First International Symposium on Homogeneous Catalysis (1978年11月29日～12月1日, 米テキサス州 Corpus Christi)に出席して

佐 伯 憲 治*・石 井 義 郎**

Report of the First International Symposium on Homogeneous Catalysis.

Kenji SAEKI* and Yoshio ISHII**

さきに本誌の会告欄に予告した表題の国際シンポジウムは、米国化学会第34回南西地方大会のなかで、もっとも広い会場である La Quinta Royale ホテルの Sala Grande 3, 4 で開かれた。

まずこのシンポジウム開催にいたった経過を述べよう。1973年 OPEC 諸国の原油大幅値上げによるいわゆるエネルギー危機以後、米国においては石炭、その他の天然資源から合成ガス ($\text{CO} + \text{H}_2$) を得て、さらに在来の石油化学プロセスによらないで、なるべく温和な反応条件下、均一系触媒反応 (homogeneous catalysis) により化学品をつくる研究が重要研究課題として脚光を浴びるようになった。1974年12月米国内で学界、業界の研究者が集まり、同国内の Workshop on Fundamental Research in Homogeneous Catalysis 研究集会が開かれ、この方面に研究に力を注ぐ必要が大いことに意見が一致した。この Workshop を米国内だけでなく、国際的な会合としたいという要望が各国で持ち上がり、International Workshop としての第1回が1976年12月、イタリアシシリー島パレルモで開かれた。R. Ugo 教授(伊)と M. Tsutsui 教授(米)が招集者で、各国から50名の出席者があった(日本からは東工大の辻、山本教授と石井)。第2回は日本ということとなり、翌年京都の

第8回国際有機金属化学会議の直後、ホテルレークビにて1977年9月開催された。日本の世話役は上記の3人と大塚教授(阪大基礎工)であった。この2回のWorkshopの主な内容は Plenum 社から出版された単行本, Fundamental Research in Homogeneous Catalysis vol 1, 2(1977, 1978年)に詳述されている。この2回のWorkshopを受けて、テキサス A&M 大学の M. Tsutsui 教授は、各国代表からなる国際委員に呼びかけ、第1回シンポジウムとしてこの方面の総合講演と研究発表の場をつくられた。この Corpus Christi のシンポジウムの登録者350名、ほか南西部大会の出席者500名もこのシンポジウムに参加される人が多く、非常な盛況であった。3日間にわたるこの集いには、19の特別講演と poster session の報告を含め76の一般論文が発表された。

会期中に開かれた国際委員会ではこのシンポジウムを今後も継続して開いてはという提案に全員賛成し、一年おきに開催することとなった。第2回は今回の Keynote 講演者である G. Wilke 教授(Mühlheim, 西独)がChairman として、1980年9月 Düsseldorf において開催されることとなった。第3回は1982年の予定であり、ソ連とイタリアが開催国となることを希望したが決定にいたっていない。

以下に特別講演19のなかから13を選んでその大要を

* 三井石油化学工業(株)総合研究所 ()

* Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Research Center ()

** 中部工業大学工業化学科 ()

** Chubu Institute of Technology, Dept. of Industrial Chemistry ()

紹介することとしたい。残りの6編については、紙面の都合上講演者名と表題を記すにとどめる。

Free Radical Mechanism in Homogeneous Catalysis. Jack Halpern (Univ. of Chicago, USA)
Activation of Alkanes. A. Shilov (Inst. Chem. Physics. Moscow, USSR)

Coordination Polymerization of Olefins and Diolefins. Ph. Tessyie (Univ. de Liege, Belgium)
Progress in Chemistry of Cytochrome 450 and Analogs. J. Peterson (Univ. of Texas, Health Science Center, USA)

Asymmetric Catalysis. P. Pino (Swiss Federal Inst. of Tech., Switzerland)

Asymmetric Catalysis. W.S. Knowles (Monsanto Co., USA)

Basic Concept of Homogeneous Catalysis via Metal Complexes.

G. Wilke, Max Planck Institute (W. Germany)

本シンポジウム第一回の劈頭を飾るにふさわしく、触媒の起源、歴史から説き起し、均一系触媒のもつユニークさを詳しく紹介された。殊にこの均一系触媒では、中心金属の種類、配位子の選択、反応温度等が生成物を決定する重要な因子であることを豊富な実例をもって示された。

たとえば、遷移金属アリール錯体では中心金属の差により、ブタジエンの反応に対して全く異なる生成物を与える。アリール基をAで表わすと、たとえば FeA_3 を触媒とすると higher oligomer を 75% 選択率で与えるのに対し、 CoA_3 では 5-メチル-1,3,6-ヘプタトリエンが 88%, また NiA_3 では環状三量体の 1,5,9-シクロドデカトリエンが 90% の選択率で得られる。同じ外核 d 電子数 d^{10} を有する金属を用いても、同様なブタジエンの反応に対し Ni(O) では 1,5-シクロオクタジエン、 Pd(O) では鎖状二量体を与え、 Pt(O) では反応が起らない。ブタジエンの重合触媒として比較した場合でも、 A_2CoI では 1,4-cis-ポリブタジエンが、 ANiI では 1,4-trans-ポリブタジエンが得られ、同じ Ni 系でも ANiCl , ANiY ($\text{Y}=\text{CX}_3\text{COO}$) では 1,4-cis-ポリブタジエンが主生成物となり、中心金属、陰性基の重要性が理解されよう。

Ni(O)/P(OR)_3 がブタジエンのオリゴメライゼーション反応の触媒となることは既によく知られているが、この配位子として用いる P(OR)_3 の効果は electronic なものより steric な効果の方が大きい。

Ni(O)/PR_3 触媒によるプロピレンの二量化反応においてもこの配位子 PR_3 の効果は大きい(表1)。また、 $\text{P}(i\text{-Pr})_2(t\text{-Bu})$ を配位子とした場合 -60°C では 2,3-ジメチルブテンが 96.3%, -40°C では 89.0% となり、反応温度を下げると選択性が增大する。さらに興味深いことは表1に示したように、 $\text{P}(i\text{-Pr})_2(t\text{-Bu})$ では 2,3-ジメチルブテンが主生成物であるが、この配位子の $i\text{-Pr}$ 基の H を一ヶ CH_3 基に変えた $\text{P}(i\text{-Pr})(t\text{-Bu})_2$ を用いると、生成物組成が drastic に変化しメチルペンテンが主生成物となる。

この配位子のアルキル基の効果でさらに典型的な例はエチレンに対する反応で、 $\text{ANiX} \cdot \text{AlX}_3$ 触媒に加える配位子が $\text{P}(i\text{-Pr})(t\text{-Bu})_2$ では二量化反応が起るが、 $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ を用いると重合反応が起る。

また、均一系触媒反応において、中心金属元素の原子価の変化する場合と変化のない場合を対比してまとめている。前者に属する反応は、メタノールと CO からの酢酸合成、不斉水素化、Wacker 反応、HCN とブタジエンからアジポニトリル生成の Ni 触媒、ブタジエンの 2 分子から $\text{M}-(\text{COT})_2$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$) による 1,3,6-オクタトリエンの生成反応等である。後者はヒドロホルミル化、オレフィンの水素化、オレフィンのメタセシス、オレフィンのオリゴマー化、ブタジエンとエチレンの共オリゴマー化 (CoH)、等がある。

Table 1: プロピレンの二量化生成物比
 $\text{Ni(O)}: \text{PR}_3 = 1:1$, 1atm, -20°C

R:	hexene	2-methylpentene	2,3-dimethylbutene
C_6H_5-	21.0	74.0	4.5
CH_3-	0.9	87.0	9.8
C_4H_9-	7.1	69.6	21.3
$i\text{-Pr}-$	1.8	30.3	68.0
$(i\text{-Pr})_2(t\text{-Bu})$	0.1	19.0	80.9

Selectivity Control in Homogeneous Catalysis Akira Nakamura, Osaka Univ. (Japan)

均一系触媒反応において重要な標題のテーマについて、regio-, enantio-selectivity の例を最初に概説した。ついでオレフィン類とジアリアルカン化合物よりシクロプロパン化合物を得る反応は、触媒によって生成物の立体選択性をコントロールすることができる。

$$\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{CHCOOEt}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$$

92%

キレート配位子：

R	Chemical yield(%)	<i>trans/cis</i>	Optical <i>trans</i>	yield(%) <i>cis</i>
Me	94	0.69	61	67
Et	92	0.85	75	67
<i>i</i> -Pr	91	1.15	84	70
<i>i</i> -Bu	94	0.92	80	67
<i>cyclo</i> -Hex	72	1.46	78	70
<i>neo</i> -Pent	87	2.34	88	76

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5 & & \\ & \diagdown & \\ & \text{C}=\text{CH}_2 & + \text{N}_2\text{CHCOOEt} \\ & \diagup & \\ \text{C}_6\text{H}_5 & & \end{array} \xrightarrow{5^\circ\text{C}} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{COOEt} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

O.Y. 70%
Chemical Yield 95%

たとえば、

$$\begin{array}{ccc} [\text{Ir}(\text{dmpe})_2]^+ & \xrightarrow[\text{CO}_2]{\text{CH}_3\text{CN}} & \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{Ir}(\text{dmpe})_2 \\ | \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CN} \\ || \\ \text{O} \end{array} \right]^+ \\ & & \text{2} \\ & & \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COCH}_3} \text{trans-} \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{Ir}(\text{dmpe})_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{COCH}_3 \end{array} \right]^+ \\ & & \text{1} \end{array}$$

Cp_2TiCl_2 と AlMe_3 とを反応させると 3 の錯体を得るが、

この3にエチレンを反応させると、プロピレンが、プロピレンを作用させると、イソブチレンがそれぞれ得られる。しかし、イソブチレンとは反応しない。この反応機構を知るため、3にD-化エチレン $CD_2=CD_2$ を反応させたところ、生成物は $CD_2=CDCH_2D$ と $CH_2=CD-CD_3$ の1:1.4の混合物であった。これらの結果から反応は次の機構で進行していると推定されている。

イソブチレンの場合に生成物を生じなかったが、D化イソブチレン $CD_2=C(Me)_2$ を用いて3との反応を試みたところ、D化されないイソブチレンが得られた。従って、この場合は上記と同様の中間体を経由しながらカルベン錯体となったと解釈される。

これをさらに検証するため、3の錯体にメチレンシクロヘキサンと C^{13} -イソブチレンを作用させたところメチレン交換生成物を得た。

Biological and Chemical Fixation of Nitrogen

J. Chatt (Univ. of Sussex, U.K.)

ニトロゲナーゼは複雑な Mo, Fe を含む酵素であり、これまで分子レベルの N_2 の還元機構はわかっていない。ニトロゲナーゼタンパク質には、1) 黄色で分子量 67,000, フェレドキシン Fe_4S_4 単位から成るもの、2) 褐色の MW 22 万, Mo-2 個と Fe, S²⁻ が各 22 ~ 32 から成る種がある。この Mo-Fe タンパク質は水溶液中窒素を還元し、 NH_3 に変える反応の触媒となる(エネルギー源 $MgATP \rightarrow MgADP$) ほか、 $C_2H_2 \rightarrow C_2H_4$, $HCN \rightarrow CH_4 + NH_3$ の反応にも触媒として働く。この Mo-Fe ニトロゲナーゼの構造は、S.P. Cramer ら [J. Am. Chem. Soc., 100, 3398 (1978)] により明らかにされた。

Mo-Mo 間 3.685 Å, Fe-Fe 間 2.69 Å。

単核の Mo, W の窒素錯体を作用させると、次の反応を起す。

下記の赤色の dppe 錯体 4 はエタノール中 H_2SO_4 により緑色のカチオン錯体 5 となる。

4における ν_{N_2} は1,910 (M=Mo), 1,890 cm^{-1} (M=W)であり, ν_{CN} は2,190 (Mo), 2,170 cm^{-1} (W)であるが, 5に変わると ν_{CN} が2,265 (Mo), 2,255 cm^{-1} (W)と短波長シフトする。M-N=N結合には次の各種がある。

$M \equiv N \equiv N$ (例 $[M(N_2)_2(dppe)_2]$), $M \equiv \ddot{N} = \ddot{N}H$ (例 $[MBr(N_2H)(dppe)_2]^+$), $M = \ddot{N} - \ddot{N}H_2$ (例 $[MBr(N_2H_2)(dppe)_2]^+$), $M \equiv NH - NH_2$ (例 $WCl_3N_2H_3(P-MePh_2)_2$)。N-N結合の開裂は, $M \equiv N - NH_2 \xrightarrow{H^+} \overset{+}{M} \equiv N \rightarrow ^+NH_3 \rightarrow M \equiv N + NH_3$ の反応が推定され, MとNの間に多重結合をもつ構造は Mo の場合とやすい。

Progress in Dioxygen Complexes of Metalloporphyrins

B. James, Univ. of British Columbia (Canada)

天然の酸素搬送体にはポルフィリン構造をもつヘモグロビン (Hb), ミオグロビン (Mb) などがある。Basolo [*J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4416 (1978)]はM(II)ポルフィリン (M=Cr, Mn, Fe, Co) 錯体と O_2 との反応を-78°C, トルエン中で調べた。

TPP: メゾ-テトラフェニルポルフィリン

$Co^{II}(TPP)(O_2)$ は $CO^{II}-O_2^-$ となり酸化されるが, $M-O-O^-$ superoxide の構造と得られた錯体のDMF-SO 中の半波還元電位, Kの値を下記に示す。

PyCr ^{III} (TPP)(O ₂ ⁻)	Mn ^{IV} (TPP)(O ₂ ⁼)	LFe ^{III} (TPP)(O ₂ ⁻)	LCo ^{III} (TPP)(O ₂ ⁻)	
E _{1/2}	-0.86	-0.27	-0.11	+0.13
logK _{O₂}	large	~2.1	6.4	-1.7

リカルボニル錯体を与える。

ルテニウムミオグロビン錯体はアポ Mb と $Ru(TPP)(DMF)_2$ から得られる ($RuMb$)。その O_2 , CO との反応も研究された。

Catalytic Carbon-Carbon Bond Forming Reactions via Metallocycle Intermediates

Kenji Itoh, Toyohashi Univ. of Tech (Japan)

Mnを除き, E_{1/2}の小さいもの程(酸化され易いもの程), 酸素をとり込み易いことを示している。

Fe^{II}のポルフィリンとして, $L_2Fe(OMBP)$ とCOのトルエン溶液中の反応のKを求めた。

Jamesら, [*J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4815(1977)]

OMBPはオクタメチルテトラベンゾポルフィリンの二価アニオン, Lはピリジン, ピペリジン, 1-メチルイミダゾールなどである。この反応は次式の8~23°Cに

における k_1 の温度依存性より, $\Delta H^\ddagger 22 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\ddagger \sim +28 \text{ e.u.}$ が求められ, したがって解離機構により原料錯体からLが1個解離し生成した $LFe(OMBP)$ とCOが速やかに反応することがわかった。

ルテニウム(II)のポルフィン錯体は,

$Ru_3(CO)_{12} + H_2TPP \rightarrow Ru(CO)(TPP)(C_2H_5OH)$ のようにつくることができる。このTPPにかえて, OEP(オクタエチルポルフィリン)を用いることもできる。アセトニトリルをLとして用いると, 不安定な axial 配位子であるから, $Ru(TPP)(CH_3CN)_3$, $Ru(OEP)(C-H_3CN)_2$ (いずれも紫色結晶) は, 室温, 常圧下, DMF

中にて可逆的に酸素を吸収する。また, COの反応によ

遷移金属のメタロサイクル化合物は均一系触媒の中間体として興味を持たれている。このメタロサイクル化合物に関し, メタロシクロブタン, メタロシクロペンタン, メタロシクロペンテン, メタロシクロペンタジエンについて, その生成, 反応, 触媒作用を詳細に解説した。

アセチレンジカルボン酸ジメチル (DMAD) を $Pd(O)$ 錯体に反応させると, oxidative cyclizationより $[PdC_4(COOCH_3)_4]_n$ が生成する。この錯体は2分子のDMA-

D と 1 分子のオレフィンによる環化三量化反応の効果的触媒となる。

ノルボルネンをオレフィンとすると立体選択的に反応が起こり *exo*-体が得られる。

ノルボルナジエンの場合は生成物が不安定で retro-Diels-Alder 反応が続いて起こる。

オレフィン類にアリル位に水素を有するオレフィンをを用いると、環状三量体と共に鎖状付加体が生成する。

Table 3

オレフィン	鎖状物	環状物
プロペン	54	46
ブテン-1	35	40
ヘキセン-1	37	55
オクテン-1	32	67

さらに、 $[\text{PdC}_4(\text{CO}_2\text{Me})_4]_n$ と数種の配位子 L との反応により、新しい構造をもつ $\text{LPdC}_4(\text{CO}_2\text{Me})_4$ 錯体を単離、X線解析を行なっている。

Rhodium Carbonyl Clusters with Encapsulated Main Element Atoms

J. L. Vidal, UCC (USA)

UCC 社の CO と H_2 からエチレングリコールを得る反応は、米特許 3,833,634 によれば、 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 3.0mmol, 安息香酸セシウム 0.61mmol, テトラグライム 75ml 中, CO/H_2 8000 psi, 200~220°C, 4hr (なお [3,2,2] ビシクロノナン 12mmol 添加)により, メタノール 6.05g, エチレングリコール 1.01g を得ている。高压下 IR の測定から、存在している触媒種がわかる。

例, $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_3]^{2-}$	2,020,	1,845 cm^{-1}
$[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_2]^{3-}$	1,990,	1,825 cm^{-1}
$[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}]^{-}$	1,960,	1,810 cm^{-1}
$[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}\text{H}]^{3-}$	1,990,	1,835 cm^{-1}

S または P をとり込んだ Rh-CO クラスターはより強固な構造をもつ触媒となる。

$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$, C_8 ベンゾエート, $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ を 7.7 : 1.5 : 1/1 で 200 ~ 400 atm の CO/H_2 ガスを反応させると, $[\text{Rh}_{17}\text{S}_2(\text{CO})_{32}]^{3-}$ が得られる。その構造は Rh_4 の平面構造の 4 層からなり、各層の間に S, Rh, S がカプセル化されている。アセトン中 2,010, 1,845, 1,810 cm^{-1} の IR 吸収を示す。プロトン化により $[\text{Rh}_{17}\text{S}_2(\text{CO})_{32}\text{H}_2]^{-}$ に変わり、その IR は 2,020, 1,870, 1,830 cm^{-1} 。リンをカプセルに入れるには上記 $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ のかわりに PPh_3 を加え、140 ~ 160°C, $\text{CO}/\text{H}_2=1$ の合成ガスを 400 atm で反応させ、 $[\text{Rh}_9\text{P}(\text{CO})_{21}]^{2-}$ を $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3$ 塩として得ている。[J. L. Vidal et al, *Inorg. Chem.*, **18**, (1) 129(1979)]。その X線解析から構造は $\text{Rh} \cdot \text{Rh}_4 \cdot \text{P} \cdot \text{Rh}_4$ で略記できるような 2 つの平行な平面 Rh_4 の上部に 1 個の Rh, 平面間に P が挿入されている。この錯体は ^{31}P -NMR から fluxional な Rh クラスターであることがわかる。 $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{EG}$ 反応における触媒活性を比較したところ次の順序を示した。(230°C, CO/H_2 15,000 psi)。

クラスターの空隙が 1.02, 0.98, 0.92 Å であるので, P(1.10), S(1.04) が C(0.77) よりすぐれたカプセル体となる。

Structure, Chemistry and Catalytic Properties of Mono and Polynuclear Rhodium Phosphite and Phosphine Complexes

E. L. Muetterties, Univ. Calif., Berkeley (USA)

Muetterties は 1977 年以来、合成ガスから低級炭化水素の合成を $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ などのクラスター錯体を用い、常圧下温和な反応条件にて行ない、F.-T. 法の新しい均一系触媒反応を見出している。したがって今回の講演は非常な関心の的となり、同氏の講演の際には、会場には 650 名以上の聴衆が集まった。

多核金属クラスターは単核金属錯体よりも金属表面モデルに近く、均一系触媒と不均一系触媒の双方の中間的モデルとして触媒反応の解釈に大きな役割を示すものと期待される。これを模式図的に示せば次の如くであり、

金属クラスターと金属表面の差は、

- 1) 金属-金属結合の配位数
- 2) 金属-配位子結合に使われる金属の配位数
- 3) 金属のまわりの構造

に留意する必要がある。今回の報告は Rh クラスターに関するものであった。

まず、次式に従い Rh-X-allyl 錯体を合成した。

この錯体は配位している PR_3 の数により、その立体構造が異なっている。すなわち、 $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Rh}(\text{PR}_3)_2$ は Square planar であり、 $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Rh}(\text{PR}_3)_3$ は Square pyramidal である。この Square planar な $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Rh}(\text{PR}_3)_2$ に H_2 を作用させると C_3H_6 と一部 C_3H_8 を生成し、Rh 錯体の方は種々の錯体が変わる。たとえば $\text{HRh}[\text{P}(\text{OCH}_3)_4]_4$, $\{\text{HRh}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2\}_3$, $\{\text{HRh}[\text{P}(\text{OC}-\text{H}_3)_3]_x\}_y$ の構造を有する錯体となる。

$\text{P}(\text{OiPr})_3$ を配位子とする多核錯体 $\{\text{HRh}[\text{P}(\text{OiPr})_3]_2\}_2$ を単離し、その構造を明らかにすることができた。

また、この錯体は溶液安定性が悪く 20°C で反応し複雑な構造に変わる。

$\{\text{HRh}[\text{P}(\text{OR})_3]_2\}_x$ ($x=2, 3$) で示されるクラスターは種々の反応に対し活性な触媒となる。たとえば、オレフィンの異性化、水素化、アセチレンのオレフィンへの水素化、アレンのシクロヘキサンへの水素化（非常に遅い）等の反応を進行させる。

Chem. Rev., **78**, 639 (1978) に Muetterties の金属カルボニルクラスターの転位反応の総説があるので参照されたい。

Fischer-Tropsch Catalysis Revisited

I. Thatchenko, Inst. Rech. Cat. (France)

本反応は以前から知られている不均一系触媒 (Fe 等) による合成ガス ($\text{CO} + \text{H}_2$) から炭化水素、アルコールを得る反応であり、この領域の最近の進歩を紹介された。

その基礎反応には、 $\text{M-CO} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{H-M-CO} \rightarrow \text{M-CHO}$

があるが、そのモデル反応には、J.P. Collman ら *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4089 (1973) ; C.P. Casey ら, *ibid.*, **98**, 5395 (1976), $\text{L}_x\text{M}(\text{CO}) + \text{NaBH}(\text{OEt})_3 \rightarrow$; J. A. Gladysz ら, *ibid.*, **100**, 2545 (1978), $\text{Re}_2(\text{CO})_{10} + \text{LiEt}_3\text{H} \rightarrow \text{Li}^+[(\text{CO})_5\text{Re-Re}(\text{CO})_4\text{-CHO}]^-$ 等がある。J.C. Hufmann らは [*J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5829 (1977)], 触媒反応ではないが、 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ を用い、

$\text{Ti} \leftarrow \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ を中間体として $\text{CO} + \text{H}_2$ からメタンが生成することを認めている。K.G. Caulton らは [*ibid.*, **100**, 5239 (1978)], $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ から得たアニオン $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ を FSO_3H でプロトン化して得た $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ の構造を調べ、プロトンが架橋 CO の酸素元素についている（すなわち鉄-ホルミル）構造をもつことを明らかにしている。Thatchenko の未発表の仕事に、

Table 4

	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ CHO	炭 化 水 素			
				C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Rh ₄ (CO) ₁₂ /TiO ₂	6.5	33.4	8.4	30.8	7.0	10.3	4.0
Rh ₆ (CO) ₁₆ /La ₂ O ₃	17.7	46.6	3.6	18.9	3.8	4.9	3.2

(ともに 0.1 : 20)

がある。

Muettterties の Ir₄(CO)₁₂, Os₃(CO)₁₂ による合成ガスからのメタンほか低級パラフィンの生成は、均一系による F-T. 法として注目されている。

無機酸化物に担持したクラスター触媒は不均一系であるが、いくつかの研究があり、市川 [*J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1978, 566] は表4の結果を得ている。

R. Ugo ら [*J. Am. Chem. Soc.*, 100, 2590 (1978)] と Thatchenko のデータを示す。

Table 5

		C ₁	C ₂	C ₃	C ₃ ⁻	i-C ₄
Rh ₆ (CO) ₁₆ /Al ₂ O ₃	235°C	52	17	20	7	3
Ru ₃ (CO) ₁₂ /Al ₂ O ₃	200°C	69	8	6	9	4
Fe ₃ (CO) ₁₂ /Na-zeolite	250°C	30	23	26	—	21

Supported Metal Carbonyl Clusters ; Decomposition of Metals and Reactivity

R. Ugo, Univ of Milano (Italy)

分子状金属クラスターは、担持不均一系触媒として用いられる遷移金属の極微粒子として特長づけられる金属状態と近いと考えられる。無機酸化物各種を担体とし、いくつかの金属クラスターの処理条件の違いによる IR スペクトルの変化を調べた。つぎの結果のように、担持クラスターの熱的挙動は、クラスター単独の場合と著しく異なり、無機酸化物の表面との強い相互作用を受ける。

$$\nu_{\text{CO}} \quad 2105 \sim 2085(\text{s}) \\ 2040 \sim 2007(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CO}} \quad 2075, 2006 \text{ cm}^{-1} \\ (\text{in Hexane})$$

Rh₄(CO)₁₂ は加熱により Rh₆(CO)₁₆ となるが、この生成量は、

の反応に基づく CO ガスの発生量で check した。

Rh₆(CO)₁₆ (ν_{CO} 2,090, 1,828 cm⁻¹) が各種の担体上にあるとき、処理温度と担体の違いにより IR は次ぎの値となる。(表6)

Table 6

	温 度 (°C)	クラスター	表 面 の Rh ¹ (CO) _n
Al ₂ O ₃	25	2050, 1820	2087, 2014
"	200	2058, 1830	2091, 2020
"	500	2047, 1845	2105, 2040
SiO ₂ · Al ₂ O ₃	500	2090, 1825	—
SiO ₂	300	2083, 1804	2093, 2038
MgO	25	—	2085, 2007
"	500	2058, 1830	2093, 2025

Rh₆(CO)₁₆/担体の触媒作用においては、その前処理温度が重要であり、25℃ではCH₄が主生成物であるが、100℃以上で処理するとCH₄は4～6%の生成にとどまる。

Table 7
CO+H₂ の反応に用いたとき

			CH ₄ 量	CO ₂ 量
Al ₂ O ₃ 担持	Rh ₆ (CO) ₁₆	250℃	1.3	9.2
同 CO 下	Rh ₆ (CO) ₁₆	400℃	11.9	93.8
Al ₂ O ₃ 担持	Os ₆ (CO) ₁₈	400℃	13.3	85.7
CO 下加熱したとき	Os ₃ (CO) ₁₂	400℃	10.7	97.6

Production of Hydrogen by Irradiation of Metal Complex in Solution

H. B. Gray, Cal. Tech (USA)

H₂O を光エネルギーで分解し、H₂ と O₂ を得ようとする試みは本多・藤島らの研究を始め多くなされているが、本研究は金属錯体水溶液中で可視光 (500～600 nm) による水から水素の発生を行なわせるものである。

H₂O を H₂ と 1/2·O₂ とに分解するのに要するエネルギーは 2.46eV であり、Solar photons は 1.5～3eV のエネルギーを有している。

Rh⁺(4d⁸) の 4d→5p へのエネルギーは～8eV であり、そのままでは Solar photons による活性化を受けない。

Rh⁺L₄ (LはC≡N-) では 4d→5p が～3eV となり、6の構造を有する purple complex では 2.2eV に低下する。

(blue) に可視光を照射すると、H₂ を発生し Rh₂(bridge)₄X₂²⁺ (yellow) を生成する。

その反応機構、活性種を flash kinetic spectroscopy, Raman, EXAFS 等により調べ考察した。

Olefin Metathesis

C. P. Casey, Univ. of Wisconsin (USA)

カルベン錯体 $\phi_2C=CH_2$ とオレフィン類とを反応させると、それぞれ次式に示す生成物を得る。

これらの反応のメカニズムは7がCOを1ヶ失うことに始まり、オレフィンの配位を受けメタロシクロブタン中間体を經由しているものと推定される。

7を触媒として内部オレフィンの不均化反応を行なうと、用いる原料オレフィンの *cis*-, *trans*-の差により、生成してくるオレフィンの *cis*-, *trans*-組成が大きく異なる。たとえばペンテン-2の不均化により生成するブテン-2の異性体組成に注目すると、*cis*-ペンテン-2からは *cis*-ブテン-2が、*trans*-ペンテン-2からは *trans*-ブテン-2が多く生成する。

この生成物組成の差は中間体として經由するメタロシクロブタンの安定性の差に起因するものと推定される。

この金属を含む4員環が puckerd である、 $M = Pt$ の場合、環歪は 12.5° であると報告されている。すなわち、一たん生成したカルベン中間体9にオレフィンが配位し、メタロシクロブタンを形成する際、金属の隣りに位置する炭素に付く置換基は大きい基が equatorial の位置にくる方がより安定であるため、*cis*-オレフィンからは *cis*-体が、*trans*-オレフィンからは *trans*-体ができ易いと説明される。

同様の議論は3員環形成反応にも適用され、10と *cis*-ブテン-2の反応では *cis*-体の生成が圧倒的に多い。

10に対するオレフィンの反応速度を比較すると次のようになる。

この結果は中間体 11 の安定性が寄与していると説明される。

Hybrid Catalysis

R. Grubbs, Cal. Tech. (U. S. A)

本シンポジウムの最後の講演である。伊藤の講演は不飽和C=C結合を含むメタロサイクルであったが、この場合はM=CH₂を最小単位とし、メタロシクロプロパンM<からメタシクロヘキサンまでの飽和炭化水素の鎖のメタロサイクルである。エチレンの2量化的際、オレフィン2分子が金属に配位した後、メタロシクロペンタンを経由し、C₄の各種炭化水素を与える。

エーテル中-40～0℃で次式の反応から得られるニッケロシクロペンタンは、ホスフィン配位子の増減により分解して異なる炭化水素を与えることが知られている。

1,7-オクタジエンと(Ph₃P)₃Niとの反応をトルエン中-5℃で行なうと、次の中間体を生じ、異なる試薬との反応により、次式に示す生成物を与える。

プロピレンの二量化的は次のNi, Tiのメタロシクロペンタン錯体を触媒とし、低温で行なった後、プロトン化し、次の結果を得た。

	c,t-2-Hexene	2-Methyl-pentene-1	2,3-Dimethyl-butene-1
(Ph ₃ P) ₃ Ni	53	3	6
Cp ₂ Ti	49	13	6

Ni, Tiを含む6員環では、

この2種のメタロシクロヘキサンとシクロヘキセンの

反応から、ノルカランをNiあたり10%, Tiあたり2%生成する。

そのほか最近の同氏の研究室の成果を紹介し、聴衆に深い感銘を与えた。

(昭和54年4月4日受理)