

# 反応速度同位体効果と触媒反応機構

Kinetic Isotope Effects and Mechanisms of Catalytic Reactions

篠田 純雄\*・斉藤 泰和\*

Sumio SHINODA and Yasukazu SAITO

反応系に含まれる原子をその同位体で置換することによって生じる反応速度の変化(反応速度同位体効果)は、触媒反応機構を考察する上に有用な知見を与える。ここでは、その理論的背景について概説した後、最近の適用例の中で、反応速度同位体効果に基づいてどのような議論がなされているかを述べる。

## 1. はじめに

触媒によって基質がどのように活性化され、どのような活性錯合体<sup>1)</sup>を経て反応が進行するかを知ることは、触媒の活性・選択性を理解するための主要な課題であり、このような知見の集積が新規な触媒・反応形式を発見する手掛りを与えている。反応機構を検証する第一歩は速度論的な検討であるが、活性錯合体の構造・状態を考察するには反応速度式だけでは不十分であり、別のアプローチが必要である。その実験的手段の一つに、置換基効果・溶媒効果などで知られている線形自由エネルギー関係 (Linear Free Energy Relationship) を利用する方法がある<sup>2)</sup>。LFERは遷移状態のエネルギーがその置換基あるいは溶媒に固有な別のエネルギーパラメータに比例した量だけ上下するという経験則であって、活性錯合体の荷電状態などを推定する有力な方法となっている。しかし、LFERの前提にある、置換基あるいは溶媒が変わっても反応機構は変化しない、という仮定は必ずしも一般的に成立しない。第二の方法として反応速度同位体効果 (Kinetic Isotope Effect) がある<sup>3)</sup>。基質・触媒あるいは溶媒に含まれる原子を同位体で置換すると反応速度は一般に変化する、その変化を測定する方法である。同位体の導入により反応機構が変わる恐れはない。後に述べるように、同位体置換をしても分子あるいはその分子が関与する反応のポテンシャルエネルギー曲面は、高い近似水準で不変に保たれるためである。

同位体を反応のトレーサーとして用いる方法、いわゆる同位体標識法もまた反応経路の解明に有用である。<sup>14</sup>Cを用いた Calvin 回路の研究<sup>4)</sup>、<sup>18</sup>Oを用いたオキシゲナーゼの研究<sup>5)</sup>、触媒の分野ではオレフィン不均化反応がトランスアルキレーションでなくトランスアルキリデーションで進むことが明確となった例<sup>6)</sup>などがあげられる。同位体標識法の物理化学的根拠もまた、ポテンシャルエネルギー曲面の不変性にある。

反応速度同位体効果を正確に求めるためには、反応の

化学量論・反応最中での同位体交換による汚染の有無などを正しく把握しておく必要がある。この結果、これまで比較的単純な有機化学反応が対象とされてきたが、最近ではかなり複雑な反応系にも適用されるようになってきた。ここでは、まず反応速度同位体効果の理論的背景について概説し、その後主として液相均一系触媒反応を例にとり、反応機構との関連を述べる。なお、蒸気圧などの熱力学諸量<sup>7)</sup>や光化学反応速度に対する同位体効果は同位体分離の問題に関連して重要であるが(レーザーの利用は最近の話題である<sup>8)</sup>)、別の機会に譲りたい。

## 2. 反応速度同位体効果の理論

分子に含まれる特定の原子を同位体で置換すると、その原子に関係した分子振動の周波数は著しく変化する。この事実は、振動スペクトル帰属の補助手段として日常的に用いられている。分子の物理化学的性質は、一般に同位体置換によってどのような変更を受けるのであろうか。

同位体効果を理論的に考察するには、分子の量子力学的記述に電子と原子核の運動を分離して考える Born-Oppenheimer 近似<sup>9)</sup>の立場に立つのがよい。B-O 近似においては、電子は固定した位置にある原子核により作られる静電ポテンシャルの中を運動する。原子核として問題になるのは荷電のみであって、質量には無関係である。ただし、原子核の運動に付随するエネルギーは同位体の質量に依存している。したがって、同位体効果とは、同一の断熱ポテンシャルエネルギー曲面上を運動する分子に対する、原子核質量のおよぼす効果とみることができる。B-O 近似が成立するならば HD のような分子には電気双極子モーメントは存在しないはずであるが、実際その値は無視できるほど小さい( $5.85 \times 10^{-4} \text{ D}$ )<sup>10)</sup>。

電子エネルギー(および核間反発エネルギー)が同位体置換により不変なことから、同位体置換分子間の分配関数比  $R(=Q_2/Q_1)$  は式(1)で与えられる<sup>11)</sup>。ここで、分子の並進と回転は古典的、振動を調和振動と考え(非直線状分子で自由度  $3N-6$ )、剛体回転近似を用いた。

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

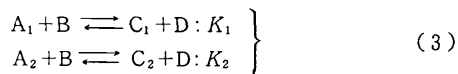
$$\frac{s_2}{s_1} R = \left( \frac{I_{A2} I_{B2} I_{C2}}{I_{A1} I_{B1} I_{C1}} \right)^{1/2} \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^{3/2} \left[ \prod_i^{3N-6} \frac{1 - \exp(-u_{1i})}{1 - \exp(-u_{2i})} \right] \cdot \exp \left[ \sum_i^{3N-6} (u_{1i} - u_{2i}) / 2 \right] \quad (1)$$

ただし、 $I$  は主慣性性能率、 $M$  は分子の質量、 $s$  は対称数 (たとえば  $s_{H_2O} = s_{D_2O} = 2, s_{HDO} = 1$ ),  $u_i = h\nu_i/kT$  であり、添字 1 は軽い同位体、2 は重い同位体に対応するものとする。同位体置換に伴う分子振動の変化に関して、Teller と Redlich は  $(\prod_i \nu_i^2 \prod_i m_i^3) / (M^3 I_A I_B I_C)$  が不変量となることを見出している (product rule)<sup>12)</sup>。これを式(1)に適用し、式(2)により還元分配関数  $f$  が定義される。

$$\frac{s_2}{s_1} f = \prod_i^N \left( \frac{m_{1i}}{m_{2i}} \right)^{3/2} \frac{s_2}{s_1} R = \prod_i^{3N-6} \frac{u_{2i}}{u_{1i}} \cdot \prod_i^{3N-6} \frac{1 - \exp(-u_{1i})}{1 - \exp(-u_{2i})} \cdot \exp \left[ \sum_i^{3N-6} (u_{1i} - u_{2i}) / 2 \right] \quad (2)$$

(≡ VP × EXC × ZPE)

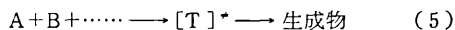
ここに  $m$  は原子の質量である。この式は振動数の積 (vibrational frequency product; VP), 振動励起項 (excitation factor term; EXC), および零点エネルギー項 (zero point energy term; ZPE) を含み一見複雑であるが、同位体置換によって影響を受けない振動は分母・分子でキャンセルするので、必要な項数は比較的少ない。化学平衡 (式(3)) に対する同位体効果  $K_1/K_2$  は  $f$  を用いて式(4)のように与えられる。



$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{R_A}{R_C} = \frac{f_A}{f_C} \quad (4)$$

反応速度に対する同位体効果の解釈は、速度過程の理論を基礎として位置づけられるべきものであるが、現在のところ  $H + H_2$  のような単純な系のほかは<sup>13)</sup>、遷移状態理論 (絶対反応速度論)<sup>1)</sup> のわく組の中で議論されている。遷移状態理論では、遷移状態にある化学種 (活性錯合体) を、反応座標に関する振動 ( $\nu_i^*$ ) が虚数となっているほかは原系の化学種と同等にみなし、両者の間に Boltzmann 分布則に従う熱平衡を仮定する。このため反応速度同位体効果を、式(4)の延長として取り扱うことができる。

遷移状態理論に従えば、式(5)の反応の速度定数は式(6)で与えられる。



$$k = \kappa \frac{kT}{h} \frac{Q_T^*}{Q_A Q_B \dots} \left( 1 + \frac{|u_{TL}^*|^2}{24} \right) \quad (6)$$

ここに  $\kappa$  は透過係数、 $Q_T^*$  は反応座標方向に関する振動

(虚数振動  $\nu_i^*$ ) の自由度を除いた活性錯合体の分配関数である。 $\nu_i^*$  は物理的には遷移状態近傍での上凸のポテンシャルエネルギー曲面を表わしており、その絶対値は曲率の大きさと対応する。最後の項は反応のエネルギー障壁に対するトンネル効果を示す<sup>14)</sup>。

式(6)より、反応速度同位体効果の一般式として式(7) (Bigeleisen の式)<sup>15)</sup> が得られる。

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\nu_{1L}^*}{\nu_{2L}^*} \frac{f_A f_B \dots}{f_T^*} \frac{1 + \frac{|u_{1L}^*|^2}{24}}{1 + \frac{|u_{2L}^*|^2}{24}} \quad (7)$$

ここで第一項は product rule に由来している。式(7)を用いて、原系および遷移状態にある分子種の基準振動から反応速度同位体効果の値を計算することができる。原系分子の基準振動は Wilson の GF 行列法<sup>16)</sup> により振動スペクトルデータから算出できるので<sup>17)</sup>、遷移状態について適当な構造と力定数を仮定して計算を行えば、分子のいろいろな位置における同位体効果の実測値と計算値を比較できる。その中で最も良い一致を示したものが最も可能性の高い遷移状態構造といえよう<sup>18)</sup>。

$u_{ki} < 2\pi$  の時、(2)は  $u$  の偶級数に展開できる<sup>19)</sup>。

$$\ln \frac{s_2}{s_1} f = \sum_i^{3N-6} \sum_j^{\infty} (-1)^{j+1} \cdot \frac{B_{2j} (u_{1i}^{2j} - u_{2i}^{2j})}{(2j)(2j)!} \quad (8)$$

ここに  $B$  は Bernoulli 数である ( $B_2 = 1/6, B_4 = 1/30, \text{etc.}$ )。式(7)で式(8)の展開の第一項をとり、微小量を無視すれば式(9)が得られる (高温近似)。

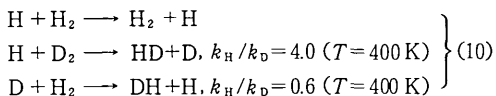
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\nu_{1L}^*}{\nu_{2L}^*} \left[ 1 + \frac{1}{24} \left\{ \sum_i^{3N-6} (u_{1i}^2 - u_{2i}^2) - \sum_i^{3N-6} (u_{1i}^4 - u_{2i}^4) \right\} \right] = \frac{\nu_{1L}^*}{\nu_{2L}^*} \left[ 1 + \frac{1}{24} \left( \frac{h}{2\pi kT} \right)^2 \cdot (Da^{xx} + Da^{yy} + Da^{zz}) \left( \frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right) \right] \quad (9)$$

ここで同位体置換は一原子とし (質量それぞれ  $m_1, m_2$ )、 $Da$  は同位体置換原子に関する Cartesian 力定数の変化 (原系-遷移状態) である。またこの式ではトンネル効果による補正が実振動と同じ形できり込まれている。対称数は省いた。

式(9)は反応速度同位体効果について以下のような見通しを与える。①  $T \rightarrow \infty$  で同位体効果の値は  $\nu_{1L}^* / \nu_{2L}^*$  に収束する。この値は古典的イメージに対応しており、たとえば  $H - X$  の解離反応で  $H$  を  $D$  とした場合  $k_H/k_D$  の値として  $1 \sim \sqrt{2}$  が期待される。実際はしばしばもっと大きな値をとっているが、これは量子論的効果の項が

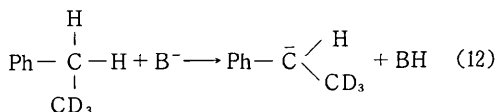
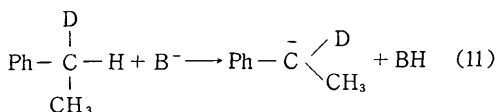
効くためである。② Cartesian力定数を含む項から明らかのように、原系から遷移状態に移る際に同位体置換原子に関する振動の力定数が小さくなれば  $k_1/k_2$  は大きくなり、逆に大きくなれば  $k_1/k_2$  は小さくなる（これは式(7)で零点振動項のみを考慮した場合の挙動と一致する。一般に、平衡同位体効果も含め、重い同位体は力定数の大きい化学種の側に濃縮されると考えておいてよい）。

振動の力定数の大きさはポテンシャルエネルギー曲面の曲率と対応するから、その変化は結合状態の変化を意味する。このことに基づいて、同位体効果の有無や大きさにより原系から遷移状態に移る際の結合の変化・組替えを探ることができるわけである。結合の切断・生成に伴う反応速度同位体効果を最も単純な系で確かめておこう<sup>20)</sup>。



### 3. 反応速度同位体効果の種類

反応によって同位体置換原子との結合が開裂あるいは生成する場合の同位体効果を一次同位体効果 (primary isotope effect), それ以外を二次同位体効果 (secondary isotope effect) と呼ぶ。Streitwieser は後者をさらに二つに分け、式(11)のように同位体置換原子が反応中心の  $\alpha$  位にある場合を第一種の二次同位体効果 ( $\alpha$ -二次同位体効果), その他 (多くは  $\beta$  位; 式(12)) を第二種の二次同位体効果としている<sup>21)</sup>。二次同位体効果は、その性質上、水素同位体効果以外ではほとんど観測にからない。



前述の理論式は一次、二次同位体効果の区別なく適用できるわけであるが、それぞれ適切な近似により化学的直観と対応づけられる。反応速度同位体効果を用いた有機反応機構の研究については既に詳細な解説があるので<sup>31)</sup>、ここでは概略を述べるにとどめる。

#### 3.1 一次同位体効果

種々の反応について遷移状態の構造と力定数を広い範囲でとった Stern らのモデル計算によれば<sup>22)</sup>、比較的大きな値を持つ水素一次同位体効果では零点振動に関する項が支配的である。そのため同位体効果の値は式(13)でよく近似できる(図1)。

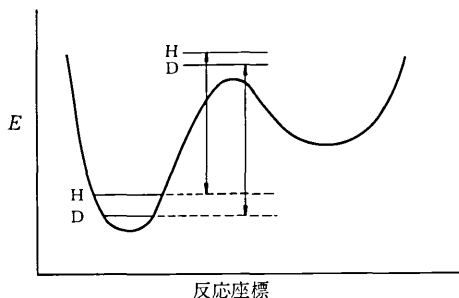
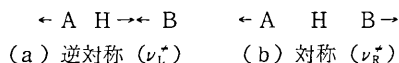


図1 原系および遷移状態における零点振動と重水素同位体効果

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = \exp(\Delta E_0/RT),$$

$$\Delta E_0 = (E_{\text{H}}^{\ddagger} - E_{\text{D}}^{\ddagger}) - (E_{\text{H}}^{\text{R}} - E_{\text{D}}^{\text{R}}) \quad (13)$$

Westheimer は、式(13)に現れる、遷移状態における零点振動の及ぼす影響について論じた<sup>23)</sup>。水素移行の遷移状態においては、下に示すように対称・逆対称の二つの伸縮振動モードが存在する。



(a) は生成系に導く虚数振動である。(b) は実振動であって零点エネルギーを持つ。もし、HとAおよびBとの結合の強さが等しく、遷移状態が対称的な場合には、(b)の振動モードにおける中央のHは静止しており、振動数はHの質量に無関係となる。そのため、原系における伸縮振動の零点エネルギー差がそのまま同位体効果に反映する。一方遷移状態が原系あるいは生成系に類似する方向にずれ、非対称な構造となった場合には、遷移状態の振動エネルギーはHの質量に依存するので、非対称の度合いが著しいほど同位体効果の値は小さくなると予想される。この仮説には異論も多いが<sup>39)</sup>、実験的に種々の酸・塩基反応において極大現象が見出されている<sup>31)</sup>。式(13)から期待される重水素一次同位体効果の最大値を表1に示す。これらの値をはるかに越える場合には、トンネル効果が働いていると考えられる<sup>39, 24)</sup>。

#### 3.2 二次同位体効果

二次同位体効果においては、反応座標に沿う振動は同位体置換原子とは直接関係がない。原系から遷移状態に向かう際、同位体置換部位で実振動の力定数が変化するために生じる現象である。Streitwieser らは、シクロペ  
表1 平均的な X-H 伸縮振動数と零点振動差に基づく重水素一次同位体効果の値 ( $T = 298 \text{ K}$ )

X-H	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\Delta E_0/\text{cal mol}^{-1}$	$\exp(\Delta E_0/RT)$
C-H	2900	1080	6.2
N-H	3100	1150	7.0
O-H	3300	1220	7.9
S-H	2500	930	4.8

ンタノールシレートに加溶媒分解反応における $\alpha$ -二次同位体効果 ( $k_H/k_D = 1.15$ ) に対し、以下のような半定量的解釈を与えた<sup>25)</sup>。

C-D結合に付随する振動モード (自由度3) のみが同位体効果を及ぼすとし、振動スペクトルの実測値から式(14)を仮定する。

$$\nu_D = \frac{\nu_H}{1.35} \quad (14)$$

零点振動項が支配的とすれば、同位体効果の値は

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp \left[ \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} \left\{ \left( 1 - \frac{1}{1.35} \right) \cdot (u_{Hi} - u_{Hi}^*) \right\} \right] \quad (15)$$

恒数を代入し、振動数を波数単位にとれば、

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp \left\{ \frac{0.187}{T} \sum_{i=1}^3 (\nu_{Hi} - \nu_{Hi}^*) \right\} \quad (16)$$

この反応は $S_N1$ 機構で進むので、 $\alpha$ -炭素の軌道が原系で $sp^3$ 混成、遷移状態では $sp^2$ 混成 (カルボニウムイオン) となることに特徴がある。カルボニウムイオンのC-H振動波数をアセトアルデヒドのメチン基の値で代用するとすれば、原系および遷移状態でのC-H振動波数は、おおむね次のように与えられる。

$$\begin{aligned} sp^3: \nu_{CH} &\sim 2890 \text{ cm}^{-1}; \delta_{CH}, \delta_{CH'} \sim 1340 \text{ cm}^{-1} \\ sp^2: \nu_{CH} &\sim 2800 \text{ cm}^{-1}; \delta_{CH} \sim 1350 \text{ cm}^{-1} \\ &(\text{面内変角}), \sim 800 \text{ cm}^{-1} (\text{面外変角}) \end{aligned}$$

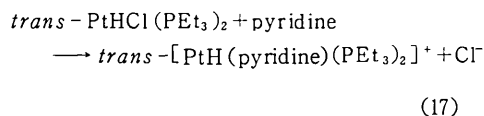
力定数の変化は面外変角振動で特に大きく、 $\alpha$ -二次同位体効果の支配的要因はここに求められる。1340  $\rightarrow$  800  $\text{cm}^{-1}$ の変化は $k_H/k_D = 1.38$ に対応するが、実際の遷移状態では、脱離基が近傍に存在するために面外変角が妨げられ、振動数はそれほど低下しないと考えられる。実際、 $S_N2$ 反応の場合には、脱離基の反対側に求核剤が存在するという遷移状態をとるため、一般に $k_H/k_D \sim 1.0$ となる<sup>34)</sup>。 $\alpha$ -二次同位体効果で $k_H/k_D \sim 1.15$ が $S_N1$ 、 $k_H/k_D \sim 1.0$ が $S_N2$ 反応に対応することは求核置換反応における経験則となっている。

$sp^2$ 炭素としてアルデヒドの代りにオレフィンを考えても同じ議論が成立する。このことから、 $sp^2 \rightarrow sp^3$ の混成変化を伴う炭素-酸素あるいは炭素-炭素二重結合への付加反応では、 $k_H/k_D < 1$ の逆同位体効果が期待される。実際、多くの実験事実がこれを支持している<sup>26)</sup>。

Streitwieser近似では零点振動項のみを考え、式(7)を用いたモデル計算によっても、C-H結合に付随する振動の力定数が原系に比べて遷移状態で減少するならば $k_H/k_D > 1$ 、増加するならば逆の $\alpha$ -二次同位体効果を与えることが確かめられている<sup>18)</sup>。

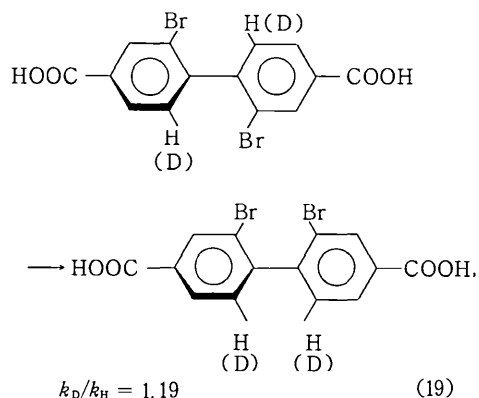
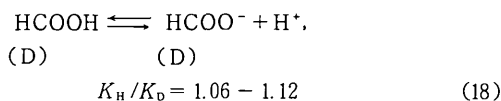
Halpernらは、式(17)の置換反応でヒドリド配位子を重水素置換したところ、比較的大きな二次同位体効果の値

( $k_H/k_D = 1.44$ )を得た。このことから、大きなトランス効果をもつヒドリド配位子と白金(II)との結合は、五配位遷移状態においてかなり弱まるものと推定される<sup>27)</sup>。



加溶媒分解反応に対する $\beta$ -二次同位体効果は超共役効果を介して現れる。このことは反応で生成するカルボニウムイオンの空 $p$ 軌道とC-D結合の二面体角依存性などからほぼ確実である<sup>30,28)</sup>。塩化 $tert$ -ブチル- $d_9$ のエタノール/水中での加溶媒分解反応の同位体効果( $k_H/k_D$ )は24.999°Cで2.379、5.686°Cで2.543と求められている<sup>29)</sup>。塩化 $tert$ -ブチルおよび $d_9$ -置換体の振動解析の結果を、対応するカルボニウムイオンの結果とともに表2に示す。カルボニウムイオンになると(超共役効果を通して)C-H伸縮振動数は一様に減少している。このことから、正常同位体効果( $k_H/k_D > 1$ )が期待される。表2のデータを用いて算出されたカルボニウムイオン生成の平衡同位体効果の値( $K_H/K_D$ )は、それぞれの温度で2.358, 2.511であり、加溶媒分解反応における上記の $k_H/k_D$ の値と非常に良く一致している<sup>30)</sup>。

二次同位体効果では、たとえば次のような反応で典型的に示されるように、誘起効果(式(18)<sup>31)</sup>; HはDよりも電子吸引性が大きい)、あるいは立体効果(式(19)<sup>32)</sup>; CDのeffective sizeはCHのそれよりも小さい)のようない方がなされる場合がある。



同位体置換によってポテンシャルエネルギー曲面は変わらないので、これらの表現は振動に非調和性がないかぎり不適切である<sup>33)</sup>。振動の非調和性は次のような効果をもたらす。C-Hの振動準位はC-Dのそれに比べてポテンシャルエネルギー曲面上で上方に位置するためにC

表2 tert-ブチルおよび tert-ブチルカチオンの C-HおよびC-D伸縮振動数<sup>a</sup>

(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCl	(CD <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sup>+</sup>	(CD <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sup>+</sup>
2993 (2)	2244 (2)	2802 (2)	2082 (2)
2981	2226	2800	2077 (2)
2981 (2)	2226 (2)	2800 (2)	2076
2971	2202	2799	2074
2937	2124	2737 (2)	1964
2937 (2)	2124 (2)	2734	1964 (2)

<sup>a</sup>cm<sup>-1</sup>単位, ( )内の値は縮重度を示す。  
 -Hの平均振幅は相対的に大きくなる。その結果、炭素上の電子密度は小さく、effective sizeは大きくなるわけである(ただし、調和振動の範囲内で、同位体原子の平衡位置からの変位に対して、摂動ポテンシャルが非線形に変化するようなモデルを設定する提案もある<sup>34)</sup>)。しかし、ギ酸とギ酸イオンの振動解析データによるK<sub>H</sub>/K<sub>D</sub>の理論計算(式(4))からはK<sub>H</sub>/K<sub>D</sub>=1.09の値が算出されたので<sup>35)</sup>、この場合もイオン化による振動の力定数の減少に起因すると考えることができる。また、式(19)の反応の遷移状態は、二つのベンゼン環が同一平面にある状態に近いと考えられるが、H...Brの非結合性相互作用によってC-H振動の力定数が原系に比べて増加したと解釈することもできる。いずれにせよ、二次同位体効果において振動の非調和性の寄与がどの程度あるかについては、問題は今後に残されているように思われる。

4. 反応速度同位体効果による触媒反応機構の検討

以上のような背景から、反応速度同位体効果は触媒反応機構を解明する上に有力な手段となることがわかる。本節では、遷移金属の関与する試薬反応および液相均一系錯体触媒反応について、最近の報文を例にとり、反応速度同位体効果をもとにどのような議論が可能であるかをみてみよう。

4.1 オレフィンの過マンガン酸酸化

オレフィンの過マンガン酸酸化は、Wibergらによって古くから研究されている反応である<sup>36)</sup>。この反応の第一段階で環状エステル中間体が生成することは、反応溶液の色調変化、グリコールを生成物とする時の立体化学、過マンガン酸の<sup>18</sup>O標識の生成物へのとり込み、などから推定されていたが、Leeらは重水素同位体効果によりこの機構を裏づけている<sup>37)</sup>。

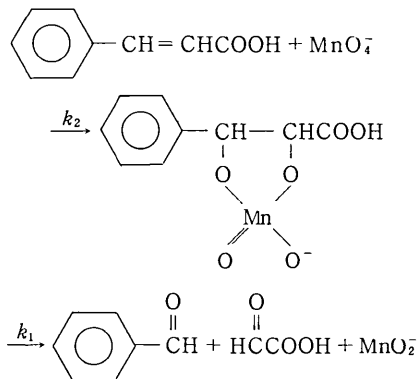
trans-ケイ皮酸を過マンガン酸カリウムの酸性溶液で酸化すると、ベンズアルデヒドが高収率で得られる。反応を流通停止法により可視吸収スペクトルで追跡すると、530nmに吸収極大を持つMnO<sub>4</sub><sup>-</sup>の吸収はすみやかに消失し、それと同時に415nmに吸収極大を持つ中間体の吸収が現れる。中間体の分解は比較的遅いので、生成過程と分解過程の速度定数を別々に求めることができた。表3はビニル基のαおよびβ位プロトンを重水素置換し

表3 trans-ケイ皮酸の過マンガン酸酸化における中間体の生成(k<sub>2</sub>)および分解(k<sub>1</sub>)過程の重水素二次同位体効果(T=303K)

	k <sub>2</sub> × 10 <sup>-3</sup> M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>	k <sub>2</sub> (H)/ k <sub>2</sub> (D)	k <sub>1</sub> × 10 <sup>2</sup> sec <sup>-1</sup>	k <sub>1</sub> (H)/ k <sub>1</sub> (D)
trans-ケイ皮酸	1.56		2.60	
trans-ケイ皮酸 -α-d	2.02	0.77	2.39	1.09
trans-ケイ皮酸 -β-d	2.08	0.75	2.38	1.09

た際の二次同位体効果を示す。いずれの場合も、中間体生成過程ではk<sub>H</sub>/k<sub>D</sub><1の逆同位体効果、分解過程ではk<sub>H</sub>/k<sub>D</sub>>1の正常同位体効果を与えており、重水素置換炭素の軌道混成がそれぞれsp<sup>2</sup>→sp<sup>3</sup>、sp<sup>3</sup>→sp<sup>2</sup>と変化することとよく対応する。αおよびβ位置換の二次同位体効果が同じ程度の大きさであることは、中間体の生成・分解の遷移状態が二つの炭素に関して対称であることを示している<sup>38)</sup>。けっきょくこの反応はスキームIのように、基質-触媒の環状付加体がまず生成し、この中間体は、二つの炭素がかなりカルボニル炭素性格を帯びた遷移状態を通して分解すると考えられる。

スキーム I



4.2 アルコールのクロム酸酸化

グリコール酸のクロム酸酸化における重水素同位体効果(HOCD<sub>2</sub>COOH)の値は著しく基質濃度に依存し、高濃度領域では異常に大きな値をとる(表4)<sup>39)</sup>。この反応の速度式は式(20)で与えられる。

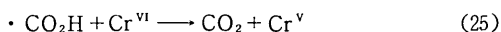
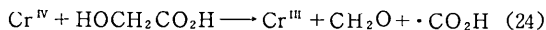
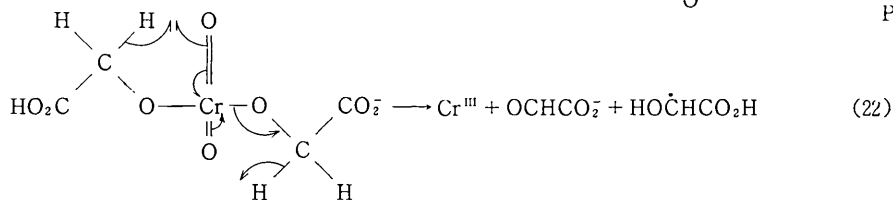
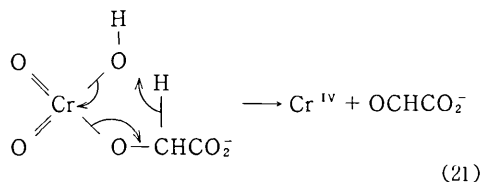
$$-\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = K_1 [HCrO_4^-] [S] (k_2 + k_3 [S]) \quad (20)$$

$$K_1 = 2.2, \quad k_2 = 3.0 \times 10^{-3} M^{-1} sec^{-1},$$

$$k_3 = 1.3 \times 10^{-3} M^{-2} sec^{-1}$$

基質濃度が高く第二項が支配的な場合、生成物はグリオキシル酸(HCOCO<sub>2</sub>H)のみであるが、基質濃度が下がるにつれてホルムアルデヒドと二酸化炭素を副生する反応も起こった。k<sub>H</sub>/k<sub>D</sub>=6.15, 36.5はそれぞれ第一

項、第二項が支配的な濃度領域における値である。基質に対する反応次数から、低基質濃度領域では1:1付加体で二電子酸化が起こるのに対して(式(21)),高基質濃度領域では2:1付加体において同時に二つのC-H結合の切断を伴う三電子酸化が起こるために(式(22)),同位体効果の値が異常に大きくなったと解釈された。ホルムアルデヒドと二酸化炭素が生成する過程には、C-C結合の酸化的開裂能のあるCr<sup>IV</sup>の関与が示唆される(式(24)~(26))。したがってこの機構は生成物分布とも調和するといえよう。



なお、イソプロパノール-2-*d*<sub>1</sub>とグリコール酸-*d*<sub>2</sub>をクロム酸で共酸化した際にも34.4という大きな同位体効果を示すことが知られている。この場合も、それぞれを一分子含む三分子付加体で二つのC-H結合の同時開裂(三電子酸化)が起こっているものと思われる<sup>40)</sup>。

#### 4.3 Rh錯体触媒によるオレフィンの水素化反応

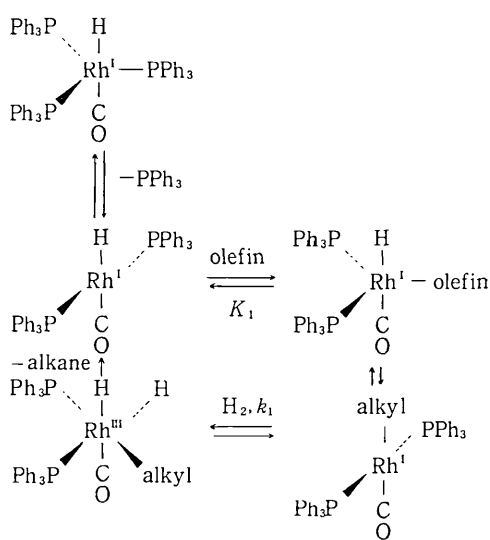
RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>は、末端オレフィンに対する高選択的水素化触媒として知られている。反応速度は水素圧に一次、オレフィン濃度に対してMichaelis型であり、オレフィン配位を予備平衡、H<sub>2</sub>の酸化的付加を律速とする次の機構が想定された<sup>41)</sup>。内部オレフィンはPPh<sub>3</sub>の立体障害により不利となる。

表4 グリコール酸のクロム酸化における同位体効果(HOCD<sub>2</sub>COOH)の基質濃度依存性<sup>a</sup>

グリコール酸濃度 M	$k_H \times 10^4$ sec <sup>-1</sup>	$k_D \times 10^4$ sec <sup>-1</sup>	$k_H/k_D$
0.0145	0.826	0.134	6.15
3.20	42.0	3.34	12.6
6.01	133	3.65	36.5

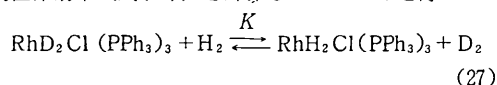
<sup>a</sup> T = 298 K, {Cr(VI)}<sub>0</sub> = 0.628 M

#### スキームII



H<sub>2</sub>の酸化的付加が律速段階であるならばD<sub>2</sub>を用いた時に同位体効果を示すはずであるがその値は $k_H/k_D = 1.47$ (25℃)と求められた。実際この値は、Halpernらによって求められたVaska錯体trans-IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>に対するH<sub>2</sub>の酸化的付加における同位体効果の値( $k_H/k_D = 1.22$ )<sup>42)</sup>と近い。

その後Siegelらは振動スペクトルの実測値<sup>43)</sup>および式(4)を用いてH<sub>2</sub>の酸化的付加・還元的脱離の平衡同位体効果(式(27))を計算し、 $K = 1.38$ を得ている<sup>44)</sup>。



[IrH<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(PMePh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>からのH<sub>2</sub>の還元的脱離の同位体効果は $k_H/k_D = 2.1$ である<sup>45)</sup>。反応の微視的可逆性が成り立つとすると、酸化的付加過程における反応速度同位体効果の値が1.5程度となるのは妥当と思われる。

スキームIIと類似のオレフィン水素化機構が固気相不均一系触媒でも提案されている<sup>46)</sup>。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>によるエチレンの水素化反応速度は水素圧に一次、エチレン圧に零次である。また、同じ触媒上で起こるH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応が吸着力の強いエチレンの存在により強く阻害されること、およびH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>混合気体を使用してもエタン-*d*<sub>1</sub>の生成は少ないことから、吸着エチレンに対するH<sub>2</sub>のRideal型の攻撃が律速段階とされた。同位体効果( $k(\text{H}_2)/k(\text{D}_2)$ )の値が1.4とRh錯体触媒での値と極めて近い点も興味深い。

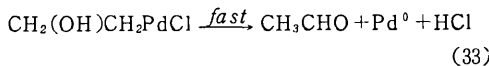
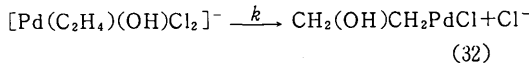
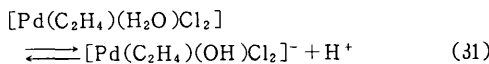
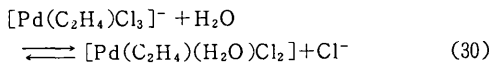
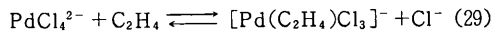
## 4.4 金属塩水溶液によるオレフィンの酸化反応

## (Wacker 型反応)

Pd(II)<sup>47)</sup>, Hg(II)<sup>48)</sup>, Rh(III)<sup>49)</sup>, Tl(III)<sup>50)</sup>, Pt(IV)<sup>51)</sup> などの金属イオンを含む水溶液にオレフィンを反応させると、カルボニル化合物 (あるいはグリコール) を生成する。金属イオンは酸化剤として働き、生成物中の酸素は水からとり込まれる。Pd(II) の場合、生成する Pd(0) は Cu(I)/Cu(II) を介して酸素により再酸化できるので、全体として空気を酸化剤とするオレフィンの接触的部分酸化が実現する。この反応は Wacker 法として著名である。

塩酸性塩化パラジウム水溶液でエチレンがアセトアルデヒドに酸化される反応は式(28)の速度式に従い、式(29)~(33)の機構が提案された<sup>52)</sup>。

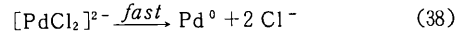
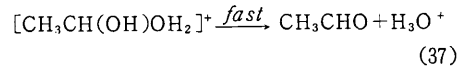
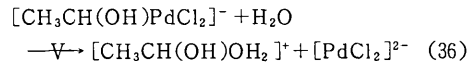
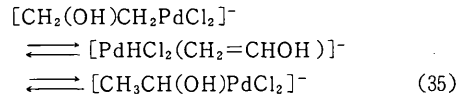
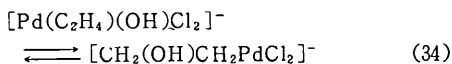
$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = \frac{kK[\text{PdCl}_4^{2-}][\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{Cl}^-]^2[\text{H}^+]} \quad (28)$$



この機構を支持する事実として、①溶媒同位体効果 ( $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 4.05$ ) が中性~弱酸性における水の解離平衡の同位体効果の値 ( $K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{D}_2\text{O}} \sim 5$ ) に近い (式(31))、②  $\text{C}_2\text{D}_4$  に対する同位体効果が 1.07 と小さい (式(32))、が挙げられている。

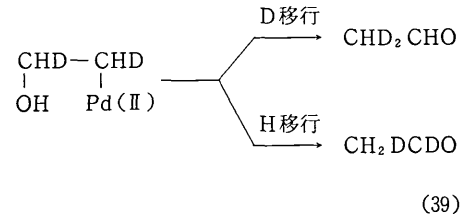
$v(\text{C}_2\text{H}_4)/v(\text{C}_2\text{D}_4) = 1.07$  は  $\pi$  配位予備平衡(式(29))における二次同位体効果を含み、 $\pi$  錯体生成では逆同位体効果が期待できるので  $\beta$ -ヒドロキシアルキルパラジウム  $\sigma$  錯体を生成する律速過程(式(32))での同位体効果の値は 1.07 より大きい。実際、Ag(I)<sup>53)</sup>、および Rh(I)<sup>54)</sup> との  $\pi$  配位平衡で  $K(\text{C}_2\text{D}_4)/K(\text{C}_2\text{H}_4) = 1.1 \sim 1.2$  の値が得られており、また  $\pi$  配位平衡に基づく、重水素化エチレンのガスクロマトグラフによる分離が実現している。

Jira らは、遷移金属錯体ではアルキル錯体とオレフィン  $\pi$  配位ヒドリド錯体の交換が一般に容易なこと、およびビニルアルコール  $\pi$  配位錯体とその後アセチルアセトナトクロロ白金(II) 錯体として単離された<sup>55)</sup> ことから、式(32)以下を次のように考える機構を提案している<sup>56)</sup>。



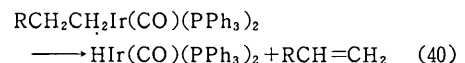
二つの反応機構は速度式などによってはむろん弁別できないが、齊藤らは、二種類の重水素置換エチレン、 $\text{CHD} = \text{CHD}$  および  $\text{CD}_2 = \text{CH}_2$ 、から得られるアセトアルデヒド- $d_2$  種の比、 $\text{CH}_2\text{DCDO}/\text{CHD}_2\text{CHO}$ 、の値がそれぞれ 1.86 および 0.89 と異なることから、後者の可能性 (式(35)の平衡化過程) を否定した<sup>57)</sup>。重水溶媒中、軽エチレンから生成するアセトアルデヒドに重水素は含まれないので溶媒との H-D 交換はなく、またメチル基は  $\beta$  位水素の分子内水素移行により形成されると考えられる。

前者の機構に従えば、 $\text{CHD} = \text{CHD}$  から生成する  $\text{CH}_2\text{DCDO}/\text{CHD}_2\text{CHO}$  比 (1.86) は、分子内水素移行の一次同位体効果を反映している<sup>58)</sup>。



ただし、H 移行の際には移動しない重水素が正常二次同位体効果 ( $sp^3 \rightarrow sp^2$ ) を及ぼすと考えられるので、実際の値は 1.86 よりも若干大きいと思われる。Pd(II) による酸化ではグリコールの生成はみられない。したがって C-Pd 結合の酸化的開裂 (二電子移行) と分子内水素移行は、協奏的に進行すると考えられる。Henry はこの過程を実現させる駆動力として Pd とヒドリドとの親和性を考え、図 2 のような四員環型遷移状態を経て、 $\beta$  位水素がシン移行する機構を提案している<sup>52)</sup>。

アルキル錯体からの  $\beta$ -ヒドリド脱離反応 (式(40))でも同様な四員環型遷移状態が想定できよう。



この反応の重水素一次同位体効果は  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.28$  と求められており<sup>59)</sup>、両者は比較的近い値をとっている。また通常の有機化学反応でも、四員環型遷移状態を通る重水素移動反応 (たとえば E2C 脱離) の同位体効果は 2~3 程度の値となるとされており<sup>60)</sup>、図 2 の構造は妥当で

あろう。

$CD_2 = CH_2$  に対する  $CH_2DCDO / CHD_2CHO$  比 (0.89) に関しては、両者はそれぞれ、異なる  $\sigma$  錯体  $HO-CD_2CH_2Pd(II)$ ,  $HOCH_2CD_2Pd(II)$  に由来することから、 $(CD_2 = CH_2)Pd(II) \rightarrow \sigma$  錯体の律速過程において、 $Pd(II)$  が重水素置換側の炭素を攻撃する方が有利であることを示している。

同じ反応経路をたどる Wacker 型酸化反応でも、 $Hg(II)$  の場合は  $\sigma$  錯体が安定であり、この反応中間体の酸化的分解が律速となる<sup>60</sup>。この過程は比較的遅く、 $^1H-NMR$  を用いて物質収支を確認しつつ追跡することが可能である。速度式は  $\sigma$  錯体濃度に一次、遊離水銀イオン濃度に零次であり、分子内で炭素から水銀への二電子移行が起こると考えられる。また、 $D_2O$  溶媒で生成物中に重水素はとり込まれず、グリコール生成もみられないことから、二電子移行と協奏的に分子内水素移行を伴う点も  $Pd(II)$  の場合と共通する。しかし、溶媒同位体効果はほとんどない<sup>61</sup>。非配位性の過塩素酸イオン<sup>62</sup>を対イオンとした場合、添加陽イオン活動度と一次速度定数の間に直線関係があることから、(水溶液中)アコ配位子の脱離が予備平衡となり、ここで生成する配位不飽和種が真の活性種と考えられる<sup>63</sup>。不飽和な配位座は  $Pd(II)$  と同様に  $\beta$  位水素と相互作用することも考えられるが、この反応はビニル基のアルキル置換によって著しく加速されるうえ、水銀に対して  $\alpha$  および  $\beta$  位のアルキル置換が同程度の効果を与えることから<sup>64</sup>、遷移状態では、水銀は  $\alpha$  位炭素ばかりでなく  $\beta$  位炭素との間にも相互作用を持つ可能性がある。

オレフィンオキシ水銀化反応の立体化学はアンチ付加であるため<sup>65</sup>、環状オレフィンのヒドロキシ水銀化物 ( $\sigma$  錯体) では水銀と水酸基はトランス配置にある。一方、この構造が rigid な五、六員環オレフィンからはカルボニル化合物は生成せず、分子内回転が自由な  $\sigma$  錯体を与える七員環オレフィンではじめて可能となる<sup>66</sup>。この事実は、分子内水素移行が水銀に対してアンチ移行で起こると考えると理解し易い。プロピレン、2-ブテンを基質として一次 (式(40)) および二次 (式(41)) 同位体効果を測定したところ、表5のような結果が得られた<sup>67</sup>。

表5 オレフィンの水銀イオン酸化における中間体 ( $\beta$ -ヒドロキシアルキル水銀 (II) 錯体) の酸化的分解過程の重水素同位体効果

オレフィン	$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{prim}$	$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{sec}$
プロペン <sup>a</sup>	1.40	1.17
<i>cis</i> -2-ブテン <sup>b</sup>	1.35	1.17
<i>trans</i> -2-ブテン <sup>b</sup>	1.37	1.19

<sup>a</sup>  $T = 311K$ , <sup>b</sup>  $T = 273K$

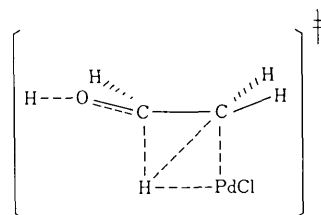


図2  $\beta$ -ヒドロキシエチルパラジウム (II) 錯体の酸化的分解反応の遷移状態

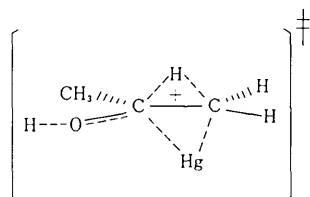
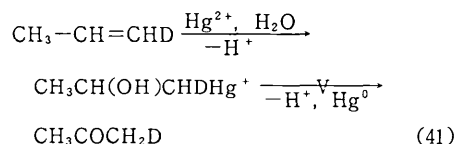
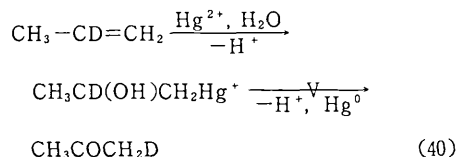
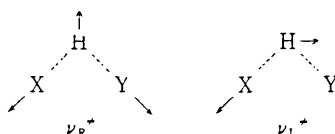


図3  $\beta$ -ヒドロキシプロピル水銀 (II) 錯体の酸化的分解反応の遷移状態



一般に三員環型遷移状態をとる水素移動反応では、表5にみられるような1に近い一次同位体効果を示す<sup>68</sup>。これは原系における伸縮振動の零点エネルギー差が、遷移状態の実振動 ( $\nu_R^*$ ) でほとんど保持されるためである。



正常二次同位体効果が観測された点は、遷移状態における  $\alpha$  炭素のカルボニウムイオン性を示唆する。また、 $CD_3CH=CDCH_3$  を基質として求められた超共役同位体効果から、過移状態では  $\beta$  炭素は  $\alpha$  炭素と同程度のカルボニウムイオン性を持つことが結論された<sup>68</sup>。

以上の事実から、 $Hg(II)$  の場合  $\sigma$  錯体の分解反応は、図3のような三員環型遷移状態を経て  $\beta$  位水素がアンチ移行するものと考えている。この構造はアルキル置換基効果の挙動とも調和する。このように反応経路が同じでも安定中間体の種類 (律速段階)、分解反応の様式などに金属の個性がみられることは興味深く、量子化学を通じての触媒理解<sup>69</sup> という観点からも一つの手掛りを与えている<sup>70</sup>。



## 5. むすび

紙数の関係から詳しくふれることができないが、このほか、①ミセル触媒について、溶媒(D<sub>2</sub>O)同位体効果が一般塩基触媒・求核触媒の弁別によく用いられている<sup>71</sup>。これに関連して、水素移動に伴う一次同位効果と溶媒和に由来する二次同位体効果を分離することにより、溶媒同位体効果の持つあいまいさをなくす試みが最近なされた<sup>36)</sup>。②固体触媒では、同位体標識<sup>72)</sup>とならび反応速度同位体効果に関しても、アンモニア合成反応などで検討の対象となっていた<sup>73)</sup>。最近の知見として、アルミナ担持 Ni, Ru, Pt 触媒によるメタン化反応で D<sub>2</sub> の同位体効果がないことは CO の解離吸着を律速とする機構を支持する<sup>74)</sup>。2-プロパノール(I)の脱水反応で2-プロパノール-O-d<sub>1</sub>(II), 2-プロパノール-1,1,1,3,3,3-d<sub>6</sub>(III)を用いた時  $k_1/k_{II}$  は  $Al_2O_3 < ZrO_2 < TiO_2 < SiO_2$  の序列になるのに対して  $k_1/k_{III}$  は全く逆であることから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では E 2 脱離が起こり、SiO<sub>2</sub> 側に寄るほど E 1 性格が増すとされた<sup>75)</sup>。また、ハロゲン化アルキルの脱ハロゲン化水素における、触媒の酸塩基性と立体化学の関連についても同位体効果が有効に用いられている<sup>76)</sup>。

以上述べてきたように、反応速度同位体効果は速度論的検討に加えて、触媒作用のメカニズムを最終的に決定する際に非常に有力な方法となっている。解説という主旨から省いた文献も多く、また酵素反応については全くふれることができなかった<sup>77)</sup>。読者の関心が得られれば幸いである。

(1978年 11月24日受理)

## 参考文献および注

- 1) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill, Inc., New York, N.Y., 1941.
- 2) J. E. Leffler, E. Grunwald, "Rates and Equilibria of Organic Reactions", John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y., 1963
- 3) 同位体効果に関する最近の総説および単行書として, (a) C. J. Collins, N. S. Bowman ed., "Isotope Effect in Chemical Reactions", Van Nostrand Reinhold Co., New York, N.Y., 1970; (b) A. Fry, *Chem. Soc. Rev.*, **1**, 163 (1972); (c) S. E. Scheppele, *Chem. Rev.*, **72**, 511 (1972); (d) M. Wolfsberg, *Accounts Chem. Res.*, **5**, 225 (1972); (e) R. L. Schowen, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **9**, 275 (1972); (f) A. D. Buckingham, W. Urland, *Chem. Rev.*, **75**, 113 (1975); (g) R. P. Bell, *Chem. Soc. Rev.*, **3**, 513 (1974); (h) 安藤喬志, "理論有機化学(反応編)"(湯川泰秀編), 化学同人, 1974, 第5章; 化学の領域, **31**, 339 (1977); (i) Y. Yukawa, T. Ando, *Mem. Inst. Sci. Ind. Res.*, Osaka Univ., **34**, 39 (1977).
- 4) J. A. Bassham, M. Calvin, "The Path of Carbon in Photosynthesis", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1957.

- 5) O. Hayaishi, "Oxygenase" (O. Hayaishi ed.), Academic Press, New York, N.Y., p. 1, 1962.
- 6) N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, K. W. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4133 (1968); J. C. Mol, J. A. Moulilijn, C. Boelhouwer, *Chem. Commun.*, 633 (1968); A. Clark, C. Cook, *J. Catal.*, **15**, 420 (1969).
- 7) J. Bigeleisen, M. W. Lee, F. Mandel, *Accounts Chem. Res.*, **8**, 179 (1975).
- 8) C. B. Moore, *ibid.*, **6**, 323 (1973); C. T. Lin, T. D. Z. Atvars, F. B. T. Ressine, *J. Appl. Phys.*, **48**, 1720 (1977); J. L. Lyman, S. D. Rockwood, *ibid.*, **47**, 595 (1976); J. Marling, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4200 (1977).
- 9) M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 457 (1927).
- 10) M. Trefler, H. P. Gush, *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 703 (1968).
- 11) J. Bigeleisen, M. G. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **15**, 261 (1947); H. C. Urey, *J. Chem. Soc.*, 569 (1947).
- 12) O. Redlich, *Z. Phys. Chem.*, **B28**, 371 (1935).
- 13) D. G. Truhlar, A. Kuppermann, J. Dwyer, *Mol. Phys.*, **33**, 683 (1977).
- 14) E. P. Wigner, *Z. Phys. Chem.*, **B19**, 903 (1932).
- 15) J. Bigeleisen, M. Wolfsberg, *Advan. Chem. Phys.*, **1**, 15 (1958).
- 16) E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, "Molecular Vibrations", McGraw-Hill, Inc., New York, N.Y., 1955.
- 17) J. H. Schachtschneider, R. G. Snyder, *Spectrochim. Acta*, **19**, 177 (1963).
- 18) M. Wolfsberg, M. J. Stern, *Pure Appl. Chem.*, **8**, 225 (1964); *J. Pharm. Sci.*, **54**, 849 (1965); M. J. S. Dewar, G. P. Ford, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 8343 (1977); G. W. Burton, L. B. Sims, D. J. McLennan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1763 (1977); G. W. Burton, L. B. Sims, J. C. Wilson, A. Fry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 3371 (1977).
- 19) J. Bigeleisen, *Proc. Int. Symp. on Isotope Separation*, Amsterdam, 1957, North Holland Publishing Co., Amsterdam, p. 127 (1958).
- 20) D. J. Le Roy, B. A. Ridley, K. A. Quickert, *Discuss. Faraday Soc.*, **44**, 92 (1967).
- 21) A. Streitwieser, Jr., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **84**, 576 (1960).
- 22) M. E. Schneider, M. J. Stern, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1517 (1972).
- 23) F. H. Westheimer, *Chem. Rev.*, **61**, 265 (1961).
- 24) M. Simonyi, I. Fitos, J. Kardos, I. Kovacs, I. Lukovits, J. Pospisil, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **73**, 1286 (1977); E. D. Sprague, *J. Phys. Chem.*, **81**, 516 (1977).
- 25) A. Streitwieser, Jr., R. H. Jagow, R. C. Fahey, S. Suzuki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2326 (1958).
- 26) V. J. Shiner, Jr., 文献 (3a), Chap. 2; D. E. Sunko, S. Borčić, 文献 (3a), chap. 3; I. Safarik, O. P. Strausz, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3613 (1972); E. A. Hill, S. A.

- Milosevich, *Tetrahedron Lett.*, 3013 (1976).
- 27) C. D. Falk, J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3003 (1965).
- 28) D. E. Sunko, I. Szele, W. J. Hehre, *ibid.*, **99**, 5000 (1977).
- 29) L. Hakka, A. Queen, R. E. Robertson, *ibid.*, **87**, 161 (1965).
- 30) J. C. Evans, G. Y-S. Lo, *ibid.*, **88**, 2118 (1966); G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Tolgyesi, J. S. McIntyre, I. J. Bastien, *ibid.*, **86**, 1360 (1964).
- 31) G. A. Ropp, *ibid.*, **82**, 4252 (1960); R. P. Bell, M. Ballund - Jensen, *Proc. Chem. Soc.*, 307 (1960).
- 32) L. Melander, R. E. Carter, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 295 (1964).
- 33) W. A. Van Hook, 文献(3a), Chap. 1.
- 34) L. S. Bartell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3567 (1961); E. A. Halevi, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **1**, 109 (1963); R. E. Carter, L. Melander, *Advan. Phys. Org. Chem.*, **10**, 1 (1973).
- 35) R. P. Bell, J. E. Crooks, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1409 (1962).
- 36) D. Benson, "Mechanisms of Oxidation by Metal Ions", Elsevier, Amsterdam, 1976, Chap. 4.
- 37) D. G. Lee, J. R. Brownridge, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 3033 (1973); **96**, 5517 (1974).
- 38) F. Freeman, N. J. Yamachika, *ibid.*, **94**, 1214 (1972).
- 39) F. Hasan, J. Roček, *ibid.*, **97**, 1444 (1975).
- 40) *Idem.*, *ibid.*, **96**, 6802 (1974).
- 41) C. O'Connor, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, 2665 (1968).
- 42) P. B. Chock, J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3511 (1966).
- 43)  $\nu_{\text{H}_2} = 4405.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{D}_2} = 3118.8 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{MH}} = 2066, 2035 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{MH}} = 829 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{MD}}/\nu_{\text{MH}} = \delta_{\text{MD}}/\delta_{\text{MH}} = 0.707$
- 44) S. Siegel, D. W. Ohrt, *Chem. Commun.*, 1529 (1971).
- 45) M. J. Mays, R. N. F. Simpson, F. P. Stefanini, *J. Chem. Soc. (A)*, 3000 (1970).
- 46) K. Tanaka, H. Nihira, A. Ozaki, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4510 (1970).
- 47) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.*, **71**, 176 (1959), J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, *ibid.*, **74**, 93 (1962); *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **1**, 80 (1962); J. Smidt, *Chem. Ind. (London)*, 54 (1962).
- 48) Y. Saito, M. Matsuo, *J. Organometal. Chem.*, **10**, 524 (1967).
- 49) R. B. James, M. Kastner, *Can. J. Chem.*, **50**, 1698 (1972).
- 50) P. M. Henry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 990, 4423 (1965); **88**, 1597 (1966).
- 51) R. D. W. Kemmitt, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.*, 2567 (1963).
- 52) P. M. Henry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3246 (1964); **88**, 1959 (1966); J. K. Stille, R. Divakaruni, *ibid.*, **100**, 1303 (1978).
- 53) R. J. Cvetanović, F. J. Duncan, W. E. Falconer, *Can. J. Chem.*, **41**, 2095 (1963); *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1827 (1965); S. P. Wasik, W. Tsang, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2970 (1970).
- 54) V. Schurig, E. Gil-av, *Chem. Commun.*, 650 (1971); V. Schurig, *Angew. Chem.*, **88**, 336 (1976).
- 55) M. Tsutsui, M. Ori, J. Francis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1414 (1972).
- 56) R. Jira, W. Freiesleben, "Organometallic Reactions" (E. I. Becker, M. Tsutsui ed.), Vol. 3, Wiley-Interscience, New York, N.Y., 1972, p. 1.
- 57) M. Kosaki, M. Isemura, Y. Kitaura, S. Shinoda, Y. Saito, *J. Molec. Catal.*, **2**, 351 (1977).
- 58) P. M. Henry, *J. Org. Chem.*, **38**, 2415 (1973).
- 59) Evans, J. Schwartz., P. W. Urquhart, *J. Organometal. Chem.*, **81**, C37 (1974).
- 60) R. A. M. O'Ferrall, *J. Chem. Soc. (B)*, 785 (1970).
- 61) M. Matsuo, Y. Saito, *J. Org. Chem.* **37**, 3350 (1972).
- 62) P. L. Goggin, L. A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1495 (1962).
- 63) M. Matsuo, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2889 (1971).
- 64) Y. Saito, "Some Theoretical Problems of Catalysis" (T. Kwan, G. K. Boreskov, K. Tamaru ed.), University of Tokyo Press, Tokyo, 1973, p. 241.
- 65) T. Ibusuki, Y. Saito, *J. Organometal. Chem.*, **56**, 103 (1973).
- 66) R. A. Kretchmer, R. A. Conrad, E. D. Mihelich, *J. Org. Chem.*, **38**, 1251 (1973).
- 67) S. Shinoda, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2948 (1974).
- 68) M. Kosaki, S. Shinoda, Y. Saito, *ibid.*, **48**, 3745 (1975).
- 69) 齊藤泰和, 触媒, **20**, 313 (1978).
- 70) S. Shinoda, Y. Saito, *J. Molec. Catal.*, **2**, 369 (1977).
- 71) J. M. Brown, C. A. Bunton, S. Diaz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 971 (1974); R. Shiffman, M. Chevion, J. Katzhendler, C. Rav-Acha, S. Sarel, *J. Org. Chem.*, **42**, 856 (1977).
- 72) R. L. Burwell, Jr., *Accounts Chem. Res.*, **2**, 289 (1969).
- 73) A. Ozaki, "Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis", Academic Press, New York, N.Y., 1977.
- 74) R. A. D. Betta, M. Shelef, *J. Catal.*, **49**, 383 (1977).
- 75) K. Kochloeff, H. Knözinger, *Proc. 5th Intern. Congr. Catal.*, Miami Beach, Florida, J. W. Hightower, 1972, **2**, 1171 (1973); 山口 力, 田部浩三, 日化誌, **240** (1973).
- 76) M. Misono, T. Takizawa, Y. Yoneda, *J. Catal.*, **52**, 397 (1978), およびその引用文献.
- 77) J. H. Richards, "Enzymes" (P. D. Boyer ed.), Academic Press, New York, N.Y., Vol. 2, 1970, p. 321.