有機金属錯体の触媒反応

水素化と酸素化

大塚 齊之助*

Catalysis by Organometallic Complexes.

Hydrogenation and Oxygenation.

Seinosuke OTSUKA*

I. はじめに

ここでは遷移金属，ことに第8族の金属のつくる錯体に限った。それというのも，最近の錯塩化学のめざましい進展のうちでも特に第8族金属の化学が興味があるからである。その興味は触媒反応との密接な関係が見出されることもある。本小総説では，この後周期遷移金属錯体が水素，酸素および関連する単純な分子とどのような錯体をつくるか，それらの錯体の生成反応の性質とそれに伴う，金属イオンの方の電子状態の変化をまずかなり詳しく概観し，ついで，それらと水素添加，酸素酸化反応との関連をみ，錯体触媒反応の本質にアプローチしたいと思う。

表題は有機金属錯体とあるが，これにとらわれないことにする。したがって，Zn, Alなどの典型元素を含むいわゆる有機金属の触媒作用には全くふれないことを最初にお断りせねばならない。

II. 酸化的付加と還元的脱離

$4d^8, 5d^8$ 錯体への酸化的付加反応とその逆反応は後述するように後周期遷移金属が行なう種々の触媒反応と密接な関連がある。Pt(II), Ir(I), Rh(I)などの平面錯体では酸化的付加反応は次のように表わされる。

Os(O), Ru(O)の5配位の錯体では1配位子の置換を含

* 大阪大学基礎工学部(大阪府豊中市待兼山)

* Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science, Osaka University (Machikaneyama, Toyonaka-shi, Osaka-fu, Japan)

む。

[1], [2] 共に d_8 の安定な6配位八面体への変化となる。接触反応との関連で興味があるのは， H_2, O_2, CO などの非極性結合，あるいは HX, RX などの極性結合がこの付加にあずかり，その付加がしばしば解離と平衡にあることである。金属表面への解離吸着と脱着現象に対応している。さらに， H_2 の付加はほとんどの場合シス付加であるし， X_2, HX の付加ではトランス付加が多いなど立体規則的に付加が行なわれることも注目される。錯体の触媒反応にはこの可逆的酸化付加反応が必須の過程として含まれると考えられる。たとえば水素化，ヒドロシリル化 (R_3SiH のオレフィン，アセチレンへの付加)，ヒドロフオルミル化，エチレンの二量化，フォスフィン，イソシヤナイドの酸化反応にみられる。

1. 熱力学的考察 d^8 錯体への H_2 の酸化的付加を例にとる。

この反応が右へ進むためには

でなければならない¹⁾。ただし， E_{M-H} はM-Hの結合エネルギー， E_{H-H} は水素分子の結合エネルギー，Pは昇位エネルギーである。平面錯体の場合([1]式)では $nd_8^8 dz_{x^2}^2$ から $nd_8^6 nd_{z^2}^1 (n+1)p$ への昇位エネルギーになる。これは金属の有効核荷電 (Z^*)に敏感に左右される。金属イオンの荷電が増えたと(酸化数が増えたと)急増する。 E_{H-H} は103 kcal/mol。 E_{M-H} の方は Z^* の影響をうけるが，Pほどではない。たとえば，シス-IrH₂-

$\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ の $\nu_{\text{M-H}}$ は $2190, 2100 \text{ cm}^{-1}$, シス- $\text{RhH}_2-\text{Cl}(\text{Py})(\text{PPh}_3)_2$ の $\nu_{\text{M-H}}$ は $2143, 2075 \text{ cm}^{-1}$ となり²⁾, 同じ酸化状態では M-H の力の定数はさほど変わらないとみてよからう。[4] 式の関係で昇位エネルギー, P の影響が最も大きいことは次のような酸化数の影響からわかる。

Au(III) から Au(V) への酸化的付加の例はまだみられない。Pt(II) から Pt(IV) の例は X_2, HX の付加によってよくひきおこされ, H_2 の付加では酸化的付加がおこったとみられる例は稀であるが, Ir(I), Rh(I) では後に多数の実例を示すように, 豊富となってくる。最も容易に進むのは Os(O), Ru(O), Fe(O) の錯体であろう。それらへの HX, X_2 の酸化的付加の平衡は右へ片寄りすぎているために逆反応はおこりにくくなる。この点 Ir(I), Rh(I) などと異なる。

非可逆的な酸化的付加反応は何も d^8 に限らず広く低原子価状態のたいていの錯体が行なうことになり, 酸化的付加ないし置換反応はごくありふれてくる。 d^{8-10} の例を少し記しておく。Ru(O) $\rightleftharpoons$ Ru(II) の可逆反応の例は後に述べる。

酸化的付加が可逆的に行なわれるためには, 水素付加ならば,

でなければならないことは明かである。[4b] が成立するには, P, $\text{E}_{\text{H-H}}$ の間に微妙な関係が保たれねばならない。問題を複雑にしているのは他配位子の影響である。[5] から [10] の酸化的付加が非可逆的である理由としては $\text{M}^{n+}-\text{X}$ の結合エネルギーがかなりきいてきてい

ると考えられる。ハロゲン, ハロゲン化水素では [6] 式が非可逆であるのに対し, 水素分子では可逆となる例がみられる。

$\text{RuCl}_2(\text{P-P})_2(\text{P-P} : \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)$ にナフタレンナトリウムを作用させるとアリーニ錯体, $\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)-(\text{P-P})_2$ が得られる⁶⁾。化学的挙動, たとえば減圧で熱分解 ($50^\circ/10^{-3}\text{mm}$) させると, ナフタリンが昇華してくるとか, 1 モルの Et_3P でナフタリンが追出されるとか, I_2 を作用させると HI は生成しないで,

[11] のように I_2 によりナフタリンが置換されるといった諸事実はナフタリン環が面配位 (π -アリーニ) していることを思わせる。ところが, 物理性質, たとえば, nmr には非常に高い磁場, τ 18.6 に二本の doublet があらわれ, 明かに Ru-H 種の存在を示し, 赤外スペクトルもこれを裏がきして $\nu_{\text{Ru-H}}$ に相当する吸収が 1802 cm^{-1} に認められた。これらのことは [12] 式のような Valence tautomerism (原子価互変) によって説明されるであろう。

(A) $\rightarrow$ (B) は一種の酸化的付加とみなされ, (B) では Ru(II), すなわち, d^6 の六配位構造と考えられる。したがって, Ru(O) に対し X_2, HX では [4a] となるが Ar-H で [4b] の条件が充たされたとみられる。

Ir(I), Rh(I), Pt(II) などでは H_2 のみならず, HX, RX の可逆的付加がみられ, Ir(I) では Vaska の錯体 $\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ への O_2 の可逆付加が有名である。

定量的比較に供し得る資料は少ないが, 酸化的付加の傾向は $\text{Au(III)} \ll \text{Pt(II)} < \text{Ir(I)} < \text{Os(O)}$ の順に増大してゆく傾向は認められる。

2. 速度論的考察 $3d^{8-10}$ では不活性ガス構造をとる例は Fe(O), Co(O), Ni(O) などによくみられそれほど珍しいとは見えない。しかし, $4d^8, 5d^8$ になると 4 配位平面構造が圧倒的に多くなる (価電子数 16)。

$4d^8, 5d^8$ の平面錯体で配位子置換ないし交換が不安定な 5 配位の中間体を通るとみられる場合がよくある。こ

のような場合の速度式は一般に次の形で表わされる⁷⁾。

$$\text{Rate} = k_1[\text{complex}] + k_2[\text{complex}][\text{Y}]$$

ただし、Yは攻撃する求核試剤である。この式は溶媒分子の関与反応と求核試剤の関与する反応の二つが同時に起こっていることを示す。二分子反応では五配位ないしそれ以上の中間体が含まれることになる。

配位子置換ないし交換反応が酸化的付加を含むときには d^8 平面錯体ならば、その非結合電子は d_z^2 に転ずることと荷電の増加とに助けられ6配位をとることが容易になる。このとき中間体である6配位八面錯体がかかなり安定化し、取り出され得る場合すらある。後述の Pt(II) ⇌ Pt(IV) の例である。まず前者の機構、すなわち中心金属の酸化数に変化がないとみられている例をみよう。

有名な Zeise 塩, $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ の 1M HCl-MeOH 中での nmr を調べると、 $\delta = -5.37$ ppm (SiMe₄ 基準) に Singlet がみられる。同じ溶媒中のフリーのエチレンの δ は -4.83 ppm である。この Zeise 塩にフリーのエチレンを加えるとただ一つの吸収しか示さない。 -75°C にしても巾広くなるだけで二本に分離しない。その吸収位置はフリー C_2H_4 /配位 C_2H_4 の比に依存し、この比が大きくなるにつれ $\delta = -4.83$ ppm に近づく。このことから交換は 70 回/秒以上の速度と推定される⁸⁾。この速かな配位エチレンの交換機構には [13], [14] の二通りが考えられる。

同じ平面構造の $\text{Rh}(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (acac: アセチルアセトナート) のエチレンの交換がやはり nmr で調べられたが Pt(II) の場合と全く同じような現象が認められるのでこのエチレンもまた非常な速度で交換が行なわれていることになる⁹⁾。その交換速度はエチレン濃度に依存するようなので中間に5配位錯体が考えられ、[14]の機構らしくみえる。

次に酸化的付加が含まれる交換反応の例を紹介しよう。トランス-PtHCl(PEt₃)₂ は D₂O により H-D 交換がおこるが DCl によって促進される。

10%, 25% D₂O を含む アセトン中での交換の速度式は [16] 式のようになった¹⁰⁾。

$$-d[\text{PtHCl(PEt}_3)_2]/dt = (k_1 + k_2[\text{Cl}^-]) \times (\text{D}^+)(\text{PtHCl(PEt}_3)_2) \quad \dots\dots\dots [16]$$

$$k_1 = 4.1 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}, k_2 = 6.0 \text{ M}^{-2}\text{sec}^{-1} \text{ であった。}$$

右辺の第2項は6配位中間体の存在を推定させる。その反応には次のような機構が含まれると思われる。

実際、中間体、トランス-PtH₂Cl₂(PEt₃)₂ はトランス-PtHCl(PEt₃)₂ に HCl を付加させてつくられる¹¹⁾。

平面の Ir(I) 錯体(Vaska の錯体)への H₂, O₂, CH₃I の酸化的付加の速度が調べられた¹²⁾。[18], [19] は逆反応が確かめられている。

Halpern らの測定結果から一部を表 1, 2 に抜き出した。上のすべての反応が次の2次の速度式に従う。

$$-d[\text{IrX(CO)(PPh}_3)_2]/dt = k_2[\text{IrX(CO)(PPh}_3)_2][\text{YZ}] \quad \dots\dots\dots [21]$$

表1から IrX(CO)(PPh₃)₂ への H₂ と O₂ の付加に共通

表1 IrX(CO)(PPh₃)₂ + YZ → IrXYZ(CO)(PPh₃)₂ の速度

X	YZ	溶媒	温度	k ₂ (M ⁻¹ sec ⁻¹)
Cl	H ₂	ベンゼン	30	0.93
		DMF	30	1.86
Br	H ₂	ベンゼン	30	14.3
		ベンゼン	30	>10 ⁸
Cl	O ₂	ベンゼン	30	3.9×10 ⁻²
		DMF	30	1.75×10 ⁻¹
Br	O ₂	ベンゼン	30	1.07×10 ⁻¹
		ベンゼン	30	0.41
Cl	CH ₃ I	ベンゼン	30	3.9×10 ⁻⁸
		DMF	30	4.1×10 ⁻²
Br	CH ₃ I	ベンゼン	30	1.8×10 ⁻⁸
		ベンゼン	30	1.05×10 ⁻⁸

点が存在することが読みとれる。すなわち、両者共に反応速度は

となる。また、表2に示されているように $4H^*$ は 10.8 から 13.1 kcal/mol, $4S^*$ は -20 eu 前後である。活性化のエントロピーが大きく負であることと極性溶媒中の方が反応速度が速いことは遷移状態へ移る際にきわめて立

表2 活性化パラメーター

X	YZ	溶 媒	$4H^*$ kcal/mol	$4S^*$ eu
Cl	H ₂	ベンゼン	10.8	-23
Br	H ₂	ベンゼン	12.0	-14
Cl	O ₂	ベンゼン	13.1	-21
Br	O ₂	ベンゼン	11.8	-24
I	O ₂	ベンゼン	10.9	-24
Cl	CH ₃ I	ベンゼン	5.6	-51
		DMF	16.4	-10

体的に窮屈になるとか、より極性になることを思わせる。 CH_3I の付加は H_2 , O_2 とかなり異なった様子を示している。逆に $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2 > \text{IrBr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2 > \text{IrI}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ となっている。速度は H_2 , O_2 の付加よりはるかに遅い。このことは CH_3I の解離エネルギーが H_2 , O_2 にくらべ低いことや熱力学的見地 ([20]の逆反応は [18], [19] のように容易におこらない) からは一見奇異に感ぜられる。 CH_3I の付加で溶媒がベンゼンから DMF になると -51 eu という大きく負の $4S^*$ が -10 eu と負の値ではあるがその絶対値はずっと小さくなっている。この関係は Menshutkin 反応, $\text{R}_3\text{N} + \text{RX} \rightarrow \text{R}_3\text{N}^+\text{X}^-$ に似通っている。Vaska 錯体はかなり Lewis 塩基性が強い部類に属することを思わせる。

Halpern らは Menshutkin 反応との類似から遷移状態に (1) のような極性の中間体が (2) より妥当だと考えた。

Wilkinson らはやはり平面の $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ への CH_3I 酸化付加で 6 配位 $\text{Rh}(\text{III})$ の錯体 $\text{RhClI}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2$ (ICH_3) を得た¹³⁾。 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ について後に触れるが上記錯体は溶媒中で 1 分子の PPh_3 を解離する。2 分子の CH_3I が付加しているが非常に変わっているのはそのうちの 1 分子の CH_3I はそのまま配位していることで、その分子は当然 I で $\text{Rh}(\text{III})$ に結合していることになる。(1) のような遷移状態は考えにくい。酸素分子 (電子親和性ははるかに水素分子より大きい) と同じ動

力学的挙動を示すことは水素分子も求電子の付加を行なうとみる方が妥当であろう。 CH_3I の攻撃もヨウ素の空の 5d (あるいは 5d-6p_z) をもって行なうであろうが CH_3 -のためにそのエネルギーレベルはかなり高くなっていると思われる。

錯体の反応の energetics は linear free energy relationship¹⁴⁾ (LFER) がみられる場合とそうでない場合がある。原系と生成系との間の $4F$ (自由エネルギー差) と $4F^*$ (活性化の自由エネルギー差) が平行に動くかそうでないかである。Zeise 塩はじめ多くの平面錯体の行う反応でしばしば $4F$ と $4F^*$ に平行関係が認められないことが注目される。

$[\text{PtCl}_4]^{2-}$ の最長波側の d-d 遷移が $21,000 \text{ cm}^{-1}$ に起りこれは $b_{1g}(d_{xz})$ から空の $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ への遷移と帰属される¹⁵⁾。この錯塩とエチレンとの反応は非常に遅い (SnCl_2 を少量加えると加速される) が、生成する Zeise 塩 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ の対応する $b_2(d_{xy})$ から $a_1(d_{x^2-y^2})$ への d-d 遷移は $29,800 \text{ cm}^{-1}$ に起る。すなわち、Zeise 塩の方が約 $8,000 \text{ cm}^{-1}$ (23 kcal) 安定である¹⁵⁾。ところが Zeise 塩におけるエチレン交換は前述のように瞬間的といつてよいほど速い。このエチレンの交換では $4F$ は 0 であり、 $[\text{PtCl}_4]^{2-} \rightarrow \text{Zeise 塩}$ の変化の $4F$ は -23 kcal であるから LFER の関係からは $4F^*$ はエチレンの交換の方が大きくなりその速度は遅くなることが予想されるのである。動力学的な lability はそれらの錯体が反応に利用されやすい空の配位座を有している点に主原因があるように思える。空の配位座は溶液中では溶媒分子が埋めている。その配位が弱く攻撃してくる分子に容易にとってかわり得るならば $4S^*$ を大きな負にならないようにし反応速度に好ましい効果をもたらす。

III. 水素分子の活性化と接触還元

1. ハイドライド錯体の生成 水素分子との反応で M-H 結合をつくる錯体、すなわち水素の解離吸着に相当する反応を行なう錯体は今日ではかなり多数知られている¹⁶⁾。M-H 結合生成反応は形式的には次のような反応がみられる。

- i) 金属-金属結合を切る反応
- ii) 置換反応
- iii) 付加反応

i) の例としては $d'-d'$, d^2-d^2 の複核錯体と水素分子との反応が知られている。 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]^{4-}$ などでは $d_s^2 d_{z^2}^1$ の $d_{z^2}^1$ 同志が金属-金属結合をつくっているとみなされる。水素分子がこれに近づき、おそらく多中心遷移状態を経て M-H を生成するであろう ([22] 式)。

つまり、水素分子はホモリシスを受けたとみられる。

H₂の付加に関連して興味深いのは $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$ は水溶液で RX, O₂ をも付加する点である。

d⁹-d⁹ の例としては Co₂(CO)₈, [Cu(OCOCH₃)₂]₂ と水素との反応があげられよう。前者は HCo(CO)₄ を与え、後者は安定な水素化物は検出されないが, Cr₂O₇²⁻ などの金属イオンの水素による還元を接触し、その kinetics から存在が推定されている^{17a)}。

ii) の例には次のような水素分子のヘテロリシスをおこす場合が多い。

Ru≡Cl₃³⁻, Rh≡Cl₃³⁻ などもオレフィンの水添には有効でないが Fe(III), Cr(VI) の水素による接触還元能をもって、これらと水素との反応はやはりヘテロリシスをおこすものと考えられている^{17b)}。すなわち、不安定な水素錯体, HRuCl₃³⁻, HRhCl₃³⁻ の存在が推定されている^{17b)}。[26] 式の右向きの反応はエタノール、あるいはアンモニア水溶液に 95°C, 50 atm の水素を作用させることにより高収率で進む¹⁸⁾、逆反応は PtHCl(PEt₃)₂ を熱塩酸で処理すると実現できる。もし、これに低温エーテル中で無水塩酸ガスを作用させると酸化的付加反応([17] 式参照)をおこさせることができる。PtH₂Cl₂-(PEt₃)₂ は熱的に不安定である。固体状態でも HCl をゆっくり放出し、溶液では速かに HCl を失う¹⁹⁾。

iii) Vaska 錯体への水素分子の酸化的付加は金属表面への解離吸着を思わせる。同様な付加が RhCl(PPh₃)₃, RhCl(AsPh₃)₃ にみられる。赤色の RhCl((PPh₃)₃) のベンゼン、クロロホルム、酢酸などの溶液に水素を通すと黄色の RhClH₂(PPh₃)₂ が得られる。クロロホルム溶液から得た二水素化物は結晶状態ではこの組成であるが溶液中では RhClH₂(PPh₃)₂S (S; 溶媒) の 6 配位 (A) になっていることが nmr からわかる。実際 CH₂Cl₂ 溶液から安定な黄色の [RhClH₂(PPh₃)₂]₂·CH₂Cl₂ が取出される。RhCl(PPh₃)₃ は溶液中で PPh₃ 1 モルを解離する。二量化して [RhCl(PPh₃)₂]₂ を生成する。この二量体にも水素の付加が行なわれる。生成するのは下図に

示す構造 (B) の二量体である。

(A)

(B)

RhCl(AsPh₃)₃ の CH₂Cl₂ 溶液も 25°C 常圧で、水素を吸収し、RhCl(H₂)(AsPh₃)₂S を生成する。フォスフィン水素錯体のときはその溶液に窒素を通ずれば水素ははずれて逆反応がおこるがこのアルシン水素錯体ではそのようなことでは M-H 結合は切れない。酸素に対してすら室温でかなり抵抗力がある。

定性的な比較しかできないが RuCl(PPh₃)₂S の方が RhCl(AsPh₃)₂S (溶液中で RhCl(AsPh₃)₃ から生成する) より α-オレフィンへの水素移動を容易に行う。Vaska 錯体は安定な水素錯体を生成するがオレフィンの接触還元能はやはり RhCl(PPh₃)₂S より低い。

2. オレフィンの接触還元 錯体による不飽和化合物の接触還元には i) 水素の活性化, ii) 不飽和結合の活性化, iii) 水素移動の少なくとも三つの素反応が含まれる。i) についてはこれまでに記した。オレフィンなどが金属イオンに配位することによってその二重結合の距離が伸び ν_{C=C} は低波数側に落ち極端な場合には一重結合のそれに近くなることが知られている。当然、結合次数の低下が考えられ、今日のいわゆる dπ-back-bonding 説の根拠になっている。配位した二重結合の上のような性質の変化がほとんど認められないかあるいは配位している不飽和結合の結合次数が逆にやや上昇する場合もまれにある。Au(I) へのイソニトリルの配位である。すなわち、配位する相手金属、その酸化状態などによってその不飽和結合のうける perturbation は異なる。接触還元、あるいは後述するオレフィン同志の反応(低重合)などにおいてはその不飽和結合は非常に大きな perturbation を受ける必要がないことを思わせる。むしろ弱い配位が好ましい。何故なら付加する側の分子、たとえば水素、酸素などの活性化に要する配位をさまたげてはならないからである。

RhCl(PPh₃)₂S によるエチレンの水添が進まず、プロピレンを始めとする α-オレフィン、内部オレフィンなら室温、常圧の水素でよく還元が進む理由はここにある。α-オレフィンの水添の場合でも、まず水素を上位の錯体を含む反応系に導入しておく方がよい。RhCl(PPh₃)₂S の特に水添に好都合な性質は水素を付加して RhClH₂-(PPh₃)₂S となりさらに第 6 の配位座 (S が軽くうめて

に対し, Vaska の錯体, $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ は水素を活性化し得ても生成する $\text{IrClH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ にオレフィンが配位するにはいずれかの配位子を追出す必要がある。

Langmuir-Hinshelwood 機構に従う不均一系の触媒反応において, たとえば水添反応で水素による表面被覆度 (θ) と還元をうける基質による被覆度 (θ') が 1:1 のときに最高速度になることが認められている。上の現象は均一系と不均一系触媒の対応を示している。

次に $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\text{S}$ によるオレフィンの水添機構を少し詳しくみてみる。シクロヘキセンなどの還元では次の速度式になる²⁾。

$$R = \frac{k'K_1[\text{H}][\text{S}][\text{C}]}{1 + K_1[\text{H}] + K_2[\text{S}]} \quad \text{[27]}$$

ただし, $[\text{H}]$, $[\text{S}]$, $[\text{C}]$ はそれぞれ, 水素, オレフィン, 触媒の濃度であり, k' は次の反応の速度定数である。

やや, 触媒濃度が高いときは $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\text{S} \rightleftharpoons [\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ の二量化が進むので速度は [28] 式より [29] 式によってよく表わされる。

$$R = k[\text{C}] - k'[\text{C}]^2 \quad \text{[29]}$$

[27] 式は過剰の水素, または過剰のオレフィンの存在が速度を低下させること, また $K_1 < K_2$ であるからオレフィンの過剰の方がより阻害作用が強いことを示している。エチレンとプロピレンについて K_2 が推定されている。すなわち,

[30] においてエチレンの K_2 はベンゼン中でおよそ $100\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}$ である。プロピレンはこのおよそ $1/2000$ 以下になるという。エチレンの接触還元に向きなことがよく理解できる。

さらに詳しく機構についてみる。二置換アセチレンの還元から水素はシス付加をすること, H_2 と D_2 の等量混合で還元するとパラフィンと二重水素化パラフィンが主生成物で, 一重水素化パラフィンが少量しか認められないこと, またこのことと関連しているが H_2 - D_2 の交換が水素添加速度よりかなりおそいこと, 反応速度におけるアイソトープ効果, Rate H/Rate D が約 0.9 と低い値を示すことなどから機構 i) と ii) が考えられるうち ii) を Wilkinson らは妥当としている。ii) では Rh-H

がいったん完全に切れるのではなく, Rh-H の切れるのと H-C 結合の生成が同時におこることである。このような三中心機構 (Synchronous 機構) ではすでに Cannizzaro 反応とか, AsPh_3 のアルカリ分解などでやはり Rate H/Rate D が低い値を示すことが知られている。

ここで注意すべき点はシス付加かトランス付加かという立体化学からだけでは i) の $\sigma\text{M-R}$ 中間体が含まれるかどうかは決められないことである。たとえば二置換アセチレンの水添でたとえ $\sigma\text{M-R}$ が中間に含まれるとしてもシスができる機構は考えられる。[31] 式に示すように二置換アセチレンの配位はその二つのアルキル基はややまげられるであろう。一つ H が移動したときにも R, R' はシス位を保つとすればもう一つの H が移動してシス付加が完成する。

この Rh(I) 錯体では M-R の中間体はスペクトル的にも認められなかったが $\text{RhCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ によるエチレンの二量化の際に Cramer は $\text{RhCl}_2(\text{Et})(\text{PPh}_3)_2\text{S}$ の存在を認めている。水添の際に $\sigma\text{M-R}$ が含まれるか否か (検出されるか否か) はその安定度如何によって決まるであろう。

IV. 酸素の活性化と酸素酸化

1. 酸素分子の活性化 O_2 分子が光学的に, あるいは化学的に励起されるとする。活性化された O_2 分子の反応は形式的にみて O_2 分子のまま付加 (peroxide 生成) するときと解離して活性 O 原子として反応する場合とがあるであろう。光で励起するとき, そのエネルギーと生成する活性 O_2 分子の電子状態, その状態からさらに O 原子に解離したときの O 原子の電子状態がわかっている。表 3 に記す。一重項状態の O 原子 (^1D) を生成する O_2 分子は $^1\Sigma_g^+$ であり $2000\sim 2400\text{\AA}$ の光でこの状態まで励起することができるが, 解離させるにはさらに高エネルギーの $1750\text{\AA}$ 以下の波長の光を要することがわかる。

表3 O₂分子の励起状態とその分解

Cvetanovic ら²⁰⁾によると N₂O, NO₂ の光化学分解でそれぞれ三重項および一重項のO原子を発生できるといふ。N₂O の水銀増感光分解は次式にしたがって三重項³P のO原子を生ずる。

[32] 式はスピン保存則にも合う。NO₂ を 2300Å 以下の波長の光で分解する。そのとき、1-ブテンを存在させるとエポキシドが主生成物となる。それ以上の波長の光ではアルデヒド、ケトンなどに比しエポキシドはそれほど多くなく、2288Å あたりで急増する。¹D O原子を発生するに十分なエネルギーであること、エポキシドが主生成物でありスピン保存則にも合うことなどを論拠にしている。一般にこのような原子の付加反応ではいったん生成する第1次付加物がその高エネルギーのため二次的な分解反応などを誘発する。それにしても、一重項のO原子はオレフィンと反応すると主にエポキシドを、三重項のO原子は一たん三重項O付加物を生成しそれからカルボニル化合物などへ転化してゆく。

そして O(¹D) は、シス-オレフィンから、シス-ジオールエポキシドを生成するといった付加の立体規則性が認められることは重要である。

O₂ 分子の ³Σ_g⁺, ³Σ_u⁻ の二つの状態は π^b (結合性) から π* (反結合性) に1つの電子が昇位した π³π*³ の配置に属する。これよりずっと低いところに ¹Δ_g の状態がある。これと ¹Σ_g⁺ の状態は O₂ 分子の基底状態と同じ π⁴π*² の配置に属する。¹Δ_g はいわば O₂ の分子軸を縦軸として π*² の2つの電子は共に x 軸か y 軸方向にかたよったものとみてよい。

¹Δ_g の O₂ の化学が最近かなり調べられ、光増感法だけでなく化学的にもこの状態がつくり出せることになった (正確には、そうとみられる証拠が集まりつつある²¹⁻²⁵⁾ というべきである)。たとえばメタノール中で NaOCl に H₂O₂ 水溶液を加えてやる。このときジェン

を存在させるとパーオキシド ([34] 式) をオレフィンではヒドロパーオキシド ([35] 式) を生ずる²⁶⁾。

¹Δ_g の O₂ では二つの π* の軌道のエネルギー分離がおこっていて低い方に二電子が収容され高い方は空になっているともみられる。その空の軌道の強い求電子性のために ¹Δ_g の O₂ は基底状態 (³Σ_g⁻) の O₂ より特定の方でははるかに求電子性を増しているであろう。

O₂ 分子の可逆的付加を行なう Vaska 錯体の場合を考えてみる。生成する IrCl(O₂)(CO)(PPh₃)₂ の結晶構造²⁷⁾の要点のみを 図1 に示す。O-O 距離は 1.30Å で O₂ 分子のそれ 1.20Å よりはやや長い。パーオキシドの O-O 平均距離 1.49Å よりは大分短い。

図1 IrCl(CO)(O₂)(PPh₃)₂ の結晶構造²⁷⁾

O₂⁻ の O-O 距離に近いことからいくらか配位 O₂ 分子に dπ が入ったとみられる。もし、金属からの電荷移動が完全に行なわれるならば金属は酸化されたとみるべきであり、逆反応である O₂ 分子の還元的脱離は簡単にはおこらないであろう。O₂ 分子の脱離に際してもし元の金属へ dπ 性の電子をかえしたとする。そのときの電子状態がどういふ状態かということが興味ある問題である。Vaska の O₂ 錯体は正常な正八面体からずれているが議論の簡単化のためかりに正八面体としておく。O₂ 分子の配位にはその π_g (反結合) 軌道とイリジウムの 5d_z (d 軌道であるから g) との結合 (π-型) が最も寄与しているに違いない (エチレンの Pt(II) への配位と同様)。図2にはこの π 結合のみ記す。イリジウムの 5d_z の場の影響で二つの π_g (p_xπ_g と p_yπ_g) に一つずつあった電子は x 軸なら x 軸のみによせられる (π_g 軌道の分離がおこる)。空になった y 軸の π_g と 5d_z とから錯体の π^b がつくられる。この O₂ 分子がはずれるとする。

図2 O₂ 分子の π 配位

y 軸の π_g は d_x が金属にかえったあと空のまま残る。その状態は $^1\Delta_g$ に相当する。可逆的付加を行なう錯体とかいわゆる酸素運搬錯体がこの状態の O₂ 分子を脱離する証拠はまだない。もちろん単純化しすぎるきらいはあるが d^8 錯体の O₂ 分離の反応を模式的に示すと、

$4d^8, 5d^8$ の $4d^7 5p$, $5d^7 6p$ への昇位エネルギー P は通常 3 eV より大きい。したがって金属イオンの方が基底状態に戻るのは非常に速いが、 $^1\Delta_g$ の O₂ が基底状態に戻るのにはそれよりは遅いであろうと想像される。 $^1\Delta_g$ と $^3\Sigma_g^-$ のスピン状態の違いは $^1\Delta_g$ の寿命をいくらか長くするのに役立つであろう。それにしても溶液中では溶媒分子との衝突がひんばんである。 $^1\Delta_g$ の寿命は極端に短かいものになってしまう。したがって Rideal 機構の酸化は一般に溶液における錯体触媒では望み難い。むしろ, Langmuir-Hinshelwood 機構の酸化が期待される。なお, $^1\Delta_g$ より約 0.6 eV 高いレベルにある $^3\Sigma_g^+$ の O₂ の寿命はさらに短いものとなる。

O₂ 分子の配位形式についてここで記しておく。(a), (b), (c) の三種の形式が知られている。(a) はすでに記した側面の π -配位が含まれる。

(b) の例は $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{+5}$ にみられる。この常磁錯体の結晶構造が X-線回折で調べられ²⁹⁾ ている (図3)。それによると Co はほとんど正八面体構造を

図3 $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{+5}$ の結晶構造

とり, $\angle \text{N-Co-O}$ はほとんど 90° , $\angle \text{O-O-Co}$ は 118° O-O 距離は $1.31 \pm 0.2 \text{ \AA}$ となっている。Co-O-O-Co はほぼ同一面内に入る。

この O₂ を O₂⁻ と考えると二つの Co は +3 となり epr の結果³⁰⁾ と合う。また O-O の距離 $1.31 \text{ \AA}$ も妥当なものである。W.P. Schaefer らはこれを σ -結合とみなした。これにたいし、いわゆる酸素運搬体²⁹⁾ の代表であるヘモグロビンの酸素錯体では結晶構造の解析^{31,32)} 結果は (a) か (c) の区別を告げていない⁴³⁾。結合の性質に関しては意見が分れている。Weiss³³⁾ は Fe(II) から O₂ へいくらか電荷が移動し O₂⁻ に近くなっているとして次の

構造を提案, Pauling³⁴⁾ はオキシヘモグロビンが反磁性であることから Fe³⁺ の状態はおかしいとして次のように Fe²⁺ と一つの O の間に二重結合をつくり O と O の間は単結合と考えた。Fe(II) と考えると, その d_x と O₂ 分子の $p\pi$ とは (c) 型であっても π 結合をつくり得る。

結局, Weiss と Pauling の考えは本質的には大きな差はないように思われる。

2. 酸素酸化 O₂ 分子との直接の反応で d^8, d^{10} の錯体から酸素錯体がつくられ, その中には酸化反応に含まれるものがあるので, ここではこれら後周期遷移金属の錯体を取り上げる。

d^8 の Vaska 錯体についてはこれまでに述べたが Rh (I) の錯体で常温常圧で酸素錯体をつくるものが Wilkinson によって見出されている。RhCl(AsPh₃)₃ は二塩化メチレン中で O₂ 分子を吸収し, オリーブ色の RhCl(O₂)(AsPh₃)₂・ n CH₂Cl₂ に相当する錯体をつくる。RhCl(PPh₃)₃ も同様の挙動を示すようだが詳しい報告はない。RhCl(O₂)(AsPh₃)₂ のクロロホルム溶液に CO を通するとより安定な RhCl(CO)(AsPh₃)₂ になる。このときは Ph₃AsO の生成は認められない。RhCl(AsPh₃)₃ は [RhCl(C₂H₅)₂]₂ のメタノール溶液に AsPh₃ を作用させてつくられるが, このとき空气中で反応させると溶媒和されないカッ色の RhCl(O₂)(AsPh₃)₂ に相当する錯体が得られたという。逆反応については知られていない。

最近 d^{10} 錯体への O₂ 分子の酸化的付加で酸素錯体がつくられている。萩原³⁵⁾ は Pt(PPh₃)₄, Pd(PPh₃)₄ (このものは PPh₃ を解離しやすく, 正確にこの組成に相当

するものは得られにくい)に O_2 をベンゼン中で作用させ淡黄色の $Pt(O_2)(PPh_3)_2$, 淡青色の $Pd(O_2)(PPh_3)_2$ の組成に相当する酸素錯体を, Wilke ら³⁵⁾は全く同様にしてこれらのほかに $Ni(O_2)(PPh_3)_2$ を得ている。著者らは $Ni(RNC)_4$ または配位的に不飽和な $[Ni(RNC)_2]_n$ に O_2 分子をエーテル中で作用させ淡黄緑色の $Ni(O_2)(RNC)_2$ を得た³⁸⁾。

これらの錯体では Vaska の酸素錯体と同様に $800\sim 900\text{ cm}^{-1}$ に $M \begin{smallmatrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ による特性吸収が認められる。すなわち π 型のパーオキシ錯体をつくっているとみられる。

これらの d^{10} からつくられた酸素錯体の逆反応は熱的にはおこりにくいようである³⁷⁾。 $d^{10} \rightarrow d^9p$ の昇位エネルギーが低いと O_2 の電子親和性のため困難と思われる。これら酸素錯体の中心金属の形式荷電は +2 に近いとみなしてよいであろう。この場合, 外部から電子を中心金属に供給してやれば O_2 は簡単に脱離するであろう。実際, Cook ら³⁷⁾は $Pt(O_2)(PPh_3)_2$ にエチレン存在下でヒドラジンとか, $NaBH_4$ を作用させてエチレン錯体, $Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2$ を得ている。

次は酸素の移動である。前記の $M(PPh_3)_4$ 型の錯体によって PPh_3 の Ph_3PO への酸素酸化が触媒的に行われる^{35, 36)}。 M が $Pd(O), Pt(O)$ のときは室温で $Ni(O)$ のときは $-35^\circ C$ 以上で進む。 Pd, Pt のとき $90^\circ C$ 以上にするると次の反応で金属が析出する。

この金属に過剰の PPh_3 を作用させると $M(PPh_3)_4$ にもどる。したがってこの接触反応全体は次の [37] 式のように表わせる。

[36] 式は配位 O_2 が金属に $d\pi$ をかえし得ることを示す。その反応は過剰の PPh_3 による電子の供給によって助けられる。

イソシアナイドの接触酸化反応も同様に行なわれる。 $Ni(RNC)_4$ あるいはこれを容易に与える $Ni(COD)_2$ ($COD=1,5$ -シクロオクタジエン) を触媒量含むトルエンなどにアルキルイソシアナイドをとかした溶液は室温で酸素を吸収し, イソシアナートを生成する。前述の $Ni(O_2)(RNC)_2$ を用いても同じである。 $Co(COD)_2$ による酸化が $Ni(COD)_2$ によるよりはるかに反応速度も早く収率もよい。この酸化反応は次のように表わされる³⁸⁾。

最後に $Fe(II)$ への O_2 の酸化的付加と還元剤による逆反応を利用したと考えられる Udenfriend 反応³⁹⁾を紹介する。芳香族ヒドロキシラーゼあるいは “mixed function oxidase”⁴⁰⁾ のモデルと考えられる反応であり生体酸化反応との関連で注目される。ヒドロキシラーゼ (mixed function oxygenase) というのは O_2 分子を用いて基質 (S) に O 原子を導入する酵素で, 還元剤 (AH_2) の存在を必要とする。

フェノラーゼの例⁴¹⁾を記す。

Udenfriend 反応は微酸性 (アセテート緩衝液 pH 4.5) で $Fe(II)$ とアスコルビン酸, トリアミノヒドロキシピリミジンなどの還元剤の存在でシクロヘキサンを酸素酸化し, シクロヘキサノールとかシクロヘキサノンをつくる⁴²⁾。シクロヘキセンからはエポキシドをつくる⁴²⁾。ただし, その転化率はきわめて低く, 実用的意味には程遠い。 AH_2 に相当するものとしてはフェニルアラニンヒドキラゼの “Cofactor” とされるテトラヒドロプテリ

ジンと類似のエンジオール構造をもつ還元剤が有効である点, H_2O_2 でなく O_2 が有効であること ($HO\cdot$ が酸化試剤でないこと) などがモデル反応と考えている論拠である⁴²⁾。 $Fe(II)$ キレート錯体 (配位子はエンジオール) への O_2 分子の酸化的付加, $Fe-O-O$ から O 原子の基質への移動と Fe への電子供給がこの反応の要素となっていると思われる。この反応が興味をひくのは酵素反応との関連ばかりでない。というのはアルカンなどの基質は金属への配位は考えられないので, それへの O 原子の移動が行なわれるとすれば Rideal 機構を思わせる。エポキシドの生成もそうである。そしてこの反応に 1D の O 原子が含まれるのであろうか, Udenfriend 反応より効率のよい反応が見出されるがどうか, 溶液の反応でも 1D の O 原子の含まれる反応が期待できるか今後の進展が解

答を与えてくれるであろう。

(昭和42年8月3日受理)

文 献

- 1) R.S. Nyholm, K. Vrieze, *J. Chem. Soc.* **1965** 5337
- 2) J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1966** 1711
- 3a) J.P. Collman, W.R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 4008 (1965)
- b) J.P. Collman, W.R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 3504 (1966)
- 4) G. Wilke, *Angew. Chem. Internal. Ed.* **5** 151 (1966)
- 5) E.O. Fischer, G. Bürger, *Z. Naturforsch.* **16b** 77 (1961); *Chem. Ber.* **94** 2409 (1961)
- 6) J. Chatt, J.M. Davidson, *J. Chem. Soc.* **1965** 843
- 7) F. Basolo, R.G. Pearson, "Mechanism of Inorg. Reactions" J. Wiley, New York, p. 172 (1958)
- 8) R. Cramer, *Inorg. Chem.* **4** 445 (1965)
- 9) R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 217 (1964)
- 10) C.D. Falk, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 3523 (1965)
- 11) J. Chatt, *Proc. Chem. Soc.* **1962** 318
- 12) P.B. Chock, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 3511 (1966)
- 13) D.N. Larson, J.A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1966** 1733
- 14) J.O. Edwards, 川口信一訳, 無機反応の機構 化学同人 p. 38 (1965)
- 15a) S.I. Shupak, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 586 (1964)
- b) S.I. Shupak, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 902 (1963)
- 16) 大塚, 化学の領域 **21** 169 (1967)
- 17a) J. Halpern, E.R. Macgregor, E. Peters, *J. Phys. Chem.* **60** 1455 (1956)
- b) J. Halpern, *Proceeding 3rd International Congress on Catalysis*, 146 Amsterdam, 1965
- 18) J. Chatt, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1962** 5075
- 19) F. Cariati, R. Ugo, F. Bonati, *Inorg. Chem.* **5** 1128 (1966)
- 20) R.J. Cvetanovic, *Adv. Photochem.* **1** 115 (1963)
- 21) H.H. Seliger, *Anal. Biochem.* **1** 60 (1960)
- 22) G. Gattow, A. Schneider, *Naturwiss.* **41** 116 (1954)
- 23) A.U. Khan, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **39** 2105 (1963)
- 24) S.J. Arnold, E.A. Ogryzlo, H. Witzke, *J. Chem. Phys.* **40** 1769 (1964)
- 25) R.J. Browne, E.A. Ogryzlo, *Proc. Chem. Soc.* **1964** 117
- 26) C.S. Foote, S. Wexler, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 3879, 3880 (1964)
- 27) S.J. La Placa, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 2581 (1965)
- 28) H.M. Faigenbaum, S.E. Wiberly, *Chem. Rev.*
- 29) W.P. Schaefer, R.E. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 178 (1966)
- 30) I. Bernal, E.A.V. Ebsworth, J.A. Weil, *Proc. Chem. Soc.* **1959** 57
- 31) J.C. Kendrew, "Myoglobin and the Structure of Proteins" in Les Priz Nobel en 1962 Stockholm 1963
- 32) M. Perutz, "X-ray Analysis of Haemoglobin" in Les Priz Nobel en 1962, Stockholm 1963
- 33) J.J. Weiss, *Nature* **203** 183 (1964)
- 34) L. Pauling, *Nature* **203** 182 (1964)
- 35) 高橋, 菌頭, 萩原, 日化 **87** 610 (1966)
- 36) G. Wilke, H. Schott, P. Heimbach, *Angew. Chem.* **79** 62 (1967)
- 37) C.D. Cook, G.S. Jauhal, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **3** 33 (1967)
- 38) 大塚, 中村, 竜野, *Chem. Comm.* **1967** 836
- 39) S. Udenfriend, C.T. Clark, J. Axelrod, B.B. Brodie, *J. Biol. Chem.* **208** 731 (1954)
- 40) H.S. Mason, *Advan. Enzymol.* **19** 128 (1957)
- 41) H.S. Mason, M.L. Fowlks, E. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 2914 (1955)
- 42) G.A. Hamilton, R.J. Workman, L. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 3390, 3391 (1964)
- 43) S. Maričič, J.S. Leigh, Jr., D. E. Simko, *Nature* **214** 462 (1967) による $O^{17}-O^{17}$ のオキシヘモグロビンの nmr は (a) を支持した。