

九州大学中央分析センター

62

センター
ニュース

平成11年1月

目 次

分析機器解説シリーズ (61)	1
FTIRによる超臨界二酸化炭素+エタノール中における カルボン酸の水素結合種の測定	
トピックス	10
メタンを原料とする酢酸合成反応の開発	

FTIR による超臨界二酸化炭素+エタノール中における カルボン酸の水素結合種の測定

工学研究科化学システム工学専攻

山本 盛夫・中島 太郎・岩井 芳夫・荒井 康彦

1. はじめに

近年、新しい分離・抽出溶媒として超臨界流体が注目されている。超臨界流体とは、図1に示すように臨界温度 T_c および臨界圧力 p_c を超えた非凝縮性高密度流体のことである。臨界点近傍では気液の性質は接近し、ゆらぎが極めて大きく、白濁現象（臨界たんぱく光）が観測される。蒸発潜熱や表面張力もゼロとなり、定積比熱や定圧比熱は臨界点で無限大に発散する。超臨界流体を抽出溶媒として用いると、圧力変化のみで抽出量が制御でき、残存溶媒の問題がなくなる。

しかしながら、超臨界流体は液体有機溶媒と比較して溶解力が小さく、適用できる物質が限られている。この解決策としてエントレーナ効果を利用することが考えられる [1]。エントレーナ効果とは、図2に示すように被抽出物と親和力の強い物質（これをエント

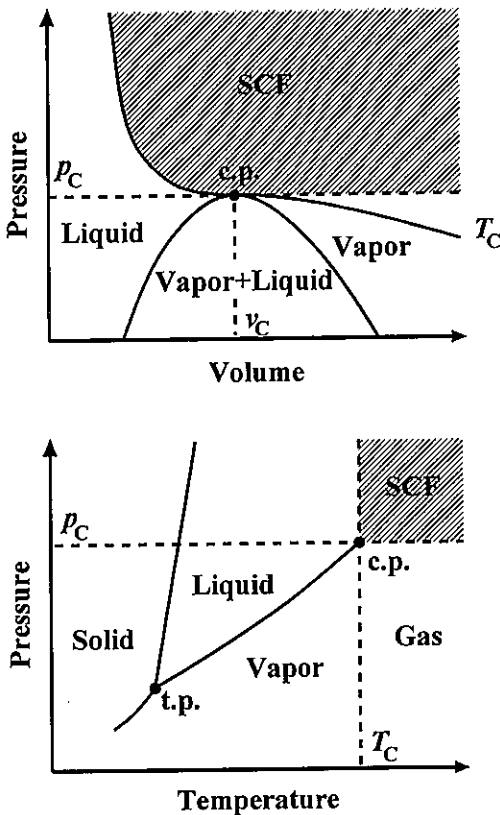


図1 純成分の状態図 (SCF = Supercritical fluid, 超臨界流体)

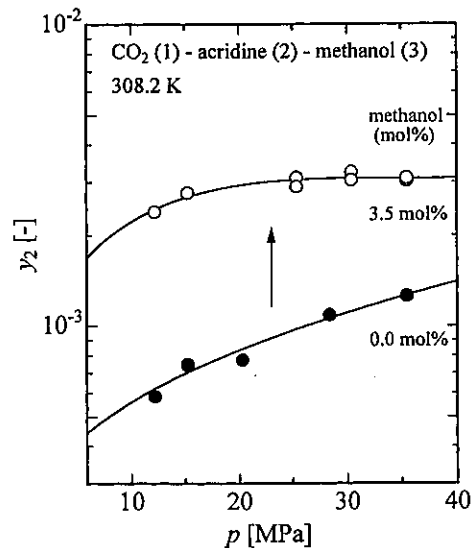


図2 エントレーナ効果による溶解度の上昇例 [2]

レーナと呼ぶ)を添加することによって溶解度が上昇する効果である。さらに、選択性が向上することもある。本研究室では、基礎的データの蓄積の一環として半回分式流通法に基づいた測定装置を用い、超臨界二酸化炭素に対する生理活性物質である飽和高級脂肪酸(パルミチン酸、ステアリン酸)および飽和高級アルコール(セチルアルコール、ステアリルアルコール)の溶解度に及ぼすエントレーナ(エタノール、オクタン)効果の測定を行った[3]。その結果、極性物質である飽和高級脂肪酸に対しては、同じく極性物質であるエタノールによるエントレーナ効果が最も大きいことが確認された。しかしながら、エントレーナを添加すると必ずしも溶解度が上昇するとは限らない。よって、エントレーナ効果を利用した抽出分離プロセスを確立するためには、効率的なエントレーナ効果の選択が非常に重要になってくる。

このエントレーナ効果のメカニズムを解明することを目的として、超臨界流体中の溶質の周りに形成される溶媒和構造に着目し、分光法の一つであるフーリエ変換赤外 (FTIR) 分光法を用いて超臨界二酸化炭素+エタノール中におけるカルボン酸(酢酸、パルミチン酸)のC=O伸縮振動スペクトルを測定した。これらの情報からカルボン酸とエタノール間で生じる水素結合種を定量的に考察した。本稿では、現在まで得られた結果ならびに今後の課題等について記述する。

2. 測定装置ならびに測定手順

循環式FTIRスペクトル測定装置を用いて、超臨界二酸化炭素+エタノール中のカルボン酸のIRスペクトルを測定した[4,5,6,7]。測定装置を図3に示す。冷却ユニット(2)で液化した二酸化炭素を、供給ポンプ(5)により、可視窓付きセル(11)、循環ポンプ(9)および光学セルが装備されたFTIR分光器(日本分光製、Herschel series FT/IR-350 type)(10)からなる循環部に導入した。ここで、光学セルの詳細を図4に示す。材質はSUS316で設計圧力は約25MPaである。光学セルの体積および光路長は $9.8 \times 10^{-2} \text{cm}^3$ および5mmであり、光学セル全体を保温するために熱媒体を循環できるようになっている。光学セルの窓の材質はZnSで、厚さは6mmである。酢酸およびエタノールはサンプルインジェクター(19)により注入し、固体のパルミチン酸は低圧においてあらかじめ可視窓付きセルに入れておいた。所定の圧力になった後、循環ポンプにより試料が完全に溶解するまで超臨界流体を循環させ、均一な状態にした。可視窓付きセルの窓からパルミチン酸が超臨界流体に溶解したことを確認した。十分に循環させた後、窒素によって光学セル内のノイズの成分である水蒸気等をパージしながらIRスペクトルを測定した。検出器にはMCTを用い分解能は 4cm^{-1} と一定とした。測定は圧力10.0~20.0 MPa、温度308.2~313.2Kで行った。

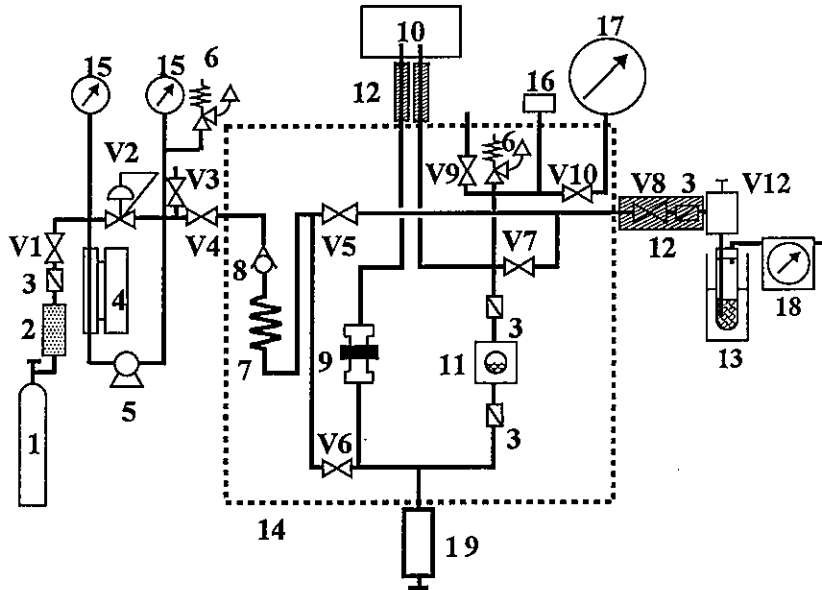


図3 循環式FTIRスペクトル測定装置 [4,5,6,7]: 1. gas cylinder, 2. dryer, 3. filter, 4. cooling unit, 5. feed pump, 6. safety valve, 7. preheating coil, 8. check valve, 9. magnetic pump, 10. FTIR spectroscopy, 11. cell with glass windows, 12. flexible heater, 13. trap, 14. water bath, 15. pressure gauge, 16. digital pressure meter, 17. precision pressure gauge, 18. flow meter, 19. sample injector, V1 and V3-V11. stop valve, V2. back pressure regulator, V12. expansion valve.

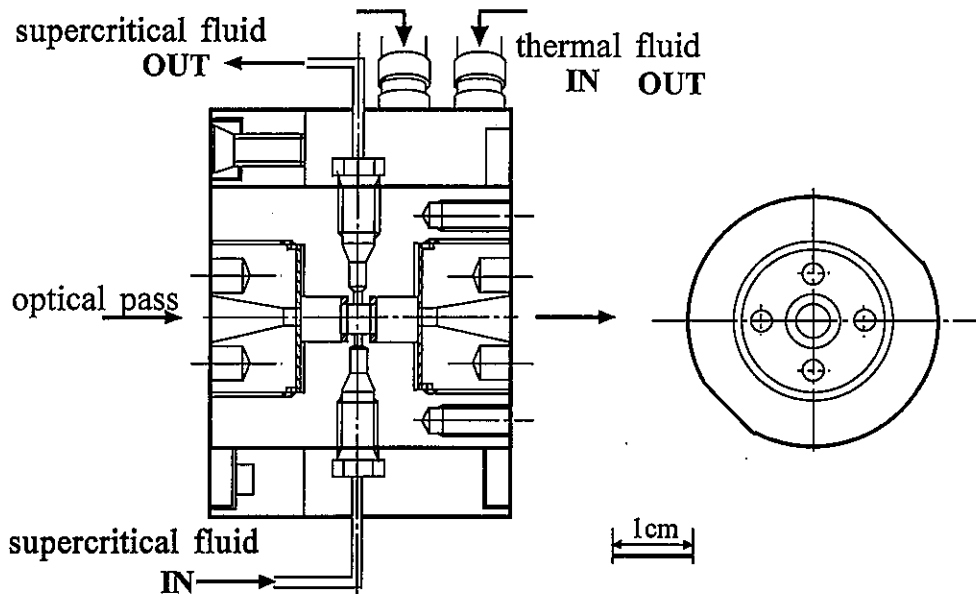


図4 超臨界二酸化炭素用光学セルの詳細 [7]

3. 測定結果

3.1 超臨界二酸化炭素+カルボン酸系

超臨界二酸化炭素+カルボン酸系に関するIRスペクトルを圧力10.0~20.0MPa、温度308.2~313.2Kで測定した [4,5,6,7]。カルボン酸のモル濃度はトリマー以上のオリゴマーが形成しない 1.30×10^{-3} から $1.20 \times 10^{-2} \text{molL}^{-1}$ の範囲とした。カルボン酸のC=O伸縮振動バンドは1700から 1800cm^{-1} の範囲で現れた。Fujiiら [8] は液体ベンゼンにおける酢酸のモノマーおよびダイマーのC=O伸縮バンドが、それぞれ 1764cm^{-1} および 1715cm^{-1} に出現することを報告している。そこで、 1772cm^{-1} および 1722cm^{-1} に出現するピークを超臨界二酸化炭素における酢酸のモノマーおよびダイマーのC=O伸縮バンドとし、同じく 1762cm^{-1} および 1716cm^{-1} に出現するピークをパルミチン酸のモノマーおよびダイマーのものとした。

カルボン酸のモノマーとダイマー間の平衡定数を求めることで、超臨界二酸化炭素における溶質周りの溶媒和構造の考察を行った。カルボン酸のモノマーとダイマー間の平衡定数は次式のように表すことができる。

$$K_c = C_d / C_m^2 \quad (1)$$

ここで、 C_m および C_d はカルボン酸のモノマーとダイマーのモル濃度である。カルボン酸のモノマーとダイマーのモル濃度はLambert-Beerの法則がそれぞれのピークで成り立つと仮定し、それぞれのピーク面積から決定した。得られた平衡定数を図5に示す。一方、液体ヘキサンにおける酢酸の平衡定数は 3200Lmol^{-1} と報告されている [8]。以上から、カルボン酸は液体有機溶媒中よりも超臨界二酸化炭素中の方がモノマーとして存在しやすいことが確認された。この理由として、四重極子を有する二酸化炭素とカルボン酸間の相互作用が、比較的極性の弱い有機溶媒とカルボン酸間の相互作用よりも強いことが挙げられる。また、カルボン酸の平衡定数は温度および圧力の増加とともに減少し、パルミチン酸の平衡定数の方が酢酸のものよりも大きい値となった。この鎖状部分の平衡定数に対する影響は有機溶媒中と同様であった。

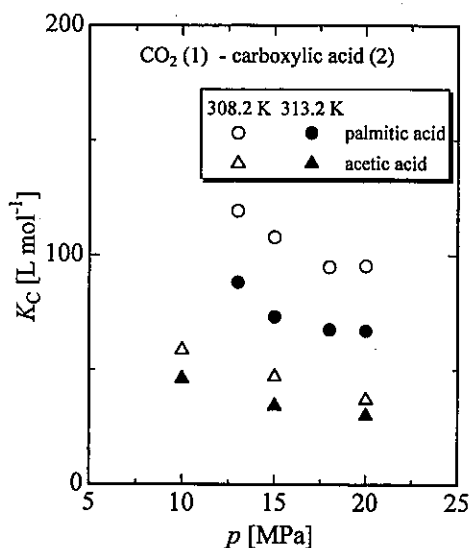


図5 超臨界二酸化炭素中におけるカルボン酸の平衡定数の測定結果 [4,5,6,7]

3.2 超臨界二酸化炭素+酢酸+エタノール系

超臨界二酸化炭素+酢酸+エタノール系に関するIRスペクトルを圧力10.0~20.0MPa、温度308.2Kで測定した [6,7]。図6に超臨界二酸化炭素+エタノールにおける酢酸のC=O伸縮バンドの一例を示す。この図から、加えるエタノールのモル分率 x_3 が増加するに従い、 1770cm^{-1} にある酢酸モノマーピークが減少し、 1760cm^{-1} および 1730cm^{-1} に新しいピークが出現している。一方、 1720cm^{-1} にある酢酸ダイマーピークも減少し、 1715cm^{-1} に新しいピークが出現している。このIRスペクトルの波形分離を試みた。その結果を図7に示す。ここで、 1759cm^{-1} にある2点鎖線のピークはエタノール分子1個と相互作用した酢酸モノマーのC=O伸縮バンドであり、 1728cm^{-1} にある鎖線のピークはエタノール分子2個と相互作用した酢酸モノマーのものと同定された。さらに、 1714cm^{-1} にある1点鎖線のピークはエタノール分子1個と相互作用した酢酸ダイマーのC=O伸縮バンドとした。次に、これらの水素結合種のモル濃度を決定した。まず、3成分系における酢酸のモノマーおよびダイマーのモル濃度は2成分系において決定されたモル吸光係数をそのまま使用し評価した。さらに、各水素結合種のモル濃度はそれぞれの水素結合種のモル吸光係数を用いて決定した。以下に水素結合種のモル吸光係数の決定法を説明する。著者らは3つの仮定を行った。(1) カルボン酸の全モル濃度は超臨界二酸化炭素+エタノール中で一定である。(2) 各水素結合種のピーク面積は Lambert-Beer の法則が成立する。

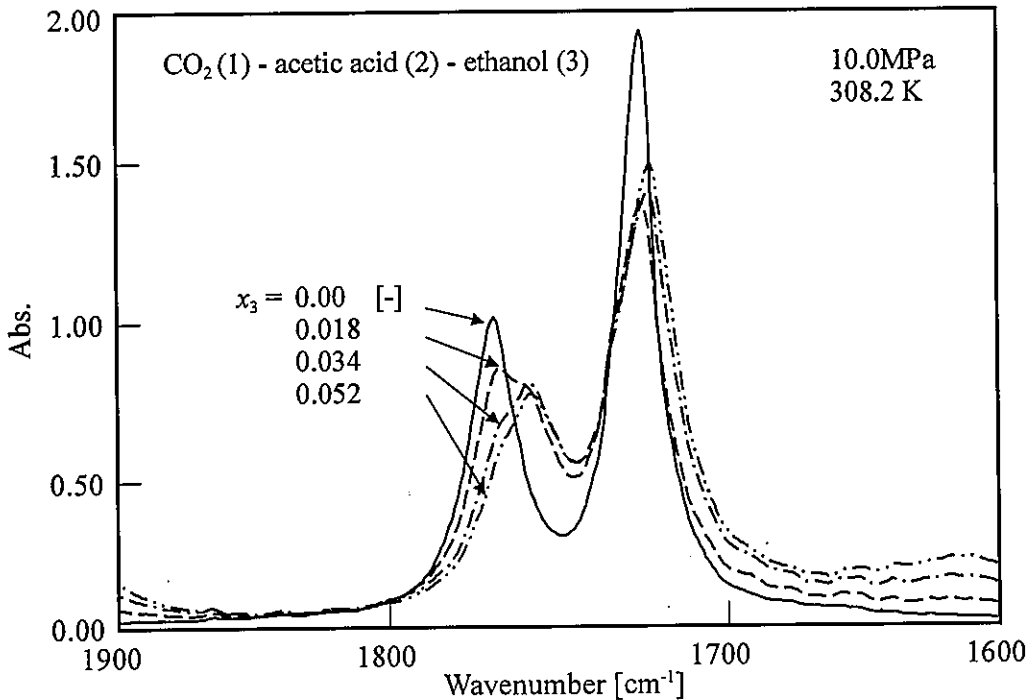


図6 超臨界二酸化炭素+エタノール中における酢酸のC=O伸縮バンド、酢酸濃度、 $9.855 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ [6,7]

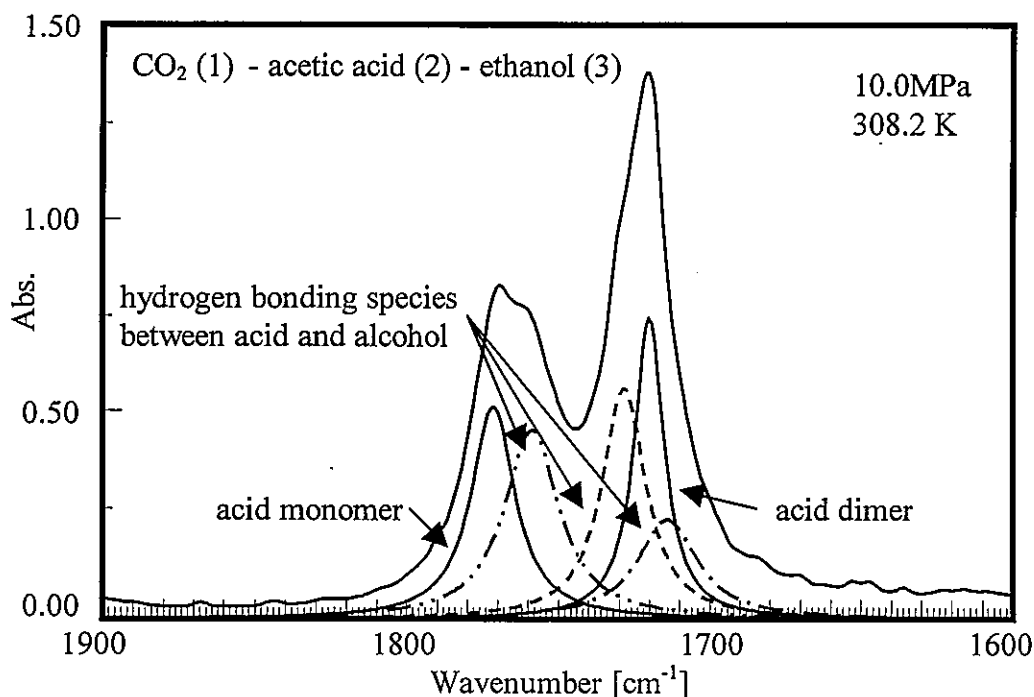


図7 超臨界二酸化炭素+エタノール中における酢酸のC=O伸縮バンドの波形分離 [6.7]

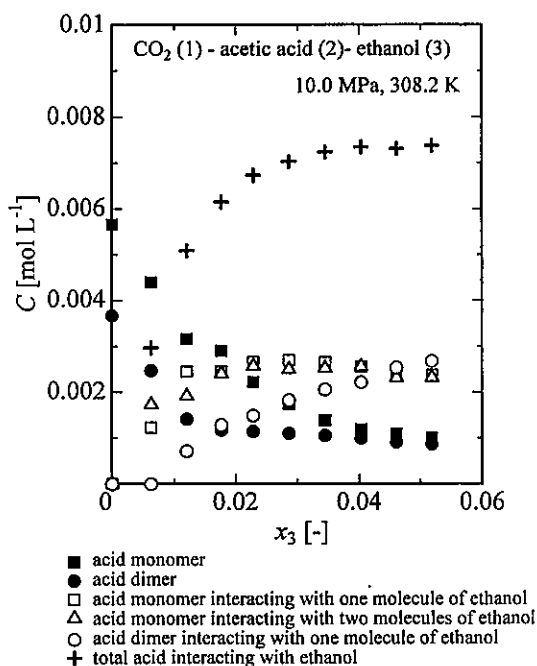


図8 超臨界二酸化炭素+エタノール中における酢酸の各水素結合種のモル濃度、酢酸濃度、 $9.855 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ [6.7]

各水素結合種のモル吸光係数はエタノールのモル分率に依存しない。これらの仮定をもとにした方程式を解くことによってモル吸光係数を得ることができた。図8に10.0MPa、308.2Kにおける超臨界二酸化炭素+エタノール中における酢酸の各水素結合種のモル濃度を示す。このように、エタノールのモル分率 x_3 が増加するに従い、酢酸モノマーおよびダイマーのモル濃度が減少し、酢酸とエタノール間の水素結合種のモル濃度が増加していることが示された。さらに、エタノール分子1個と相互作用した酢酸のモル濃度が各水素結合の中で最も多いことが確認された。また、20MPaでも同様な測定を行ったが、エタノールと相互作用した酢酸のモル濃度の圧力依存性はほとんど見られなかった。

3.3 超臨界二酸化炭素+パルミチン酸+エタノール系

超臨界二酸化炭素+パルミチン酸+エタノール系に関するIRスペクトルを圧力20MPa、温度308.2Kにおいて測定した[6,7]。パルミチン酸の場合も酢酸と同様に、エタノールを加えるに従い、パルミチン酸モノマーおよびダイマーピークが減少し新たなピークが出現した。さらに、パルミチン酸のC=O伸縮バンドの波形分離を試みたところ、酢酸と同様に分割された。図9に20.0MPa、308.2Kにおける超臨界二酸化炭素+エタノール中におけるパルミチン酸の各水素結合種のモル濃度を示す。このようにパルミチン酸モノマー、ダイマーおよび各水素結合種のモル濃度の変化は酢酸の場合と同様であった。また、エタノール分子2個と相互作用したパルミチン酸のモル濃度が各水素結合の中で最も多いことが示された。以前に本研究室では、超臨界二酸化炭素中

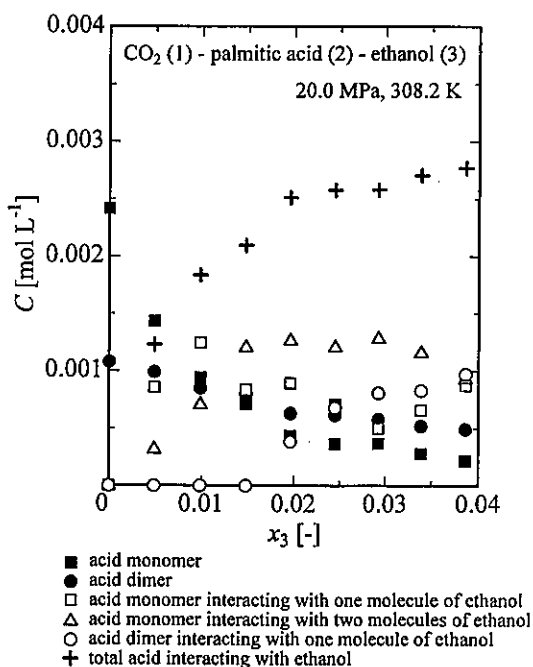


図9 超臨界二酸化炭素+エタノール中におけるパルミチン酸の各水素結合種のモル濃度、パルミチン濃度、 $3.677 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ [6,7]

のパルミチン酸の溶解度に及ぼすエントレーナ（エタノール）効果を測定した。結果としてエタノールはパルミチン酸の溶解度上昇に効果的であった。以上のことから、エントレーナによる溶解度の増加は溶質とエントレーナ間で生じる水素結合種の量に密接に関連していることが確認された。

4. おわりに

FTIRによる超臨界二酸化炭素中におけるカルボン酸の水素結合種の測定を行った。結果として、エントレーナによる溶解度上昇は溶質とエントレーナ間で生じる水素結合種の量に関連していることが確認された。以上のことから、抽出目的物質と水素結合などの強い相互作用が期待される物質をエントレーナとして用いることが良いと言える。これからの課題としては、波形分離した各々のピークの同定であり、現在、分子計算（MOPAC、GAUSSIAN等）によって同定を試みている。さらに、エントレーナとして水およびオクタンを用いた場合のカルボン酸のIRスペクトルを測定し、興味深い結果を得ている[9,10]。一方、測定における問題点としては、溶媒である超臨界二酸化炭素と着目バンドが重なり合わない溶質は限られていることであ

る。さらに、高圧下におけるFTIR測定は装置的工夫が必要とすることから容易ではない。しかしながら、近年の計算機と測定機器のめざましい発達によりいくつかのグループが超臨界流体における溶媒和構造に関する研究に着手しており、今後の展開が期待される。

謝辞

本研究の一部は、日本学術振興会 (JSPS-RFTF96P00401) の補助を受けたことを記し、謝意を表す。

参考文献

- [1] 岩井芳夫、B. C.-Y. Lu、山本寛、荒井康彦：化学工学論文集, 15, 676 (1989)
- [2] 荒井康彦、岩井芳夫：化学工学, 52, 493 (1988)
- [3] Y. Koga, Y. Iwai, Y. Hata, M. Yamamoto and Y. Arai: *Fluid Phase Equilibria*, 125, 115 (1996)
- [4] 山本盛夫、中島太郎、岩井芳夫、荒井康彦：化学工学会第30回秋季大会講演要旨集、T204, p. 294 (1997)
- [5] M. Yamamoto, T. Nakajima, Y. Iwai and Y. Arai: The 10th Symposium on Chemical Engineering Kyushu-Taejon/Chungnam, November 28~30, p. 363 (Taejon, Korea, 1997)
- [6] M. Yamamoto, T. Nakajima, Y. Iwai and Y. Arai: The 48th Canadian Chemical Engineering Conference, October 4~7, (London, Canada, 1998)
- [7] M. Yamamoto, T. Nakajima, Y. Iwai and Y. Arai: 投稿中
- [8] Y. Fujii, H. Yamada and M. Mizuta: *J. Phys. Chem.*, 92, 6768 (1988)
- [9] 中島太郎、山本盛夫、岩井芳夫、荒井康彦：化学工学会第31回秋季大会講演要旨集、Q217, p. 247 (1998)
- [10] T. Nakajima, M. Yamamoto, Y. Iwai and Y. Arai: The 11th Symposium on Chemical Engineering Kyushu-Taejon/Chungnam, October 30~31, p. 3 (Fukuoka, Japan, 1998)

★★ ト ピ ッ ク ス ★★

メタンを原料とする酢酸合成反応の開発

工学研究科物質創造工学専攻 谷口 裕樹・藤原 祐三

1. はじめに

メタンは天然ガスの主成分として地球上に豊富に存在する炭化水素であるが、そのC-H結合の解離エネルギーが大きく(105kcal/mol)、通常の実験条件では活性化できない。そのため殆どが燃料としての利用に限られ、合成反応の原材料として用いられていないのが現状である。不活性なアルカン類のC-H結合を活性化して新たな官能基を直接的に導入することが出来れば工業的に有用な反応となり得る。その一つの方法として遷移金属触媒を用いて不活性なC-H結合を活性化し、高活性種を生成させ種々の反応剤と反応させることにより官能基を導入する反応の開発が注目されている。これまでにC-H結合をC-O結合に変換する反応(酸化反応)を中心に多くの研究が行われているが、いずれも比較的反応性の高い高級炭化水素に限られ反応制御も難しいことから工業的に応用するには殆どの場合困難である¹⁾。また、メタンはCO₂と同様に地球温暖化ガス的一种でもあり、その有効利用が今後、いっそう重要になるとされる。筆者らは“未利用資源の有効利用と未開拓領域へのチャレンジ”という観点から豊富に存在するメタンの炭素源としての化学的利用を目指して研究を進めており、これまでにメタンのカルボキシル化による酢酸合成反応やエステル化による、メタンの液化反応等を開発した。本稿ではメタンの合成化学的変換反応のうち酢酸合成について最近の成果を紹介する。

2. メタンのカルボキシル化反応による酢酸合成

酢酸は主にメタノールのカルボニル化(Monsanto法)によって工業的に製造されているが、その原料となるメタノールはメタンとH₂Oから高温高压下で合成した合成ガス(H₂とCOの混合ガス)より主に製造されているので、メタンから3段階を経ていることになる。そこで筆者ら

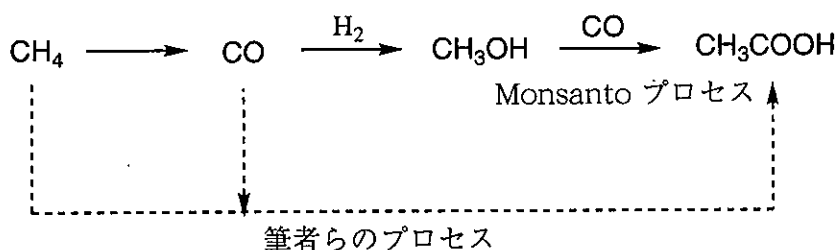
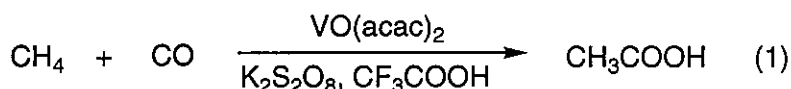


図1. 酢酸の製造

はメタンから直接、酢酸を合成する反応の開発研究を行った。その結果、不活性なメタンをPdやCuなどの遷移金属触媒を用いて活性化し、一酸化炭素と反応させると工業的に有用な酢酸を一段階で合成できることを世界に先駆けて見いだした(図1)。筆者らがPd、Cu触媒²⁾を用いる酢酸の合成を報告して以来、Sen³⁾、Shul'pin⁴⁾らによる研究が報告されたが、何れも収率が満足できるものではなかった。最近筆者らは、このメタンの一酸化炭素によるカルボキシル化反応において、遷移金属の一つであるバナジウム酸化物が高い触媒活性を示すことを見出し、メタンからほぼ定量的に酢酸を合成することに成功した(式1)。



反応はガラスライナー付120-mLのステンレス製オートクレーブに各種金属触媒(50mg)、過硫酸カリウム(1.35g, 5.00mmol)、トリフルオロ酢酸(TFA, 5mL)を加えたのち、メタンおよび一酸化炭素をそれぞれ40, 20kg/cm²加圧し、80°Cで20時間加熱攪拌して行った。反応混合物の分析はGLC(Unisole 10T + H₃PO₄)を用いて行った。メタンの反応からは、酢酸が選択的に生成することが明らかになった。種々の金属触媒を用いて反応を行った結果を表1に示す。触媒を用いない場合は、酢酸はまったく得られないが、触媒、特にバナジウムを含むヘテロポリ酸触媒を加えることにより触媒のターンオーバー数(TON)が30程度に向上した。

表1. メタンとCOから酢酸を合成する反応の触媒効果^{a)}

触媒	酢酸生成量 (mmol)	TON ^{b)}	酢酸収率(%) ^{c)}		
			on CH ₄	on CO	on K ₂ S ₂ O ₈
none	0	-	0	0	0
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ ·30H ₂ O	0.01	0.2	0.01	0.02	0.2
H ₄ PVMo ₁₁ O ₄₀ ·30H ₂ O	1.11	22.2	0.56	1.12	22.2
H ₅ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀ ·30H ₂ O	1.23	24.5	0.64	1.28	24.5
H ₆ PV ₃ Mo ₉ O ₄₀ ·30H ₂ O	1.21	24.2	0.63	1.26	24.2
H ₇ PV ₄ Mo ₈ O ₄₀ ·30H ₂ O	1.46	29.2	0.76	1.52	29.2
H ₈ PV ₅ Mo ₇ O ₄₀ ·30H ₂ O	1.21	24.2	0.63	1.26	24.2
H ₃ PW ₆ Mo ₆ O ₄₀ ·30H ₂ O	0.02	0.4	0.01	0.02	0.4
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ·30H ₂ O	0.11	2.1	0.05	0.10	2.1
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ ·30H ₂ O	0.01	0.1	0	0	0.1
H ₅ SiVW ₁₁ O ₄₀ ·29H ₂ O	1.56	31.1	0.81	1.62	31.1
H ₄ SiW ₄ Mo ₆ O ₄₀ ·29H ₂ O	0.04	0.8	0.02	0.04	0.8
H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀ ·28H ₂ O	0.03	0.6	0.02	0.04	0.6
VO(acac) ₂	1.38	27.5	0.71	1.42	27.5
VOSO ₄ ·3H ₂ O	2.00	39.9	1.03	2.06	39.9
V ₂ O ₅	1.28	25.5	0.66	1.32	25.5
NaVO ₃	1.41	28.2	0.73	1.46	28.2
Pr ₆ O ₁₁	0.08	1.6	0.04	0.08	1.6
Gd ₂ O ₃	0.19	3.8	0.10	0.20	3.8

^{a)} CH₄ (40 atm, 193 mmol), CO (20 atm, 97 mmol), catalyst (0.05 mmol), K₂S₂O₈ (5.0 mmol), CF₃COOH (5.0 mL), 80°C, 20 h in a 120-ml autoclave. ^{b)} Turnover numbers (moles of acetic acid per mole of catalyst). ^{c)} Determined by GLC.

さらに、各種のバナジウム酸化物について触媒活性を調べた結果、バナジウム酸化物はいずれも高い触媒活性を有しており、ヘテロポリ酸触媒の活性点はバナジウムオキソ種であることが判明した。特に硫酸バナジ

表2. メタンとCOから酢酸の高効率合成^{a)}

CH ₄ and CO (mmol each)	CF ₃ COOH (mL)	TON	収率/% ^{b)}
4.10	5	21.3	26.5
3.05	10	19.8	34.5
2.00	15	18.8	44.9
0.95	20	16.0	84.9

^{a)} CH₄, CO (5.0 kg/cm² each), VO(acac)₂ (0.05 mmol), K₂S₂O₈ (10 mmol). ^{b)} GLC yield based on CH₄.

ル (VOSO_4) の場合、TONは40にも達し、酢酸がメタン基準で1.03%収率で得られた。

メタン基準の収率を向上する目的で25-mLのオートクレーブを用い、メタンおよびCOガスの圧力をそれぞれ5kg/cm²として反応条件の検討を行った。その結果を表2に示す。TFAの量を5.0mLで反応を行うとメタン基準26.5%収率で酢酸が得られた。さらに溶媒の量を増加し、原料ガスのモル量を減少させると酢酸の収率は向上し、TFAを20mL用いた場合にこれまでで最高の84.9%収率で酢酸が生成した。

3. 反応機構について

本反応の機構を明らかにするために、メタン及び一酸化炭素の安定同位体を用いて実験を行った。¹³CH₄とCOを用いて実験を行い、その反応混合物の¹³C-NMRスペクトルを測定した。そのスペクトルを図2に示す。19ppmに酢酸のメチル基に由来するシグナルのみが観測され、¹³CH₃COOHが選択的に生成していることが判明した(115と163ppmは溶媒のCF₃COOH)。さらにCH₄と¹³COを用いた場合、これとは対照的に181ppmにカルボニル基由来のシグナルが観測された(図3)。これらのことからメタンと一酸化炭素が反応して酢酸が生成していることが確認された。バナジウム酸化物が特異的に高い触媒活性を示すことからバナジウムオキシ種(V=O)が触媒活性種と考えられる。これがメタンのC-H結合から水素原子を引き抜くことによってメチルラジカル(CH₃·)を与え、一酸化炭素との反応によりアセチルラジカル(CH₃CO·)

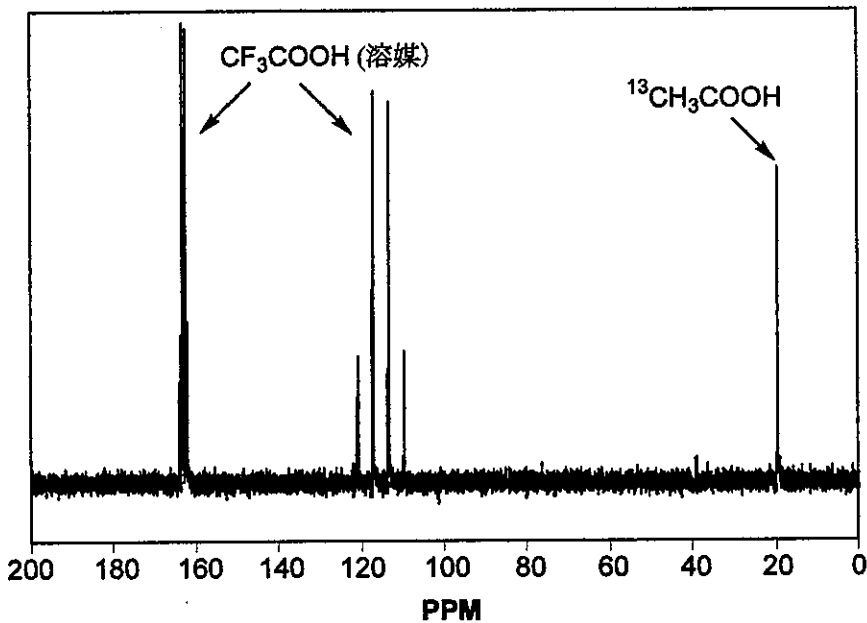


図2. VO(acac)₂触媒による¹³CH₄とCOの反応混合物(トリフルオロ酢酸溶媒中)の¹³C NMRスペクトル:¹³CH₃COOHの生成

を経由して溶媒との反応によって酢酸を与えたものと考えている。さらに詳細な反応機構については現在検討中である。

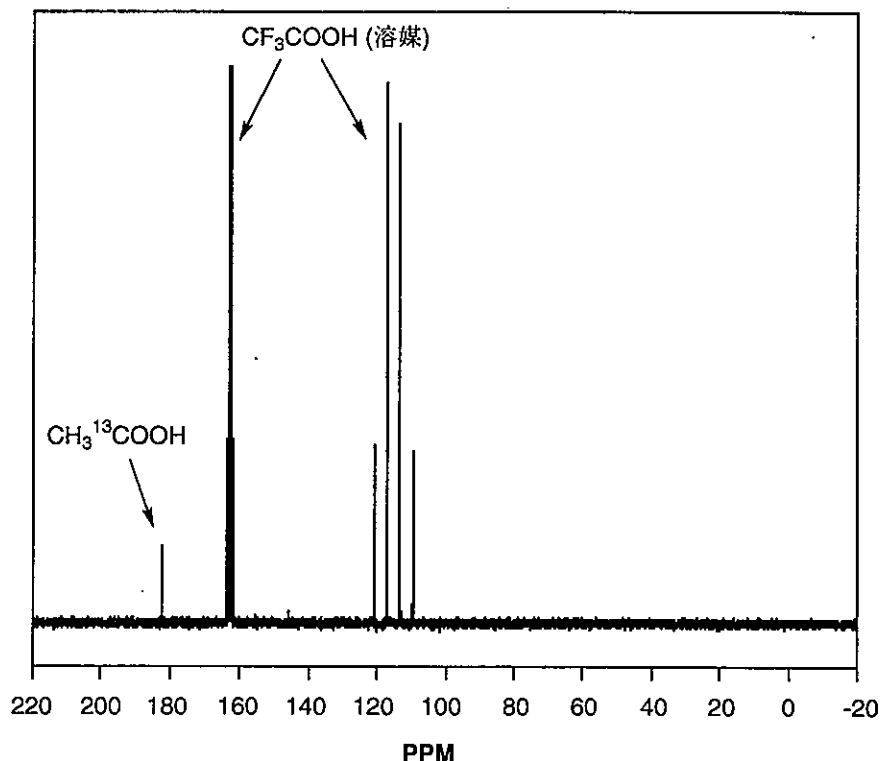


図2. VO(acac)₃触媒によるメタンと¹³Cの反応混合物(トリフルオロ酢酸溶媒中)の¹³C NMRスペクトル: CH₃¹³COOHの生成

4. おわりに

ここに紹介したV触媒による酢酸合成反応を工業化するにはTFAに代わる溶媒や酸化剤などの改良が必要であろう。現在、Yb/Mn/NaClO触媒系を用いて、水溶液中で酢酸を合成する反応も見いだしているが、本稿で紹介した触媒系に比べると収率は低い⁹⁾。しかしながら、安価な水中で反応を行うことが出来るので有用な反応と考えている。また、高価な一酸化炭素を用いずにメタン2分子から酢酸を合成する反応も最近、見いだしている¹⁰⁾、これらの反応の研究の進展が期待される。

本研究を遂行するにあたり、¹³CH₄を提供していただいた東京ガス(株)フロンティアテクノロジー研究所に感謝いたします。

参考文献

1. (a) Shilov, A. E. *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*; Reidel Publishing Co.: Dordrecht, 1984. (b) Hill, C. L., *Activation and Functionalization of Alkanes*, Wiley-Interscience, New York, 1989. (c) Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* 1995, 95, 987-1007. (d) Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. *Chem. Rev.* 1997, 97, 2879-2932.
2. (a) Nishiguchi, T.; Nakata, K.; Takaki, K.; Fujiwara, Y. *Chem. Lett.* 1992, 1141-1142. (b) Miyata, T.; Nakata, K.; Yamaoka, Y.; Taniguchi, Y.; Takaki, K.; Fujiwara, Y. *Chem. Lett.* 1993, 1005-1008. (c) Nakata, K.; Miyata, T.; Jintoku, T.; Kitani, A.; Taniguchi, Y.; Takaki, K.; Fujiwara, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1993, 66, 3755-3759. (d) Nakata, K.; Yamaoka, Y.; Miyata, T.; Taniguchi, Y.; Takaki, K.; Fujiwara, Y. *J. Organomet. Chem.* 1994, 473, 329-334. (e) Nakata, K.; Miyata, T.; Taniguchi, Y.; Takaki, K.; Fujiwara, Y. *J. Organomet. Chem.* 1995, 489, 71-75. (f) Fujiwara, Y.; Takaki, K.; Taniguchi, Y. *Synlett* 1996, 591-599. (g) Kurioka, M.; Nakata, K.; Jintoku, T.; Taniguchi, Y.; Takaki, K.; Fujiwara, Y. *Chem. Lett.* 1995, 244.
3. Lin, M.; Sen, A. *Nature* 1994, 368, 613-615.
4. Nizova, G. V.; Süss-Fink, G.; Stanislas, S.; Shul'pin, G. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1998, 1885-1886.
5. Asadullah, M.; Taniguchi, Y.; Kitamura, T.; Fujiwara, Y. *Appl. Organomet. Chem.* 1998, 12, 277-284.
6. Hayashida, T.; Ito, K.; Taniguchi, Y.; Kitamura, T.; Fujiwara, Y. *Abstracts of 45th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan*, pp390-391 (1998).