遷移金属イオンによる酸化反応

御園生晃*・大勝靖一*・幸田清一郎*

Oxidation Reactions by Transition Metal Ions.

Akira MISONO* Yasukazu OHKATSU* and Seiichiro KODA*

はじめに

遷移金属イオンによる酸化反応の範ちゅうには数多くの反応があり、コバルトなどの遷移金属イオンによる各種有機化合物、たとえばアルコール、ケトンなどの酸化で示されるいわゆる試薬酸化反応、ワッカー法で代表されるような遷移金属イオンによる液相接触反応、および自動酸化における遷移金属イオンによる触媒作用などがこれに含まれる。

近年、酸化剤として酸素を用いる酸化、たとえば液相自動酸化が工業的要請もあって広範囲に研究されるようになってきたが、理論的な触媒の作用機構は十分明らかにされない場合が多く、しかも新しい触媒の開発のためには試行錯誤的方法に頼らなければならないのが現状である。ここで古くから研究されている反応性や選択性のよい試薬酸化などの知識を基にして遷移金属イオンによる酸化反応を総合的見地から眺める必要があると考えられる。

しかし、この総説においてすべての例を取り上げることとは不可能である。ここでは、遷移金属イオンと有機化合物との両者が相互作用し、結果として酸化反応が現われる場合を中心に記してみたい。

自動酸化反応については、今特集でも神谷氏が記しており、また多くの総説¹⁾があり、それと一部重複するかも知れないがお許し戴きたい。一方、ワッカー法で代表されるような酸化反応、すなわちパラジウム金属イオン(酸化剤)、オレフィン(被酸化物)および親核試薬が重要であると考えられる反応に関しては成書²⁾、総説³⁾を参照されたい。

* 東京大学工学部工業化学科 ()

* Department of Industrial Chemistry Faculty of Engineering, University of Tokyo ()

I. 反応の分類

1. 被酸化物による分類 被酸化有機化合物(場合によってはアンモニアなども含む)は、その主要なものとして一応中性分子、カルボアニオン、ラジカルとに分類でき、それらは互いに下記のような関係にあると考えられる。しかし、これは形式上の分類であり、中性分子

の酸化といっても、実際の酸化過程においてすでにアニオンになっている場合もある。なお、カルボアニオンの酸化およびラジカルの酸化は、それ自体を取り上げて自動酸化とは別個に研究が進められている。

2. 遷移金属イオン酸化剤による分類 遷移金属イオン酸化剤を形式的に分類すると、一電子酸化剤と二電子酸化剤とが考えられる。一般に、 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 、 V^{5+} 、 Cu^{2+} などを酸化剤とする研究が多く進められているが、これらの代表的な遷移金属イオンは酸化還元電位などの検討により主に一電子酸化剤として働いていると考えられる。すなわちマクロな反応としては、

A機構

と表現でき、中間に不安定なラジカルが生成する。これらの反応は自動酸化反応において広く認められるものであり、[1]は金属イオンによる被酸化物の水素引き抜き反応、[2]は金属イオンの負の触媒作用に対応させて考える。

二電子酸化機構では、中間にラジカルが形成されず、全体としては以下示すように2倍の自由エネルギーの要

化を伴うことにより酸化還元電位の関係が許せば、一電子機構より二電子機構の方が優先すると考えられる。

B機構

C機構

Co^{3+} を例にとれば、 Co_{aq}^{4+} が考えにくいこと、また $Co_{aq}^{2+} - Co_{aq}^{+}$ の酸化還元電位が卑であることからBおよびCのような機構は考えにくいものとなる⁴⁾。

この二電子酸化機構は、結合した水素原子の切断に關していうならばハイドライド引き抜き反応に対応する。これは、カルボニウムイオン、ハロゲン、 Hg^{2+} 、 Tl^{3+} などであり、かなり広く認められた反応であり、たとえば⁵⁾

と表わしうる。

ここにあげた Hg^{2+} 、 Tl^{3+} などは軌道が満されたクリプトン構造を有し、かつかなり安定な M-H の σ 結合を作りうるものであり、一方この種の反応をおこしにくい Cu^{2+} 、 Fe^{3+} などはd軌道が満されていないものである。逆にラジカル酸化の場合には、 Cu^{2+} や Fe^{3+} では反応しやすく、 Hg^{2+} や Tl^{3+} では反応しないか、あるいはごく遅いとされている。

II. 遷移金属イオン酸化の特質

遷移金属イオンの関与する酸化反応は、前述したように、金属イオンと被酸化物との間の相互作用として表現でき、それが試薬酸化では酸化選択性を向上させ、自動酸化では酸素吸収の誘導期の短縮、酸化速度の増大および選択率の向上をうながすわけである。上記の相互作用は、多くの場合(1)反応前過程、(2)反応過程、(3)反応後過程の三つに分類して考えることができよう。電子移動反応を例にとれば、それぞれに対応させて(1)有機化合物の遷移金属イオンへの配位、(2)内部電子移動(時に同時にプロトン移動)、(3)生成したラジカルカチオン(またはラジカル)の脱離と表現でき、固体触媒上での吸着、反応、脱離に当たるとしてもよいだろう。

従来、酸化触媒の表示に単に金属イオンのみを用いる報告が多かったが、これは触媒の効果が金属イオンに帰

せられると仮定した表現であり、あるいはそれで実験結果を十分説明できるからの表現であった。しかし、実際の反応系中では金属イオンが単独で存在することはなく、必ずその周囲に(配位圏に)配位子(対イオンを含む)が存在している。金属イオンと化学種間の相互作用にはこの配位子の存在を考慮する必要がある、これが(1)の過程における遷移金属イオンを特徴づける。すなわち、被酸化物を配位子剤と考えると、電子移動前の過程における配位子交換の有無^{*}、また交換のある場合にはその速度が(1)での中心課題となるわけである。

配位子交換して被酸化物が遷移金属イオンの配位圏に入ってきたとき初めて、(2)の過程で示した酸化反応における遷移金属イオンの特質をみることができる。過マンガン酸およびクロム酸イオンなどの酸化剤では、配位圏に配位子交換しがたいオキシアニオンを持っているので、中心金属イオンが遷移金属イオンであるにもかかわらず、その特質を直接あらわさないものと考えることができる。(2)の過程における反応の実態は、遷移金属イオンのd軌道と被酸化物の電子軌道との相互作用に求めることができよう。分子軌道法によれば、一般の6配位正八面体構造の遷移金属錯体の各軌道は図1⁶⁾のように示すことができる。

遊離金属イオン軌道 分子軌道 配位子軌道
図1 正八面体遷移金属錯体のエネルギーレベル

この場合、何らかの原因で結合性軌道の電子が反結合性軌道へ移動したとき、すなわち配位子側の性質の強い電子が金属側の性質の強い軌道へ移ったとき、電子的な酸化反応が起こったと言える。通常の酸化反応におい

^{*}1 この報告では配位子交換を伴って進む反応を内圏反応機構といい、配位子交換を伴わずに進む反応を外圏反応機構ということにする。

ては、熱振動による各結合のゆるみや切断が電子移動と並行してあるいは逐次的に進行し、生成物が脱離して酸化反応が進行する。したがってこの場合、電子移動とともに C-H 結合などの水素の移動が反応中同時に起こるため、反応は非常に複雑となる。

電子移動は、電子スペクトルにおいて電荷移動吸収(CT)⁷⁾として把握される(しかし各種の禁制があって全部の吸収が認められるわけではない)。したがって CT 光で電子移動を行なわせて酸化反応を検討することも遷移金属イオンの酸化の本質を考える上で重要となつてこよう。

以上の観点より、遷移金属イオンと配位子が液相酸化反応にどのように関与しているかをみ、ついで配位段階を一応考慮しないでよい固体安定錯体の熱的内部酸化反応を検討し、最後に光による反応を記述する。

III. 液相における遷移金属イオンの作用機構

1. 中性分子

i. 配位子交換 金属錯体の配位子交換反応は、有機反応の置換反応と同様に進行し、たとえば2価の金属イオンと種々の陰イオンの錯形成反応はつぎのようである⁸⁾。この場合、外圏型から内圏型への転換、すなわち

中心金属イオンから配位水分子が切断する反応が律速段階となるが、この律速段階は配位子(求核的試薬)を中心に考えると、下記のように、一応 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応と $\text{S}_{\text{N}}2$ 反

応とに分けることができる⁹⁾。前者は律速段階が解離にあるものであり、後者は会合にあるものである。これを Co^{3+} などの6配位錯体にあてはめると、 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応であれば律速段階を経て5配位錯体が生成し、 $\text{S}_{\text{N}}2$ であれば7配位錯体の生成が律速段階となる。

錯体の置換反応の受け易さは Taube ら⁹⁾により金属イオンの d 電子構造と密接な関係が見出され、その後反応活性度は結晶場理論¹⁰⁾によりさらに詳細にしかも簡単

に議論できるようになってきた。この理論によると、遊離の金属イオンは配位子をとって正八面体構造を形成すると、そのエネルギーレベルを軌道の対称性によって二つ (e_g と t_{2g}) に分離する(図2)¹¹⁾。この2軌道間のエネルギー差 Δ は配位子の種類によって変動し、その値が大きければ大きいほどその配位子の配位力は強いことを示しており、その配位子は置換されにくい。 Δ の値は

図2 結晶場理論による正八面体形成遷移金属イオンのエネルギーレベル

分光学的に錯体の d-d 吸収帯の位置を測定すれば決定できるものであり、その大きさの順序は分光学系列と一応一致すると考えられている。また一方、 Δ を大きくする配位子でもそのトランス効果が大きい場合には、トランス位の配位子の交換を容易にすることがある。したがって、被酸化物の金属イオンへの配位を必要とする液相酸化の場合には、分光学系列とトランス効果系列の両方のかねあいから触媒配位子を選択する必要がある。

自動酸化反応においては、アルデヒド類が触媒金属イオンに配位して反応することが知られている¹¹⁾にもかかわらず、上述のような配位子交換反応に関する報告はないので、一例として筆者らの研究¹²⁾を紹介してみよう。

これは第2配位圏に存在する対イオンの影響、すなわち外圏配位子と被酸化物アクロレインとが交換する反応についてではあるが、 $[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_5(\text{CH}_3\text{COO}^-)]\text{Y}_2$ ($\text{Y} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{ClO}_4^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$) 触媒を用いてアクロレインを酸化すると、酸素吸収の誘導期は、 Y が $\text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- \approx \text{ClO}_4^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ の順に短縮される。この順序は錯塩化学においても十分にデータが揃っていないため明確ではないが、ハロゲン系列に関しては外圏型錯体の解離のしやすさの順序¹³⁾と一致しており、触媒の OH^- との配位交換速度の順序¹⁴⁾ならびに偶然ではあ

*2 実際の反応はより複雑であり、さらに細かく分類することが試みられている。たとえば文献 14) 参照。

*3 この点に関しては、図1で示した分子軌道法から求めた金属イオンの軌道の分裂と一致する。

ろうが分光化学系列とも一致している。これはアクロレインと対イオンとの交換が

の経路で進行することを意味するであろう。

つぎに、配位子交換が完了するためには、外圏型錯体は内圏型錯体へ変わらなければならない。これに関しては錯塩化学においてコバルトを中心に数多く研究され、成書¹⁴⁾があるので、細かくはそれを参照して欲しい。

概説すると、金属錯体の配位子交換のしやすさは配位子の pK_a 、立体効果およびキレート化などに関係する¹⁵⁾。たとえば、配位子の pK_a が増加すれば、それと中心金属イオンとの結合力は強くなり、錯体は安定化するであろう。事実同一の系列に属する配位子(配位原子¹⁶⁾、形式されたキレート環員数、共役系などが等しい配位子)についてみると、各配位子の pK_a 値とその金属錯体の安定度 Kn とには対応関係が認められる。この場合、配位子の酸のプロトンを金属イオンで置きかえたと考えれば、 pK_a の小さい配位子の配位した金属錯体は下式のようにより多く解離している。したがって

$\text{S}_{\text{N}}1$ 機構で配位子交換が起って酸化反応が進行すると仮定すれば、より多く解離する小さい pK_a の配位子を有する触媒は自動酸化において酸素吸収の誘導期を短縮するであろう。

酪酸溶媒中、 $[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_5(\text{RCOO}^-)](\text{NO}_3)_2$ 系触媒の存在下にアクロレインを酸化したときの酸素吸収の誘導期と配位子の K_a の関係を 図3 に示す¹⁶⁾。この結果は、開始反応が下式のように進行することを示唆している。

しかしベンゼンのような無極性溶媒中では上記の対応関係は認められず、交換される配位子が嵩高になればなるほど酸素吸収の誘導期が長くなることが見出されている。

そのほか酸溶媒が無極性溶媒と異なる挙動を金属触媒に与えるという報告は多い¹⁷⁾。たとえば、 p -キシレンの酸化において、太田ら^{17-c)}はシュウ酸やフタル酸が酸化抑制剤となると述べている。これは、触媒と結合し

*4 配位原子が同一でも、これに異なる置換基がついている場合は除く。

図3 アクロレインの酸化における触媒配位子の K_a の影響

触媒: $[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_5(\text{RCOO}^-)](\text{NO}_3)_2$
(Rは図中の通り)
溶媒: ベンゼン……△
酪酸………○

て反応溶液に対して難溶性の塩を生成したり、触媒とキレートを作り金属イオンが容易にペルオキシドを配位せしめることができないようにする酸類が酸化反応を抑制するためであるとされているが、この面からの配位子そのものの検討も必要であろう。

上述のように、被酸化物などが触媒金属イオンに配位して開始反応が進行すると考えられている例は多い。たとえば、過酸化物の金属イオンによる分解がそれである。落合¹⁸⁾はステアリン酸マンガン触媒による酸化反応において中間活性種が

であることを ESR の研究から推定している。また、ラジカル重合開始剤として $\text{Fe}^{2+}(\text{acac})_2 + \text{ROOH}$ を用いた重合反応では、反応中間に

が生成することを動力学的に確認されている¹⁹⁾、例示すれば²⁰⁾、枚挙にいとまがない。しかし、残念なことにこれらの報告は配位子の影響を充分検討していない。今後の研究が期待される次第である。

ii. 電子移動 液相酸化反応における金属イオンの特徴は、上記のような被酸化物配位子が金属イオンへ配

位した後,あるいは直接金属イオンには配位しないが外圏型錯体を形成した後の電子移動反応に現われる。外圏型および内圏型反応のいずれの場合も電子移動反応と平行または逐次的に C-H 結合の切断が起こり,水素移動が起こると考えられるため反応は複雑となる。水素移動と切り離れた電子移動反応は,多く外圏型反応の上で実例が認められる。

酸化反応における顕著な電子移動反応例は Co^{3+} を用いた場合が多く,それによるギ酸²¹⁾, アルコール, ケトン²²⁾, およびアルデヒド²³⁾ の酸化があり,最近では Cr^{4+} , V^{5+} , Mn^{3+} などを用いたギ酸などの酸化反応も報告されている。炭化水素などはこの種の電子移動反応は受けにくい,芳香族化合物はイオン化ポテンシャルが比較的小さいので,電子移動によって容易に酸化されるようである。たとえばトルエンなどは金属イオン $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+23)}$, $\text{Mn}^{3+}(\text{OAc})_3^{26)}$ など²⁷⁾ により酸化され,下式のようにベンジルラジカルを生成する。

筆者らも同様の検討を行ない,外圏反応機構の存在の可能性を確認している²⁸⁾。ただし,この場合反応物によりかなり反応速度が異なり,それと反応物のハメットの σ とは直線関係を示した。すなわち下式の化合物において

X が電子供与性の基であればあるほど,金属イオンとの反応が速いことを見出したが,電子供与性被酸化物から金属イオンの d 軌道への電子移動がどのような形で行なわれているかは現在不明である。

そのほかトリメチルエチレンの酢酸溶液中での酸化の場合, Co^{3+} との相互作用によるラジカルの生成速度は非常に速いという報告もある²⁹⁾。この種の反応は室温においても非常に急速に起こり,反応の活性化エネルギーは 27~29 kcal/mol で,頻度因子は 10^{20} /mol·sec である。

以上はおもに外圏型機構にあたると思われる反応の例であったが,内圏型反応に関してはより錯塩化学の考えをとり入れる必要がある。

配位結合の起る過程には,各配位子からの金属イオンへの電子供与が含まれている。そこで,もし形成された結合が共有結合であれば,この電子供与の結果として各結合につき一単位ずつの電荷が金属原子に向って移行したような効果が現われる。すなわち,強い電子供与体が配位すれば中心金属に負の荷電が蓄積し,錯体は不安定

化する。それ故に金属イオンの電荷が大きく,金属イオン上に過量の負電荷を蓄積せしめない程度に配位子の分極率が大きいほど錯体は安定となる。

しかるに,被酸化物が金属イオンに配位した以降の反応が円滑に行なわれるためには,被酸化物配位子などから完全に電子が移行するに充分錯体が不安定である必要があるために,被酸化物配位子以外の配位子はあまり電子供与性でないものの方がよいかも知れない。

電荷の移行は金属イオンが還元されやすいほど,すなわち金属イオンの標準酸化還元電位が大きいほど起こりやすくなる。自動酸化において触媒の酸化還元電位が反応速度と対応関係を有するという報告は多いが,それは上記説明と一部関連するものである。一例を表 1 に示す。しかし,神谷らがテラリンの無溶媒酸化^{17-b)} では $\text{Co} \approx \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Ni}$ と触媒の活性が落ち,これが金属の酸化還元電位と一致するが,条件を変えて酪酸溶液中で酸化³²⁾すると, $\text{Co} \gg \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Cu}$ となると報告しているように,触媒の酸化還元電位は反応条件(被酸化物の

表 1 炭化水素の相対酸化速度と金属触媒の酸化還元電位

金 属	酸化還元電位 (水溶液)	シクロヘキセン ³⁰⁾	2,5-ジメチル ヘキサン ³¹⁾
Co	-1.82	1.00	1.00
Mn	-1.51	0.47	0.91
Ce	-1.55	—	0.57
Fe	-0.77	0.02	0.37
Cu	-0.16	0.35	—
Cd	—	—	0.11

種類,溶媒など)によりかなりの影響を受ける。したがって実際の反応条件下で測定した標準酸化還元電位を用いて反応結果を説明する必要があるが,これは非常に困難な問題であり,配位子の差による酸化還元電位と酸化反応速度との対応関係を正確に記述した文献は見当らない。しかし,これに近づこうとする努力は見られ,たとえば Chalk³²⁾ らは,シクロヘキサンを無極性溶媒中で 60°C で酸化するときの微量金属イオンの活性を調べ標準酸化還元電位と酸素吸収速度の関係が Cu^{2+} と Fe^{3+} のところで乱れているが,電位測定困難な無極性溶媒の代わりに無水アルコール中ではかったところ,電位の大きさの順が Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{3+} , Co^{3+} となり酸化活性の順と一致すると述べている。

しかしなお,金属イオンの配位子を考慮していない点は,ただたんに酸化還元電位と反応速度が一致したということにすぎず,実際には配位子の検討も行なわなければならない。そのためには,現在では錯塩化学の助けを借りる必要があろう。

一電子移行を例にとると,次式

における錯塩の標準酸化還元電位は

$$E^0 = E_{aq}^0 - \frac{RT}{F} \ln K_n / K_{n-1}$$

式中, K_n および K_{n-1} は, それぞれ n および $(n-1)$ 価の錯体の安定度定数である

とかけ, これが配位被酸化物と金属イオンとの間の電子移動のしやすさの目安となる。 K_n と K_{n-1} に影響する因子は, おもにつぎの2つである⁵⁾。

a) 中心金属イオンの電荷; 配位子が同一であれば, 金属イオンの原子価が大きいくほど高い安定度を示す(配位効果)。この因子に基因して $K_{n-1} < K_n$ となる。

b) 配位子の分極率の効果; 錯体形成時に金属の3d軌道が使用される場合, 低スピン型(内軌道型)電子配置をとる錯体の安定度は一般に高スピン型(外軌道型)のそれよりも大きい(電子対効果)。この因子は, ある配位子の配位子場の強度がすべて金属イオンに対して普遍的なものでなく, 同一の配位子であっても配位する金属イオンの種類によって高スピン型にも低スピン型にもなるから複雑であり, 定量的な表現はできないものである。しかし, 配位子の分極率が增大すると K_n/K_{n-1} は大きくなるようである。たとえば表2に分極率の大きいシアニオンが配位することによって酸化還元電位が低下する例を示す。

表2 シアン錯体生成による酸化電位の低下^{5*)}

	E_0 (水和イオン)	E_0 (シアノ錯体)	ΔE
Cu ⁺ /Cu	+0.52	-0.43	0.95
Ag ⁺ /Ag	+0.80	-0.29	1.09
Au ⁺ /Au	+1.68	-0.6	2.3
Zn ²⁺ /Zn	-0.76	-1.32	0.56
Cd ²⁺ /Cd	-0.40	-0.90	0.50
Hg ²⁺ /Hg	+0.85	-0.37	1.22
Ni ²⁺ /Ni	-0.25	-0.91	0.66
Cr ³⁺ /Cr ²⁺	-0.86	-1.28	0.42
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+0.77	+0.36	0.41
Co ³⁺ /Co ²⁺	+1.84	-0.80	2.64

実際の錯体では a) と b) とが競争し, いずれが勝つかということで酸化還元電位が変わってくる。たとえば, $Co^{3+}(NH_3)_6$ と $Co^{2+}(NH_3)_6$ とはつぎのような電

子配置をとり, 前者の方が高原子価であるうえに, 低スピン型をとっているため後者よりも非常に安定であり, $K_{Co^{3+}}/K_{Co^{2+}}$ が大きくなり $Co^{3+}(NH_3)_6$ の酸化還元電位は卑になる。 $[Co(CN)_6]^{3-}$ と $[Co(CN)_6]^{4-}$ はいずれも低スピン型であるが, 配位効果と電子対効果とが同方向に働くため $K_{Co^{3+}}/K_{Co^{2+}}$ は異常に大きくなる。鉄の場合高スピン型錯体においては例外なく $K_{Fe^{3+}} > K_{Fe^{2+}}$ となるが, 1, 10-フェナントロリンなど $-N=C-C=N-$ なる基を有する配位子をもった錯体は安定度の順が逆になり酸化還元電位が高くなる。これらの例を表3に示そう。

表3 Fe^{3+}/Fe^{2+} 系の酸化還元電位

酸化還元系	E^0
$[Fe(NO_2-phen)_3]^{3+}/[Fe(NO_2-phen)_3]^{2+}$	+1.25
$[Fe(phen)_3]^{3+}(\text{低})/[Fe(phen)_3]^{2+}(\text{低})$	+1.12
$[Fe(dip)_3]^{3+}(\text{低})/[Fe(dip)_3]^{2+}(\text{低})$	+1.10
$[Fe_{aq}^{3+}/Fe_{aq}^{2+}]$	+0.77
$[Fe(CN)_6]^{3-}(\text{低})/[Fe(CN)_6]^{4-}(\text{低})$	+0.36
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}(\text{高})/[Fe(C_2O_4)_3]^{2-}(\text{高})$	+0.02
$[Fe(OH)_3]^{3+}/[Fe(OH)_2]^{2+}$	-0.56

* 低=低スピン型, 高=高スピン型

したがって, 液相酸化で電子移動を平滑に進めるためには, 分極率の小さい配位子の配位した高スピン型の触媒錯体を選択する必要がある, この点からも触媒配位子の選択は重要なものである。また溶媒, 水等が金属イオンの配位子として入り込み, 触媒の酸化還元電位を変えられとされている場合があるからこれも考慮する必要がある。たとえば, 通常の自動酸化反応において生成物として得られる水は, 多量存在すると自動酸化の妨害作用を示すが, 完全に無水の状態では触媒活性がなくなるとされている⁵⁵⁾。これは少量の水が溶液の誘電率や触媒の溶解度を増加せしめることに起因すると説明されている場合がある⁵⁶⁾。多分この説明も一部当たっていると思われるが定性的であり, それよりも水あるいは水酸基アニオンが触媒に配位し, 反応に関与すると考える方が妥当かも知れない。ナフテン酸もしくはステアリン酸触媒の存在下にトルエンを液相空気酸化する場合, 微量の水が

5*) 2 因子は, 配位子がバックドネーションを受けないとした場合のものである。

必要であり、反応活性触媒が、

式中, $n+m+o=p+q+r=4$

となって反応に関与し、錯体中の水酸基、アコ基が酸化還元電位の適正化に関係していると述べている³⁷⁾。またアクロレインの自動酸化においても触媒と等モル量の水を添加するまでは反応速度が増加し、それ以上の水は反応を阻害することを認め、動力学的考察³⁸⁾などから反応中間体³⁹⁾が、

であると推定している。この場合もアコ配位子がアクロレインの配位子交換速度を速めているか、あるいは酸化還元電位を調節しているのであろう。なお多量の水が酸化妨害剤となるのは、それが金属触媒の周囲に凝集し、被酸化物などが中心金属に配位するのを阻害するために、反応速度を減少させるのであるとしている^{38,40)}。

iii. 水素移動反応 水素移動反応は、前述したように電子移動反応と同時にあるいは別個に起こるものであり、近年各種の方法でいろいろなプロトン移動反応の速度が測定されるようになった。プロトンの供与体と受容体との間に水素結合が存在し、かつ ΔF が負であるような系では非常に速いプロトン移動が起こる ($10^{13}/\text{sec}$) 可能性⁴¹⁾が示されている。Waters⁴²⁾ らは一連の有機化合物に対して広範囲な研究を行なっているが、その代表的な例について記述する。

過塩素酸塩水溶液中でのバナジウムによる酸化機構は、動力学的研究及び同位体効果などから

$$-\frac{d[\text{V}]}{dt} = k[\text{R}'\text{OH}][\text{VO}_2^+][\text{H}_3\text{O}^+]$$

となり、 α 位の同位体効果はかなり大きいことから、 α -炭素についた水素の引き抜きがかなり重要であると結論している⁴²⁾。

Mn^{3+} や Co^{3+} でもアルコールの場合、上記のような内圏錯体の生成、その内部水素移動という形で反応が進行するとされている^{5-b,43)}。

これらのアルコールの酸化反応においては、アルコー

ルと金属イオン間の錯体が内部酸化により開裂すると考えられ、そのためこの反応の律速はラジカル生成となり、安定なラジカルを生成する反応では速度が速いと思われる。事実アリルまたはクロチルアルコールの V^{5+} による酸化反応は、通常の第一、第二アルコールに比してずっと速い⁴⁴⁾。

またシクロヘキサノンの酸化における Mn^{3+} , V^{5+} による酸化反応はかなりの同位体効果を示すことから、下記のごとき内圏機構での C-H 切断が重要と考えられている⁴⁵⁾。

またトルエン等の酸化に対しては、

なる水素移動(電子移動と同時に起こるプロトン移動)による酸化が考えられている⁴⁶⁾。

なお、 Co^{3+} 触媒による芳香族炭化水素の液相酸素酸化の初期過程として Co^{3+} による炭化水素からの水素引き抜きが自動酸化研究者の側からも研究されだしている。例えば、 $\text{Co}^{3+}-\text{Br}$ の場合

といった機構が仮定されている⁴⁷⁾。

以上はラジカルが中間に生成する(一電子移行を伴う)例であったが、金属ハイドライドが生成する(二電子移行を伴う)例もある。たとえば第2,3遷移系列の金属はよくこれを行うようである。これは、これら第2,3遷移系列金属イオンがハイドライドを配位子として安定化しやすいことに多く基因するのであろう。

アルコールを溶媒として Ir などの塩と配位子としてのホスフィン類とを反応させると、アルコールが酸化され、Ir などのハイドライドが生成する⁴⁸⁾。Pt などにおいても同様の反応が進行する。

Vaska ら⁴⁹⁾はD化エタノールの実験により、 $K_2IrCl_6 \cdot P\phi_3$ のアルコール中の酸化において Ir-水素 錯体が生成するとき、エタノールの α -炭素から水素が移動することを示した。これらの反応は水素錯体の合成が目的であってアルコールの酸化が目的ではないため機構的な研究は不充分であるが、酸化における水素引き抜き反応を考える上で重要な知見を与えるものである。

さらに、Benett⁵⁰⁾ らは Ir 錯体とその配位子の芳香族環上の水素を引き抜き、なおかつそれが金属イオン上にハイドライドとして残る反応を見出している。この類似反応は Ru, Fe, Co などでも見出されるが⁵¹⁾、Fe の場合

には、光の作用下にエチレンが抜けて水素が配位子から金属に移動しており、後に述べる光酸化還元反応との関連からも興味もたれる。

iv. 金属イオンと配位子 液相酸化において、被酸化物または生成物と特定の金属イオンとの相互作用により選択性がよくなることがある。特に試薬酸化の場合、すなわち金属イオンが被酸化物と反応する化学量論的反応である。したがって今後適当な金属イオン触媒を選択し、その還元された金属の酸化に分子状酸素を使用する酸化法などの開発が必要とされてくるであろう。この点で過去成功した顕著な例はワッカー法³⁾であるが、その他アセトアルデヒドの酸化においてコバルトに銅を添加すると無水酢酸ができ易いという例⁵²⁾もある。これは下式のように、

銅とラジカルが反応してカルボニウムイオンを生成し、これが酢酸と反応して無水酢酸となると説明されているが、これも触媒の選択性に関係するものであろう。

しかし、アクロレインの酸化の際に、コバルト触媒の配位子を適当に変えるとアクリル酸の選択率を改良することができる。アクロレインはその酸素の孤立電子対を通してコバルトイオンに配位してそのアシルラジカルとなるが、その後もコバルトに配位して⁵³⁾ラジカル重合(配位ラジカル重合⁵⁴⁾)を開始し、触媒を不活性化する。しかるにアシルラジカルのコバルトへの配位力を弱

める目的で電子供与性の強い配位子を配位させ、重合反応および触媒の不活性化を阻止し、アクリル酸の収率を約 25% 向上させている⁵⁵⁾。これは触媒金属イオンの配位子が選択性に貢献した一例である。

本節においては、配位子の影響について酸化速度を速めるという観点から概説してきたが、それ以外にこの種の研究も今後必要であらう。

2. カルボアニオン、ラジカルの酸化 あらかじめアニオンを生成して遷移金属イオンによる一電子酸化の試みは、最近もおこなわれている。たとえば、液体アンモニア中で、ジフェニルメタンのアルカリ塩を臭化第二銅で酸化すると、31% の収率で二量体がえられる⁵⁶⁾。また、著者らも、ベンゾフェノンイミンをナトリウムアミドで処理し、イミノアニオンとしたのち塩化第二銅で酸化することにより、たやすく一電子酸化物の二量化物と考えられるベンゾフェノンアジンを得ている⁵⁷⁾。ごく一般的に、アニオンは対応する中性分子より酸化されやすいと考えられ、一電子酸化により対応するラジカルを与える。塩基性条件下の Cu^{2+} による酸化反応などは多くこれに相当する⁵⁷⁾。また、たとえば、Wiberg ら⁵⁸⁾は、 α -ヒドロキシアセトフェノンの Cu^{2+} による酸化において、対応するケトールの Cu^{2+} キレートからのプロトン引き抜きが反応の律速であり、生成したキレート配位子のアニオンがたやすく電子移動して酸化反応をうけることを示した。

金属-炭素(窒素、酸素なども可)間の結合を有するいわゆる有機金属化合物の熱反応は、多くの場合、対応するラジカルを与えるが、この反応は

の熱的内部酸化還元反応(あるいは、配位したラジカルの脱離とみることも可能であるが)とみなすことができる。

近年、遷移金属イオンの荷電数の変化を利用した合成反応に関連する研究が進んだ。また、今まで述べてきたところでは、中間に生成すると考えたラジカルは遷移金属イオンですみやかに酸化されるとしたが、十分な研究は示さなかった。これらの観点から、ラジカル種の酸化

をみてみよう。Kochi らの研究はその方面の代表的な仕事であるが、Kochi 自身による総説が発表されている⁵⁹⁾から詳しくはそれらを参照されたい。Kochi らの研究は各種の方法で生成したラジカルを主に Cu^{2+} で酸化していく場合についてである。反応機構は配位子移動反応と電子移動反応にわけて考える(実際の反応はその両者の混在である)。

電子移動酸化:

配位子移動酸化:

反応が電子移動的か配位子移動的かは、 $\text{R}\cdot$, X , Y の性質、たとえば $\text{R}\cdot$ から生成するカルボニウムイオンの安定性で大きく左右される。 Cu^{2+} 錯体のうち、アコ、カルボキシラト、アセチルアセトナト、ピリジン、フェナントロリンその他を配位子として含む錯体は主に電子移動酸化剤として作用し、 X としての塩素、臭素、チオシアナト、シアニドおよびアジドなどは配位子移動をおこしやすい。これらの事例は中性分子の遷移金属イオンによる酸化を考えるうえでも参照されるべきであろう。

IV. 固体錯体の熱的内部酸化還元反応

今まで、液相における遷移金属イオンの酸化作用について検討してきた。この場合、酸化反応に先だつ配位交換の有無が問われねばならず、配位交換する場合において、配位交換の段階が全反応の律速になる時には、以後の反応が検討しにくいなど、配位交換の現象が反応の解釈を複雑にしていることを示した。そこで配位交換の有無、またその速度という問題を除くためには、被酸化物の配位したかなり安定な錯体をつくり、それを単離して、熱的内部酸化反応を検討することが考えられる。この場合、溶媒中に溶解した状態で検討することも一方法であるが、過去むしろこの方面は、ウェルナー錯体の熱分解反応のかたちで研究されてきているので、その線に沿っていくつかの例を示すことにする。

固体状態での反応においては、反応そのものはまた特有の各種の因子(固体の構造敏感性-同一物質でも製法、前処理法などで分解反応速度がことなる。固体粉末の大きさも影響する。分解核生成物の問題-分解は固体の内部界面や格子欠陥、固体表面などが分解核となつてはじまる。自触作用-反応物質と分解物質との界面で反応が促進されるといったことでおこる効果、など)の影響を

うけるため、その意味においては、反応の解釈がかなり難しくなる。遷移金属イオンではないが、たとえば過塩素酸アンモニウムの熱分解反応⁶⁰⁾

においては、エイジング、粒子の大きさ、反応雰囲気、不純物含有が大きく影響することが示されている。したがって、反応の解釈はこれらの諸条件を十分考慮した慎重なものでなければならない。

金属錯体の熱分解反応としては、大きくわけて、解離反応、置換反応、異性化反応、重合反応、電子移動(内部酸化還元)反応が考えられる。酸化力の強い中心金属である Co^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} では、多く電子移動反応(一電子移動)が認められているが、その場合にあっては、解離反応などが並発するものであり、反応の解釈は多分に複雑となる。一般的には加熱により電子が配位子あるいは外圏イオンから中心金属に移動する電子移動の結果、配位子の酸化反応が進行する。

熱分解反応に関しては、定性的知見は多い反面、機構的な研究はいまだ不充分であるが、アンミン錯体については、各金属に関して多くのデータは蓄積されている^{61, 62)}。

Co^{3+} アンミン錯体は、熱的内部酸化還元反応のおこる典型的な例である。どのような中間錯体を経て反応が進行するのか諸説が出されているが⁶³⁾、その化学量論式は次のとおりである。

この場合、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ においては、 $\text{X}=\text{Cl}<\text{Br}<\text{I}$ の順ですなわち外圏イオンの電子供与力の順で反応の進行がたやすくなることから、田中ら⁶²⁾は、外圏イオンから中心金属イオンへ電子が移動すると考えている。しかし、Wendlandt ら^{63-c)} はむしろ、アンモニアからの電子移動を重視しているようである。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Y}_2$ 錯体の場合は、熱分解温度、すなわち反応の容易さにおいて $\text{X}=\text{Cl}<\text{Br}<\text{I}$ というはっきりした順があることから、この場合は内部のハロゲンからの電子移動⁶²⁾を重視してよいであろう。電子移動のあとの段階、その各素反応については、まだ十分の検討がなされていない。

Cu^{2+} アンミン錯体においても、 Co^{3+} の場合とほぼ同様であり、この時も、電子移動がハロゲンからか、あるいはアンモニアからか十分な検討はなされていない⁶⁴⁾。

酸化力の弱い、 Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} などでは、一般に酸化還元反応は認められない⁶¹⁾。

Pd^{2+} , Rh^{3+} などではかなり高温で酸化還元反応が進行するのが、認められている⁶¹⁾。興味あることに、 Re^{3+}

の場合⁶⁵⁾,

のように、アミドイオンの配位した錯体がえられているが、これはアンモニアの酸化の立場からは、アミドイオンから電子移動した酸化反応が進行するかわりに、アミドイオンのまま安定に配位圏にのこったのであると考えることも、形式上可能である。このような反応の詳しい研究が、他のアンミン錯体の酸化還元反応の十分な理解のためにものぞまれるのである。

さて、アンミン錯体以外はいまだ十分な研究は少ないのであるが、その中で、 Cu^{2+} アミン錯体の研究^{66, 67)}を紹介する。エチルアミン系列では、トリエチルアミン<ジエチルアミン<エチルアミンの順で電子移動反応がおこりにくくなる。Jokes らは、ESR シグナルや反応生成物の分析などの結果から、たとえばトリエチルアミンの場合については、下記のような、アミンからの電子移動が重要な反応機構を提出している⁶⁶⁾。

この反応においては、電子移動反応後の物質移動過程の寄与はまだ十分検討されていないが、固体の配位構造の差異たとえばA構造か、B構造かということが、反応に

重要だとしており (配位構造が、生成したラジカルカチオンの移動を規定するのであると考えている)、トリエチルアミン錯体の場合の特殊な立体構造、すなわち、四個の塩素イオンが中心金属イオンからほぼ等距離に存在する (A構造) ことが、物質移動の観点から反応に有利なため、トリエチルアミン錯体で特に反応が速いと考えている。

なお、アミンの酸化反応は各種試薬酸化剤や電極によるものが検討されている⁶⁸⁾が、その第一段階は、アミン

への電子移動によるラジカルカチオンの生成とされている。また CuCl_2 -アミン錯体でラジカル重合が進行する⁶⁹⁾。

したがって Cu^{2+} アミン錯体においても、Jokes らの提案したような反応機構で、すなわちまず窒素の孤立電子対からの電子移動、ついで生成したラジカルカチオンの反応、たとえば二量化あるいはプロトン脱離などにより反応が進行するのであろう。

著者らは、液相アンモ酸化反応の関連⁷¹⁾から、各種ベンゾフェノンイミンのハロゲン化第二銅錯体を合成し⁷²⁾その熱的内部酸化反応を検討している。この場合にも、ベンゾフェノンイミン上の置換基の効果 (電子吸引基のついた場合、分解温度が高い)、臭化第二銅錯体の方が、対応する塩化第二銅錯体より、分解温度がややひくいといった事実から、配位イミン類からの Cu^{2+} への電子移動が反応に重要であると考えている⁷³⁾。

V. 遷移金属錯体の光内部酸化還元反応

以上、遷移金属錯体における熱的な反応を中心に記載してきた。配位子の酸化の立場からは、しかし、その反応は熱的に活性化される以外に、光による活性化の方法も考えられる。また一方、II に述べたように単に反応の活性化の立場のみでなく、反応の本質や錯体の電子的構造を知るうえでも、光反応は重要である。

光化学反応は、金属錯体の立場では、酸化還元反応、異性化および配位子交換に大別することができる。ここでは特に酸化還元反応を考察する。熱的な酸化還元反応と光反応とを比較してみると、たとえば、シュウ酸錯体においては、反応のし易さは、光反応の場合、 $\text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{3+} > \text{Co}^{3+}$ (CT 遷移の順) であるのに対し、熱的反応は、 $\text{Mn}^{3+} > \text{Co}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$ の順である⁷⁴⁾ というように差異が認められる。そのほか、一般に光反応と熱反応を対比してみると、光反応では電子的エネルギーが振動エネルギーに変換され、局部的加熱による熱反応として反応が進行するのではなく、光反応は電子的励起状態から出発していることが示される⁷⁵⁾。しかし、それ以後の物質移動の関与する過程においては、熱的反応とかなりの面で共通的要素の存在することが示されるであろう。さて、光酸化還元反応は一般には、CT エネルギーを吸収したときにみられるが、d-d 遷移の光吸収によっても、光酸化還元反応の進行する場合が認められる。シュ

ウ酸塩の d-d 遷移による酸化還元反応の進行は, d-d 状態と CT 状態との混合によって一応説明されている⁷⁴⁾。光酸化還元反応は, 金属イオンが還元される場合 (1)

と, その逆に金属イオンが酸化される場合 (2)

が考えられるが, ここでは (1) の例をとり扱かう。また, 実際, 多くの配位子は, 金属イオンに対し電子供与性であるから, (1) の反応が進行しやすく, 光酸化還元反応の研究もこの場合が多い。光酸化還元の場合にも熱反応でみてきたような, 電子移動の後の物質移動, プロトン移動などが重要であり, また生成すると考えられるラジカルと金属イオンとの相互作用も考察されるべきである。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$) 錯体は, 光反応の研究も多い。Adamson らは, この錯体を研究し, X の酸化性と光量子収率の相関関係をみいだした⁷⁶⁾。 X が $\text{I}^-, \text{Br}^-, \text{N}_3^-$ の場合は, これらが酸化されて, $\text{I}_2, \text{Br}_2, \text{N}_2$ を生成する。 $\text{I} \cdot, \text{Br} \cdot$ などが閃光法の研究でみいだされ⁷⁷⁾, これら錯体においては, 熱反応と同様, ハロゲンイオンからの電子移動が第一過程と考えられる。さらに, 吸収光の波長の増加に伴ない, 量子収率が減少するのが認められるが, これは生成したラジカル $\text{X} \cdot$ が低エネルギーの場合には, 溶剤によるカゴ効果をうけやすいためであると考えられる^{76-b)}。また, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ といった錯体における比較研究で, 配位子が多座配位子になると, 量子収率が小さいことがみられたが, このことは, 被酸化物配位子の電子移動反応後の配置圏からの脱離が反応に重要な因子となっていることを示唆していよう⁷⁸⁾。

$\{\text{Co}[(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}]_3\}^{3-}$ 錯体の光酸化還元反応において, 生成するシュウ酸モノラジカル, 水素ラジカルなどは ESR により検出されており⁷⁹⁾, この場合も, 十分な根拠はないが, Co^{2+} に配位したシュウ酸ラジカルが考えられているし, 閃光光分解実験からも同様の事実が主張されている⁸⁰⁾。

ハロゲンを含めアミン系配位子の錯体においては⁸¹⁾ 窒素からの電子移動反応が考えられている^{81-a, b)}。

一方, こういった反応において系の pH の効果などから, 励起状態をさらに考察する試みが行こなわれ, 励起状態でのプロトン脱離が主張された⁷⁸⁾。

アミン類は, その励起状態でつよいプロトンドナーとなりうる^{75-a, 82)}から, そして条件がみたられば, プロトン移動は非常に速い素過程であるから, 十分に考えるところである。

遷移金属錯体が光を吸収してからおこなう光化学反応の本格的, 系統的研究はいまだ少なく, 本節においてもごく基礎的な文献を上げて, 熱反応との類似性を指摘するにとどめた。錯体の光化学一般については, 文献⁷⁵⁾を参照されたい。

おわりに

遷移金属イオンの作用は, 酸化の面でも広く各方面から注目されているが, まだその研究分野別にとらわれすぎた見方が多いように思われる。各方面での専門的な総説類は, したがって多数みられるのであるが, さらなる発展のためには, 各種の見方, および各分野の共通部分を統一的に把握していく必要があるのではなからうか。この観点からあえて, かなりの広範囲の面から取りあげようと試みたのであるが, その意図は充分つくせず, また各部は雑駁なものとなってしまったようである。著者らの不勉強のため, 重要な知見, 報文を記載しえなかった面も多いだろう。これら不備な点について, 御指摘, 御叱正いただくとともに, 統一的な見方の中で新たな発展を計る研究者の多からんことを願っている。

(昭和43年8月31日受理)

文 献

- 1a) W.O. Lundberg, "Autoxidation and Antioxidants" Interscience Publishers, New York, London, Vol. I (1961), Vol. II (1962)
- b) N.M. Emanuel, "Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbons" Plenum Press, New York (1967)
- c) 増尾富士雄, 有合化 20 629 (1962)
- d) 小方芳郎, "有機化合物の酸化と還元" 南江堂, 東京 (1963)
- e) 松浦亮, 鈴木良明, 触媒 6 2 (1964)

- f) 神谷佳男, 油化学 **14** 539 (1965)
- 2a) C.W. Bird, "Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis" Logos Press, Academic Press, New York, London (1967), p. 88~111
- b) A. Aguilo, "Advances in Organometallic Chemistry" edited by F.G.A. Stone, R. West, Vol. 5, Academic Press, New York, London, (1967) p. 321
- c) E.W. Stern, "Catalysis Reviews" edited by H. Heinemann, Vol. 1, Marcel Dekker, New York (1968), p. 74~164
- d) 斯波忠夫, 触媒工学講座 7 巻 (太田暢人編集) 地人書館, 東京 (1964), p. 151
- 3a) J. Smidt, W. Hafner, H. Kojer, *Angew. Chem.*, **71** 176 (1959)
- b) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, *ibid.* **74** 93 (1962)
- c) 辻二郎, 有合化 **25** 984 (1966)
- d) 橋本春吉, 化学と工業 **20** 1077 (1967)
- e) 守谷一郎, 藤原祐三, 同上 **21** 751 (1968)
- 4) W.A. Waters, J.S. Littler, "Oxidation in Organic Chemistry" Part A., edited by K.B. Wiberg, Academic Press, New York, London (1965), Chap. 3.
- 5a) R.M. Barter, J.S. Littler, *J. Chem. Soc. (B)* **1967** 205
- b) J.S. Littler, *J. Chem. Soc.* **1962** 2190
- 6) A.S. Brill, R.B. Martin, R.J.P. Williams, "Electronic Aspects of Biochemistry" Academic Press, New York, London (1964), p. 519
- 7) 実験化学講座続 11 巻, 日本化学会編, 丸善, 東京 (1965), p. 419
- 8a) M. Eigen, K. Tamm, *Z. Electrochem.* **66** 93, 107 (1962)
- b) M. Eigen, Ber. Bunzenges, *Physik. Chem.* **67** 753 (1963)
- 9) H. Taube, *Chem. Revs.* **50** 63 (1962)
- 10a) F. Basolo, R.G. Peason, "Mechanisms of Inorganic Reactions" Second Edition, John Wiley & Sons, London, Sydney (1967) p. 65.
- b) 中原昭次編, "錯体化学と生化学の境域" 化学の領域増刊 79 巻, 南江堂, 東京 (1967) p. 25
- 11) 御園生晃, 長哲郎, 大勝靖一, 武田真, 工化誌 **69** 2129 (1966)
- 12) 御園生晃, 大勝靖一, 未発表
- 13a) M.G. Evans, G.H. Nancollas, *Trans. Faraday Soc.* **49** 363 (1953)
- b) J.A. Caton, J.E. Prue, *J. Chem. Soc.* **1965** 671
- 14a) F. Basolo, R.G. Peason, "Mechanisms of Inorganic Reactions" Second Edition, John Wiley & Sons, London, Sydney (1967), p. 124
- 15a) M. Calvin, K. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **67** 2003 (1945)
- b) H. Irving, J.M.M. Griffiths, *J. Chem. Soc.* **1954** 213
- c) F. Basolo, Y.T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 954 (1954)
- d) W.F. Harris, T.R. Sweet, *J. Phys. Chem.* **60** 509 (1956)
- 16) 御園生晃, 大勝靖一, リム・スィム・ボム, 日本化学会および化学関係学協会連合秋季大会 (1968) 仙台 2 D01
- 17a) K.A. Chervinski, *Ukr. Khim. Zr.* **28** 198 (1962)
- b) K. Kamiya, K.U. Ingold, *Can. J. Chem.* **41** 2034 (1963)
- c) 太田暢人, 高橋英二, 木名瀬比良夫, 有合化 **21** 536 (1963)
- d) 御園生晃, 大勝靖一, 日本化学会第 21 年会講演要旨集 2394 (1968)
- 18) E. Ochiai, *Tetrahedron* **20** 1819, 1831 (1964)
- 19) C.M. Barnett et al., *Makromol. Chem.* **73** 67 (1964)
- 20a) J. Brook, J. Matthews, *Disc. Faraday Soc.* **1951** 298
- b) A.J. Chalk, J.F. Smith, *Trans. Faraday Soc.* **53** 1214 (1957)
- c) I.V. Zakharov, V. Ya. Shlyapintokh, *Kinetika i Kataliz* **4** 239, 382 (1963)
- 21) C.E.H. Bawn, A.G. White, *J. Chem. Soc.* 339, 343 (1915)
- 22) D.G. Hoare, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* 965, 971 (1962)
- 23) G. Hargreaves, L.H. Sutcliffe, *Trans. Faraday Soc.* **51** 786 (1955)
- 24) T.A. Cooper, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* 1538 (1964)
- 25a) R. Weissgerberd, O. Kruber, *Ber.* **52** 346 (1919)
- b) O. Kruber, W. Schade, *Ber.* **68** 11 (1935)
- 26) P.J. Audrulis, M.J.S. Dewar, R. Dietz, R.L. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 5473 (1966)
- 27a) P.J. Proll, L.H. Sutcliffe, *Trans. Faraday Soc.* **57** 1078 (1961)
- b) R.J.L. Maitin, *Australian J. Chem.* **15** 409 (1962)
- 28) 御園生晃, 大勝靖一, 未発表
- 29) C.Bawn, J. Sharp, *J. Chem. Soc.* **1957** 1854
- 30) A.J. Chalk, A.H. Smith, *Trans. Faraday Soc.* **53** 1214, 1235 (1957)
- 31) J. Wibant, A. Strong, *Proc. K. ned. Akad. Wetenschap.* **55B** 207 (1952)
- 32) Y. Kamiya et al., *Can. J. Chem.* **41** 2020 (1963)
- 33) A.J. Chalk, J.F. Smith, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 1214 (1957)
- 34) D.P. Graddon 著, 黒谷寿雄, 川口信一, 中原勝儼共訳, "配位化合物の化学" 化学同人 (1963) p. 69.
- 35) W.F. Brill, *Ind. Eng. Chem.* **52** 837 (1960)
- 36) Y. Kamiya, K.U. Ingold, *Can. J. Chem.* **42**

- 1027 (1964)
- 37) Y. Wormser, D. Peschanski, *Bull. Chem. Soc. France* 876 (1962)
- 38) Y. Ohkatsu, T. Osa, A. Misono, *Bull. Chem. Soc. Japan* 40 2111 (1967)
- 39) Y. Ohkatsu, T. Osa, A. Misono, *Bull. Chem. Soc. Japan* 40 2116 (1967)
- 40a) C.H.E. Bawn, J.B. Williamson, *Trans. Faraday Soc.* 47 721, 735 (1951)
- b) E. Dyer et al., *J. Org. Chem.* 23 1464 (1958)
- 41) E. Grundwald, "Progress in Phys. Org. Chem." Vol. 3, Interscience Publisher, New York, London (1965), p. 317
- 42) J.S. Littler, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* 1959 4046
- 43) D.G. Hoare, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* 1962 965; 1964 2560
- 44) J.R. Jones, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* 1962 2068
- 45) J.S. Littler, *J. Chem. Soc.*, 1962 832
- 46a) J.A. Cooper, A.A. Clifford, D.J. Mills, W.A. Waters, *J. Chem. Soc. (B)* 1966 793
- b) J.A. Cooper, W.A. Waters, *J. Chem. Soc. (B)* 1967 687
- 47a) T. Morimoto, Y. Ogata, *J. Chem. Soc. (B)* 1967 62, 1453
- b) K. Sakota, Y. Kamiya, N. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Japan* 41 641 (1968)
- 48a) J. Chatt, B.L. Shaw, *Chem & Ind.* 1960 931 1961, 290
- b) J. Chatt, R.S. Coffey, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.* 1965 7391
- 49a) L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.* 83 756 (1961)
- b) L. Vaska, J.W. Diluzio, *ibid.* 84 4989 (1962)
- 50) M.A. Bennet, D.L. Milner, *Chem. Comm.* 1967 581
- 51) G. Hata, H. Kondo, A. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* 90 2278 (1968)
- 52) W.W. Kaeding, *J. Org. Chem.* 83 3144 (1961)
- 53) A. Misono, T. Osa, Y. Ohkatsu, "Advances in Chemistry Series," American Chemical Society, New York, Number 75, p. 120 (1968)
- 54) A. Misono, Y. Ohkatsu, *Bull. Chem. Soc. Japan* 投稿中
- 55) 御園生晃, 大勝靖一, 未発表
- 56) E.M. Kaiser, *J. Am. Chem. Soc.* 89 3659
- 57) A. Misono, T. Osa, S. Koda, *Bull. Chem. Soc. Japan* 41 735 (1968)
- 58) K.B. Wiberg, W.G. Nigh, *J. Am. Chem. Soc.* 87 3849 (1965)
- 59a) J.K. Kochi, *Science* 155 415 (1967)
- b) J.K. Kochi (幸塚, 大饗 共訳), 化学 22 1005, 1118 (1967)
- c) J.K. Kochi, "遊離基の化学" 化学の領域増刊 81 巻, 桜井英樹, 徳丸克己編, 南江堂. 東京 (1967) p. 285
- 60) V.R.P. Verneker, J.N. Maycock, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29 2723 (1967)
- 61) W.W. Wendlandt, J.P. Smith, "The Thermal Properties of Transition Metal Ammine Complexes" Elsevier Pub., Amsterdam, London, New York (1967)
- 62) 田中信行, 南条道夫, "無機反応機構" 化学増刊 32 化学同人, 京都 (1967) p. 211
- 63a) L. Kekedy, A. Szurkos, P. Krobl, E. Kekedy, *C.A.* 53 18721 (1959)
- b) N. Tanaka, M. Nanjo, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37 1330 (1964)
- c) E.L. Simmons, W.W. Wendlandt, *Anal. Chim. Acta* 35 461 (1966)
- d) *ibid.* *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 2187, 2437 (1966)
- 64a) J.P. Smith, W.W. Wendlandt, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 1157 (1964)
- b) 田中信行, 香川昌宏, 日本化学会第 21 年会講演要旨集 12214 (1968)
- 65) M. T-Shen, V.G. Tronev, *Russ. J. Inorg. Chem.* 5 415 (1960)
- 66) J.F. Weiss, G. Tollin, J.T. Yoke III, *Inorg. Chem.* 3 1344 (1964)
- 67) J.R. Clifton, J.T. Yoke III, *Inorg. Chem.* 7 39 (1968)
- 68a) K.K. Barnes, C.K. Mann, *J. Org. Chem.* 32 1474 (1967)
- b) D.H. Rosenblatt, G.T. Davis, L.A. Hull, G. D. Forberg, *J. Org. Chem.* 33 1649 (1968)
- c) J.R.L. Smith, R.O.C. Norman, W.M. Walker, *J. Chem. Soc. (B)* 1968 269
- 69) M. Asscher, D. Vofsi, *J. Chem. Soc.* 1961 2261
- 70) S. Tazuke, S. Okamura, *J. Polymer Sci. A-1*, 4 141 (1966)
- 71) 御園生晃, 幸田清一郎, 油化学 16 2 (1967)
- 72) A. Misono, T. Osa, S. Koda, *Bull. Chem. Soc. Japan* 41 373 (1968)
- 73) 御園生晃, 幸田清一郎, 神森忠敏, 日本化学会および化学関係学協会連合秋季大会 (1968), 仙台 3C07
- 74) G.B. Porter, J.G.W. Doering, S. Karanka, *J. Am. Chem. Soc.* 84 4027 (1962)
- 75a) E.L. Wehry, *Quart. Rev.* 21 213 (1967)
- b) 加藤俊二, 大野健, "無機反応機構" 化学増刊 32 化学同人, 京都 (1967) p. 175
- 76a) A.W. Adamson, A.H. Sparer, *J. Am. Chem. Soc.* 80 3865 (1958)
- b) A.W. Adamson, *Disc. Faraday Soc.* 29 163 (1960)
- 77) S.A. Penkett, A.W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* 87 2514 (1965)
- 78) J.F.E. Cott, M.Z. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 87 3348 (1965)
- 79) D.R. Eaton, S.R. Swart, *J. Phys. Chem.* 72 400 (1968)
- 80) 大野健, 加藤俊二, 第 16 回錯塩化学討論会, 東京 (1966)
- 81a) D. Klein, C.W. Moeller, *Inorg. Chem.* 4 394 (1965)
- b) W.C. Taylor, Jr., C.W. Moeller, *ibid.* 398
- c) V. Balzani, V. Carassiti, L. Moggi, N. Babbatini, *ibid.* 1247.
- 82) G. Jackson, G. Porter, *Proc. Roy. Soc. A* 260 13 (1961)