

[4-2]

1-ヘキセン選択製造触媒の開発

三井化学（株） 市川真一郎 石井聖一 中野隆志 藤田照典

1. はじめに

1-ヘキセンは α -オレフィンを代表する化学品の1つであり、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）などの共重合用モノマーとして重要である。一般に、1-ヘキセンはエチレンのオリゴメリ化反応により製造された α -オレフィン混合物から分離して得られる。一方、三井化学（株）はエチレンの選択的三量化触媒を開発し、工業化に成功した。¹⁾ 本稿では、1-ヘキセン選択製造触媒の開発について紹介する。

2. オレフィン類の製造技術

ポリエチレン（PE）およびポリプロピレン（PP）に代表されるポリオレフィンには、エチレンやプロピレンを主原料とし、共重合用モノマーとして1-ブテン、1-ヘキセンや1-オクテンなどを用いて製造されている。これらのポリオレフィン製造のキーとなるオレフィン類は、図1に示すような種々の方法で製造される。

ナフサのスチームクラッキング（無触媒）や軽油の流動接触分解（USY型ゼオライト触媒）により、エチレン、プロピレンおよび1-ブテンが製造される。近年ではシェール革命により天然ガスの有効利用が一段と進んでおり、エタンのスチームクラッキング（無触媒）によるエチレンの製造量が著しく増加し、プロパン脱水素（Pt-Sn触媒など）によるプロピレンの製造量も増大している。また、メタンや石炭を原料として得られる合成ガス（CO/H₂）から、メタノールを経由してエチレンやプロピレン（SAPO-34触媒、ZSM-5触媒）が製造されるようになってきた。さらに、メタセシス反応によるエチレンとブテンからのプロピレン製造（WO₃/SiO₂触媒）やエチレンの選択的二量化による1-ブテンの製造[Ti(OBu)₄触媒]が工業化されている。最近、三井化学はエチレンの選択的二量化反応（Ni/Al₂O₃触媒）、およびエチレンとブテンのメタセシス反応（WO₃/SiO₂触媒）を連続気相反応で実施して、エチレンからプロピレンを選択的に合成する技術を開発した。²⁾ また、メタノールとエチレンからのプロピレン製造（結晶性アルミノボロシリケート触媒など）やエチレンから直接プロピレンを製造（CHA型アルミノシリケート触媒）する技術の開発も進められている。³⁾

一方、1-ヘキセンと1-オクテンは、主としてエチレンのオリゴメリ化反応により製造されている。⁴⁾ Chevron Phillips（Et₃Al触媒：1段反応）、Shell（Ni触媒）、出光興産{ZrCl₄/Et₃Al/[(C₂H₅)₂AlCl-(C₂H₅)AlCl₂]触媒}、SABIC/LINDE [Zn(IV)カルボン酸塩/アルキルアルミニウム触媒]により優れた工業プロセスが確立されているが、何れのプロセスにおいても生成物である α -オレフィンには、Schulz-Flory分布にしたがった炭素数4から20程度の α -オレフィン混合物となる（例：1-ヘキセン選択率～15wt%）。INEOSは、Et₃Al触媒を用いて成長反応と交換反応を別の反応器で行う（2段反応）ことによりPoisson分布にしたがった α -オレフィンを製造し、さらに1-ブテンをリサイクルすることにより、1-ヘキセンや1-オクテ

ンの選択率を 30wt%弱まで向上させている。

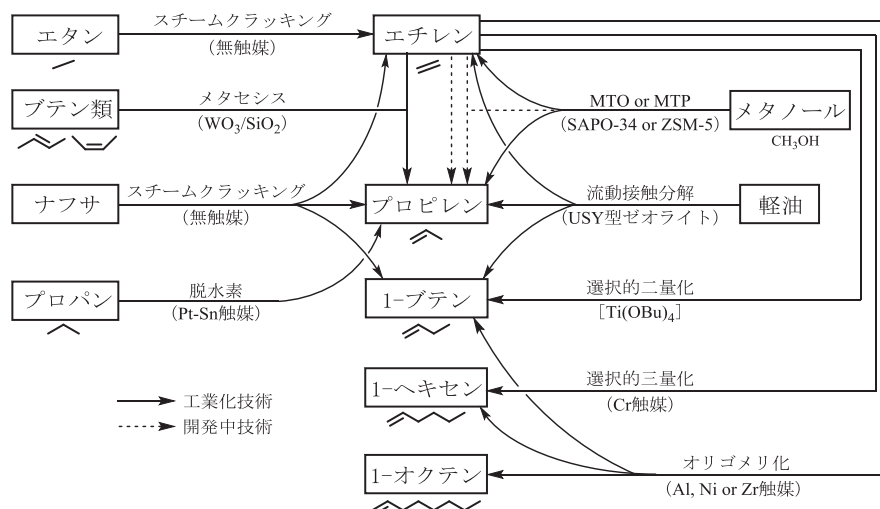


図 1. ポリオレフィン製造のキーとなるオレフィンの製造

一方、1-ヘキセンの選択製造技術の開発が進んでいる。1977年に Union Carbide (米国) は、 $\text{Cr}[\text{O}_2\text{CCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]_3$ と $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_3\text{Al}$ の部分加水分解物を用いた触媒系が、PE が主生成物 (選択率 84wt%) であるものの、1-ヘキセンを選択率 15% (生成オレフィン中の 1-ヘキセンの選択率は 93wt%) で与えることを報告した。⁵⁾ この報告を契機として、Cr 触媒を中心にエチレンの選択的オリゴメリ化反応 (1-ヘキセン、1-オクテン) の検討が活発化した。⁶⁾ ここで、エチレンの選択的オリゴメリ化を実現するためには、メタラサイクル機構で反応を進行させることが必須である (3.1節で述べる)。

2003年には Qatar Chemical (カタール) によって Cr 触媒を用いるエチレンの選択的三量化が初めて工業化された。特許情報によれば、触媒系として $\text{Cr}[\text{O}_2\text{CCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]_3$ 、2,5-ジメチルピロールおよび $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ を用いると、115°C、反応圧力 10 MPa、触媒活性 8.2 kg/mmol-Cr・h で 1-ヘキセンの選択率は 93wt% である。^{6d)} 近年では、P、N、O など様々なヘテロ原子多座配位子をもつ Cr 触媒の研究開発が精力的に行われており、Sasol (南アフリカ) は Cr 触媒を用いる 1-ヘキセン/1-オクテン (併産) を 2013 年に工業化すると発表した。このプロセスでは、 $[\text{P}_3\text{N}_3\text{P}]$ 配位子/Cr (III) 塩/メチルアルミノキサン(MAO)からなる触媒系の利用が推測される。^{6e)}

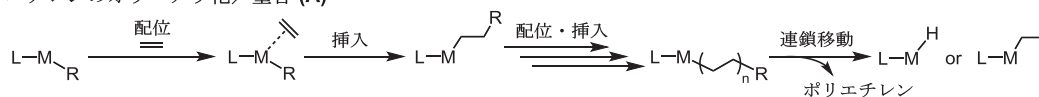
一方、非 Cr 触媒として、Ti や Ta などを中心金属とする触媒が報告されている。⁷⁾ 例えば、Hessen らはフェニル基をペンダント基とするシクロペンタジエニル配位子をもつ Ti 触媒が MAO を助触媒として 30°C、エチレン圧 0.2 MPa、触媒活性 1.2 kg/mmol-Ti・h で 1-ヘキセンを選択率 87wt% で与えると報告した。^{7a)}

3. 1-ヘキセン選択製造触媒の開発

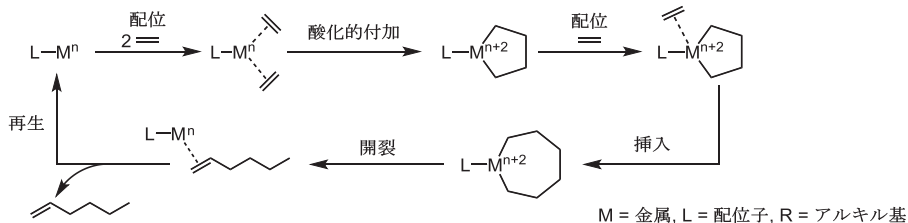
3. 1. 触媒設計指針

図2に遷移金属錯体触媒によるエチレンのオリゴメリ化/重合と選択的三量化の反応機構を示す。エチレンのオリゴメリ化/重合では、中心金属へのエチレンの配位と、配位したエチレンの金属-アルキル結合への挿入が繰り返されることにより進行する(Cossee-Arlman機構)。したがって、反応サイトとしてアルキル鎖の結合とエチレン配位のために2座が必要である。また、反応過程で金属の原子価は変化しない。一方、エチレンの選択的三量化は2分子のエチレンが低原子価の金属(原子価： M^n)に配位した後、酸化的付加により5員環のメタラサイクルを形成する(金属の原子価： M^{n+2})。続いて金属にエチレンが配位し、この配位したエチレンが金属-メタラサイクルのアルキル結合に挿入され7員環のメタラサイクルを形成した後、還元的脱離を伴うメタラサイクルの開裂により1-ヘキセンが生成する(金属の原子価： M^n 、低原子価の金属が再生)⁸⁾。したがって、反応サイトとしてメタラサイクルの結合とエチレンの配位のために3座が必要である。また、酸化的付加と還元的脱離を含むため金属の原子価は変化する(M^n/M^{n+2})。

エチレンのオリゴメリ化/重合 (A)



エチレンの選択的三量化 (B)



M = 金属, L = 配位子, R = アルキル基

図2. エチレンのオリゴメリ化/重合と選択的三量化の反応機構

このようにオリゴメリ化/重合と選択的三量化の反応機構は一見すると異なるが、両者ともに高活性発現の要因は、金属と配位子の間で電子のやりとりが円滑に行われることである。したがって、高活性なオリゴメリ化/重合触媒と選択的三量化触媒に求められる配位子の性質(フレキシブルな電子授受能力)は共通であると考えた。

そこで、当社が開発した高活性なオレフィン重合触媒「FI触媒」⁹⁾[図3中の(a)]の展開によるエチレンの選択的三量化触媒の開発を目指した。その際、1-ヘキセン生成の反応機構(図2)の考察に基づいて、図3に示すような触媒設計をした。すなわち、中心金属として2価/4価が安定に存在可能であり、高いエチレン重合活性を有するTiを選択した。また、メタラサイクルの形成とエチレン配位のために必要な3つの配位座を確保するためTiに配位させるFI配位子を1つとし、さらに触媒活性種を安定化させるため、このFI配位子に中性のドナーを1つ導入した3座のFI配位子を設計した。

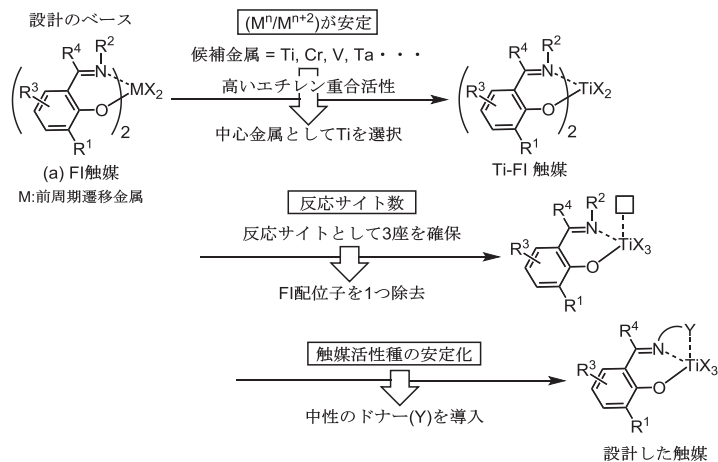


図3. FI触媒をベースにしたエチレン選択的三量化触媒の設計

3. 2. SFI触媒の開発

図3でまとめた考え方に基づいて設計した触媒のスクリーニングにより、図4に示すようなエーテルを中性ドナーとするTi触媒 **A** を見出した。

この触媒は、MAOを助触媒として、エチレン圧0.8 MPa、25°C、0.5 hの条件下、触媒活性0.1 kg/mmol-Ti・hで1-ヘキセンを選択率34.5wt%で与えた。PEが選択率65.5wt%で副生するが、オリゴマー成分中の1-ヘキセンの選択率は100wt%であった。ここで、オリゴマーとPEを生成する触媒活性種は異なると推測され、1-ヘキセンを高選択的に与える活性種の存在が示唆された。そこで、Ti触媒 **A** をベースに触媒を探索した結果、アリールエーテルを中性ドナーとする高性能Ti触媒を見出した。それらの触媒を用いた反応結果を表1にまとめた。

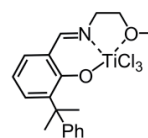
図4. エーテルを中性ドナーとするTi触媒 **A**

表1. 高性能Ti触媒を用いたエチレンの選択的三量化反応

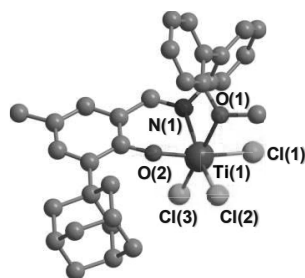
触媒	R1	R2	R3	R4	生産性 (kg/mmol-Ti-h)	選択率 (wt%)			1-ヘキセン生産性 (kg/mmol-Ti-h)
						1-ヘキセン	デセン	PE	
1	Me	Me	H	H	20.0	91.0	7.6	1.4	18.2
2	<i>i</i> -Bu	Me	H	H	4.4	93.6	2.5	3.9	4.1
3	Me	F	H	H	34.2	93.3	5.9	0.8	31.9
4	Me	OMe	H	H	16.6	87.2	11.1	1.7	14.5
5	Me	Me	<i>i</i> -Pr	H	5.1	70.5	27.9	1.2	3.6
6	Me	Me	H	Me	30.5	50.1	49.7	0.2	15.3

反応条件: トルエン 30 mL, 触媒 0.25 μ mol, MAO 0.5 mmol (Alとして), エチレン圧力 0.8 MPa, 25°C, 1 h.

触媒 **1** は、MAO を助触媒として、エチレン圧 0.8 MPa、25°C、1 h の条件下、1-ヘキセンの生成活性 18.2 kg/mmol-Ti・h で 1-ヘキセンを選択率 91.0wt% で与え、高活性かつ高選択性を有するエチレン三量化触媒になることを見出した。アリールエーテルは、アルキルエーテルよりも「フレキシブルな電子授受能力」をもつために、高活性が実現されたと推測される。¹⁰⁾ また、副生物として 2-ブチル-1-ヘキセンを主成分（デセン中の選択率は約 90wt%）とするデセン類が選択率 7.6wt% で生成した（反応機構は後述する）。

触媒 **1** の活性は、エチレン圧の 2 次に比例して大きく向上した。すなわち、エチレン圧を 0.8 から 5.0 MPa にすると 1-ヘキセン生成活性は 7.4 から 315.5 kg/mmol-Ti・h に達した（30°C、1 h ; 1-ヘキセン選択率はそれぞれ 91.4%、92.3%）。^{1a)} この 1-ヘキセン生成活性は同一条件での Cr 触媒の 100 倍以上であり、1-ヘキセン製造触媒として世界最高レベルの値である。

触媒 **1** は、X 線単結晶構造解析から擬八面体構造をもち、フェノキシ・イミン・エーテル配位子が 3 座で facial 配位しており、反応サイトとなる 3 つの塩素原子が互いに *cis* 位に位置していることがわかった（図 5）。この配位構造は、メタラサイクル機構に基づくエチレン三量化反応の速度向上に有利と考えられる。



結合距離 (Å)		結合角度 (deg)	
Ti(1)-O(1)	2.182(2)	N(1)-Ti(1)-O(1)	78.7(1)
Ti(1)-O(2)	1.827(2)	Cl(2)-Ti(1)-Cl(3)	99.97(4)
Ti(1)-N(1)	2.197(3)	N(1)-Ti(1)-O(2)	79.9(1)
Ti(1)-Cl(1)	2.324(1)	Cl(2)-Ti(1)-Cl(1)	96.86(4)
Ti(1)-Cl(2)	2.262(9)	O(1)-Ti(1)-O(2)	92.0(1)
Ti(1)-Cl(3)	2.274(1)	Cl(3)-Ti(1)-Cl(1)	91.29(4)

図 5. 触媒 **1** の分子構造

触媒活性は、配位子の置換基に大きく影響される（表 1）。R¹ の置換基を大きくすると、選択性はほとんど変化することなく、触媒活性が低下する。例えば、メチル基（触媒 **1**）の代わりにイソブチル基（触媒 **2**）を導入すると、1-ヘキセン生成活性は約 1/4 になった。この原因は、活性点近傍の立体障害により 5 員環のメタラサイクルへのエチレンの配位や挿入反応が阻害されるためであると推測される。また、R² の置換基では、F（触媒 **3**）>Me（触媒 **1**）>OMe（触媒 **4**）の順に活性が高くなった。これらの結果は、電子吸引力置換基などの導入により中心金属の求電子性を高めることが触媒活性の向上に有効であることを示している。このような置換基効果はエチレン重合触媒でも認められており、エチレン重合および選択的三量化触媒の配位子への要求性能が共通であるという筆者らの考え方と矛盾しない。

配位子の置換基は生成物の選択率にも大きな影響を与える（表 1）。R³ あるいは R⁴ の置換基を大きくするとデセン類（2-ブチル-1-ヘキセンが主成分）の選択率が向上する。例えば、R³ の置換基を水素（触媒 **1**）からイソプロピル基（触媒 **5**）に、あるいは R⁴ の置換基を水素（触媒 **1**）からメチル基（触媒 **6**）にすると、デセン選択率は 7.6wt%（触媒 **1**）から 27.9wt%（触媒 **5**）および 49.7wt%（触媒 **6**）に大幅に向上した。この理由については 4.項で述べる。

触媒 **1** は、エチレンだけでなく 1-ペンテンや 1-ヘキセン、1-デセンなどの選択的三量化反応の触媒としても優れており、得られた三量体はディーゼル・ジェット燃料、潤滑油などへ

の展開が期待されている。¹¹⁾

以上のようにして開発されたフェノキシ・イミン・エーテル 3 座配位子をもつエチレンの高活性な選択的三量化触媒は FI 配位子を 1 つもつことから、SFI 触媒 (Single FI-based ligand) と名付けた。

4. DFT 計算および速度論による反応解析

SFI 触媒 **1** をモデルとして DFT 計算 (B3LYP/LANL2DZ) を用いた自由エネルギー (ΔG) の算出によりエチレンの選択的三量化の反応機構を解析した (25°C, 0.1 MPa; Gaussian09 Rev. A.02 プログラム¹²⁾)。

はじめに、SFI 触媒 **1** の活性種の生成機構を解析した。この触媒は MAO により、まずジメチル化されると考えられるため、ジメチル体とエチレンとの反応経路を調べた。図 6 に示すように、エチレンが Ti-C 結合に挿入された後、 β -脱離反応が進行する。 β -脱離反応としては、*n*-プロピル基の β -水素が Ti に移動しヒドリド中間体を経由する経路と β -水素が直接メチル基の炭素に移動しながらメタンとして脱離する協奏的ヒドリド移動反応が考えられる。計算の結果、後者の経路により反応が進行し、活性種 **V** が生成することがわかった。

図 7 に、触媒活性種 **V** における触媒サイクル全体の自由エネルギー変化 ΔG を示す。図中のエネルギープロファイルからわかるように、5 員環のメタラサイクルへのエチレン挿入の反応障壁 (**VIII** \Rightarrow **IX**) が最も大きく、この素反応が律速段階になっている。さらに、7 員環のメタラサイクルからの 1-ヘキセン生成過程は、3 位の水素が 7 位の炭素に移動する協奏反応 (**IX** \Rightarrow **X**) であり、Ti のヒドリド中間体を経由する反応 (**IX** \Rightarrow **XI** \Rightarrow **X**) ではないことを見出した。これは、ヒドリド中間体の生成が吸熱反応になるためである。1-ヘキセンが生成されると空配位座にエチレンが配位し (**X** \Rightarrow **XII**)、1-ヘキセンがエチレンに押出される形でオレフィン交換反応が進行して活性種 **V** が再生される (**XII** \Rightarrow **V**)。エネルギープロファイルの観点からは、活性種 **V** から触媒サイクルを 1 周して活性種 **V** が再生されると、エチレン三量化反応の自由エネルギー差だけ安定化する。

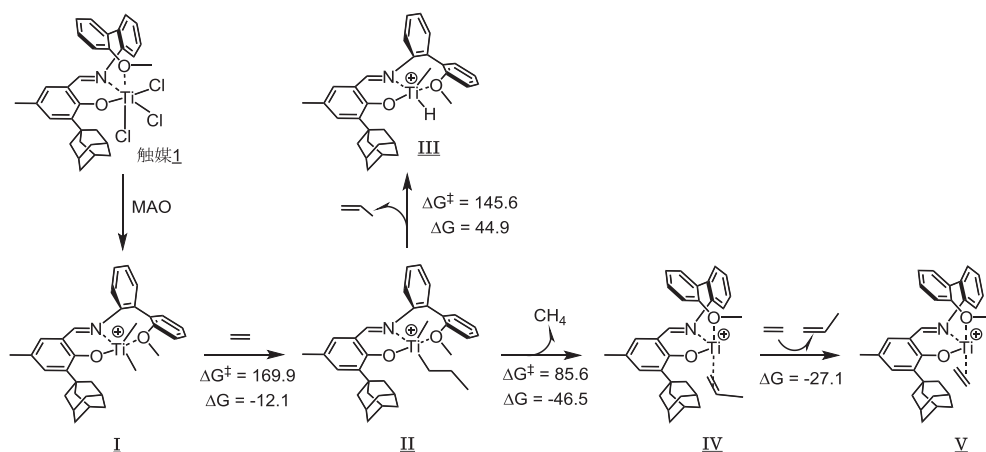


図 6. SFI 触媒 (触媒 **1**) における活性種生成機構
(ΔG は自由エネルギー差、 ΔG^\ddagger は活性化自由エネルギーを示す。単位は kJ/mol)

次に、なぜ 1-ヘキセンが選択的に生成するのかを解析した。1-ブテンは 5 員環のメタラサイクル **VII** の 3 位の水素が移動することにより生じるが、図 8 に示すように、Ti への β -水素移動および協奏的 3,5-ヒドリド移動反応は、ともに非常に大きな環歪が生じるために、活性化自由エネルギー ΔG^\ddagger がそれぞれ 142.8 kJ/mol、195.0 kJ/mol と大きくなる。上述したように、5 員環のメタラサイクルへのエチレン挿入反応は、1-ヘキセン生成過程での律速段階で、活性化自由エネルギーが 123.1 kJ/mol と大きいにも関わらず、1-ブテン生成反応に比べ十分に速い。そのため、1-ブテンは生成しないと考えられる。

一方、1-オクテンまたはそれ以上の鎖長を持つ α -オレフィンの生成は、7 員環のメタラサイクル **IX** からのエチレン挿入反応を経由する必要がある。しかし、図 8 からわかるように、このエチレン挿入反応は、同じ 7 員環のメタラサイクル **IX** から生じる協奏的 3,7-ヒドリド移動反応に比べて活性化自由エネルギーが非常に大きく、エチレン挿入反応は起こらないと考えられる。協奏的 3,7-ヒドリド移動反応が生じ易くなる要因は、7 員環からの反応であるため環歪が十分解消していることと開環反応であるためエントロピーが増大すること、さらにエチレン挿入反応自体が会合反応であるためにエントロピー的に不利であることが挙げられる。これらの理由により、SFI 触媒 **1** では 1-ヘキセンが選択的に生成する。また、エチレンの選択的四量化触媒による 1-オクテンの生成は、上述した考察からメタラサイクルへの逐次的なエチレン挿入反応に基づくものでない可能性が高い。

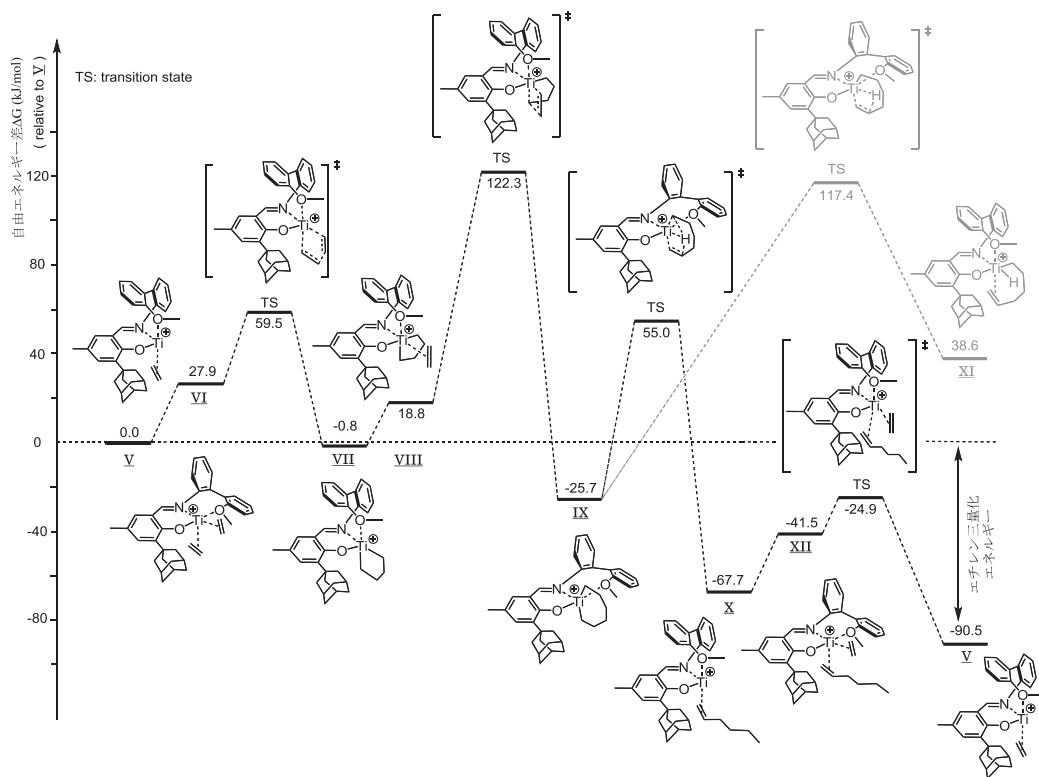


図 7. SFI 触媒 **1** における触媒サイクル全体のエネルギープロファイル

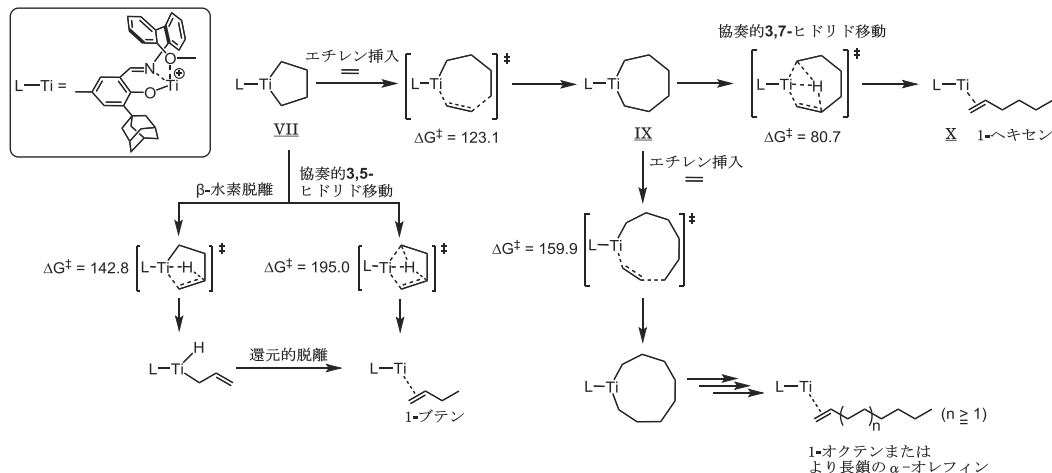


図 8. 1-ヘキセンおよび他の α -オレフィンの生成のし易さ (ΔG^\ddagger の単位: kJ/mol)

なお、副生物であるデセン類は 1-ヘキセン 1 分子とエチレン 2 分子との共三量化により生成するが、主要成分である 2-ブチル-1-ヘキセンは、図 7 に示した 1-ヘキセン生成直後のオレフィン交換反応 ($\text{XII} \Rightarrow \text{V}$) の代わりに、1-ヘキセンとエチレンの 2 分子配位状態 (XII) から酸化付加により生成する 3-ブチルメタシクロヘプタンを経由して生成することが DFT 計算から示唆されている。3.2 節で触れた SFI 触媒 **6** はデセンの選択率を大幅に増大させるが、SFI 触媒 **1** の R^4 を水素からメチル基に変換することで 1-ヘキセンの脱離を阻害し、オレフィン交換反応 ($\text{XII} \Rightarrow \text{V}$) が遅くなったためと考えられる。

これら一連の DFT 計算の結果を受けて速度論解析を行った。図 9 にエチレンの選択的三量化の推定反応機構を示す。

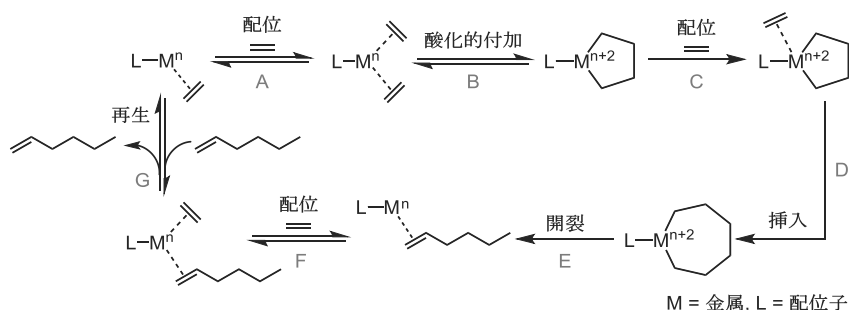


図 9. エチレン選択的三量化の推定反応機構 (速度論解析の前提)

計算結果より反応の律速段階は反応 D (速度定数 k_D) であり、それ以外を平衡反応 (平衡定数: $K_A \sim K_C, K_E \sim K_G$) と仮定した。触媒仕込み量を C (一定値) とし、さらに $k_D K_A K_B K_C C = k$ とすると、1-ヘキセンの生成速度 R は、式 (1) で表すことができる。

$$R = k [C_2H_4]^3 / \{ (1 + K_E) [C_6H_{12}] / K_E K_F K_G + (1 + [C_6H_{12}] / K_G) [C_2H_4] + K_A (1 + K_B) [C_2H_4]^2 + K_A K_B K_C [C_2H_4]^3 \} \quad (1)$$

ここで、7員環のメタラサイクル化合物は1-ヘキセンが1分子配位している触媒種よりも著しく不安定なため K_E は非常に大きく、 $(K_E+1)K_E \approx 1$ と見なせる。よって、式(1)は式(2)に簡略化される。

$$R = k[C_2H_4]^3 / \{ [C_6H_{12}] / K_F K_G + (1 + [C_6H_{12}] / K_G) [C_2H_4] + K_A (1 + K_B) [C_2H_4]^2 + K_A K_B K_C [C_2H_4]^3 \} \quad (2)$$

式(2)は、1-ヘキセンの生成速度がエチレン圧の0~3次に比例することを示唆している。既述の通り、実験に用いた条件下では、1-ヘキセン生成活性はエチレン圧の2次に比例した。このことは、 $[C_6H_{12}] / K_F K_G + K_A (1 + K_B) [C_2H_4]^2 + K_A K_B K_C [C_2H_4]^3 \ll (1 + [C_6H_{12}] / K_G) [C_2H_4]$ であり、(a) $K_A \approx 0$ 、すなわち反応Aの平衡が原料側に偏っていることと、(b) $K_F \gg (1 + [C_6H_{12}])$ であることを示している。その際、式(2)は下式のように簡略化される。

$$R = k [C_2H_4]^2 / (1 + [C_6H_{12}] / K_G)$$

$$K_G \gg [C_6H_{12}] \text{ のとき } R = k_D K_A K_B K_C C [C_2H_4]^2$$

$$K_G \ll [C_6H_{12}] \text{ のとき } R = \{ k_D K_A K_B K_C K_G C / [C_6H_{12}] \} [C_2H_4]^2$$

したがって、より高活性な触媒を得るためには、 K_A 、 K_B 、 K_C 、(および $K_G \ll [C_6H_{12}]$ のときには、 K_G も) の値が大きくなる必要がある。 K_A と K_C を大きくするには触媒の配位不飽和度を高めることが有効であるが、一方ではTi金属の電子密度を高めた方が K_B は大きくなると推測される。これらの結果は、SFI触媒開発の考え方である「フレキシブルな電子授受能力」をもつ配位子の重要性に対応している。

5. おわりに

高活性な1-ヘキセン選択製造触媒である「SFI触媒」の開発について紹介した。本触媒は、高活性なオレフィン重合触媒「FI触媒」をベースとし、エチレンの選択的三量化の反応機構を考慮して開発された。「SFI触媒」を開発する過程で、選択的オリゴメリ化とオレフィン重合の触媒の配位子の共通性を確認できた。今後は、現時点では高性能触媒が存在しない1-オクテンや1-デセンなどの選択製造触媒の開発にも取り組んでいきたい。

文 献

- 1) (a) Y. Suzuki, S. Kinoshita, A. Shibahara, S. Ishii, K. Kawamura, Y. Inoue, T. Fujita, *Organometallics*, **29**, 2394 (2010); (b) S. Kinoshita, K. Kawamura, T. Fujita, *Chem. Asian J.*, **6**, 284 (2011); (c) 木下晋介, 三谷誠, 藤田照典, *ファインケミカル*, **39**, 12 (2010); (d) 市川真一郎, 中野隆志, 石井聖一, 藤田照典, *触媒*, **57**, 271 (2015); (e) 市川真一郎, 石井聖一, 藤田照典, *工業材料*, **64**, 70 (2016); (f) S. Ishii, T. Nakano, K. Kawamura, S. Kinoshita, S. Ichikawa, T. Fujita, *Catal. Today*, **303**, 263 (2018)
- 2) 井上浩二, 村石照男, *ヘンパラー*, 特開 2013-147500 (2013) 三井化学
- 3) (a) 瀬戸山亨, 吉川由美子, 特開 2006-8655 (2006) 三菱化学; (b) 原雅寛, 瀬戸山亨, *触媒*, **59**, 343 (2017)
- 4) (a) P. Kuhn, D. Sémeril, D. Matt, M. J. Chetcuti, P. Lutz, *Dalton Trans.*, **515-528**, 515 (2007); (b)

- W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 12492 (2013); (c) A. Meiswinkel, A. Wöhl, W. Müller, H. V. Bölt, F. M. Mosa, H. Al-Hazmi, *Oil Gas J.*, **38**, 103 (2012); (d) 山田侃, 白木安司, 竹内邦夫, 田村隆生, 石油学会誌, **37**, 337 (1994)
- 5) R. M. Manyik, W. E. Walker, T. P. Wilson, *J. Catal.*, **47**, 197 (1977)
- 6) (a) D. S. McGuinness, *Chem. Rev.*, **111**, 2321 (2011); (b) T. Agapie, *Coord. Chem. Rev.*, **255**, 861 (2011); (c) J. T. Dixon, M. J. Green, F. M. Hess, D. H. Morgan, *J. Organomet. Chem.*, **689**, 3641 (2004); (d) J. W. Freeman, J. L. Buster, R. D. Knudsen, US Patent 5,856,257 (1999) Phillips Petroleum Company; (e) M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, *Chem. Commun.*, 622 (2005); (f) Y. Shaikh, K. Albahily, M. Sutcliffe, V. Fomitcheva, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 1366 (2012); (g) S.-K. Kim, T.-J. Kim, J.-H. Chung, T.-K. Hahn, S.-S. Chae, H.-S. Lee, M. Cheong, S. O. Kang, *Organometallics*, **29**, 5805 (2010); (h) A. M. Lifschitz, N. A. Hirscher, H. B. Lee, J. A. Buss, T. Agapie, *Organometallics*, **36**, 1640 (2017); (i) M. Höhne, N. Peulecke, K. Konieczny, B. H. Müller, U. Rosenthal, *ChemCatChem*, **9**, 2429 (2017)
- 7) (a) P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics*, **21**, 5122 (2002); (b) R. Arteaga-Müller, H. Tsurugi, T. Saito, M. Yanagawa, S. Oda, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 5370 (2009)
- 8) (a) J. R. Briggs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 674 (1989); (b) P. W. Jolly, *Acc. Chem. Res.*, **29**, 544 (1996)
- 9) (a) H. Makio, H. Terao, A. Iwashita, T. Fujita, *Chem. Rev.*, **111**, 2363 (2011); (b) T. Fujita, K. Kawai, *Top. Catal.*, **27**, 852 (2014); (c) 石井聖一, 市川真一郎, 藤田照典, 工業材料, **65**, 40 (2017)
- 10) H. Terao, A. Iwashita, N. Matsukawa, S. Ishii, M. Mitani, H. Tanaka, T. Nakano, T. Fujita, *ACS Catal.*, **1**, 254 (2011)
- 11) A. Sattler, D. G. VanderVelde, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 10790 (2014)
- 12) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al., Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2009)