遷移金属錯体の化学と不均一系触媒反応

——金属クラスターと金属表面との類似点——

村 井 真 二*・園 田 昇*

The Contribution of Organometallic Chemistry to the Understanding of Heterogeneous Catalytic Reactions

—— Metal Cluster-Metal Surface Analogy ——

Shinji MURAI * and Noboru SONODA *

The chemistry of transition metal complexes, especially that of metal clusters, may contribute to the better understanding of surface reactions at molecular level. There are potential analogies between metal clusters and metal surface with respects to i) nature of metal-metal bonding network, ii) metal-organic species interaction, and iii) mobility of organic species on metals, as pointed out by E.L. Muetterties. Metal clusters and metal surface have also similarity with respect to metal rearrangement as well as to hydrogen migration on the inside of the metal network. New notation for the chemisorption process, which has been proposed recently, is described briefly.

1. はじめに

金属表面という反応の場を分子レベルで理解するための1つのアプローチについて述べる。このアプローチはまだ始まって日も浅く、従って本稿で述べるのも研究の成果というよりはおもに研究の出発点についてである。

2. 概 説

触媒反応はいわゆる均一系と不均一系に大別される。均一系触媒反応では、分子状可溶性の触媒（おもに遷移金属錯体）が反応基質とともに溶液中に完全に一様に溶けている。一方、不均一系触媒反応では固体触媒（金属や金属酸化物など）が溶液や気体と接触し固体の表面で反応が行なわれる（両系の特徴は後に述べる）。遷移金属錯体化学が不均一系触媒反応の理解に役立つということの指摘は1965年 Nyholm¹⁾にはじまるといわれている²⁾。それ以来、錯体触媒と固体触媒の関連を論じた数多くの総説が発表されている³⁻²⁰⁾。ここでは遷移金属クラスター（後述）の化学が金属表面反応のモデルとなり得るという考え方の立脚点をとりあつかう。

まずひと通りのイメージを把握するのに役立つような

二、三のポイントを示す。

単純で基本的な触媒反応としてエチレンの水素化を考えてみる。均一系での機構の1例を図1に、不均一系で

$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2+\text{H}_2\overset{\text{cat.}}{\longrightarrow}\text{H}_3\text{CCH}_3$$

の推定機構の例を図2に示す。図1の Wilkinson 錯体、 $\text{ClRh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ 、を触媒とする反応の各素反応、さらに中間体である種々の金属水素化物の立体構造も NMR で確立されている²¹⁾。(ただし図1には3つの重要な反応経路の1つだけを示した。)このように触媒反応が分子レベルで詳細に解明し得る均一系の場合とは対比的に、不均一系での触媒反応を分子レベル（または原子レベル）で明らかにすることは容易ではなく、現在得られている知見のほとんどはマクロなレベルでの情報である。そこで、均一系での知見をたよりに、すなわち水素もエチレンも金属と結合を作るものとし、金属表面による水素化の分子レベルの機構を推定すれば図2のようになる。図2では、実際は2次元あるいは3次元である金属表面を1次元で略して表現している。図1の機構と図2の機構との根本的な相違点は反応に関与する金属中心の数の違いである。前者ではただ1つの金属中心上ですべての素反応が進行するが、後者の金属表面上では数多くの金属が結合の生成や切断に関与している。この金属の数の違いは明らかに単に量の違いではなく質の違いであり、金属表面反応のモデルを単核の遷移金属錯体の化学に求める際の1つの弱点でもある。

*大阪大学工学部石油化学科( )

*Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University( )

Fig. 1 A representation of discrete reaction steps in the hydrogenation of ethylene as catalyzed by the molecular coordination complex, $\text{ClRh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$.

Fig. 2 A speculative sequence of reaction steps for the catalytic hydrogenation of ethylene at a metal surface.

次に、金属が数個ないし 10 数個からなる集合体について、別の角度から眺めてみよう。

六方最密充填の金属の (111) 面 (図 3) を考える。表面第 1 層の 3 つの原子と、これらが接している第 2 層の 7 個の原子と、さらの第 3 層の 3 つの原子とを含むカケラを切り出すとする (図 4)。この合計 13 個の金属の集合体 (図 5) の表面を全部一酸化炭素で“被毒”する。こうして得られると仮定される“分子”に極めて近い形の

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6 Schematic representation of the molecular of the dication, $[\text{Rh}_{12}\text{Rh}(\text{CO})_{24}\text{H}_3]^{2-}$.

金属クラスター (以下単にクラスターという), $\text{Rh}_{12}\text{Rh}(\text{CO})_{24}\text{H}_3^{2-}$ が見出されている^{22, 23)}。(図 6) このクラスター内の Rh の配列は、実に図 5 の六方最密充填の最

小ユニットと全く同じである。単純に考えて、単核錯体よりもこのような多核金属錯体の方が金属表面により近いと思われる。クラスターの化学の発展が、遷移金属錯体の化学と金属表面の化学との距離を一步縮め得るのではないかという期待がここに生まれる。以下には“金属表面反応のモデルとしてのクラスターの化学”を両者の類似性に重点を置き、主として E.L. Muetterties^{11,12,18)} の考えを中心に紹介する。なお、このような Muetterties や Ugo¹⁰⁾ の考えは、今からすでに 10 年前、大塚⁵⁾ によって提唱されていることを付け加える必要があろう。

3. 均一系・不均一系の特徴

遷移金属錯体による均一系触媒反応は数多く知られている^{24, 25)}が、工業化されているプロセスは比較的少ない²⁶⁾。固体触媒が広い反応条件範囲のもとで高い安定性を有し、また反応後の触媒の分離が容易であるのに対し、錯体触媒は熱・酸素・湿分に不安定なものも多く、かつその分離もわずらわしいためである。固体触媒にない錯体触媒の一般的な長所として、反応の選択性が良いこと、触媒系を論理的にデザインしやすい²⁷⁾ことがあげられる。とくに金属錯体の化学においては、回折やスペクトルデータの解釈と動力学的研究が比較的容易であり、反応機構が前記の例(図1)のように、完全ではないにしても詳細に理解され得る。一般に固体触媒の研究では対象となる物質が均質性を有さず、種々のデータの測定とその解釈は、たいへん困難なことが多い。たとえば、固体表面の種々の物理化学的測定は高真空下でしか行なえないことが多く、実際の触媒反応条件との圧の違いは $10^4 \sim 10^{12}$ もあることが少なくない。

次項で述べるようにクラスターは分子または分子イオンであるので上記均一系の利点をすべて備えている。したがって、クラスターについての情報の集積は、高い実用性が認められながら研究に困難がともなう固体触媒のうち、とくに金属表面反応の分子レベルでの理解に間接的に寄与できるものと期待されている。現在はこの期待のもとにクラスターについての情報の集積が行われている段階であり、また同時にこのような期待が根拠のあるものかどうかはまだ問題にされている段階といえる。

4. クラスター

クラスターは金属—金属結合で結ばれた3個ないし10数個の同種または異種の金属集団で周辺に種々の配位子を有する独立した分子または分子イオンである。多核金属錯体ともいう。非常に多くのクラスターがすでに知られており、1975年までの総説の所在は文献(23)に、

また最近の進歩は前記の文献^{9~20)}や石井の3つの総説²⁸⁾にまとめられている。また本誌先月号に石井によりクラスターを用いる合成反応が解説されている²⁹⁾ので、ここでは最少限の説明にとどめる。

クラスターの金属原子が作る骨組みは、三角、四角、四角錐、八面体のものが一般的であり、またもっと数の多い多面体も多い。多面体クラスターの中心部は普通は空隙であるが、中心に炭素、金属、硫黄¹⁹⁾をもつものもある。(図6は中心にRhの例)。この金属の骨組みの周辺は配位子で覆われている。知られている配位子の種類は錯体反応や吸着現象において重要と考えられる分子や原子団のほとんどを網羅している。単核錯体の化学では考えられなかった多様な配位子—金属間の結合形式が見出されており、この多様な配位形式が固体触媒の多中心吸着と関連して重要である。図7には従来の単核錯体での典型的な配位形式を示した。また、金属の数が増えると単核錯体には見られない多様な配位形式をとり得ることを示すため、図8には、クラスターにおいて見られる結合様式をいくつか選んであげた。

Fig. 7 Some bonding interactions found in mononuclear transition metal complexes.

Fig. 8 Some bonding interactions found in clusters.

5. クラスターと金属表面との形および金属—金属結合エネルギーの類似性

まず形の類似性を述べる。多面体クラスターの各面は3つの原子よりなる三角形で覆われた形である。最密充填金属結晶の(111)面(図3や後述図9)もこのような三角形の集合と見ることができる。ただ金属の(100)面に対応する四角形の金属配列を有するクラスターはまれである。また既述(図3~6)のように六方最密充填の最少ユニットを持つクラスターも知られており、クラスターの金属配列と金属表面での金属配列との間には類似性があるといえる。

両系の金属—金属結合エネルギーの類似性を述べる。クラスター内の金属—金属結合エネルギーの値と金属結晶表面での金属—金属結晶エネルギーとの値を直接比較できれば良いのであるが、これらの系での測定は行われていない。そこで近似の系である2核錯体とバルク金属について得られた金属—金属結合エネルギーのデータ^{11, 30)}を表1に示す。表1は両系の類似性を良く示しており、バルク金属内の平均結合エネルギーがやや小さい。

6. クラスターの配位子と金属表面吸着種との類似性

金属表面での吸着過程の一般的な特徴は詳細に解析されているが^{31~35)}, 吸着種の分子レベル(原子レベル)での特徴は、研究の困難さゆえにあまり明らかになっていない。したがって、錯体への配位と金属表面への吸着とを直接対比できるデータは現在まだ乏しく、これからの研究に待たざるを得ない。しかし、以下に示すように現在得られた知見を眺めてみるだけでも、金属表面と吸着種との相互作用は1つまたは数種の表面の金属と吸着種との間の化学的な結合が重要であること、またその結合状態のモデルとしてクラスターの配位子の状態に関する知見が極めて重要なことがわかる。

金属結晶の表面、(111)面と(100)面における水素

原子や一酸化炭素の可能な吸着状態を a priori に考えてみる(図9)。さらに図10にはこれらの状態の簡略化した表現を示すが、図10は同時にクラスターでの a priori に考えられる配位子式を簡略化して表現している。

金属表面への水素の吸着に関し、清浄W(100)面上では低被覆率のとき4個のW原子あたり1つのHが吸着し、また被覆率が高くなると2個のW原子あたり1つのHが被覆する状態に至ることが認められている³⁶⁾。前者は、図9と図10のdの状態にあり、後者は図9と図10のeの状態であると考えられる。クラスターでdの配位はまだ知られていない。

一酸化炭素の吸着に関しても同様のことが認められている。LEED (Low Energy Electron Diffraction) に

Fig. 9 Possible interactions of H and CO with a metal surface. (cf. Fig. 10)

Fig. 10 Possible bonding of H and CO on a metal surface or a cluster. (for a-f see Fig. 9)

Table 1 Metal-metal bond dissociation energy

Metal M	Bulk metal ¹¹⁾ M_{∞} (kcal/mol)	Dinuclear metal carbonyl ³⁰⁾ $M_2(CO)_n$ (kcal/mol)
Re	32	31
Fe	16	19
Os	29	31
Co	18	22
Rh	23	27
Ir	28	31

Fig. 11 Pt (100)-CO surface.

よる Pt(100)面の測定結果を図11に示す³⁷⁾。図9と図10のaとfおよびdの状態が分子レベルで明らかにされ得ることは特筆に値する。LEEDは規則性のある表面の構造を調べるのに極めて有効な手段であり、0.1 Å程度の精度で解析が行えるため今後の発展が期待されている^{38, 39)}。クラスターで現在dは知られていない。

クラスターにおいて、図9、図10のa、fとくにb、eやcに相当するHやCOの配位が多く見出されている。ここでは図12に、3つの金属原子の面の中心に位置するHの例⁴⁰⁾、 $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_3$ とCOの例⁴¹⁾、 $\text{Co}_6(\text{CO})_{14}^{4-}$ と示す。

金属表面に水素原子や一酸化炭素が吸着した状態では金属表面から電子がこれらの吸着種の方へ移動していることが認められている^{10, 37)}。これも錯体化学で良く知られている酸化的付加や逆供与での正味の電荷の移動と同じ性質のものと考えられる。また2核金属カルボニルの一酸化炭素-金属結合エネルギー³⁰⁾と一酸化炭素の表面金属への吸着熱との間に著しい差はない^{10, 11)}。さらに興味深いことは、同一条件下でイソニトリル($\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}$)はアミン($(\text{CH}_3)_3\text{N}$)よりも金属表面に吸着している一酸化炭素をずっと置換しやすいという事実⁴²⁾である。いうまでもなく類似の現象は配位化学では周知のことである。

つぎにアセチレン化合物について少し触れる。Pt(111)

面でのアセチレンの最も安定な吸着状態は図13に示すa prioriに考えた種々の可能性(図では水素原子を省略してある)の中のC2であるとされている^{38, 44)}。もっと不安定で活性な吸着種については今後の進展を待たねばならない。このC2の状態のアセチレンのC-C結合距離は1.20 Åであり、ほぼ通常の三重結合の長さである。一方クラスターへのアセチレンの結合は実に多様な種類(図13のA、B、Cなどに対応するものや、C-Hの切断を伴うもの)が見出されており、C-C結合の長さ

Fig. 12 Coordinations of H and CO to three neighboring metal atoms.

Fig. 13 Some bonding sites available for acetylene adsorption on the Pt(111) surface.

から判断できる結合次数も、3, 2, 1次と活性化の様々な程度を示す化合物が知られ¹⁸⁾、今後クラスターと表面とを関連づけていく研究において最も成果が期待される領域の一つである^{12, 18, 45)}。

クラスター配位子と金属表面吸着種のこのような類似性は、表面吸着種の理論的取り扱い⁴³⁾において、nearly-free electron model(全金属を考慮する)よりもlocalized model(中心および隣接金属以外を無視する)の方が吸着状態を良く表わすことを支持する。

7. クラスターの配位子と金属表面吸着種の Mobility

水素や一酸化炭素などの吸着種が金属表面上を移動する (mobile) という現象は、金属による触媒反応の考察には常に考慮に入れるべき (たとえば図2) 重要な現象である^{32, 33, 35)} が、やはり分子レベルでの詳細は明らかではない。

クラスターと金属表面との類似性が成立するなら、クラスター上での配位子の mobility が期待される。事実、クラスターでも同じように、とくに H と CO がクラスターの周辺金属上を移動することが良く知られており^{9, 23, 46)}、 ^1H と ^{13}C -NMR がこの現象の研究の強力な手段となっている。しかもクラスターの化学では、当然ながら分子レベルでの詳細を明らかにすることが可能であり、たとえば水素の移動について edge-face-edge 過程 (図10の b-c-b 型過程) と edge-terminal-edge 過程 (図10の b-a-b 型過程) とを問題にするほどの厳密な議論も行なわれ得る。詳しい説明は省くが、edge-terminal-edge 機構による水素のスクランブルの例を $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ の場合について図14に示す。0℃では速い水素のスクランブルが、また -40℃では4つの水素はすべて edge に位置することが認められている⁴⁷⁾。

Fig. 14 Hydride scrambling by the edge-terminal-edge mechanism.

(○=Ru, A~D=H)

Fig. 15 a) Ball model of the (110) face of Ni ;
b) same surface showing rearrangement after the chemisorption of H.

クラスターの種々の配位子 (たとえば H, CO, R, オレフィン, RS, R_2P , NO など) についての mobility が将来系統的に明らかにされれば、表面反応の理解に非常に参考になるものと思われる。現在の知見では、配位不飽和サイトを有するかあるいは不飽和サイトを生じやすいクラスターでスクランブルの活性化エネルギーが小さいという傾向がある。このことは金属表面の状態と吸着種の移動のしやすさとの関係に対し示唆に富む。

8. クラスターおよび金属表面での金属配列の転位

金属表面の金属原子の配列が水素や酸素などの吸着により転位 (rearrange) する場合があることが LEED による研究で明らかにされつつある⁴⁸⁾。たとえば Ni(110)面は水素を吸着すると図15に示すような表面配列の転位が見られる。なお (100) 面や (111) 面ではこのような転位は認められなかった。

クラスターにおける金属原子の転位が最近 1 例だけ報告された⁴⁹⁾。図16に $\text{H}_2\text{FeRuOs}_2(\text{CO})_{13}$ の例を示す。配位子である H や CO とともに 10℃ 以上では Fe 原子の位置も動く。このような転位の一般性については今後の研究の進展が注目される。

Fig. 16 Metal atom rearrangement in the cluster.

9. クラスターの金属ケージ内の水素と金属表面から内部への水素の溶解

Pd などの金属の表面から金属の内部へ水素が拡散し溶解する現象はすでに古くから知られている⁵⁰⁾。最近この現象に重要な関連性をもつと思われる事実がクラスター化学で見出されている⁵¹⁾。すなわち、既述図 6 の Rh が 13 個からなるクラスターの ^1H -と ^{13}C -NMR の研究から CO も H もスクランブルすることがわかるが、とくに H はクラスター内部の中心に存在する Rh 原子とも相互作用をもつことが明らかにされた。このことは、実にクラスターの金属原子で作るケージの内側を水素が動きまわっていることを意味する。このクラスターのケージ内の空隙の大きさは $0.22 \text{ \AA}$ であり、これより水素の原子半径 ($0.37 \text{ \AA}$) が大きいことから、ケージ内の水素はプロトンの形で存在するものと推定されている。このクラスターの前掲図 6 の構造は X 線回折によるものであり水素原子の位置は不明である²³⁾。中性子線回折による低温での精密構造決定が望まれる。

10. クラスターの反応

クラスターの反応の特徴をひと言で表わすと多様性で

あろう。有機化学や単核遷移金属錯体の化学における従来の常識を越えた反応が、クラスター自身の反応、触媒反応、量論的反応にわたって、すでに数多く見出されている。特異な反応の 1 例⁵²⁾を図 17 に示す。クラスターを用いる合成反応については本誌先月号の石井の総説²⁹⁾を参照されたい。クラスターの化学において、金属表面反応のモデル反応という観点から現在活発な研究対象となっている反応は、従来不均一系反応に限られていた観のある三重結合 (CO, $\text{RC}\equiv\text{CR}$, RCN , N_2 など) の還元反応である。ここではモデル反応の 1 例として、三重結合 ($\text{C}\equiv\text{N}$) が段階的に還元される様子が明らかとなっている一連の反応⁵³⁾を図 18 に示す。なおモデル反応の研究の側面には、surface mimetic reaction と呼べる均

Fig. 17 The C-H bond cleavage on a cluster face.

Fig. 18 Stepwise reduction of carbon-nitrogen triple bond of acetonitrile on the face of a triiron nonacarbonyl cluster.

一系の利点を生かした新しい高選択性反応の開発に対する期待がある。

11. 金属表面の“分子レベル”の構造と触媒活性

最近, LEED^{38, 39)}とAES(Auger electron spectroscopy)^{39, 54)}の発達により, 金属表面の状態が分子レベルで明らかになりつつあり, クラスターと表面との類似性が実証的に調べ得る素地ができてきた。最近Somorjaiらは, Pt(111)面上の触媒反応において, シクロヘキサンの脱水素によるベンゼンの生成速度および水素化開環による n -ヘキサンの生成速度が(111)面のstepやkink(図19)の密度に関係することを見出した⁵⁵⁾。そして, この系では図19のkinkでC—H, H—H結合の切断が,

Fig. 19 Model of the active platinum catalyst with a full carbonaceous overlayer showing exposed catalytic bond-breaking sites.

またstepでC—C, C—H, H—H結合の切断が起ると結論した。これらkinkやstepは隣接する金属数の少ない個所であり, 形式的にはクラスター多面体の頂点や稜に似ており興味深い。

12. 吸着過程と吸着状態に関する命名法の提案

これまで述べてきたように, クラスターと金属表面との類似性は確かに成立するといえる。しかも既述のいくつかの例のように, 表面化学の分野でも分子レベルでの実証的な議論がされるようになってくると, 金属表面反応のモデルとしてのクラスターの化学の重要性が増し, 両分野の間の対話が可能となりまた必要となってくる。この対話のために, 吸着過程や吸着状態を分子レベルで表現するための新しい命名法が配位化学者と表面化学者により提案された⁵⁶⁾。このことは, 新しい境界領域が開けつつあることを象徴するものでもあろう。この命名法に少し触れると吸着の分子過程(molecular process, m)をassociative(A)かdissociative(D)に分類し, さらに可逆(R)か, 不可逆(I)か, 重合(P)かに細分する。吸着状態については, 軌道の再混成(RH), 転位(R), 分解(F)などを考慮する。たとえば一酸化炭素の1つの金属原子への吸着過程は mA_{R-I} と命名され, また水素の

金属表面への吸着過程 mD_R などと呼ばれる。なお, クラスターの研究にたずさわっている上述のMuetttertiesはすでにCornell大で幅広い分野の研究者達と共同研究を行なっていたが¹⁸⁾, 表面化学の第一線にあるSomorjaiとの共同研究を進めるため最近U.C. Berkeleyへ移席したと伝えられている。

13. おわりに

金属表面のモデルとしてのクラスターの化学は万能というわけではなく, 表面反応の真の解明は本来の固体触媒の研究の域である。クラスターの化学が表面のモデルとして成立する範囲を明らかにしていくことも今後の課題であると考えられる。ともあれ, 表面反応の理解に有益な示唆を与えるものとして, さらに, 表面反応を模倣した新反応の開発という点で, クラスターの化学の今後の発展に寄せる期待は大きい。

(昭和53年9月4日受理)

文 献

- 1) R.S. Nyholm in W.M.H. Sachter, G.C.A. Schuitt, P. Zwietering; Proc. 3rd Internat. Congr. Catal., Vol. I, North Holland, Amsterdam 1965, p. 25
- 2) G. H. Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 136 (1976)
- 3) S. Carra, R. Ugo, *Inorg. Chim. Acta., Rev.*, **1**, 49 (1967); S. Carra, R. Ugo, L. Zanderighi, *ibid.*, **3**, 55 (1969)
- 4) G. H. Ballard, *Chem. Brit.*, **20** (1974)
- 5) 大塚齊之助, 触媒, **10**, 192 (1968)
- 6) 多羅間公雄, 触媒, **15**, 1 (1973)
- 7) 斎藤泰和, 化学総説, No. 3., 81 (1973)
- 8) 清山哲郎, 持田 勲, 化学総説, No. 3., 131 (1973)
- 9) J. Lewis, B. F. G. Johnson, *Pure Appl. Chem.*, **44**, 43 (1975)
- 10) R. Ugo, *Catal. Rev.*, **11**, 225 (1975)
- 11) E. L. Muettterties, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **84**, 959 (1975)
- 12) E. L. Muettterties, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **85**, 451 (1976)
- 13) 市川 勝, 石油学会誌, **19**, 828 (1976)
- 14) 斎藤太郎, 田丸謙二, 石油学会誌, **19**, 851 (1976)
- 15) A. L. Robinson, *Science*, **194**, 1150 (1976)
- 16) K. J. Skinner, *Chem. Eng. News*, **55**, (6) 18 (1977)
- 17) H. F. Schaefer, III, *Accounts Chem. Res.*, **10**, 287 (1977)
- 18) E. L. Muettterties, *Science*, **196**, 839 (1977)
- 19) *Chem. Eng. News*, **56**, (14) 20 (1978)
- 20) H. Vahren Kamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*,

- 17, 379 (1978)
- 21) a) P. Meakin, J. P. Jesson, C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3240 (1972)
b) J. Halpern, "Organotransition Metal Chemistry", Y. Ishii and M. Tsutsui, Eds, Plenum Pub. Co., New York (1975) p. 109
c) J. Halpern, C. S. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 629
- 22) V. G. Albano, A. Ceriotti, P. Chini, G. Ciani, S. Martinego, W. N. Anker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 859
- 23) P. Chini, G. Longoni, and V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.*, **14**, 285 (1976)
- 24) G. N. Schrauzer, "Transition Metals in Homogeneous Catalysis", Marcel Dekker, Inc., New York (1971)
- 25) R. F. Heck, "Organotransition Metal Chemistry", Academic Press, New York, (1974)
- 26) 田中正人, 織方郁映, 化学の領域, **30**, 80 (1976)
- 27) 中村 晃, 触媒, **17**, 81 (1975)
- 28) 石井義郎, 化学の領域, **32**, 387, 491, 599 (1978)
- 29) 石井義郎, 有合成, **36**, 797 (1978)
- 30) J. A. Connor, *J. Organomet. Chem.*, **94**, 195 (1975)
- 31) J. R. Anderson, "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press, London (1975)
- 32) Z. G. Szabo, D. Kallo Ed., "Contact Catalysis", Vols I and II, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam (1976)
- 33) J. R. Anderson Ed., "Chemisorption and Reaction on Metallic Films", Vols I and II, Academic Press, London (1971)
- 34) A. Clark, "The Chemisorptive Bond", Academic Press, New York (1974)
- 35) G. C. Bond, "Catalysis by Metals", Academic Press, London (1962)
- 36) J. T. Yates, Jr., and T. E. Madey, *J. Vacuum Sci. Technol.*, **8**, 63 (1971); E. W. Plummer, A. E. Bell, *ibid*, **9**, 583 (1972); ref. 11に引用,
- 37) T. A. Clarke, R. Mason, M. Tescari, *Proc. Royal Soc. London*, **A331**, 321 (1972)
- 38) J. C. Buchholz, G. A. Somorjai, *Accounts Chem. Res.*, **9**, 333 (1976)
- 39) 川合知二, 田丸謙二, 触媒, **17**, 21 (1975) 3381
- 40) B. T. Huie, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3059 (1978); R. G. Teller, R. D. Wilson, R. K. McMullan, T. F. Koetzle, R. Ban, *ibid.*, **100**, 3071 (1978)
- 41) V. G. Albano, P. L. Bellon, P. Chini, V. Scatturin, *J. Organometal. Chem.*, **16**, 461 (1969)
- 42) R. Queau, R. Poilblanc, *J. Catal.*, **27**, 200 (1972)
- 43) ref. 34, p. 18
- 44) L. L. Kesmodel, P. C. Stair, R. C. Batzold, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.*, **36**, 1316 (1976)
- 45) M. G. Thomas, W. R. Pretzer, B. F. Beier, F. J. Hirsekorn, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 743 (1977); E. L. Muetterties, W. R. Pretzer, M. G. Thomas, B. F. Beier, D. L. Thorn, V. W. Day, A. B. Anderson, *ibid.*, **100**, 2090 (1978)
- 46) 田中敏夫, 化学の領域, **28**, 963 (1974)
- 47) J. R. Shapley, S. I. Richter, M. R. Churchill, R. A. Lashewycz, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7384 (1977)
- 48) Ref. 32). Vol. I, pp. 266
- 49) G. L. Geoffroy, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6777 (1977)
- 50) a) 山辺常吉, 触媒, **19**, 454 (1977)
b) 戸田源治郎, 関根強一, 触媒, **20**, 112 (1978)
- 51) a) S. Martinengo, B. T. Heaton, R. J. Godfellow, P. Chini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 39
b) T. R. Gibb, *Progr. Inorg. Chem.*, **3**, 315 (1962)
- 52) R. B. Calvert, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5225 (1977)
- 53) M. A. Andrews, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6763 (1977)
- 54) 田丸謙二, 化学の領域, **30**, 200 (1976)
- 55) G. A. Somorjai, *Accounts Chem. Res.*, **9**, 248 (1976)
- 56) E. L. Muetterties, J. C. Hemminger, G. A. Somorjai, *Inorg. Chem.*, **16**, 3381 (1977)