱離 共有結合性の化合物がその結合を開裂して金属に付加し，その際金属は+2 価酸化される反応を酸化的付加反応という。酸化的付加反応がおこるためには，配位的に不飽和であってさらに別の配位子をうけ入れる余地があることが必要である<sup>251)</sup>。酸化的付加によって生成した $\sigma$ 結合した種は反応性に富み，多重結合をもった化合物の挿入をうける。この挿入反応は，一度だけおきて止まる場合もあるが，さらに挿入を続けることもある（重合反応）。

触媒サイクルの最終段階は還元的脱離で，金属は生成物を配位圏から放出して元の錯体に戻り，再びサイクルを繰り返す。生成物を放出する別の過程として， $\beta$ -水素脱離がある。 $\beta$ -位に水素をもつアルキル錯体は，この水素が切断されてオレフィンを生成分として遊離させ金属は水素化物となる。異性化，オリゴメリ化，重合などの反応がこれに当たる。

3. 金属による活性化 ある金属がある反応に触媒として働くか否かを先見的に予見することは困難である。反応をいくつかのタイプに分類する方法が、ひとつの方法である<sup>252)</sup>。しかし、その指針となる考え方にいくつかあり、それを手がかりにしているケースは多いと思われるが、早合点する危険性もある<sup>253)</sup>。

(1) HSAB則：「硬い酸は硬い塩基を好み、軟らかい酸は軟らかい塩基を好む」というHSAB則は、平衡論的には配位異性、塩の複分解、金属イオンの定性分析などに、反応論的には配位子脱離反応、有機合成などに有効性を発揮している<sup>254~257)</sup>。HSAB則は、配位平衡の大きさの尺度として提案されたものであるが、その内容は多面的である。HSAB則の直感的性格さから、触媒予測については思考経済のために利用する立場を評価する向きがある<sup>258)</sup>。

第1列遷移金属の低原子価や第2，第3列遷移金属錯体は、炭素化合物と $\pi$ -結合的（ソフト性）にも、 $\sigma$ -結合的（ハード性）にも結合しうることは、 $\pi \leftrightarrow \sigma$ 変換を通して触媒反応が成立する可能性をもっている<sup>259)</sup>。

(2) 16 - 18 電子則：3d, 4d, 5d 遷移金属化合物の外殻電子は、18電子で飽和し希ガス構造に至る。Tolman は、これらを含む多くの反応が16 - 18電子構造との間の相互変換の形式でおこることを示し、16 - 18電子則を提案した<sup>260)</sup>。ルイス酸、ルイス塩基配位子の解離、還元的脱離、挿入反応、酸化カップリング、還元的デカップリングなどの反応をうまく説明できることが示された。しかし、単純すぎるといふ批判もある<sup>261)</sup>。

(3) Halpern は、立体配置と反応性における有機化学における炭素種  $-C$ 、 $C^+$ 、炭素ラジカル、カルベン  $-$  と錯体の類似性を配位数と非結合電子数から考察した<sup>262)</sup>。

(4) 軌道の対称性：福井ら<sup>263)</sup>は、2つの分子間の化学反応に第三体の触媒が働いて影響を及ぼす三体相互作用の理論の応用に該当する、即ち、基質と触媒とのHOMO-LUMOあるいはLUMO-HOMO相互作用が反応をひきおこす重要な因子となることを強調している。

これらの考え方は、触媒設計の指針とするにはまだへだたりがあり、豊富な実験データと理論の精緻さ<sup>264)</sup>が要求される場所である。

## Appendix

### Elementary Reactions and Reaction Rationale in Catalysis by Transition Metal Complexes

Typical steps of homogeneous catalytic reactions include ligand complexation, oxidative addition and reductive elimination, insertion, and abstraction of  $\beta$ -H atoms. Such reactions and bonding principles or useful concepts on which they are based are described.

## References and Notes

- 1) G. W. Parshall, "Homogeneous Catalysis," John Wiley & Sons, New York (1980).
- 2) A. Nakamura and M. Tsutsui, "Principles and Application of Homogeneous Catalysis," John Wiley & Sons, New York (1980).
- 3) "Reactions of Coordinated Ligands," Adv. Chem. Ser., 37, (1963); "Homogeneous Catalysis, I, II," *ibid.*, 70, (1968), 132, (1974).
- 4) M. Tanaka and I. Ogata, Kagaku no Ryoiki, 30, 260-7 (1976).
- 5) K. Hirakawa, Kagaku to Kogyo, 34, 26-8 (1981).
- 6) "C<sub>1</sub> Chemistry," Petrotech, 3, (1980): S. Tanaka, 33-8; Y. Takegami, 128-33; T. Mizoroki, 245-51; T. Tsumura, 415-7; S. Fujiyama, 522-4; K. Saeki, 608-13; K. Ikari, 715-9; W. Ishibashi, 809-11; H. Itatani, 919-23; Y. Ono, 1039-44; K. Kobayashi, 1133-40.
- 7) Y. Ohsumi, Shokubai, 20, 405-10 (1978).
- 8) K. Ohnishi, Gendai Kagaku, 1980, (No. 110), 24-31.
- 9) "Reaction Rates and Catalysis," ed by K. Tamaru, Gihodo, Tokyo (1973).
- 10) K. Hirota and K. Kuwata, "Reaction Kinetics," Kyoritsu Shuppan, Tokyo (1972).
- 11) K. Tanabe, "Functions of Catalysts," Kagaku Dojin, Kyoto (1974).
- 12) K. Tarama, Shokubai, 8, 334-42 (1966).
- 13) K. Tanaka and K. Aomura, Gendai Kagaku, 1980, (No. 115), 18-25.
- 14) Y. Yoneda, A. Ozaki, T. Ohara, Y. Ogino and T. Yasui, Shokubai, 18, 185-94 (1976).
- 15) K. Tarama, *ibid.*, 21, 23-31 (1979).
- 16) "Catalysis, Heterogeneous and Homogeneous," ed by B. Delmon and G. Jannes, Elsevier, Amsterdam (1975).
- 17) M. Nakahara, "Electronic Structure and Periodic Law," Baifukan, Tokyo (1976), 130-1.
- 18) I. Tsubaki, "Analytical Chemistry by the Application of Periodic Law," Uchidarohkakuho Shinsha, Tokyo (1978), 50-1.
- 19) S. Otsuka, Kagaku, 35, 437-43 (1980).
- 20) a) L. Oleari, G. De Michelis and L. De Sipio, Mol. Phys., 10, 111-29 (1965);  
b) I. H. Hillier and V. R. Saunders, Proc. Roy. Soc., A, 320, 161-73 (1970).
- 21) R. S. Nyholm and M. L. Tobe, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 5, 1-4 (1963).
- 22) W. Klemm, Angew. Chem., 63, 396-402 (1951).
- 23) R. V. Parish (Translated by G. Sato and S. Sakura), "The Metallic Elements," Tokyokagaku Dojin, Tokyo (1980), 36-9.
- 24) *ibid.*, 113-8.
- 25) F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry," 4th ed, Wiley Interscience, New York (1980), 690-2.
- 26) L. E. Orgel, "An Introduction to Transition Metal Chemistry," Methuen, London (1960), Chap. 9, 10.
- 27) C. S. G. Phillips and R. J. P. Williams, "Inorganic Chemistry," Vol. II, Oxford Clarendon Press, London (1966), 163-6.
- 28) B. Demersemann, G. Bouquet and M. Bigorgne, J. Organometal. Chem., 101, C24-8 (1975).
- 29) L. Pauling (Translated by M. Koizumi), "The Nature of the Chemical Bond," Kyoritsu, Tokyo (1950), Chap. 3,7.

- 30) S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto and K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 5850-8 (1976).
- 31) T. Yoshida, *Kagaku no Ryoiki*, 32, 434-45 (1978).
- 32) H. Wakamatsu, *Kagaku Zokan* 23, "Organometallic Chemistry," Kagaku Dojin, Kyoto (1966), 122-3.
- 33) T. Mizoroki, *Petrotech*, 3, 248 (1980).
- 34) W. Hieber and W. Hubel, *Z. Elektrochem.*, 57, 234-43 (1953).
- 35) W. Hieber and G. Wagner, *Z. Naturforsch.*, 13b, 339-47 (1958).
- 36) W. Rupilius and M. Orchin, *J. Org. Chem.*, 36, 3604-6 (1971).
- 37) Y. Murakami and Y. Aoyama, "Chemistry of Chelates," Vol 2, ed by K. Ueno, Nankodo, Tokyo (1976), 331-87.
- 38) S. Yamada, *Kagaku no Ryoiki Zokan* 90, "Synthesis of Transition Metal Complexes and Reactivity of Ligands," ed by A. Nakahara and M. Shibata, Nankodo, Tokyo (1970), 72-86.
- 39) L. E. Orgel (Translated by H. Kobayashi), "An Introduction to Transition-metal Chemistry," Iwanami Shoten, Tokyo (1968), 150-1.
- 40) S. Otsuka, *Kagaku Zokan* 23, "Organometallic Chemistry," Kagaku Dojin, Kyoto (1966), 202-3.
- 41) M. C. Rakowski, F. J. Hirsekorn, L. S. Stuhl and E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 15, 2379-85 (1976).
- 42) M. C. Rakowski and E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 739-43 (1977).
- 43) K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.*, 10, 1-8 (1977); *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 333, 241- 9 (1980).
- 44) H. Bonnemann, *Angew. Chem.*, 90, 517-26 (1978).
- 45) Y. Wakatsuki and H. Yamazaki, *Synthesis*, 1976, 26-8 ; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, 1278-82.
- 46) a) G. N. Schrauzer, E. Deutsch and R. J. Windgassen, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 2441-2 (1968); b) G. N. Schrauzer and E. Duetsch, *ibid.*, 91, 3341-50 (1969).
- 47) a) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, 1, 335-44 (1968); b) L. Vaska, L. S. Chen and C. V. Senoff, *Science*, 174, 587-9 (1971).
- 48) P. M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1595-7 (1966).
- 49) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1966, 1711-32.
- 50) R. S. Nyholm, *Proc. 3rd Int. Congr. Catal., Amsterdam, 1964*, 25-87.
- 51) L. Vaska, L. S. Chen and W. V. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6671-3 (1971).
- 52) S. Otsuka, *Kagaku*, 34, 19-29 (1979).
- 53) R. S. Nyholm and M. L. Tobe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 5, 23-5 (1963).
- 54) L. Porri, M. C. Gallazi and G. Vitulli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1967, 228.
- 55) M. J. Nilges, E. K. Barefield, R. L. Belford and P. H. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 755-60 (1977).
- 56) P. Heimbach, *Angew. Chem.*, 76, 586 (1964).
- 57) T. T. Tsou and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 7547-60 (1979).
- 58) A. Nakamura and S. Otsuka, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 463-6.
- 59) K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato and M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 1958-69 (1976).
- 60) F. A. Cotton, O. D. Faut and D. M. L. Goodgame, *J. Am. Chem. Soc.*, 83,

- 344-51 (1961).
- 61) R. C. Wade, D. G. Holah, A. N. Hughes and B. C. Hui, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 14, 240-2 (1976).
  - 62) T. J. Marks, *Chem. Rev.*, 77, 263 (1977).
  - 63) H. Kanai, S. Sakaki and K. Tarama, *Shokubai*, 11, 142P-5P (1969).
  - 64) M. Aresta, M. Rossi and A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta*, 3, 227-31 (1969).
  - 65) H. Kanai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 203-4.
  - 66) H. Kanai, K. Kushi, K. Sakanoue and N. Kishimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 2711-5 (1980).
  - 67) a) T. H. Johnson and E. C. Hefty, *J. Org. Chem.*, 44, 4896-9 (1979); b) T. H. Johnson and S-San Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 5277-80 (1979); c) J. A. Gladysz, J. G. Fulcher, R. C. Ugolick, A. J. Lee Hanlan and A. B. Bocarsly, *ibid.*, 101, 3388-90 (1979); d) P.-W. Chum and J. A. Roth, *J. Catal.*, 39, 198-204 (1975).
  - 68) R. G. Miller, P. A. Pinke, R. D. Stauffer and H. J. Golden, *J. Organometal. Chem.*, 29, C42-4 (1971).
  - 69) K. Tanabe, "Solid Acids and Bases," Kodansha, Tokyo (1970), 103-58.
  - 70) T. Uematsu, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi*, 30, 874-88 (1972).
  - 71) a) M. Orchin, *Adv. Catal.*, 16, 1-47 (1966); b) C. W. Bird, "Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis," Logos-Academic, London (1967), Chap. 3.
  - 72) G. Henrici-Olive and S. Olive, "Coordination and Catalysis," Verlag Chemie, Weinheim (1977), 156-62.
  - 73) B. Hudson, D. E. Webster and P. B. Wells, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 1204-7.
  - 74) C. P. Casey and C. R. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 2248-53 (1973).
  - 75) L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 1958, 719-24.
  - 76) H. Itatani and J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1600-2 (1967).
  - 77) F. A. Cotton and D. M. L. Goodgame, *J. Chem. Soc.*, 1960, 5267-9.
  - 78) M. J. D'Aniello and E. K. Barefield, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1474-81 (1978).
  - 79) Reaction products between  $\text{SnX}_2$  (X = halogen) and M-Y (M = transition metal, Y = halogen) are  $\text{M-SnX}_2\text{Y}$  in most instances.<sup>80)</sup>
  - 80) B. O'Dwyer and A. R. Manning, *Inorg. Chim. Acta*, 38, 103-6 (1980).
  - 81) H. van Bekkum, J. van Gogh and G. van Minnen-Pathuis, *J. Catal.*, 7, 292-4 (1967).
  - 82) L. P. van't Hof and B. G. Linsen, *J. Catal.*, 7, 295-7 (1967).
  - 83) R. D. Cramer, E. L. Jenner, R. V. Lindsey, Jr., and U. G. Stolberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1691-2 (1967).
  - 84) R. D. Cramer and R. V. Lindsey, Jr., *ibid.*, 88, 3534-44 (1966).
  - 85) H. C. Clark and H. Kurosawa, *Inorg. Chem.*, 12, 1566-70 (1973).
  - 86) K. Hirabayashi, S. Saito and I. Yasumori, *Trans. Faraday Soc.*, 68, 978-90 (1972).
  - 87) G. C. Bond and M. Hellier, *J. Catal.*, 7, 217-22 (1967).
  - 88) I. Schwager and J. F. Knifton, *ibid.*, 45, 256-67 (1976).
  - 89) J. F. Knifton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55, 496-500 (1978).
  - 90) Y. Kawabata, T. Hayashi and I. Ogata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 462-3.
  - 91) F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanism of Inorganic Reactions," 2nd ed, John Wiley and Sons, New York (1968), 351-435.

- 92) N. Kawata, K. Maruya, T. Mizoroki and A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 2003-6 (1974).
- 93) D. H. Gerlach, A. R. Kane, G. W. Parshall, J. P. Jesson and E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3543-4 (1971).
- 94) T. Yoshida, Y. Ueda and S. Otsuka, *ibid.*, 100, 3941-2 (1978).
- 95) When 1-pentene from Tokyo Kasei Kogyo Co. was out of stock, we used 1-pentene available from other companies and found that no isomerization of the 1-pentene took place. D'Aniello and Barefield<sup>78)</sup> stated that a 1 : 50 butadiene : Ni mole ratio resulted in almost complete inhibition. It was concluded that the inactivity was due to the impurities such as diene.
- 96) T. H. Tulip and J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 4201-11 (1979).
- 97) G. W. Parshall, W. H. Knoth and R. A. Schunn, *ibid.*, 91, 4990-5 (1969).
- 98) R. A. Schunn, *Inorg. Chem.*, 9, 2567-72 (1970).
- 99) S. Komiya, A. Yamamoto and S. Ikeda, *J. Organometal. Chem.*, 42, C65-6 (1972).
- 100) S. Bank, A. Schriesheim and C. A. Rowe, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3244-5 (1965).
- 101) Stereochemistry in the isomerization of olefins by solid acids was discussed (102).
- 102) W. Hightower and W. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 778-87 (1967); *J. Phys. Chem.*, 71, 1014-23 (1967).
- 103) S. Sakaki, H. Kanai and K. Tarama, *Can. J. Chem.*, 52, 2857-60 (1974).
- 104) S. Yamada, "Structure of Coordination Compounds," *Kagaku Dojin*, Kyoto (1980), 315-32.
- 105) T. A. Stromnova, M. N. Vargaftik, G. Ya. Mazo, Ya. V. Salyn, V. I. Nefedov and I. I. Moiseev, *Izv. Akad. Nauk, SSSR*, 26, 1205-6 (1977).
- 106) N. V. Shitova, L. N. Kuznetsova, E. N. Yurchenko, I. A. Ovsyannikova and K. I. Matveev, *ibid.*, 22, 1453-7 (1973).
- 107) R. Colton, R. H. Farthing and M. J. McCormick, *Aust. J. Chem.*, 26, 2607-14 (1973).
- 108) G. Allegra, A. Immirzi and L. Porri, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1394-5 (1965).
- 109) J. M. Davidson and C. Triggs, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1324-30.
- 110) S. Otsuka, Y. Tatsuno, and K. Ataka, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6705-6 (1971).
- 111) L. G. Bruk, O. N. Temkin, Z. V. Goncharova, I. S. Ustenko and V. R. Flid, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 9, 303-8 (1978).
- 112) T. T. Tsou and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 7547-60 (1979).
- 113) C. Gosden, K. P. Healy and D. Pletcher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, 972-6.
- 114) M. G. Burnett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1965, 507-9.
- 115) E. J. Corey and L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1233-4 (1969).
- 116) T. Shimizu and M. Tamura, *Shokubai*, 16, 84P-6P (1974).
- 117) M. Herberhold, "Metal  $\pi$ -Complexes," Vol. II, Elsevier, Amsterdam (1972).
- 118) "Cobalamin," ed by B. M. Babior, Wiley & Sons, New York (1975).
- 119) G. N. Schrauzer, *Angew. Chem.*, 88, 465-74 (1976).
- 120) G. N. Schrauzer, J. H. Weber and T. M. Beckham, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 7078-86 (1970).
- 121) H. R. Snyder and R. E. Putnam, *ibid.*, 76, 33-5 (1954).
- 122) M. M. Baizer and J. D. Anderson, *J. Org. Chem.*, 30, 1357-60 (1965).

- 123) M. F. Semmelhack and R. D. Stauffer, *J. Org. Chem.*, 40, 3619-21 (1975).
- 124) J. Shabtai, E. Ney-Igner, and H. Pines, 43, 4086-90 (1978).
- 125) T. Miyakoshi, H. Omichi and K. Saito, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1978, 473-6.
- 126) Y. Arad, M. Levy and D. Vofsi, *J. Org. Chem.*, 34, 3709-10 (1969).
- 127) J. Kwiatek, I. L. Mador and J. K. Seyler, *Adv. Chem. Ser.*, 37, 201-15 (1963).
- 128) T. Alderson, E. L. Jenner, and R. V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 5638-45 (1965).
- 129) Y. Kobayashi and S. Taira, *Tetrahedron*, 24, 5763-8 (1968).
- 130) T. Saegusa, Y. Ito, H. Kinoshita and S. Tomita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43, 877-9 (1970).
- 131) G. Oehme and H. Pracejus, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 343-4.
- 132) A. Misono, Y. Uchida, K. Tamai and M. Hidai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40, 931-5 (1967).
- 133) A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai and H. Kanai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1967, 357.
- 134) A. Misono, Y. Uchida, T. Saito and M. Hidai, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 70, 1890-5 (1967).
- 135) A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai and I. Inomata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1968, 704-5.
- 136) A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, H. Shinohara and Y. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41, 396-401 (1968).
- 137) J. D. McClure, R. Owyang and L. H. Slaugh, *J. Organometal. Chem.*, 12, P8-12 (1968).
- 138) E. Billig, C. B. Strow and R. L. Pruett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1968, 1307-9.
- 139) S. Hosaka and S. Wakamatsu, *Japan Pat.*, 46-5689, *Chem. Ab.*, 74, 124867 (1971).
- 140) G. Agnès, G. P. Chiusoli and G. Cometti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1968, 1515.
- 141) H. Kanai and M. Okada, *Chem. Lett.*, 1975, 167-8.
- 142) M. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 215-22 (1964).
- 143) M. M. Baizer and J. D. Anderson, *ibid.*, 111, 223-6 (1964).
- 144) M. M. Baizer, *Chemtech*, 1980, 161-4.
- 145) D. E. Danly, *ibid.*, 1980, 302-11.
- 146) M. M. Baizer, "Electroorganic Chemistry," ed by T. Osa, T. Shono and K. Honda, *Kagaku Dojin*, Kyoto (1980), 175-81.
- 147) H. Kanai and K. Ishii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 1015-8 (1981).
- 148) S. Utsumi, *Shokubai*, 22, 353-5 (1980).
- 149) R. W. Adams, R. L. Martin and G. Winter, *Aust. J. Chem.*, 20, 773-4 (1967).
- 150) B.-K. Teo, A. P. Ginsberg and J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 3027-8 (1976).
- 151) J. A. Sofranko, R. Eisenberg and J. A. Kampmeier, *ibid.*, 102, 1163-5 (1980).
- 152) J. K. Kochi, "Organometallic Mechanism and Catalysis," Academic Press, New York, (1978), 156-77.
- 153) Methyl acrylate was dimerized by  $\text{PPh}_3$  in tert-butanol to dimethyl 2-methylglutarate.<sup>122)</sup>
- 154) L. P. Seiwel, *Inorg. Chem.*, 15, 2560-3 (1976).
- 155) T. Yamamoto, A. Yamamoto and S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3350-9 (1971).

- 156) M. Tamura and J. K. Kochi, *J. Organometal. Chem.*, 29, 111-29 (1971).
- 157) H. Kanai, *J. Mol. Catal.*, in press.
- 158) A. T. Nielsen and W. J. Houlihan, *Org. Reactions*, 16, (1968).
- 159) G. M. Waind and B. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 8, 551-6 (1958).
- 160) R. J. Fitzgerald, B. B. Hutchinson and K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, 9, 2618-21 (1970).
- 161) K. Sashihara, Y. Kaizu and H. Kobayashi, 21st Symposium on Coordination Chemistry, Nagoya, October 19 (1971), Abstr. No. 3C 2.
- 162) B. Martin, W. R. McWinnie and G. M. Waind, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 23, 207-23 (1961).
- 163) N. Yamamoto, H. Kanai and K. Tarama, *Chem. Lett.*, 1977, 1377-8.
- 164) J. Kossanyi, *Bull. Soc. Chim. France*, 1965, 722-32.
- 165) Treatment of non-enolizable benzylideneacetophenones with  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  in refluxing toluene gave cyclopentene derivatives in a manner of [2 + 3] cycloaddition. T. Ueda, S. Nakanishi and Y. Otsuji, 26th Symposium on Organometallic Chemistry, Kyoto (1979), B 113 (Preprint pp. 142-4).
- 166) MS m/e: 158( $\text{M}^+$ ), 143, 127, 115, 74, 59, 58, 43, 31, 15. PMR  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ); 3.63 (3H, s), 2.2-2.6 (4H, m), 2.12 (3H, s), 1.5-1.8 (4H, m). Found: C, 60.47; H, 8.97%. Calcd for  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ : C, 60.74; H, 8.92%.
- 167) Methyl vinyl ketone was added dropwise by use of a microfeeder (Azuma Denki Kogyo Co.).
- 168) T. Tsuruta, "New Polymer Synthetic Chemistry," ed by E. Imoto, M. Imoto, R. Oda, S. Kambara, J. Furukawa and S. Murahashi, Kagaku Dojin, Kyoto (1964), 109-20.
- 169) S. Oae and S. Tamagaki, "Reduction," Maruzen, Tokyo (1975).
- 170) F.-W. Grevels, D. Schulz, and E. K. von Gustorf, *Angew. Chem.*, 86, 558-9 (1974).
- 171) A. Stockis and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2952-62 (1980).
- 172) S. J. McLain, J. Sancho and R. R. Schrock, *ibid.*, 102, 5610-8 (1980).
- 173) Y. Wakatsuki and H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 1270-1.
- 174) K. Ishii, H. Kanai, I. Akasaki and K. Tarama, submitted for publication in *Nippon Kagaku Kaishi*.
- 175) G. Agnès, I. W. Bossi, C. Benedicenti, R. Intrito, M. Calcaterra and C. Santini, *J. Organometal. Chem.*, 129, 401-11 (1977).
- 176) E. E. Blaise and A. Koehler, *Compt. Rend.*, 148, 489-91 (1909).
- 177) O. Wallach, *Ann. Chem.*, 329, 368-80 (1903).
- 178) F. Toda and K. Iida, *Chem. Lett.*, 1976, 695-6.
- 179) L. G. Bruk, O. N. Temkin, Z. V. Goncharova, I. S. Ustenko and V. R. Flid, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 9, 303-8 (1978).
- 180) H. Kanai, N. Yamamoto, K. Kishi and K. Mizuno, *J. Catal.*, submitted for publication in *J. Catal.*
- 181) G. C. Bond and P. B. Wells, *Adv. Catal.*, 15, 194-202 (1964).
- 182) a) K. Tanaka and T. Okuhara, *J. Catal.*, 65, 1-8 (1980); b) K. Tanaka and T. Okuhara, *Shokubai*, 21, 232-4 (1979).
- 183) H. Hattori, Y. Tanaka and K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 4652-3 (1976).
- 184) T. Okuhara and K. Tanabe, *J. Chem. Soc., Faraday I*, 75, 1403-16 (1979).
- 185) Y. Imizu, K. Tanabe and H. Hattori, *J. Catal.*, 56, 303-14 (1979).
- 186) T. Okuhara and T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 53-4.

- 187) K. Kawakami, T. Mizoroki and A. Ozaki, *Chem. Lett.*, 1976, 847-8, *J. Mol. Catal.*, 5, 175-87 (1979).
- 188) A. Camus, C. Cocevar and G. Mestoni, *J. Organometal. Chem.*, 39, 355-64 (1972).
- 189) E. N. Frankel and R. O. Butterfield, *J. Org. Chem.*, 34, 3930-6 (1969).
- 190) M. A. Schroeder and M. S. Wrighton, *J. Organometal. Chem.*, 74, C29-32 (1974).
- 191) G. Platbrood and L. Wilputte-Steinert, *J. Mol. Catal.*, 1, 265-73 (1975/76).
- 192) K. Ueno, "Chelate Titration," Nankodo, Tokyo (1956), 245-6.
- 193) T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, A. Yamamoto, K. Morifuji and S. Ikeda, *J. Organometal. Chem.*, 6, 572-3 (1966).
- 194) G. Natta, U. Giannini, P. Pino and A. Cassato, *Chim. Ind.*, 47, 524-5 (1965).
- 195) L. Porri, G. Vitulli, M. Zocchi and G. Allegra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1969, 276-7.
- 196) J. C. Schlatter and M. Boudart, *J. Catal.*, 24, 482-92 (1972).
- 197) C. P. Pareja, A. Amariglio and H. Amariglio, *ibid.*, 36, 379-84 (1975).
- 198) R. L. Augustine and J. F. Van Peppen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1970, 571-2; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 47, 478-81 (1970).
- 199) K. Kushi, H. Kanai, K. Tarama, and S. Yoshida, *Chem. Lett.*, 1972, 539-42.
- 200) W. Strohmeier and E. Hitzel, *J. Organometal. Chem.*, 110, 389-94 (1976); 110, C22-4 (1976).
- 201) Y. Takagi and S. Takahashi, 36th Symposium on Catalysis (A), Sapporo (1976), 3F 04 (Preprint pp. 78-9).
- 202) Yu. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov, Yu. P. Grabovski, A. N. Strartzev, A. M. Lazutkin, V. A. Zakharov and A. I. Lazutkina, *J. Mol. Catal.*, 1, 93-9 (1975/76).
- 203) Y. Uchida, M. Hidai and T. Tatsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 1158-61 (1972).
- 204) R. L. Burwell, Jr., and A. Brenner, "Catalysis, Heterogeneous and Homogeneous," ed by B. Delmon and G. Jannes, Elsevier, Amsterdam (1975), 157-66.
- 205) M. Michman, B. Steinberger and S. Gershoni, *J. Organometal. Chem.*, 113, 293-302 (1976).
- 206) "Inorganic Synthesis," ed by W. L. Jolly, McGraw-Hill, New York (1968), Vol. 11, 105-8.
- 207) C. D. Cook and G. S. Jauhal, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1464-7 (1968).
- 208) K. Kushi, Master Thesis, (1973), 94-101.
- 209) W. W. Riggs, *Anal. Chem.*, 44, 830-2 (1972).
- 210) C. D. Cook, K. Y. Wan, U. Gelius, K. Hamrin, G. Johansson, E. Olsson, H. Siegbahn, C. Nordling and K. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1904-9 (1971).
- 211) G. Kumar, J. R. Blackburn, R. G. Albridge, W. E. Moddeman and M. M. Jones, *Inorg. Chem.*, 11, 296-300 (1972).
- 212) W. E. Moddeman, J. R. Blackburn, G. Kumar, K. A. Morgan, R. G. Albridge and M. M. Jones, *Inorg. Chem.*, 11, 1715-7 (1972).
- 213) R. Mason, D. M. P. Mingos, G. Russi and J. A. Connor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 1729-31.
- 214) F. Guerrieri and G. Salerno, *J. Organometal. Chem.*, 114, 339-44 (1976).
- 215) G. C. Bond, "Catalysis by Metals," Academic Press, London, (1962), 229-79.
- 216) "Chemistry of Catalyst Preparation," ed by A. Ozaki et al., Kodansha, Tokyo, (1980).
- 217) The Reference Catalyst System was founded in 1979 at the Catalyst Society of Japan. Some physical properties of alumina prepared by some companies were

- reported. Platinum catalysts on some carriers have been investigated by many laboratories (Shokubai, 22, 115-27 (1980)).
- 218) O. Beeck, Discussions Faraday Soc., 8, 118-28 (1950).
  - 219) G. C. A. Schuit and L. L. Van Reijen, Adv. Catal., 10, 311-4 (1958).
  - 220) G. C. Bond and J. S. Rank, Proc. 3rd Inter. Congr. Catal., Amsterdam, (1964), 1225-37.
  - 221) R. L. Augustine, "Catalytic Hydrogenation," Marcel Dekker, (1965), 68.
  - 222) G. V. Smith and R. L. Burwell, Jr., J. Am. Chem. Soc., 84, 925-34 (1962).
  - 223) R. D. Cramer, E. L. Jenner, R. V. Lindsey, Jr., and U. G. Stolberg, J. Am. Chem. Soc., 85, 1691-2 (1963).
  - 224) G. C. Bond and M. Hellier, J. Catal., 7, 217-22 (1967).
  - 225) L. P. van't Hof and B. G. Linsen, *ibid.*, 7, 295-7 (1967).
  - 226) P. Abley and F. J. McQuillin, Discussions Faraday Soc., 46, 31-6 (1968).
  - 227) F. A. Cotton and G. Wolkinson, "Advanced Inorganic Chemistry," 4th ed, Wiley Interscience, New York (1980), 1240-8.
  - 228) G. N. Schrauzer, Angew. Chem., 88, 465-74 (1976); b) R. H. Abelesand and D. Dolphin, Acc. Chem. Res., 9, 114-20 (1976).
  - 229) R. Miyagawa and T. Yamaguchi, Nippon Kagaku Kaishi, 1978, 160-4; Chem. Lett., 1978, 89-92; R. Miyagawa, M. Yamazaki and T. Yamaguchi, Nippon Kagaku Kaishi, 1978, 1305-6.
  - 230) S. Takeuchi, Y. Ohgo and J. Yoshimura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 463-6 (1974).
  - 231) Y. Ohgo, S. Takeuchi and J. Yoshimura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 283-5, 583 (1971).
  - 232) K. Mita, K. Hotta and S. Watanabe, Nippon Kagaku Kaishi, 1978, 1583-4, 1979, 1299-1303.
  - 233) T. Shimizu and M. Tamura, Shokubai, 16, 84P-6 (1974).
  - 234) M. Tamura and J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 93, 1487-9 (1971).
  - 235) S. M. Neumann and J. K. Kochi, J. Org. Chem., 40, 599-606 (1975).
  - 236) D. G. Morrell and J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 97, 7262-70 (1975).
  - 237) T. Matuura, "Oxygenation Reactions," Maruzen, Tokyo (1977), 329-69.
  - 238) L. Simandi and F. Nagy, Acta Chim. Akad. Sci. Hung., 46, 137-49 (1965).
  - 239) L. Y. Wong and J. Halpern, J. Am. Chem. Soc., 90, 6665 (1968).
  - 240) R. Zahradnik and S. Beran, J. Catal., 44, 107-15 (1976).
  - 241) C. Naccache, J. F. Dutel and M. Che, J. Catal., 29, 179-81 (1973).
  - 242) T. Imanaka, K. Kaneda, S. Teranishi and M. Terasawa, Proc. 6th Int. Congr. Catal., London (1976), 509-17.
  - 243) a) Y. Iwasawa and S. Ogasawara, Chem. Lett., 1980, 127-30; b) Y. Iwasawa, M. Yamagishi and S. Ogasawara, Shokubai, 22, 313-5 (1980).
  - 244) Kida has recently discussed the valence in detail (Kagaku, 36, 179-83 (1981)).
  - 245) a) M. B. Robin and P. Day, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 10, 247-422 (1967); b) M. Yamashita, Kagaku to Kogyo, 33, 849-50 (1980); c) I. Motoyama and H. Sano, Gendai Kagaku, 1980, (No. 109), 14-23.
  - 246) P. S. Gomm and A. E. Underhill, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 334-7.
  - 247) L. D. Brown, D. W. Kalina, M. S. McClure, S. Schultz, S. L. Ruby, J. A. Ibers, C. R. Kannewurf and T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 101, 2937-47 (1979).
  - 248) T. Yonezawa, Kagaku, 35, 814-9 (1980).

- 249) a) R. Ugo, *Chim. Ind.*, 51, 1319-31 (1969); b) A. Yamamoto, *Kagaku Sosetsu* No. 3, "Catalysis in Organic Chemical Industries", Tokyo Daigaku Shuppankai, Tokyo (1973), 55-75; c) T. Matsuda, "Chelate Chemistry (4)", ed by K. Ueno, Nankodo, Tokyo (1977), 240-66; d) J. Tsuji, *Gendai Kagaku* 14, "Synthesis of Materials I", ed by H. Nozaki, Iwanami Shoten, Tokyo (1979), 157-65.
- 250) M. L. H. Green, "The Transition Elements", Methuen, London (1968), 4-6.
- 251) J. Halpern, *Acc. Chem. Res.*, 3, 386-92 (1970).
- 252) a) M. M. Jones and W. A. Connor, *Ind. Eng. Chem.*, 55, 14-28 (1962); b) M. M. Jones (Translated by H. Kobayashi and Y. Torii), "Ligand Reactivity and Catalysis", Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo (1973), 11-2.
- 253) A mechanism of metathesis of olefins was discussed by Mango and Schachtschneider which involved a concerted [2 + 2] cycloaddition and a subsequent ring scission process (*J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1123-30 (1971)). In the most plausible mechanism, however, metal-carbene species are reactive intermediates from experimental evidence ( R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.*, 24, 1-50 (1978)).
- 254) M. Tanaka, K. Morita and K. Saito, *Kagaku to Kogyo*, 26, 184-92 (1973).
- 255) "Hard and Soft Acids and Bases", ed by R. G. Pearson, Dowden, Hutchinson & Ross Inc., Stroudsburg (1973).
- 256) T-L. Ho, "Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry", Academic Press, New York (1977).
- 257) I. Kuwajima, *Gendai Kagaku* 14, "Synthesis of Materials I", ed by H. Nozaki, Iwanami Shoten, Tokyo (1979), 185-206.
- 258) Y. Saito, *Kagaku Sosetsu* No. 3, "Catalysis in Organic Chemical Industries", Tokyo Daigaku Shuppankai, Tokyo (1973), 81-130.
- 259) E. Ochiai, *Kindai Kagaku Kogyo* 8, "Industrial Chemistry in Catalysis", S. Makishima et al., Asakura Shoten, Tokyo (1971), 104-5, 124-5.
- 260) C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.*, 1, 337-53 (1972).
- 261) S. Otsuka, *Kagaku*, 32, 89 (1977).
- 262) J. Halpern, *Chem. Eng. News*, 44, October 31, (1966); M. L. Bender, "Mechanism of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins", Wiley-Interscience, New York (1971), 243-8.
- 263) K. Fukui, "Chemical Reactions and Orbitals of Electrons", Maruzen, Tokyo (1976), 220-8; K. Fukui and S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4445-52 (1975).....
- 264) a) Y. Saito, *Shokubai*, 20, 313-8 (1978); b) H. Kato, *Hyomen*, 17, 487-500 (1979); S. Sakaki, *ibid.*, 17, 579-99 (1979); d) H. Kobayashi, *ibid.*, 17, 635-43 (1979).



