ルテニウム錯体触媒によるアクリロニトリルの二量化反応^{*1,2}

(昭和44年4月15日受理)

御園生 晃^{*3}・内田安三^{*3}・干鯛真信^{*3}・猪股 勲^{*3}・渡辺芳久^{*4}・武田 真^{*4}

アクリロニトリルは水素雰囲気下、120~200°C で $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ru}(\text{acac})_3$, $\text{RuCl}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{18})$ などの各種ルテニウム錯体により、接触的に 1,4-ジシアノ-1-ブテン、アジポニトリルおよびプロピオニトリルを与える。 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と各種ニトリル化合物を反応させると、ニトリルが窒素の lone pair で金属に配位した錯体 $\text{RuCl}_2(\text{RCN})_3$ が得られた。また、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ とアクリロニトリルとの反応では、アクリロニトリルが $\text{C}=\text{C}$ 結合で π 配位した錯体 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2$ が合成されるが、一方、上記の反応をトリフェニルホスファイト存在下で行なうと、アクリロニトリルが窒素の lone pair で配位した錯体 $\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_3 \cdot (\text{CH}_2=\text{CHCN})$ が単離された。一方、これら二量化反応を速度論の見地からも検討し、 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用いた反応で、アクリロニトリルの配位型式が $\text{C} \equiv \text{N}$ 配位から $\text{C}=\text{C}$ 配位へと変化する二量化反応機構を提案した。

1 緒 言

近年における石油化学工業の目ざましい発展の結果、炭素数 3~4 の化合物が非常に安価に、しかも多量に生産されるようになった。その結果、これら化合物の化学、特に、より有用な中間原料の合成法としての低重合反応が多くの人々の興味を引くようになり、遷移金属錯体を触媒とした反応においても、ジエン、オレフィンなどの低重合反応の例が数多く見い出されてきた¹⁾。ところが、ジエン、オレフィン類の低重合反応における数多くの例にもかかわらず、遷移金属錯体による極性ビニル化合物の接触的低重合反応の例は少なく、先に、著者ら²⁾ および他の二つのグループ³⁾ により見出された。ルテニウムトリクロリドによるアクリロニトリルの二量化反応の他は、わずかに Alderson 等⁴⁾ によって報告された。ロジウムあるいはルテニウムクロリドによるアクリル酸エステルの二量化反応など数例を見出せるのみである。本研究で、著者らはこのルテニウムトリクロリドによるアクリロニトリルの二量化反応の反応機構を解明することを目的とした。

2 実 験

2-1 溶媒および反応試薬

反応溶媒および錯体合成に用いた溶媒は通常の方法で精製し、脱水乾燥後、窒素下に蒸留して用いた。アクリロニトリル、メタ

アクリロニトリル、ベンズニトリルは drierite により一夜脱水乾燥後、窒素下に蒸留し重合防止剤として約 0.1% のハイドロキノンを加え使用した。 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は小宗化学薬品の試薬特級を用いた。 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ ⁵⁾, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ⁵⁾, $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{Pyr})_2$ ⁵⁾, $\text{RuCl}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{18})$ ⁶⁾ および $\text{Ru}(\text{acac})_3$ ⁷⁾ はそれぞれ文献記載の方法により合成した。

2-2 アクリロニトリルの二量化反応

反応器は 200 ml ガラス製オートクレーブを用い、攪拌はテフロンで被覆した磁気誘導型の攪拌棒を用いた。ただし、図5および図6の実験はステンレス-スチールのオートクレーブを用い反応を行なった。反応水素圧は、手動または自動圧調節装置を用い、反応中一定圧に保った。また、ガス留の圧力の変化より水素吸収量を測定した。一例として、ルテニウムトリクロリドによる反応の例をあげる。 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 200 mg (7.75×10^{-4} mol) を Schlenk 型のフラスコに窒素下に計り取る。エタノール 20 ml をこれに加え攪拌し溶解させる。つぎに、あらかじめ水素置換した反応器中へ、注射器を用いてエタノール溶液およびアクリロニトリル 10 ml (1.5×10^{-1} mol) を仕込み密閉する。反応器をグリセリンバス中に入れ、130°C まで昇温する。130°C で 8 kg/cm² (溶媒などの蒸気圧を含む) の水素圧をかけ、攪拌を開始し、4 時間反応させる。生成物の同定および定量は、ガスクロマトグラフィーを用いて行なった。

2-3 ジクロロトリス (アクリロニトリル) ルテニウム $\text{RuCl}_2 \cdot (\text{CH}_2=\text{CHCN})_3$

$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1 g を 20 ml のエタノールに溶解し、これに過剰のアクリロニトリル (5 ml) を加え、窒素下に数時間還流する。得られた赤橙色溶液に、ろ過後、2 倍量のエーテルを加え、得られる黄色の沈殿をエーテル、石油エーテルで洗浄後、真空中に乾燥した。この錯体はジクロロメタン、クロロホルムに易溶でアセトン、エーテルには不溶である。また、この錯体は真空中約 100 °C 以上で分解し、アクリロニトリルを与える。その元素分析値は、 $\text{RuCl}_2(\text{CH}_2=\text{CHCN})_3$ に一致する。収量、684 mg (50%)。Calcd. for $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Ru}$: C 32.64, H 2.74, N 12.69, Cl 21.38 %。Found: C 33.52, H 3.01, N 12.92, Cl 21.47%。

*1 この報文を「ルテニウム錯体触媒によるアクリロニトリルの二量化反応 (第4報)」とする。

*2 前報 (第3報), A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, I. Inomata, *Chem. Comm.*, 704 (1968)。

*3 Akira MISONO, Yasuzo UCHIDA, Masanobu HIDAI, Isao INOMATA 東京大学工学部工業化学科: 東京都文京区本郷。

*4 Yoshihisa WATANABE, Makoto TAKEDA 三菱油化株式会社中央研究所: 茨城県稲敷郡阿見町。

1) C. W. Bird, "Transition Metal Intermediates in Organic Chemistry", Logos Press (1966) p. 30.

2) A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, H. Kanai, *Chem. Comm.*, 357 (1967); 御園生 晃, 内田安三, 斎藤太郎, 干鯛真信, 工化, 70, 1890 (1967); A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, H. Shinohara, Y. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 396 (1968)。

3) J. D. McClure, R. Dwyang, L. H. Slaugh, *J. Organometal. Chem.*, 12, 8 (1968); E. Billig, C. B. Strow, R. L. Pruett, *Chem. Comm.*, 1307 (1968)。

4) J. A. Alderson, E. L. Jenner, R. V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 5638 (1965)。

5) T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 945 (1966)。

6) J. K. Nicholson, B. L. Schaw, *J. Chem. Soc. (A)*, 807 (1966)。

7) G. A. Barbieri, *Atti. acad. Lincei*, 23, 336 (1914)。

2.4 ジクロロトリス (メタアクリロニトリル) ルテニウム

操作は 2.3 と同様である。元素分析値は $\text{RuCl}_2[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}]_3$ に一致する。Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Ru}$: C 38.63, H 4.35, N 11.09%. Found: C 38.61, H 4.05, N 11.26%。

2.5 ジクロロトリス (ベンゾニトリル) ルテニウム $\text{RuCl}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_3$

操作は 2.3 と同様である。元素分析値は $\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_3$ に一致する。Calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Ru}$: C 52.40, H 3.14, N 8.73%. Found: C 51.22, H 3.12, N 9.34%。

2.6 ジクロロテトラキス (トリフェニルホスファイト) ルテニウム $\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$

ジクロロテトラキス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (0.5 g) のベンゼン溶液 (10 ml) に過剰のトリフェニルホスファイト (1.5 g) を加え、室温で反応させる。液は淡黄色となり、これに、口過後、等量の石油エーテルを加え、一夜静置する。析出する淡黄色の針状結晶を石油エーテルで洗浄後、真空下に乾燥する。収量 0.45 g (収率 50%)。元素分析値は $\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ に一致する。Calcd. for $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Ru}$: C 60.77, H 4.19%, Found: C 61.19, H 4.28%。

2.7 ビス (アセチルアセトナト) ビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム $\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{PPh}_3)_2$

ルテニウム (III) アセチルアセトナート (1.5 g) およびトリフェニルホスフィン (3 g) ($\text{Ru}/\text{P}=1/3$) をベンゼン 20 ml に溶解する。これに、ジエチルモノエトキシアルミニウム 1 g ($\text{Ru}/\text{Al}=1/2$) を加え数時間加熱還流する。還流終了後、放冷し、析出してくる橙黄色の結晶を口過し、石油エーテルで洗浄後、真空下に乾燥する。収量 0.84 g (収率 25%)。元素分析値は $\text{Ru}(\text{acac})_2 \cdot (\text{PPh}_3)_2$ に一致する。Calcd. for $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$: C 66.42, H 5.39%. Found: C 66.90, H 5.61%。

2.8 ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) ビス (アクリロニトリル) ルテニウム $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2$

ジクロロテトラキス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (1 g) に、窒素下、トルエン (5 ml) および過剰のアクリロニトリル (3 ml) を加え、攪拌反応させる。析出する黄色粉末を口過し、エーテルで洗浄後、真空下に乾燥する。収量 0.84 g (収率 83%)。元素分析値は $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}=\text{CHCN})_2$ に一致する。Calcd. for $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Ru}$: C 63.33, H 4.73, N 3.78%. Found: C 62.85, H 4.52, N 3.49%。

2.9 ジクロロトリス (トリフェニルホスファイト) アクリロニトリルルテニウム $\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_3(\text{CH}_2=\text{CHCN})$

ジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (1 g) のトルエン溶液 (10 ml) にルテニウムに対し 2 倍量のトリフェニルホスファイトを加える。液は攪拌すると最初は青紺色に、続いて明茶色に変化する。これに過剰のアクリロニトリル (5 ml) を加え数時間攪拌し、反応させる。反応後、淡黄色の反応液を口過後、等量の石油エーテルを加え静置する。析出してくる淡黄色の沈殿を口過後、石油エーテルで洗浄し、真空下に乾燥する。元素分析値は $\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_3(\text{CH}_2=\text{CHCN})$ に一致する。Calcd. for $\text{C}_{67}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_2\text{Ru}$: C 64.90, H 4.56, N 1.32%. Found: C 64.30, H 4.82, N 1.54%。

3 結果および考察

ルテニウムトリクロリドによるアクリロニトリルの二量化反応は、水素加圧下、アルコール溶媒にて進行し、窒素下においては、この反応は接触的には進行しない。反応生成物としては、二量体として、シス-およびトランス-1,4-ジシアノ-1-ブテン、およびアジボニトリルを生成し、この他にアクリロニトリルの水添物として、プロピオニトリルを与える²⁾。

3.1 ルテニウムトリクロリド系に対する添加物の効果

図 1 に、ルテニウムトリクロリドを用いエタノール溶媒でのアクリロニトリルの反応およびこれにカセイソーダを加えた系での反応の水素吸収量と反応時間との関係を示す。この図から明らかに、ルテニウムトリクロリドを用いた反応は、一定の誘導期を有しており、反応開始後の水素吸収速度は、反応系中のアクリロニトリル濃度の減少にもかかわらず、かなりの反応の進行後まで一定となり、系中のアクリロニトリル濃度には独立となる。また、誘導期の長さは反応条件により変化するが、誘導期における反応には水素の存在が不可欠であることが確認された。この系にカセイソーダを加えると、誘導期は著しく短縮され、水素吸収速度の増加が観測された。しかし、この系での反応生成物の組成は、カセイソーダを加えない系でのそれとほとんど変化しないことから、カセイソーダの添加によっては反応活性種自体の変化は起きておらず、単に反応活性種の平衡関係を変化させたものと考えられる。

図 1 ルテニウムトリクロリド系における水素吸収量

反応温度 130°C, 水素圧 3.7 kg/cm² (常温)

○: 添加物なし, ●: NaOH/RuCl₃·3H₂O=2

図 2 には、ルテニウムトリクロリド系に対するトリフェニルホスフィンの添加量と反応生成物の収率の関係を示してある。トリフェニルホスフィンの添加量の増加に従って二量体の生成は減少し、特に、ルテニウム 1 mol に対してトリフェニルホスフィン

図2 トリフェニルホスフィンの添加効果

反応温度 130℃, 水素圧 3.7 kg/cm², 反応時間 4 hr

○: アクリロニトリル転化率, ●: 二量体収率, ◐: プロピオニトリル収率

を 4 mol 以上加えた系では、水添物であるプロピオニトリルが主として生成する。これは、配位力の強いトリフェニルホスフィンとアクリロニトリルとの配位競争によって、二量化反応に必要なアクリロニトリルのルテニウムに対する配位が抑制されたためと思われる。また、ピリジンの添加は、ルテニウム 1 mol に対して 2 mol 以上ですべての反応が禁止された。このことは、水素の活性化あるいはアクリロニトリルの配位活性化がピリジンの配位により阻害されたものと思われる。このように、添加した配位子は、ルテニウムの周りの配位座を占有してアクリロニトリルの配位を規制するばかりでなく、中心金属の電子の状態をも変化させ、水素の活性化あるいはアクリロニトリルの配位活性化を変えんと考えられる。なお、これらについては 3・2 および 3・3 で詳しく述べる。

3・2 ルテニウムトリクロリド以外のルテニウム錯体による二量化反応⁸⁾

中心金属のまわりの配位子効果を更に明確にする目的で、ルテニウムトリクロリド以外の各種ルテニウム錯体を用いて、アクリロニトリルの二量化反応を検討した。その結果を表1に示す。まず、Wilkinson らの研究⁹⁾により、溶液中で溶媒と解離平衡を有していることの知られているジクロルテトラキス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ およびジクロルテトラキス (トリフェニルホスファイト) ルテニウム $\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ を

表1 ルテニウム錯体による二量化反応

ルテニウム錯体	転化率 (%)	生成物 (% 収率 ^{a)})			
		PN ^{b)}	cis ^{c)}	ADN ^{d)}	trans ^{e)}
$\text{RuCl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	59.5	22.6	16.5	2.7	18.5
$\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_4^*$	44.7	21.0	trace	—	—
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$	77.0	41.0	2.3	2.0	1.7
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{Pyr})_2$	2.2	2.0	—	—	—
$\text{RuCl}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{18})_2$	92.2	34.3	20.9	3.8	22.7
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2^*$	51.0	24.3	7.4	2.9	5.9
$\text{Ru}(\text{acac})_3$	98.2	39.6	23.2	7.6	30.1
$\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{PPh}_3)_2^*$	92.9	18.0	1.1	2.6	2.6

反応条件 ルテニウム錯体 7.75×10^{-4} mol, アクリロニトリル 1.5×10^{-1} mol, エタノール 20 ml, 水素圧 3.7 kg/cm², 130℃, 4 hr

a): 仕込んだアクリロニトリル当りの %, b): プロピオニトリル

c): シス-1,4-ジシアノ-1-ブテン, d): アジポニトリル

e): トランス-1,4-ジシアノ-1-ブテン, *: 新化合物

用いた場合は、主としてプロピオニトリルを生成し、二量体の生成は少ない。さらに配位力の強いピリジンおよびカルボニルを配位子としてもっているジクロルジカルボニルビス (ピリジン) ルテニウム $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{Pyr})_2$ では、すべての反応が禁止され、アクリロニトリルの配位活性化が阻害されたと考えられる。このことは、この錯体とアクリロニトリルとの加圧下の反応後においても、この錯体が未変化のまま回収された事実からも支持される。一方、ブタジエンの鎖状三量体の配位した、ジクロル (ドデカ-2,6,10-トリエン-1,12-ディル) ルテニウム $\text{RuCl}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{18})_2$ はルテニウムトリクロリドと同様の触媒活性を有する。また、トリフェニルホスフィンとアクリロニトリルが2分子ずつ配位した、ジクロルビス (トリフェニルホスフィン) ビス (アクリロニトリル) ルテニウム $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2$ を用いると $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ の場合と比較して、二量体の生成量は増加する。これらの結果は、3・1 で述べた電子供与体の添加効果と同様、二量体の生成は配位子とアクリロニトリルの配位競争に大きく依存していることを示している。また、クロリド以外では、ルテニウム (III) アセチルアセトナート $\text{Ru}(\text{acac})_3$ が二量化の良い触媒活性を有している。

3・3 各種ルテニウムアクリロニトリル錯体および類似のニトリル錯体の単離

アクリロニトリルの二量化反応の反応中間体に関する知見を得る目的で、各種のルテニウムアクリロニトリル錯体および類似のニトリル錯体を合成単離した。まず、ルテニウムトリクロリドとアクリロニトリル、メタアクリロニトリル、ベンゾニトリルのエタノール中での反応により、ニトリル化合物がそれぞれ3分子配位したジクロルトリス (アクリロニトリル) ルテニウム $\text{RuCl}_2 \cdot (\text{CH}_2=\text{CHCN})_3$ 、ジクロルトリス (メタアクリロニトリル) ルテニウム $\text{RuCl}_2[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}]_3$ 、ジクロルトリス (ベンゾニトリル) ルテニウム $\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_3$ が合成単離された。このアクリロニトリル錯体の赤外吸収スペクトルが、図3のAに示してある。これによれば、 $\text{C}\equiv\text{N}$ の伸縮振動は 2235 cm^{-1} と free のアクリロニトリルの場合の 2225 cm^{-1} に比べて高波数に移動しており、また、 1600 cm^{-1} 付近に $\text{C}=\text{C}$ 二重結合の伸縮振動の吸収、 1410 cm^{-1} 、 960 cm^{-1} にビニル基の $\text{C}-\text{H}$ 変角振動の吸収が存在し、さらに、遠赤外吸収スペクトルの測定より、 565 cm^{-1} に金属-窒素の伸縮振動に帰属される吸収のあることから、この錯体においては、アクリロニトリルは $\text{C}\equiv\text{N}$ の窒素の lone pair で

図3 赤外吸収スペクトル
A: $\text{RuCl}_2(\text{CH}_2=\text{CHCN})_3$ B: $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2$

- 8) A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, I. Inomata, *Chem. Comm.*, 704 (1968).
9) D. Evans, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *Nature*, 208, 1203 (1965).

テニウムに配位していることが明らかである。他の類似のニトリル錯体についても同様に、ニトリルが $C \equiv N$ の窒素で σ 配位していることが確認された。なお、アクリロニトリル錯体については、元素分析値が $RuCl_2(CH_2=CHCN)_{3.6}$ に一致する値をもつことがあることなどから、ジクロルテトラキス(アクリロニトリル)ルテニウム $RuCl_2(CH_2=CHCN)_4$ も存在すると思われる。このアクリロニトリル錯体は、水素下、アルコール溶媒で、ルテニウムトリクロリドと同様に、アクリロニトリルを接触的に二量化させる。

一方、ジクロルトリスあるいはテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムとアクリロニトリルの反応で得られるジクロルビス(トリフェニルホスフィン)ビス(アクリロニトリル)ルテニウム $RuCl_2(PPh_3)_2(CH_2=CHCN)_2$ の赤外吸収スペクトルが図3のBに示してある。これによれば、 $C \equiv N$ の伸縮振動の吸収は 2215 cm^{-1} と free の場合より低波数に移動しており、また、 $C \equiv N$ の σ 配位に特徴的な 1600 cm^{-1} 付近の $C=C$ 二重結合の吸収および $1500 \sim 800\text{ cm}^{-1}$ のビニル基の変角振動の吸収が認められない。さらに、 H^1 NMR スペクトルにおいて、 τ 8.3 および 4.2 に吸収帯を示し、これらはアクリロニトリルが $C=C$ 結合で π 配位した他の遷移金属錯体の特徴¹⁰⁾とよく一致しており、この錯体においては、アクリロニトリルは $C=C$ 二重結合でルテニウムに配位していると考えられる。すなわち、トリフェニルホスフィンの配位により、ルテニウム金属の電子供与性が増大し、アクリロニトリルは π -acceptor として $C=C$ 二重結合で配位安定化したものと思われる。ところが、同じリンの配位した錯体でも、トリフェニルホスファイトの配位したアクリロニトリル錯体、ジクロルトリス(トリフェニルホスファイト)アクリロニトリルルテニウム $RuCl_2[P(OPh)_3]_3(CH_2=CHCN)$ においては、 $C \equiv N$ の伸縮振動の吸収は約 2250 cm^{-1} と高波数に移動しており、また、 H^1 NMR スペクトルにおいても τ 3.2 と、free のアクリロニトリルにくらべ低磁場にシフトした位置に吸収帯があることより、この錯体においては、アクリロニトリルは $C \equiv N$ の窒素の lone pair でルテニウムに配位していると考えられる。これは、トリフェニルホスファイトがトリフェニルホスフィンにくらべ電子供与性が小さいため、アクリロニトリルが $C=C$ の二重結合で π 配位することにより得られる配位安定化(back donation による)の程度がそれほど小さくなく、アクリロニトリルは、むしろこの場合には、窒素の lone pair で配位安定化したものと思われる。

以上述べたことと関連して、つぎにルテニウムトリクロリド系およびこれにトリフェニルホスファイト、トリフェニルホスフィンをそれぞれ加えた系での反応時間と水素吸収量の関係を図4に示す。先に述べたように、ルテニウムトリクロリドのみの系では、水素吸収速度は、系中のアクリロニトリル濃度には独立に、かなりの反応進行後まで一定となるが、これにトリフェニルホスフィンを加えると、水素吸収速度は系中のアクリロニトリル濃度に依存するようになり、律速段階の変化したことを示している。ところが、トリフェニルホスファイトの添加によっては、水素の吸収速度は、添加物なしの場合と同様、系中のアクリロニトリル濃度には0次であり、律速段階の変化は認められない。これらのことは、先に述べたトリフェニルホスフィンあるいはトリフェニ

図4 ルテニウムトリクロリド系での水素吸収量

反応温度 130°C 水素圧 3.7 kg/cm^2 ○: 添加物なし, ●: $PPh_3/RuCl_3 \cdot 3H_2O=2$, ◐: $P(OPh)_3/RuCl_3 \cdot 3H_2O=2$

ルホスファイトの配位したルテニウムアクリロニトリル錯体のアクリロニトリルの配位型式の結果と考え合せ、ルテニウムトリクロリド系の反応においては、ルテニウム金属に対するアクリロニトリルの配位型式の変化(σ 配位から π 配位への変化)が、律速段階の反応に関連していることを示している。

3.4 溶媒の効果

ルテニウムトリクロリドを用いたアクリロニトリルの二量化反応における反応溶媒の影響が図5に示してある。反応は、アルコ

図5 溶媒効果 (水素圧 2 kg/cm^2)

○: メタノール 3hr, □: テトラヒドロフラン 5hr, △: ベンゼン 8hr

図6 溶媒濃度の影響

反応温度 140°C , 水素圧 2 kg/cm^2 , 反応時間 3hr

○: アクリロニトリルの転化率 ●: 液中のアクリロニトリルの重量% ◐: 液中のプロピオニトリルの重量%

10) B. L. Ross, J. G. Grasselli, W. M. Rithey, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 2, 1023 (1963).

ール以外の溶媒，例えば，ベンゼン，テトラヒドロフランなどを用いた場合にはほとんど進行しない。また，図6にメタノール溶媒濃度の反応に対する影響が示しており，溶媒（アルコール）が反応に関与していることが明らかである。ところが，先に述べたアクリロニトリルが C=C 二重結合で配位した錯体，ジクロルビス（トリフェニルホスフィン）ビス（アクリロニトリル）ルテニウム $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2$ をトルエン中，水素圧下に，表1と同様の反応条件下でアクリロニトリルと反応させると，アクリロニトリルの転化率は約 50% とかなりの反応が進行し，反応溶媒によりあまり変化しない。以上の結果および 3・3 の結果は，ルテニウムトリクロリドを用いた反応では，溶媒（アルコール）がアクリロニトリルの配位型式の変化に関与していることを示唆している。

3・5 反応機構の推定

以上述べた結果より，ルテニウムトリクロリドによるアクリロニトリルの二量化反応について，以下に示すような反応機構を推定した。

まず，3 価のルテニウムはアルコールによりハイドライドを経

RCN: AN, PN, Dimers. S: Alcohol. L: RCN.

て2価に還元される。この反応は，ルテニウムトリクロリドを窒素下，エタノール中で加熱すると，容易に溶液の色がルテニウム2価に特徴的な青紺色に変化することより確かめられた。このようなアルコールを用いてのハイドライド生成反応は，第2および第3周期のⅧ族遷移金属にはかなり一般的な反応で，特に，塩基の存在下では反応が促進される¹¹⁾。また，このルテニウム2価への還元反応は水素によっても起こると考えられる¹²⁾。つぎに，この2価のルテニウムがニトリルと反応して，ニトリルが3~4分子，C≡Nの窒素の lone pair で配位した錯体（I）を生成する。この場合に，ニトリルとしては，アクリロニトリルの他に生成物であるプロピオニトリル，二量体も同様の配位能力を持つと考える。この錯体（I）は水素を heterolytic に解離してハイドライド錯体（II）を生成する。この平衡関係の反応が，反応の誘導期におけると考えられ，カセイソーダの添加による誘導期の短縮は，ルテニウム2価への還元反応のさいに生成した塩化水素およびこの水素との反応により生成する塩化水素を中和して除去する作用により説明される。つぎに，この5配位あるいは6配位のハイドライド錯体（II）は溶媒のアルコールと反応し，溶媒がルテニウムに1分子配位した錯体（III）を生成する。この反応が全反応の律速段階と考える。この溶媒の配位により，ルテニウム金属の電子供与性が増大し，アクリロニトリルは窒素の lone pair で配位するより，むしろ C=C の二重結合で配位しやすくなり錯体（IV）が生成する。以下の反応は，Cramer のロジウムクロリドによるエチレンの二量化反応の機構¹³⁾と本質的に同じである。錯体（IV）において，π配位したアクリロニトリルは，つぎに，Ru-H 結合に挿入反応し，シアノエチル錯体（V）を生成する。この錯体が水素と反応すればプロピオニトリルを生成し，さらにもう一分子のアクリロニトリルがπ配位し，Ru-CH₂CH₂CN 結合に挿入すると，ジシアノブチル錯体（VI）が生成する。この錯体（VI）から不飽和二量体とハイドライド錯体が生成するか，水素と反応してアジポニトリルを生成すると考える。

一方，3・4 で述べたように，ジクロルビス（トリフェニルホスフィン）ビス（アクリロニトリル）ルテニウムを用いた反応の場合には，アクリロニトリルは最初から C=C の二重結合で配位し，溶媒は上述のように反応には直接関与しないと思われる。

- 11) R.L. Carlin, "Transition Metal Chemistry", Vol. 1, Marcel Dekker, Inc., New York (1965), p. 111.
- 12) J.F. Harrod, S. Ciccone, J. Halpern, *Can. J. Chem.*, 39, 1372 (1961).
- 13) R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4717 (1965).