総 説

炭化水素の金属イオンによる酸化

齊 藤 泰 和

東京大学工学部合成化学科 (東京都文京区本郷 7 丁目)

Hydrocarbon Oxidation by Metal Ions

Yasukazu SAITO

Dept. Syn. Chem., Fac. Engineering Univ. of Tokyo (Bunkyo-ku, Tokyo)

1 序 論

炭化水素の酸化には、種々の金属イオンが種々の機構で関係している。たとえば、コバルトやセリウムイオンはラジカル連鎖に関与する。クロム酸イオンや過マンガン酸イオンの場合は、金属イオンが酸素を介して炭化水素と結合するという反応経路をたどる。一方、パラジウム、水銀、タリウム、鉛イオンは、炭素金属結合を含む化合物が酸化反応の中間体になると想定されている。ここでは論点を絞るために、これら 4 種の金属イオンによるオレフィンの、しかも主として低級脂肪族オレフィンの酸化を、なるべく物理化学的視点から取り上げることにしたい。また、既往の総説^{1)~5)}とは、できるだけ重複を避けるようにする。

2 パラジウム(II)イオンによるオレフィンの酸化

塩化パラジウム水溶液によるオレフィンの酸化に関して得られたおもな実験結果を、下に列挙する。

1) D₂O 溶媒で C₂H₄ から生成するアセトアルデヒドに D ははいらない⁶⁾。

2) C₂D₄ の酸化速度を C₂H₄ のそれと比べると、同位体効果 k_H/k_D は 1.07 である⁷⁾。

3) D₂O を溶媒に使うと、C₂H₄ に対する酸化反応の同位体効果 k_H/k_D は 4.05 に達する⁸⁾。

4) 多くの実験の行なわれた遊離塩素イオン 0.2 M 以上、pH 2 以下の条件では、パラジウムイオンは圧倒的に PdCl₄²⁻ として存在する⁴⁾。

5) 塩素イオン共存のパラジウム塩水溶液によるオレフィンの酸化反応の反応速度式は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、*trans*-および *cis*-2-ブテンに対して次のように書ける⁴⁾。

$$-\frac{d[\text{オレフィン}]}{dt} = k \frac{[\text{PdCl}_4^{2-}][\text{オレフィン}]}{[\text{Cl}^-]^2[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

6) 各オレフィンの酸化反応速度定数は、上にあげた順序で小さくなる。また、生成物はいずれも飽和カルボニル化合物 (アセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン) である⁹⁾。

7) エチレン酸化速度は、イオン強度が 0.4 に達するまではイオン強度の増すほど大きくなるが、0.4 を越えると、逆に小さくなる⁷⁾ (図-1)。

黒点は NaCl あるいは NaClO₄ の添加によって溶液のイオン強度を変えた場合、また白点は HClO₄ の添加によって変えた場合の結果を表わす。

図-1 Pd(II) イオン酸化の反応速度定数 ($k' = k_1 K_1 K_3$) と溶液のイオン強度との関係

Wacker 反応の発見以来、その反応機構については種々の提案があったけれども、以上の実験結果をすべて説明できるのは、Henry の機構のみである^{4), 7)}。

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = k_1 K_1 K_3 \frac{[\text{PdCl}_4^{2-}][\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{Cl}^-]^2[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Henry は K_1 を実測し、また K_2 と K_3 の評価を行なって、 $K_1=17.4$, $K_2 \approx 10^{-3} M$, $K_3 \approx 10^{-6} M$ を得た。これと速度定数の実測値 $k_4 K_2 K_3 = 2 \times 10^{-4} M^2 \text{sec}^{-1}$ から、 k_4 を 10^{-5}sec^{-1} と評価した。一分子反応の速度定数として妥当な値である。 K_2 と K_3 の温度変化は小さいと考えてよいので、 $k_4 K_2 K_3$ の温度依存性から、 $\Delta H^* = 19.8 \text{ kcal/mol}$ と $\Delta S^* = -8.7 \text{ e.u.}$ が求められた。

K_1 と K_2 の平衡から、速度式における $[\text{Cl}^-]^{-2}$ の項が説明される。 K_3 の平衡から $[\text{H}_3\text{O}^+]^{-1}$ が出てくる。 D_2O と H_2O の酸解離定数の違いは $K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{D}_2\text{O}}=5$ なので、パラジウムイオンへの配位に伴う平均化を考慮すると、3) の値 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=4.05$ は妥当である。 K_3 をアコ錯体と OH^- との交換平衡とみる考え方は、その衝突速度を非常識に大きくとらなければ合わないので、採用できない。 π 錯体が σ 錯体になる過程を律速的とする、2) の低い同位体効果は自然である。 k_5 は大きく、律速過程でパラジウムがヒドリド移行を助けると考えると、1) や 6) の生成物は理解できる。また、アルキル置換基効果が大きいほど σ 錯体の安定性は小さくなるから、Polanyi 則により、6) の反応序列も理解できる。律速段階で、パラジウムイオンの配位の π から σ への変化とヒドリド移行の両方が起こっているなら、反応速度のイオン強度依存性が山型に分布するという 7) は、受け入れられる結果である。パラジウム(II)イオンは平面 4 配位なので、 π 配位エチレンへの配位子そう入反応を考えるならエチレンと OH^- はシス配置でなければならないが、Henry は π 配位錯体の約 10% がシス異性体とみてよいことを示した。現在のところ Henry の提案する機構がもっとも妥当である。

Pd(II) イオン酸化の律速過程には、電子対 (オレフィン π 電子) と負イオン (OH^-) の接近する素過程と、負イオン (H^-) と陽イオン (Pd^{2+}) の接近する素過程とが含まれる。その観点からすると、速度定数が溶液のイオン強度に対し山型に分布する事実は、理解のつく事柄である。

図-2 Pd(II) イオン酸化反応の律速過程

エチレンを酢酸溶媒でパラジウム酸化すると、酢酸ビニル、酢酸エチリデン、酢酸グリコール、アセトアルデヒドを生成する^{10), 11)}。 CH_3COOD 溶媒から重水素は酢酸エチリデンには入らない¹¹⁾。Stern は $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ と $\text{CH}_3\text{CD}=\text{CH}_2$ の酢酸溶媒パラジウム酸化を調べて

$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=2.8$ を得た¹²⁾。したがって、律速過程はメチン水素の切断を含むと考えられる。かれは生成物の重水素分布からさらに機構を論じているが、同位体交換の検討をしていないので、その根拠は弱い。

プロピレン、1-ブテン、*cis*-2-ブテン、*trans*-2-ブテン、1-ペンテン、*cis*-2-ペンテンを酢酸溶媒でパラジウム酸化すると、1-オレフィンから酢酸エノール、2-オレフィンから酢酸アリルがそれぞれ主生成物として得られる。オレフィンのオキシパラジウム化が Markovnikov 則に従って起こり、ついで脱水素分解すると考えると、この選択性はよく説明できる¹³⁾。

パラジウム酸化には、溶媒、添加陽イオン、添加陰イオンなど、複雑な影響を及ぼす興味深い問題のいろいろあることが知られているが、主要な文献をあげるにとどめる^{14)~21)}。

3 水銀 (II) イオンによるオレフィンの酸化

第二水銀塩水溶液によるオレフィンの酸化に関してはつぎのような事実がある。

1) Hg^{2+} 塩水溶液にオレフィンを導入すると、Markovnikov 則に従ってヒドロキシ水銀化反応が起こり、 β -ヒドロキシアルキル水銀(II)錯体が生成する¹⁾。

2) $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ におけるヒドロキシ水銀化反応は、オレフィン濃度と Hg^{2+} 濃度のそれぞれに一次、 H^+ 濃度には零次の反応速度式で表わされる²²⁾。

3) β -ヒドロキシアルキル水銀(II)錯体は、 Hg^{2+} によるオレフィンの酸化でカルボニル化合物を生成する反応の、反応中間体である^{23), 24)}。

4) Hg^{2+} 塩水溶液酸化の生成カルボニルには、アクロレイン、メチルビニルケトンのような不飽和カルボニルと、アセトン、メチルエチルケトンのような飽和カルボニルの両方がある^{23), 24)}。

4) $\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ によるプロピレンの酸化でアクロレインの得られる反応は、 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{Hg}^+$ 濃度と遊離 Hg^{2+} 濃度のそれぞれに一次の反応速度式で表わされる²³⁾。

6) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ によるプロピレンの酸化でアセトンの得られる反応は、 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{Hg}^+$ 濃度に一次、遊離 Hg^{2+} 濃度に零次の反応速度式で表わされる^{25), 26)}。

7) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$ によるプロピレンの酸化でアセトンの得られる反応は、生成アセトンの D 分布から、分子内水素移行によるとみられる²⁵⁾。

8) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ によるプロピレンの酸化でアセトンの得られる反応の速度は、 HNO_3 , HClO_4 , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , NaClO_4 を加えるといっそう大きくなり、添加陽イオンの活動度に対して良い直線性を示す²⁶⁾ (図-2)。

● : KNO_3 , ○ : NaNO_3 , ● : LiNO_3 , ● : HNO_3

速度定数が、添加陽イオンの濃度でなく、活動度に対して良い直線関係を示すのは、水銀アコ配位子の脱離過程を予備平衡として含むためと考えられる。

図-2 2-ヒドロキシプロピル水銀(II)錯体からアセトンの生成する反応の速度定数と添加陽イオンの活動度との関係

9) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ によりプロピレン, 1-ブテン, *trans*-2-ブテン, *cis*-2-ブテン, *cis*-2-ペンテンから飽和カルボニルを得る反応の速度は、この順序で大きくなる²⁶⁾。エチレンは 2-ヒドロキシエチル水銀(II)錯体が安定なため、アセトアルデヒドの生成は確認できていない。イソブテンは PdCl_2 水溶液の場合と同様水和反応が起こって第三ブタノールを与える²⁵⁾。

オキシ水銀化反応には、未解決の大きな問題が二つ残されている。一つはマーキュリウムイオン(オレフィン- Hg^{2+} π 配位錯体)が反応中間体かという問題、もう一つはこの反応がトランス付加かシス付加かという立体

1. アリルシアニド, 2. アリルクロリド, 3. アリルアルコール, 4. エチレン, 5. 1-ブテン-4-オール, 6. 1-ペンテン-4-オール, 7. プロペン, 8. 1-ブテン

図-3 オキシ水銀化反応速度に及ぼすオレフィンの置換基効果

σ 錯体のほかに、三重項ピークを与える π 錯体のスペクトルも現われている。

図-4 エチレン-水銀(II)錯体の 60 Mc NMR スペクトル

化学の問題である。オキシ水銀化反応の中間体としてマーキュリウムイオンを想定するのは決して不自然ではないが、確実な証拠はいまだ与えられていない。最近 Halpern らは、電子スペクトルで追跡する流通停止法によって、半減期 30 sec 以下のこのすみやかな反応を解析し、2) の結果を得た²²⁾。エチレンに対する二分子反応速度定数は 25°C で $5.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 9.2 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\ddagger = -10 \text{ e.u.}$ と求められた。しかし、マーキュリウムイオンが反応中間体かどうかの結論は下し得なかった。かれは速度定数の対数がいくつかのオレフィンについて Taft の σ^* で整理できることを示した(図-3)。その事実からかれは活性錯体にはカルボニウムイオン性があると推論した。またかれはマーキュリウムイオンは予備平衡として生成してよいけれども、平衡がマーキュリウムイオン側によってくると、反応速度のオレフィン濃度依存性が一次からずれてよいのにそれが認められない。この事実からかれは平衡定数の上限を評価している。しかしながら、Taft の σ^* で整理のつかないオレフィンもあり、また、電子スペクトルで π 錯体と σ 錯体とを弁別するのはかれの手法では無理なように思えるので、予備平衡に関するこの暫定的結論すら確実なものとはいえない。

マーキュリウムイオンが実在するかどうかは、それ自体一つの問題である。著者らは硝酸第二水銀硝酸酸性水溶液にエチレンを室温で導入し、図-4 に示するようなプロトン共鳴スペクトルを得た。2-ヒドロキシエチル水銀(II)錯体は、 A_2X_2 スピン系として解析されている。このスペクトルをよくみると、 σ 錯体による A_2X_2 ピーク群のほか、 $\tau = 6.29 \text{ ppm}$ を中心に、三重項ピークの重畳していることがわかる。しかもその三重項ピークには、 ^{199}Hg の存在率 16.84% に見合う強さのサテライトが左右に結合定数 247 cps の間隔で現われている。 π 配位オレフィンの化学シフトは自由オレフィンより高磁場に出るのが普通で、たとえば $\text{K}[(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{PtCl}_3]$ アセトン溶液は $\tau = 6.41 \text{ ppm}$ に現われる。その $^1\text{H}\text{-}^{199}\text{Pt}$ 結合定数は 66.8 cps である。 $\text{CH}_3\text{OHCH}_2\text{Hg}^+$ 錯体の $^1\text{H}\text{-}^{199}\text{Hg}$ 結合定数は 271 cps なので、白金 σ 錯体の値、 $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}]\text{NO}_3$ 水溶液で 77.3 cps, $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}]_4$ クロロホルム溶液で 77.5 cps との対応も考慮に入れる

と、この三重項ピークはエチレンマーキュリウムイオンによるとみることができる²⁷⁾。 Hg^{2+} は正四面型 4 配位をとるから、エチレンの水素が立体的に 2 組に区別されるので、 A_2B_2 系の三重項と与

Hg^{2+} がエチレン分子面の対称軸上にあっても、 H_2O が正四面体型に配位すると、4個のエチレン水素は、2組に区別される。 Hg^{2+} が軸上になくても対称面内にあれば、やはり2組に区別される。

図-5 エチレンマーキュリウムイオンの構造

表-1 エチレン- Hg^{2+} 錯体の NMR 定数

	$\text{CH}_2\text{—CH}_2$ $\text{OH} \quad \text{Hg}^{2+}$ (cps)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ Hg^{2+} (cps)
$\Delta\delta$	93.6	0.06
$J_{AA'}$	± 3.5	± 3.68
J_{AB}	∓ 9.3	∓ 9.20
$J_{AB'}$	∓ 6.3	∓ 5.52
$J_{BB'}$	± 3.3	± 3.68

えて妥当である (図-5)。各ピーク群を解析した結果は表-1 に示すとおりである。各水素間の結合定数はよく似通っているのに、 π 錯体の2組の水素の化学シフトの差がとても小さいため両者の違いとなって現われているのは、マーキュリウムイオンの構造から考えて合理的である。このような三重項ピークは、 $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 水溶液では現われないが、 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2\text{—HClO}_4$ 水溶液では同じように認められた。両錯体の混合物に塩酸を加えて1部分解しスペクトルをとると、存在比に変化がないので、両者は平衡にあるらしい²⁷⁾。ともあれ、マーキュリウムイオンの存在は分光学的に証明されたといえると思う。

ヒドロキシ水銀化反応のもう一つの問題は付加の立体化学である。一般にはプロモニウムイオンの類推から、マーキュリウムイオンに OH^- がトランス付加するといわれ¹⁾、2-ノルボルネンは *exo-exo* 体を与える²⁸⁾ ので、これは例外とされているけれども、事からはさほど簡単ではないようである。たとえば、シクロヘキセンのオキシ水銀化物は O と Hg がゴーシュ、二つの H がトランスにある²⁸⁾。トランス付加ならその逆で良くはないか。Traylor らはヒドロキシ水銀化物の赤外線 OH 伸縮が β 位に水銀のないときより $18\sim 22\text{ cm}^{-1}$ 低波数にあればシス体、 $6\sim 10\text{ cm}^{-1}$ ならトランス体で、エチレンと 2-ブテンのそれはトランス体としている²⁹⁾。しかし、トランスとゴーシュは区別できないので、シス付加してゴーシュに安定化する場合、根拠にならない。

Kreevoy らは $^1\text{H}\beta\text{—}^{199}\text{Hg}$ 結合定数から内部回転の有無がわかり、オキシ水銀化エチレンは室温で自由回転していることを明らかにした³⁰⁾。かつてかれらは固体 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{HgI}$ の赤外線吸収スペクトルから O と Hg がトランスにあることを示した³¹⁾が、内部回転するならトランス付加の根拠にならない。2-ブテンのヒドロキシ水銀化物も水溶液中室温で内部回転していることを著者らは NMR によって確かめた²⁵⁾。他方 Kreevoy らは、内部回転を前提して、*cis*-2-ブテンと *trans*-2-ブテンの塩化第二水銀水溶液における錯体化平衡定数を H^+ 濃度から求めている³²⁾が、付加の立体化学的根拠とはならない。著者の考えでは、ヒドロキシ水銀化シクロペンテンの赤外線 OH 伸縮が水銀なしと比べて 7.0 cm^{-1} しか低くない事実²⁹⁾が、著者の考えではトランス付加のもっとも直接的な証拠である注)。しかしこれとて、シクロペンテンのオキシ水銀化物には α 体と β 体の二つが知られている³³⁾ので、決定的とはいえないのである。また、Chatt はトランス付加を支持する³⁶⁾けれども、Wright はシス付加と考えている³⁷⁾ことも、付け加えておくべきであろう。

注) Jensen らは、5-ノルボルネン-2-エンド-カルボン酸を酢酸第二水銀メタノール溶液でオキシ水銀化し、トランス体を得ている³⁴⁾。これをトランス付加の証拠と考えても良いが、著者はむしろノルボルネンとその誘導体のオキシ水銀化反応で Hg^{2+} が常にエキソ攻撃をする規則性に着目したい。メトキシ基もシス付加でエキソにはいり、その後カルボキシル OH の酸素がエンド位に伸びて脱メタノールすれば、トランス体が得られるからである。ビスシクロオクテンのオキシ水銀化反応もエキソ攻撃とされている³⁵⁾。

さて、反応物質 A から物質 B が単離され、B から生成物 C が得られるならば、B は反応 $A \rightarrow C$ の反応中間体であるとされる。しかし、この結論は必ずしも正しくない。A から C を得る条件、B を単離する条件および B から C を得る条件があまりにかけ離れていると、B が単離されても反応中間体は B' であって B ではない場合も

B が単離されても、反応中間体は B' である場合

は、1) 反応条件で B が確かに存在し、2) B の減りに応じて C のふえることが、反応速度式から確認できることである、といつて良い。1) は分光学的手段によって証明できるが、2) の論証がないと、“spectroscopically prevailing だけれども kinetically prevailing ではない”という場合を弁別できないからである。

著者らは、2-ヒドロキシプロピル水銀(II)錯体が、プロピレンを硝酸第二水銀水溶液で酸化してアセトンを得る反応の反応中間体であることを、上の手続きによって証明したと考えている²⁴⁾。

a: 昇温開始後60min, 転化率 6.1%
b: 昇温開始後105min, 転化率12.3%

4~6min に1枚のわりでスペクトルチャートを取り、速度過程を追跡する。

図-6 2-ヒドロキシプロピル水銀(II)錯体分解過程の 60 Mc NMR スペクトル

プロピレンを室温で硝酸第二水銀水溶液に吹き込むとすみやかにヒドロキシ水銀化反応が起こる。溶液温度を50°Cに上げると、気相へ出る気体の量は無視できるほど少なく、アセトンが生成し液相に蓄積する。60 Mc 高分解能 NMR でその過程を追跡すると、溶存している2-ヒドロキシプロピル水銀(II)錯体が次第に減り、アセトンがしだいにふえるありさまを、図-6 のように観察

a: 外部標準TMSと錯体ピークを使ってプロット
b: 外部標準TMSとアセトンピークを使ってプロット
c: 錯体とアセトンピークを使ってプロット

3種類の方法で求めた速度式と速度定数がたがいに良く一致する点。

図-7 2-ヒドロキシプロピル水銀(III)錯体分解反応の速度式

エリスロおよびスレオ体の分解反応速度の異なることは、この反応がカルボニウムイオン機構でなく、協奏反応機構であることを強く示唆する。

図-8 2-プテンヒドロキシ水銀化物(エリスロおよびスレオ体)の分解過程

することができる。錯体濃度の減少速度およびアセトン濃度の増大速度が、それぞれ錯体濃度に関して一次であるとして TMS 外部標準に対して求めた速度定数は $1.52 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ および $1.51 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, TMS を介さずそれぞれが一次反応に従うものとして求めた速度定数は $1.52 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ であった。その結果を図-7 に示す。反応条件下で B をみていることから、B (錯体) は A (プロピレン) から C (アセトン) のできる反応の反応中間体だと結論して良いと思う。

trans-2-ブテンと *cis*-2-ブテンからは、たがいにエリスロとスレオの関係にあるヒドロキシ水銀化合物が得られ、どちらも分解してメチルエチルケトンを与える。 β -ヒドロキシアシル水銀(II)錯体の分解がかりに水銀の酸化的脱離をもって始まるとすると、両者は同じカルボニウムイオンを与えるから反応速度は同じであって良いが、実際には図-8 に示すように明らかに異なる²⁶⁾。また、 D_2O 溶媒での結果 7) は、カルボニウムイオン機構では理解しにくい。おそらく分子内水素移行と水銀の酸化状態の変化とが協奏的に起こっているのであろう。反応速度がプロピレン、1-ブテン、*trans*-2-ブテン、*cis*-2-ブテンの順に大きくなるのに対応して、錯体の β 水素の化学シフトは、5.79, 6.08, 6.13, 6.14 ppm のように大きくなる²⁴⁾。 β -水素が電子雲に厚く包まれるほど反応は速いだから、ヒドリドとして移行すると考えて良いのであろう。

なお、マーキュリウムイオンは、オキシ水銀化反応ばかりでなく脱オキシ水銀反応の中間体でもあるとされている^{38)~40)}。水銀酸化はまた、溶媒などの影響を大きく受ける^{41), 42)}。いずれも大きな問題であるが、ここでは触れない。

4 タリウム(III)イオンによる オレフィンの酸化

タリウム(III)塩酸化のおもな実験結果を以下に示す。

1) 酸化第二タリウムの 過塩素酸、硫酸あるいは硝酸酸性水溶液にエチレンを導入すると、アセトアルデヒド

表-2 オレフィンのタリウム(III)酸化による
飽和カルボニルおよびグリコール収率

オレフィン	カルボニル 化合物	カルボニル収率 過塩素酸酢酸水溶液系 (%)	カルボニル収率 硫酸過塩素酸酢酸水溶液系 (%)	グリコール収率 過塩素酸酢酸水溶液系 (%)	グリコール収率 硫酸過塩素酸酢酸水溶液系 (%)
エチレン	アセトアルデヒド	45	45	55	55
プロピレン	アセトン	75~85	81	15~25	17
1-ブテン	メチルエチルケトン	45~55	75	15~25	16
<i>cis</i> -2-ブテン	メチルエチルケトン	65~80	85~90	<0.5	<0.5
<i>trans</i> -2-ブテン	メチルエチルケトン	65~80	85~90	<0.5	<0.5
イソブテン	イソブチルアルデヒド	35~45	37	55~65	52

およびエチレングリコールを生成する。その反応速度は水素イオン濃度に依存せず次式で表わされる⁴³⁾。

$$-\frac{d[Ti^{3+}]}{dt} = -\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k[Ti^{3+}][C_2H_4]$$

2) 過塩素酸酸性過塩素酸第二タリウム水溶液あるいは酢酸酸性酢酸第二タリウム水溶液によりオレフィンから飽和カルボニルおよびグリコールを生成する反応速度

は、イソブテン $\gg$ プロピレン $\approx$ 1-ブテン $>$ *cis*-2-ブテン $>$ *trans*-2-ブテン $\gg$ エチレンの順になる^{44), 45)}。

3) 溶液のイオン強度が大きいほど、反応速度定数は大きい⁴³⁾。

4) 酢酸酸性酢酸第二タリウム水溶液によるオレフィン酸化の攻撃種は $(AcO)_2Ti^{3+}$ である⁴⁵⁾。

5) 反応の選択性は、水の活動度が大きいほど飽和カルボニルよりグリコールの生成に有利となる⁴³⁾。

6) スチレンからは安定なタリウム(III) σ 錯体得られているけれども、多くのオレフィンではタリウム付加化合物の単離あるいは同定に成功していない^{46)~50)}。

タリウム(III)酸化の機構はつぎのように考えられている。エチレンを例にとると、

反応速度がプロトン濃度に依存しない結果 1) を説明するには、上の機構で σ 錯体の生成までを予備平衡とみる考えは捨てねばならない⁴³⁾。スチレンの例外的な結果 6) を除けば、 Ti^{3+} 酸化は π 錯体または σ 錯体の生成が律速的であるとして矛盾しない。

飽和カルボニル生成とグリコール生成の選択性は、表-2 に示すようにオレフィンの種類によって異なる^{44), 45)}。プロピレンと 1-ブテンのカルボニル収率がエチレンのそれより高いのは、二級水素が一級水素よりヒドリド移行に有利なためと説明され、また 2-ブテンからグリコールを得にくいのは、メチル基が水の攻撃をばむためと説明された⁴⁴⁾。イソブチレンオキシドの酸による加水分解は、イソブチルアルデヒド 5%，イソブチレングリコール 92% を与える。それを参考にして、イソブテンの Ti^{3+} 酸化はタリウムの配位したプロトンとエポキシドを中間体とすると解釈された⁴⁴⁾。いずれにせよ、水の活動度の大きいほどグリコール生成に有利という結果 5) はよく理解できる。

スチレンから得られるタリウム(III) σ 錯体 $C_6H_5CH \cdot (OCH_3)CH_2Ti(OAc)_2$ は、130°C に加熱すると、タリウム酸化によって $C_6H_5CH(OCH_3)CH_2OAc$ と $C_6H_5 \cdot CH_2CH(OCH_3)OAc$ に変わる。この事実はカルボニウムイオンの関与を示唆している^{47), 51)}。

シクロヘキセンを酢酸溶媒室温で酢酸第二タリウムと反応させると、下記 5 種の生成物が得られる⁴⁸⁾。酢酸溶媒に水を加えると、1,2-ジアセトキシシクロヘキサンのトランス体が、88% から 19% に下がる。これはアセトキシニウムイオンが中間体となるためとされている。塩化第二タリウム水溶液からは、ジオールとシクロペンチ

表-3 各種金属イオン酸化における速度定数のオレフィン依存性

オレフィン	Pd ²⁺ 酸化	Hg ²⁺ 酸化			Tl ³⁺ 酸化	
	飽和カルボニル	ヒドロキシ水銀化合物	飽和カルボニル	不飽和カルボニル	飽和カルボニル+グリコール	
	PdCl ₂ ⁹⁾ (M ² sec ⁻¹ ×10 ⁵)	Hg(ClO ₄) ₂ ²²⁾ (M ⁻¹ sec ⁻¹ ×10 ⁻³)	Hg(NO ₃) ₂ ²⁶⁾ (sec ⁻¹ ×10 ⁶)	HgSO ₄ ²³⁾ (M ⁻¹ sec ⁻¹ ×10 ⁴)	Tl(ClO ₄) ₃ ⁴⁴⁾ (M ⁻¹ sec ⁻¹)	Tl(OAc) ₃ ⁴⁵⁾ (M ⁻¹ sec ⁻¹)
エチレン	20.3	5.1	~0	—	0.45	0.0302
プロピレン	6.5	100	0.795	6.0	75	4.60
1-ブテン	3.5	80	~5	56	73	4.75
cis-2-ブテン	3.5	5.8	825	—	26	1.80
trans-2-ブテン	7.5	1.7	273	—	6.1	1.06
イソブテン	—	>1000	—	768	~10 ⁵	7×10 ³

ルアルデヒドのみが得られる。

5 鉛(IV)イオンによるオレフィンの酸化

鉛(IV)イオン酸化の研究は酢酸塩酢酸溶媒に集中している。種々の反応経路が見いだされていて、たとえばシクロヘキセンからは、付加、置換、骨格異性化生成物が得られる。そのような生成物分布は、カルボニウムイオン機構を示唆している⁵⁾。

p-メトキシスチレン- α -¹⁴C の四酢酸鉛酸化は、つぎのように進む⁵²⁾。カルボニウムイオン機構の証拠とみることができる。

四酢酸鉛を懸濁させた酢酸溶液に気体のイソブテンを導入すると、グリオキシルエステルが得られる。ジオキソレニウムカチオンを経ると説明されている⁵³⁾。

6 総括

オレフィンの金属イオン酸化を通覧すると、添加塩効果にはたがいに似通うところがある。3 の結果 8) といひ、4 の結果 3) あるいは 4) といひ、活性種は金属イオンから不要な配位子 (H₂O や AcO⁻) を取り去ったものだと考えるとよく理解できる。実際、Hg²⁺ の芳香環攻撃における添加塩効果はそのように解釈されている⁵³⁾。ただし、活性錯体の電荷分布に及ぼす媒質の影

響ともみることができる。エチレンと Ag⁺ との配位平衡が水の活動度を下げると生成系に片寄る事実⁵⁴⁾にもみられるように、添加塩がオレフィンと金属イオンとの結合性に影響を与えることは、いずれにせよ確かである。

反応速度定数のオレフィン依存性は、表-3 にみるように一様でないが、ヒドロキシ水銀化と Tl³⁺ 酸化とがほぼ同じ依存性を示すことは注目される。

エチレンの Pd²⁺ 酸化とヒドロキシ水銀化の活性化エントロピーはそれぞれ -8.7 e.u., -10 e.u. と求められている。それぞれが予備平衡反応のエントロピー変化を含んでいるから簡単には断定できないが、このように近い値をとるところから推して、マーキュリウムイオンをヒドロキシ水銀化反応の中間体とする従来の考え方は、やはり正しいのではないと思われる。

ヒドロキシ水銀化と Tl³⁺ 酸化が類似のオレフィン反応パターンを示すのは同じ反応機構と律速段階をもつためと考えるなら、Tl³⁺ 酸化も π 配位から σ 錯体になる過程が律速ということになる。Tl³⁺ 酸化はグリコールの生成などにみられるように、機構上 Hg²⁺ 酸化よりカルボニウムイオン性が強い。Pb⁴⁺ 酸化はいっそうカルボニウムイオン性が強く、協奏反応の性格を失っている。このような炭素金属結合のイオン性は、 β -ヒドロキシアルキル水銀(II)錯体のプロトン共鳴における¹⁹⁹Hg サテライトの大きさからもうかがうことができる⁵⁵⁾。Pd²⁺ 酸化とヒドロキシ水銀化反応や Tl³⁺ 酸化とでオレフィンパターンの異なるのはそのためかもしれないと著者は考えている。しかし、オキシ水銀化反応や Tl³⁺ 酸化反応の律速過程は π 錯体生成にあるという考えや、そもそも反応経路に π 錯体は含まれるかという疑問を、頭から否定することはできない。また、これら金属イオンのすべてについて、ラジカル反応機構をまったく考慮外において良いということもできない。

(昭和 43 年 3 月 5 日受理)

文 献

- 1) 市川, 工化, **66**, 1037 (1963); 石油誌, **7**, 710 (1964)
- 2) 辻, 有化合, **25**, 984 (1967)
- 3) 橋本, 化学と工業, **20**, 1077 (1967)

- 4) A. Aguiló, *Advan. Organometal. Chem.*, **5**, 321 (1967)
- 5) K.B. Wiberg (Ed.) "Oxidation in Organic Chemistry", Part A(1965); Part B(1967), Academic Press, New York
- 6) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **1**, 80 (1962)
- 7) P.M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3246 (1964)
- 8) I.I. Moiseev, M.N. Vargaftik, Ya.K. Syrkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, **1963**, 1144
- 9) P.M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1595 (1966)
- 10) I.I. Moiseev, M.N. Vargaftik, Ya.K. Syrkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **133**, 377 (1960)
- 11) Moiseev, M.N. Vargaftik, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1965**, 759
- 12) E.W. Stern, *Proc. Chem. Soc.*, **1963** 111
- 13) W. Kitching, Z. Rappoport, S. Winstein, W.G. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2054 (1966)
- 14) 米田, 工化, **66**, 1027 (1963)
- 15) R. Hüttel, H. Christ, *Chem. Ber.*, **97**, 1439 (1964)
- 16) W.H. Clement, C.M. Selwitz, *J. Org. Chem.*, **29**, 241 (1964)
- 17) M. Green, R.N. Haszeldine, *J. Organometal. Chem.*, **6**, 107 (1966)
- 18) 岡田, 橋本, 工化, **69**, 2137 (1966)
- 19) 植村, 市川, 日化, **88**, 893 (1967)
- 20) I. Moritani, Y. Fujiwara, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 1119
- 21) P.M. Henry, *J. Org. Chem.*, **32**, 2575 (1967)
- 22) J. Halpern, H.B. Tinker, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6427 (1967)
- 23) B.C. Fielding, H.L. Roberts, *J. Chem. Soc., A*, **1966**, 1627
- 24) Y. Saito, M. Matsuo, *J. Organometal. Chem.*, **10**, 524 (1967)
- 25) 斉藤, 松尾, 触媒, **9** (第20回触媒討論会) 28 (1967)
- 26) 松尾, 斉藤, 触媒, **10** (1)(第22回触媒討論会) 22(1968)
- 27) Y. Saito, M. Matsuo, *Chem. Comm.*, **1967**, 961
- 28) M.M. Anderson, P.M. Henry, *Chem. & Ind.*, **1961**, 2053
- 29) T.G. Traylor, A.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2746 (1963)
- 30) M.M. Kreevoy, J.F. Schaefer, *J. Organometal. Chem.*, **6**, 589 (1966)
- 31) M.M. Kreevoy, L.T. Ditsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6124 (1960)
- 32) M.M. Kreevoy, L.L. Schaleger, J.C. Ware, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2433 (1962)
- 33) A.G. Brook, R. Donovan, G.F. Wright, *Can. J. Chem.*, **31**, 536 (1953)
- 34) F.R. Jensen, J.J. Miller, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 4861
- 35) T.G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 244 (1964)
- 36) J. Chatt, *Chem. Rev.*, **48**, 7 (1951)
- 37) G.F. Wright, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **65**, 436 (1957)
- 38) M.M. Kreevoy, G. Stokker, R.A. Kretcher, A.K. Ahmed, *J. Org. Chem.*, **28**, 3184 (1963)
- 39) K. Ichikawa, K. Nishimura, S. Takayama, *J. Org. Chem.*, **30**, 1593 (1965)
- 40) S. Wolfe, P.G.C. Campbell, G.E. Palmer, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 4203
- 41) Z. Rappoport, P.D. Sleezer, S. Winstein, W.G. Young, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3719
- 42) K. Ichikawa, O. Itoh, T. Kawamura, M. Fujiwara, T. Ueno, *J. Org. Chem.*, **31**, 447 (1966)
- 43) P.M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 990 (1965)
- 44) P.M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4423 (1965)
- 45) P.M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1597 (1966)
- 46) R.R. Grinstead, *J. Org. Chem.*, **26**, 238 (1961)
- 47) H.J. Kabbe, *Liebigs Ann. Chem.*, **656**, 204 (1962)
- 48) C.B. Anderson, S. Winstein, *J. Org. Chem.*, **28**, 605 (1963)
- 49) K.C. Paude, S. Winstein, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3393
- 50) K. Ichikawa, S. Uemura, *J. Org. Chem.*, **32**, 493 (1967)
- 51) R. Criegee, *Angew. Chem.*, **70**, 173 (1958)
- 52) Y. Yukawa, N. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2255 (1966)
- 53) C. Perrin, F.H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2773 (1963)
- 54) B.B. Baker, *Inorg. Chem.*, **3**, 200 (1964)
- 55) 斉藤, 松尾, 未発表