カ月たつと粘稠な重合物に変化した。

3・8 水素化段階の加熱時間延長

[1] の濃度がそれぞれ 1, 3 mol/l の条件でヒドロキシメチル

表 3 水素化延長時間と [5] の収率

[1]の初濃度 (mol/l)	[5] の 収 率 (%) 水素化延長時間 (min)		
	0	30	60
1	63	63	63
3	41	44	44

化反応を 3・2 と同様に行ない、水素化段階でガス吸収が停止した後、さらに 1 時間加熱して [5] の収率を調べた。結果は表 3 に示したとおりで収率低下はみられなかった。

終りにのぞみ本研究にさいして終始御教示、御鞭達を賜りました味の素株式会社開発企画室長吉田統一博士、および元素分析、赤外吸収スペクトルの測定に協力くださった方々、ガスクロマトグラフの測定に協力くださった当社小野与四法、山上信之、北村信義、原田勝弘の各氏に感謝の意を表します。

ニッケルアセチルアセトナート-トリエチルアルミニウムセスキクロリド-トリフェニルホスフィン触媒によるプロピレンの二量化反応^{*1}

(昭和 45 年 12 月 10 日 受理)

林 英一^{*2}・鳴井 進^{*3}・太田正知^{*2}・酒井睦司^{*2}・榊原保正^{*2}・内野規人^{*2}

Ni(acac)₂-Al₂(C₂H₅)₃Cl₃-P(C₆H₅)₃ 触媒によるプロピレンの二量化反応におよぼす反応条件の影響を調べ、その反応機構について考察を行なった。二量体分布は Ni:Al₂:P=1:45:16 のモル比において反応温度を -50 から 40°C まで変化させたところ、温度の上昇とともに 2-メチルペンテン類 (主生成物, 65% 以上) が減少し、ヘキセン類の割合は変わらず、2,3-ジメチルブテン類の割合は増加するという結果をえた。反応条件によっては、二重結合の移動による二量体のすみやかな異性化が認められた。本触媒の活性は P/Al₂ 比に依存し、P/Al₂=0~1 で良好であった。Al₂/Ni=45 において、P/Ni を 0 から 32 へ増加させると、その比が約 8 に達するまでは二量体分布は変化し、ヘキセン類は減少し、2,3-ジメチルブテン類は増加したが、8 以上ではほぼ一定であった。このことは P/Ni 比に依存して異なる活性種が存在していることを示唆するものである。溶媒に関しては、使用した数種のものはほぼ同じ二量体分布を与えた。また、低温、-50°C でのゼロ転化率法によって、本反応の一次生成物およびそれらの生成比が推定された。これらの結果および参考知見に基づいて、ニッケルヒドリド錯体を活性種とする反応機構を提案し、二量体分布の説明を試みた。

1 緒 言

ニッケル錯体によるプロピレンの二量化反応に関しては、Wilke らの π -C₃H₅NiX-AlX₃-電子供与体 (主として第三級ホスフィン) 触媒によるものと、Ewers²⁾ の Ni(acac)₂-Al₂(C₂H₅)₃·Cl₃-第三級ホスフィン触媒によるものとが比較的是やく、かつ代表的なものとしてよく知られている。その後、著者らの研究途上においてもいくつかの報告があるが、使用されている触媒は上記の前者の類型に属し、ニッケルの σ -³⁾ または π -錯体^{4,5)} (soft Ni 型) を用いるものと、後者の類型に属し、2 価のニッケル塩⁶⁾

またはそのホスフィン錯体^{7,8)} (hard Ni 型) を用いるものとに類別しうる。これら個々のニッケル系触媒によるプロピレンの二量化が報告されているが、反応機構に関しては、Ewers が見出した上記の三成分触媒も本質的には π -アリアルニッケル系触媒であるとする Wilke らの見解^{1b,c)} をはじめ、二量体分布の説明など、今なお多くの問題点がある。

著者らは詳細な報告がなされていない Ni(acac)₂-Al₂(C₂H₅)₃·Cl₃-P(C₆H₅)₃ 触媒 (触媒 E と略記する) によるプロピレンの二量化を検討し (一部では比較のために (π -C₃H₅NiBr)₂-Al₂(C₂H₅)₃·Cl₃-P(C₆H₅)₃ 触媒 (触媒 W と略記する) でも行なった)、まず本触媒による二量化反応の概要を明らかにすることを目的とした。本報では主として二量化反応におよぼす反応条件の影響を調べ、反応機構について考察を行なった。

2 実 験

2・1 溶媒および試薬

溶媒、トルエン、ベンゼン、*n*-ヘプタン、クロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ニトロベンゼンのいずれも常法に従って精製し、特に充分乾燥したものを使用した。

ニッケルアセチルアセトナートは市販一級品をそのまま使用した。 π -アリアルニッケルプロミドはニッケルカルボニルと臭化アリ

*1 この報文を「ニッケル錯体によるオレフィンの低重合に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Eiichi HAYASHI, Masanori ŌTA, Mutsuji SAKAI, Yasumasa SAKAKIBARA, Norito UCHINO 京都工芸繊維大学繊維化学科: 京都市左京区松ヶ崎。

*3 Susumu NARUI 東洋紡績堅田研究所: 大津市本堅田町。

1) a) G. Wilke, *et al.*, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 5, 151 (1966); b) G. Wilke (内田安三訳), 化学と工業, 20, 1308 (1967); c) B. Bogdanović, G. Wilke, *Brennstoff-Chem.*, 49, 323 (1968)。

2) J. Ewers, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 5, 584 (1966)。

3) 荒川高晶, 工化, 70, 1738 (1967)。

4) 荒川高晶, 佐伯憲治, 工化, 71, 1028 (1968)。

5) M. Born, Y. Chauvin, G. Lefebvre, Nhu-Hung Phung, *Compt. Rend.*, 268, 1600 (1969)。

6) N.V. Obeshchalova, V.Sh. Fel'dbyum, N.M. Paschenko, *Zh. Org. Khim.*, 4, 1014 (1968); *Chem. Abst.*, 69, 4050 (1968)。

7) M. Uchino, Y. Chauvin, G. Lefebvre, *Compt. Rend.*, 265, 103 (1967)。

8) G.G. Eberhardt, W.P. Griffin, *J. Cat.*, 16, 245 (1970)。

ルから Corey ら⁹⁾の方法に従って合成し、それをトルエン溶液として使用に供した。トリエチルアルミニウムセスキクロリドは市販の Ethyl Corporation のものを用いた。トリフェニルホスフィン市販品をエタノールから再結晶して用いた。mp 79~80°C。

プロピレン (純度 99.0 vol%) はトリエチルアルミニウムのトルエン溶液を通して乾燥後、その所定量を耐圧ビンに凝縮、捕集し、使用に供した。

2.2 プロピレンの二量化

代表的な一例として、表1, 実験6について記載する。温度計, 三方コック2個をとりつけた200 mlの四つ口フラスコを窒素置換し、これに窒素気流下でニッケルアセチルアセトナート0.15 g (0.58 mmol), トリフェニルホスフィン2.45 g (9.33 mmol) およびトルエン100 mlを入れる。ついで、液温を20°Cに保ち、マグネチックスターラーでかきまぜながらトリエチルアルミニウムセスキクロリド6.5 g (26.3 mmol)を注射器を用いてじょじょに加え、触媒液を調製した。この触媒溶液に20°C, 常圧下で耐圧ビンに取ったプロピレン19.4 gを1時間かけて吹込み、さらに30分間その温度でかきまぜを続行した。この間、未反応プロピレンはガスだめに捕集した。つづいて、かきまぜながら反応液にメタノール20 mlと濃塩酸30 mlからなる混合液を少量ずつ滴下し、触媒を失活させる。トルエン層を分離し、水洗後、塩化カルシウムで乾燥し、ガスクロマトグラフィー分析を行なった。

触媒Wによる二量化は溶媒トルエンのつぎに、 π -アリルニッケルプロミドのトルエン溶液を注射器を用いて加えた以外は、全く同様にして行なった。

2.3 生成物の分析

分析はガスクロマトグラフィーにより、島津製GC-4AITを用い、セバコニトリルカラム(10m×3mm)、室温、ヘリウムキャリアーガスで行なった。同定はそれぞれ標品を用いて行ない、定量では内部標準物質としてメチルシクロヘキサンを用いた。

3 結果と考察

3.1 反応温度の影響

触媒Wの組成 $\text{Ni}(\text{acac})_2 : \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3 : \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (以下、 $\text{Ni} : \text{Al}_2 : \text{P}$ と略記する) = 1 : 45 : 16を用い、温度範囲-50~40°Cにおいて二量体生成物分布におよぼす温度の影響を調べた。その結果を表1に示す。低温の-50°Cを除いて、転化率は83%以上、二量体選択率は85%以上の結果が得られた。二量体は12種類の C_6 -オレフィンからなり、これらは炭素骨格からみるとヘキセン類(Hsと略記、各二量体の略号については表1, 脚註a)に記載)、2-メチルペンテン類(2-MPs)と2,3-ジメチルブテン類(2,3-DMBs)の三種に分けられる。後に述べるように、二量化反応の条件下では、生成 C_6 -オレフィン類の二重結合の移動による異性化が容易に起こるので、ここでは個々の C_6 -オレフィンの分布はさておき、上記の3種の炭素骨格のものについて温度による分布の変化を注目してみる。図1から明らかなように、温度による変化は著しいものではなかった。温度の上昇とともに2-MPsは77%から68%へ減少しているのに対し、2,3-DMBsは6%から15%へ増大している。Hsは約18%でほぼ一定

表1 反応温度の影響

触媒E: $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 0.58 mmol, $\text{Ni} : \text{Al}_2 : \text{P} = 1 : 45 : 16$
トルエン 100 ml, プロピレン 19.4 g

実験番号	1	2	3	4	5	6	7
温度(°C)	-50	-40	-30	-20	0	20	40
転化率(%)	25.9	82.4	93.1	82.8	85.9	86.1	83.5
二量体選択率(%)	86.9	94.6	95.8	87.1	78.7	85.1	89.2
二量体組成 ^{a)} (%)							
Hs	2.3	2.7	4.0	4.4	4.5	3.2	3.9
2-MPs	11.3	10.3	12.7	12.2	12.9	9.2	9.4
2,3-DMBs	2.6	1.9	2.9	3.0	2.6	2.6	2.9
4-MP-1	2.2	0.5	0.4	0.1	—	0.4	0.5
4-MP-2(t+c) ^{b)}	43.3	27.0	18.4	5.4	5.3	9.5	11.3
2-MP-1	11.1	8.3	6.2	6.9	6.7	6.8	7.7
2-MP-2	20.4	40.3	48.3	59.8	58.8	53.3	49.2
2,3-DMB-1	7.0	8.2	3.9	1.6	1.8	7.9	9.2
2,3-DMB-2	—	0.8	3.2	6.4	7.4	7.1	6.0

a) 二量体 C_6 -オレフィンは H=ヘキセン, MP=メチルペンテン, DMB=ジメチルブテンの略号で示され、例えば 4-MP-2(t+c) は 4-メチルペンテン-2 (トランス+シス) を意味する。なお、4-MP-1 および 4-MP-2 は、これらの炭納骨格からして 2-MPs として取り扱った。

b) ガスクロマトグラフィーでの分離が不完全であった。

図1 反応温度の影響

○—○, △—△, □—□: 触媒E 反応条件: 表1に記載
●, ▲, ■: 触媒W (π - $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}$)₂ 2.0 mmol
 $\text{Ni} : \text{Al}_2 : \text{P} = 1 : 1 : 1$

を示した。なお、触媒Wの場合、使用した $\text{Ni} : \text{Al}_2 : \text{P}$ の比が異なっていたが、触媒Eの場合とほぼ同様な傾向を示した。また、Wilke ら¹⁰⁾はトリフェニルホスフィン添加の π -アリルニッケル系触媒、-20°Cでの二量体分布として2-MPs 73.9%, Hs 21.6%, 2,3-DMBs 4.5%を報告しているが、ほぼ同一分布が同温度における本実験からも得られた。

つぎに、同一炭素骨格をもつ二量体の反応温度による分布の変化を、2-MPsを例にとってみると、表1において温度の上昇とともに2-MP-2が急激に増加し、-20°Cでは最高値(59.8%)に達しているが、逆に4-MP-2は0°Cで最低値(5.3%)を示し、両者いずれも低温において著しく変化している。この著しい変化は、本質的には反応条件下でのオレフィン類の異性化に原因するものと思われる。事実、図2に示されているように、2-MPsにおいて2-MP-2と4-MP-2(t+c)とがそれぞれしめる割合(百分率)は、-20°C以上では各温度におけるそれらの平衡組成値(表2)とかなりよく一致している。しかしながら、高温部では平衡組成値からのずれが大きくなっている。特に異性化の比較のおそい2,3-DMBsにおいて、このような傾向が顕著に認

9) E. J. Corey, M. F. Semmelhack, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2755 (1967).

図 2 反応温度による 2-MPs の組成変化^{a)}

—○—, —△—: 触媒 E, ●, ▲: 触媒 W, ---x---: 実測により求めた平衡組成値 (表 2 参照)

a) 2-MP-2 と 4-MP-2(*t+c*) だけを明示している。

表 2 2-MPs の平衡組成^{a)}

触媒 E: Ni(acac)₂ 0.1 mmol, Ni: Al₂: P=1: 20: 10
トルエン 40 ml, 出発物質 4-MP-1 12 mmol

温度(°C)	-40	-20	0	20	25 ^{b)}
平衡組成(%)					
4-MP-1	~0	~0	~0	~0	0.2
4-MP-2(<i>t+c</i>)	6.0	6.0	6.8	8.2	9.5
2-MP-1	7.1	8.5	8.8	9.3	11.4
2-MP-2	86.9	85.5	84.5	82.5	78.9

a) 上記の条件下で異性化を行ない、平衡組成値を実測した。

b) "Landolt Börnstein Zahlenwert und Funktionen" (6 Aufl. II Bd. 4 Teil, 266 (1961)) に記載されている $\Delta G^\circ_f/T$ (25°C, ガス) を基にして計算した値である。

められた⁴⁾。これは温度が高くなると異性化に対する触媒活性が再び低下することによるのであろう。触媒による異性化の詳細については、改めて報告する予定である。

3.2 トリフェニルホスフィンの量的影響

3.2.1 触媒活性におよぼすトリフェニルホスフィンの量的影響 Wilke ら¹⁰⁾ は π -アリル系ニッケル触媒において、 π -C₆H₅Ni·(AlX₄) および π -C₆H₅Ni(AlX₄)(PR₃) は触媒活性を有するが、 π -C₆H₅Ni(AlX₄)(PR₃)₂ は不活性であることを報告している。触媒 E においても、その触媒活性はトリエチルアルミニウムセスキクロリドとトリフェニルホスフィンの相対比に支配され、表 3 に示されているように、P/Al₂ の比が 0 から 1 までは良好な活性を示すが (実験 1~3, 7, 8), その比が 1 を大きく越えると活性が著しく低下し (実験 4, 6), 5.33 では不活性であった (実験 5)。この結果は Wilke らの結果とともに、触媒の活性種および作用機構との関連において興味あることである。触媒 E において、ニッケルに対し多量のトリフェニルホスフィンが存在しても、P/Al₂<1 であると良好な活性を示すことから、トリエチルアルミニウムセスキクロリドの作用は、活性中心のニッケルを hard Ni 型から soft Ni 型へ転換するだけでなく、ニッケルへ多数のトリフェニルホスフィンの配位を抑制しているものと思われる。おそらく、P/Al₂<1 の条件下では、ニッケルにトリフェニルホスフィンが 1 個配位した活性を有するものが多く存在しているのである

*4 著者らの実測によると、異性化の初期相対速度は H-1>4-MP-1>2-MP-1>2,3-DMB-1 の順であった。なお、0°C における 2,3-DMBs の平衡組成値は 2,3-DMB-2 95.2%, 2,3-DMB-1 4.8% であった (向井, 多賀野, 永田, 林, 酒井, 榎原, 内野, 日本化学会第 23 年会講演)。

表 3 触媒 E の活性におよぼすトリフェニルホスフィンの量的影響

Ni(acac)₂ 0.58 mmol, トルエン 100 ml, プロピレン 20.7 g, 20°C

実験番号	Al ₂ /Ni (モル比)	P/Ni (モル比)	P/Al ₂ (モル比)	転化率 (%)	二量化選択率 (%)	活性度 ^{a)}
1	45	0	0	72.8	64.6	高
2	30	16	0.53	90.4	90.6	高
3	15	16	1.07	95.5	78.5	高
4	12	16	1.33	19.6	51.8	低
5	3	16	5.33	~0	~0	不
6	3	6	2.00	14.6	27.2	低
7	3	3	1.00	96.3	86.8	高
8	3	1	0.33	98.6	77.8	高

a) 高=高活性, 低=低活性, 不=不活性の略

う (3.2.2 および 3.5 参照)。なお、ニッケルに対する多量のアルミニウム化合物の使用は、活性種の濃度の増大と触媒系の安定性をもたらすものと思われる。Eberhardt ら⁸⁾ は R₃R'P[(R₃P)·NiCl₃]-Al₂(C₂H₅)₃Cl₃ 触媒 (R=イソプロピル, R'=ベンジル基) において、Al₂/Ni 比を増大すると二量化速度がはやくなることを指摘している。

3.2.2 二量体分布におよぼすトリフェニルホスフィンの量的影響 温度 20°C, Al₂/Ni=45 において、P/Ni 比が二量体分布におよぼす影響を図 3 に示す。図 3 の一連の実験において、転化率および二量化選択率はトリフェニルホスフィンが存在しない場合が最も悪く、それぞれ 73%, 65% であった。P/Ni=4 ではそれらの値は 86%, 81% に向上した。トリフェニルホスフィン量による二量体分布の変化をみると、P/Ni 比が増加すると、2-MPs はほとんど変化しないが (約 71%), Hs は 23% から 14% へ減少し、2,3-DMBs は 3% から 15% へ増加した。しかし後者 2 物質の場合、P/Ni 比が約 8 以上においてはほぼ一定値を示した。トリフェニルホスフィンが存在しない場合 (P/Ni=0) も触媒が活性であること、P/Ni 比が 0~8 において二量体分布が変化すること、さらに Wilke ら¹⁰⁾ による活性種についての知見 (3.2.1) などから、P/Ni=0~8 においては、トリフェニルホスフィンがニッケルに配位していない活性種と 1 個配位している活性種とが存在し、P/Ni が 8 に近づくにつれて後者が多くなり、その変化につれて二量体分布も変わるものと考えられる。さらに、

図 3 トリフェニルホスフィンの量的影響

触媒 E: Ni(acac)₂ 0.58 mmol, Ni: Al₂=1: 45
トルエン 100 ml, プロピレン 19.4 g, 20°C

P/Ni 比が約 8 以上になると、その分布の変化が見られないことは、活性種としてはトリフェニルホスフィン 1 個が配位したものだけが、別に不活性種として 2 個またはそれ以上のトリフェニルホスフィンが配位したものが存在していることを示唆するものである。3・2・1 において、P/Al₂ 比が 1 を越えると触媒の活性が著しく低下することを述べたが、これはおそらくそのような条件になると、2 個以上のトリフェニルホスフィンが配位した不活性型が多くなることによるものであろう。

3.3 溶媒の影響

いくつかの溶媒について、触媒 E を用い、温度 20°C で二量化反応を行なった結果を表 4 に示す。トルエン、ベンゼン、*n*-ヘプタンなどの炭化水素、クロルベンゼン、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素では、いずれも二量化反応は容易に進行し、転化率、二量体選択率ともに 80% 以上であった。これら溶媒において、反応速度や触媒の寿命(安定性)の相違は別として、二量体分布、特に炭素骨格別分布に関してはわずかな相違しか認められなかった。ただ個々の二量体分布において、*n*-ヘプタンの場合、異性化速度がおそいためか、ほかの溶媒に比べ、異性化による二次生成物である 2-MP-2 や 2,3-DMB-2 (3.4 参照) が少ないことが認められた。なお、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル化合物やニトロベンゼン中では二量化反応は進行しなかった。

表 4 溶媒の影響

触媒 E: Ni(acac)₂ 0.58 mmol, Ni:Al₂:P=1:45:16
溶媒 100 ml, 温度 20°C, プロピレン 20.7 g

実験番号	1	2	3	4	5	6
溶媒	トルエン	ベンゼン	<i>n</i> -ヘプタン	クロルベンゼン	塩化メチレン	クロロホルム
転化率 (%)	86.1	87.0	80.0	85.5	79.0	91.0
二量体選択率 (%)	85.1	80.6	86.1	83.6	80.4	70.2
二量体組成 (%)						
Hs { H-1+H-3(<i>t</i>)	3.2	4.1	3.5	3.3	3.1	3.8
Hs { H-3(<i>c</i>)+H-2(<i>t</i>)	9.2	13.2	12.5	10.0	9.9	12.0
Hs { H-2(<i>c</i>)	2.6	2.9	3.3	3.0	2.6	3.0
Hs の合計	(15.0)	(20.2)	(19.3)	(16.3)	(15.6)	(18.8)
2-MPs { 4-MP-1	0.4	0.2	1.4	—	—	—
2-MPs { 4-MP-2(<i>t+c</i>)	11.7	9.5	23.2	8.1	6.7	7.3
2-MPs { 2-MP-1	6.9	7.7	10.2	6.6	7.0	5.4
2-MPs { 2-MP-2	50.9	51.5	34.6	55.9	53.4	54.2
2-MPs の合計	(69.9)	(68.9)	(69.4)	(70.6)	(67.1)	(66.9)
2,3-DMBs { 2,3-DMB-1	7.9	6.1	8.5	5.7	9.2	4.3
2,3-DMBs { 2,3-DMB-2	7.1	4.9	2.8	7.5	8.2	10.0
2,3-DMBs の合計	(15.0)	(11.0)	(11.3)	(13.2)	(17.4)	(14.3)

3.4 一次生成物の推定

3.1 で述べたように、二量化生成物としてプロピレンの炭素-炭素の開裂がないとして期待される、すべての C₆-オレフィンが見出されているが、反応機構を解明するために、これらのうちのどれが一次生成物であるかを知ることが必要である。そこで異性化の比較のおそい低温 -50°C を選び、液化プロピレン-トルエン溶液にあらかじめ調製した触媒溶液を加えて反応を開始させ、いわゆるゼロ転化率法を試みた。その結果を図 4 に示す。転化率は二量体選択率を 100% として二量体収率から計算したものであって、反応時間 3 分で 5.4% の転化率を示した。図 4 から 2-MPs のうちで、2-MP-1 と 4-MP-1 はあきらかに一次生成物であり、また 4-MP-2 は 4-MP-1 のはいり異性化から生成されることも考えられるが、その経時変化からみてこのものもおそらく一次生成物である。他方、2-MP-2 はあきらかに二次生成物である。2,3-DMBs に関しては、2,3-DMB-1 のみしか認められない

図 4 転化率と二量体分布との関係^{a)}

触媒 E: Ni(acac)₂ 0.1 mmol, Ni:Al₂:P=1:45:16
トルエン 120 ml, プロピレン 10.5 g, -50°C

a) Hs: ほとんど H-2, 2,3-DMBs: 全量 2,3-DMB-1

から 2,3-DMB-1 が一次生成物である。Hs については、ガスクロマトグラフィーによる分析が不完全なものと H-1 の異性化が非常にいやために明確なことは言いえないが、その組成が主として H-2 からなることと低転化率、1.3% の時点で H-1 がわずかながら認められたことから、おそらく H-1, H-2 ともに一次生成物であろう。Lefebvre ら⁷⁾ は NiCl₂[P(C₆H₅)(C₆H₁₁)₂]₂-Al(C₂H₅)₂Cl 触媒、-60°C で同様に進行しない、多少高い転化率 (15% 以上) による結果からではあるが、ほぼ同様な結論を得ている。

3.5 反応機構

本二量化の反応機構について著者らは従来の研究報告をも考慮し、つぎの機構によるものと考え、主として機構との関連において二量体分布の説明を試みる。

反応活性種としては、Wilke ら^{1b,c)} が指摘しているように活性種は π-アリル系を形成しているのか、Eberhardt ら⁸⁾ が考えているように形成していないのかが問題であり、本研究において、触媒 E と W とが、二量体分布に関しては同様な結果を与え(3.1)、積極的にそのいずれを支持するともいえないが、著者らはニッケルヒドリド錯体 HNi(PR₃)₂X¹⁰⁻¹²⁾ が実在すること、触媒 E がエ

図 5 二量体の生成機構

- 10) a) M. L. H. Green, T. Saito, *Chem. Commun.*, 1969, 208; b) M. L. H. Green, H. Munakata, *Chem. Commun.*, 1969, 1287.
- 11) K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 8, 519 (1969).
- 12) Suresh. C. Srivastava, M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 18, P 30 (1969).

チレンをも容易に二量化すること^{2,13)}, また本触媒ではトリフェニルホスフィンが2個またはそれ以上ニッケルに配位したものは不活性であると推察されること (3・2・2) などから, つぎに示す (A) および (B) が真の活性種, (C) は不活性種であると考え

L=溶媒, P=トリフェニルホスフィン

る。さらに二量化反応は活性種 (A) および (B) に配位している溶媒 (L) のプロピレンによる置換, 配位ではじまり, これを溶媒との関連においてみると, 良溶媒である芳香族炭化水素やハロゲン化炭化水素は, それらの電子構造により活性種に適度の安定性と反応性を賦与するものと思われる。

活性なニッケルヒドリド錯体の生成後は, これに2回にわたるプロピレンの配位, 挿入と最後に β -H 脱離の各段階を経て二量体を生成するとともに, 活性なニッケルヒドリド錯体を再生し, 反応は接触的に反復される。このような反応機構で与えられる二量体の種類は, 3・4 で推定した二量化の一次生成物とよく一致する。なお, 本反応においても2個目のプロピレンの挿入段階 (a_{11} , a_{12} , b_{11} , b_{12}) が律速段階であって¹⁴⁾, a_1 および b_1 の段階は平衡関係が成立しているものとして¹⁵⁾, 以下さらに考察を加えてみる。

まず, 二量体が好選択率で得られるのは, Ni-C₃ が Ni-H と平衡関係において存在しており, これにプロピレンの挿入によって生じる Ni-C₆ が不安定なために, 3個目のプロピレン挿入より β -H 脱離の方がすみやかに起こることと, β -H 脱離によって生成された C₆-オレフィン類は主として内部オレフィンにすみやかに異性化し, これら C₆-オレフィンはその立体構造から Ni-R に挿入しがたいことによるものと説明される。つぎに, 図5の各反応経路による二量体の相対的生成比を, 図4におけるゼロ外挿値から求めると, 反応条件: -50°C, Ni : Al₂ : P=1 : 45 : 16 に

おいてはつぎのとおりである。これらの値から, n -プロピルニッ

$a_1 \rightarrow a_{11}$ 経路	4-MP-1+4-MP-2($t+c$)	57(%)	} 63(%)
$a_1 \rightarrow a_{12}$ 経路	2,3-DMB-1	6	
$b_1 \rightarrow b_{11}$ 経路	H-1+H-2($t+c$)	19	} 37(%)
$b_1 \rightarrow b_{12}$ 経路	2-MP-1	18	

ケル中間体 (II) ヘプロピレンの挿入の b_{11} と b_{12} の経路がほぼ 1 : 1 の比でもって進行しているのに対し, i -プロピルニッケル中間体 (I) へのプロピレンの挿入においては, a_{11} 経路に比べ a_{12} 経路が著しくおそい (約 1/10) ことがわかる。この a_{12} 経路のおそいのは (I) の i -プロピル基のメチル基と配位, 挿入プロピレンのメチル基との間で生じる立体障害に主として原因するものと思われる。また, 3・1 で温度の上昇は 2-MPs を減少させ, 2,3-DMBs を増加させることを知ったが, これは温度の上昇によって, この立体障害の大きい経路 a_{12} の相対速度が高められることによるものとして説明される。さらに, 図5に示した各経路による二量体の生成割合, トリフェニルホスフィンの有無, ホスフィン化合物の種類による分布の相違などの問題があるが, 目下のところこれらを合理的に説明することは困難である。ただここでは, トリフェニルホスフィンの添加が 2,3-DMBs の増加, Hs の減少, 2-MPs の無変化をもたらすことから (図3), その添加によって $a_1 \rightarrow a_{12}$ と $b_1 \rightarrow b_{12}$ の経路, すなわちいずれも2個目のプロピレンの挿入がその末端炭素とニッケルとが結合する形式をとる経路^{*5)}の相対速度が増大すること, また $a_1 \rightarrow a_{11}$ 経路と $b_1 \rightarrow b_{12}$ 経路の速度変化の相殺の結果として, 見掛上, 2-MPs が一定値を示していることがうかがえることを指摘することにとどめる。

(昭和44年4月, 日本化学会第22年会および昭和45年4月, 日本化学会第23年会講演)

*5 プロピレンの挿入に関連し, 著者らの一人は Ni(CO)₄-AcOH-P(C₆H₅)₃ 触媒によるプロピレンの接触カルボキシル化において (160°C), P/Ni=0 では生成物 i -酪酸と n -酪酸の比, $i/n \approx 3$ であるが, P/Ni=2 では $i/n \approx 1$ となり, トリフェニルホスフィンの添加によって Ni-H+CH₂=CH-CH₃ $\rightarrow$ Ni-CH₂CH₂CH₃ の挿入形式が増加することを認めている (国近, 榊原, 岡本, 高木, 日本化学会第23年会講演)。なお, Ni(CO)₄ または Ni(CO)₂[P(C₆H₅)₃]₂-ルイス酸触媒でもプロピレンが二量化されることは⁵⁾, 両反応の関連性という点からも興味深いことと思う。

13) 山崎, 榊原, 内野, 日本化学会第24年会講演 (1971)。

14) R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4717 (1965); *Accounts Chem. Res.*, 1, 186 (1968)。

15) J. Chatt, R. S. Coffey, A. Gough, D. T. Thompson, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 190; R. F. Heck, *Accounts Chem. Res.*, 2, 10 (1969)。