分子構造と反応機構

安岡 則 武*

Noritake YASUOKA: Reaction Mechanism as Studied by X-ray Structure Analysis
An important role which x-ray diffraction method plays in an investigation of chemical reaction mechanism is reviewed. When an intermediate is isolated as a crystal in the course of a given reaction, the geometrical structure, as well as the electronic structure, of the intermediate can be analyzed by x-ray method. The reactivity of a substrate, the activity of a catalyst, etc. can be elucidated based on the obtained structure. A remarkable example on the dioxygen adducts of Vaska complex, $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_2$ and $\text{IrI}(\text{CO})(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_2$, is described. In this case the difference in the O-O distances rationalizes the difference in the catalytic activities of the parent complexes. Other examples are also described. [J. Cryst. Soc. Japan, 17, 61 (1975)]

1. はじめに

化学は、反応・物性・構造の三要素を研究の対象とする学問であるということができ^り、X線による結晶構造解析の方法が化学の分野に応用されるばあい、その直接の目的あるいは成果は、構造の確定にある。化学物質の物性や化学反応性は、その物質の構造と密接な関係をもつから、当然のことながら、物性や反応の研究は、構造との関係に大きな関心を払いつつ行なわれてきた。しかし、物性の研究にくらべて、反応の研究は、構造とはいってもいわゆる平面構造に立脚していることが多く、X線解析で求められるような立体構造を意識して行なわれることは少なかったといつてよい。

反応機構の研究は、さまざまな立場・段階で行なわれている。そのなかで、kinetics とよばれる分野は、化学反応を素反応に分解することを目的とし、dynamics とよばれる立場では、素反応そのものが、どのような化学結合の組み替えによって進行するかを研究する。主として前者は実験的に、後者は理論的に行なわれているようである。X線解析の方法が適用されるばあい、もっとも有効なのは、中間体の形成を経る素反応をを対象とするばあいであろう。そうした反応の、経路におけるエネルギー変化を模式的に示したのが第1図である²⁾。反応系があるエネルギーの障壁を越えてまず中間体を形成し、これが次の障壁を越えて生成系に至る。図に示される各種のエネルギーの相対的な関係によって、中間体の寿命や安定性などもさまざまであるが、中間体やその類似体がX線解析されたばあい、素反応の立体化学が解明されるのである。

その代表的な例として、芳香族化合物の求核置換反応における Meisenheimer complex を挙げる^{ことが}できよう。

* 大阪大学工学部

第1図 中間体の生成を経る反応のポテンシャルエネルギー曲面の断面

(1)式で表わされるように、いわゆる S_N2 反応の一つであり、中間体が結晶としてとりだされることは古くから知られていた³⁾。その構造については、分光学的な方法で研究されてきたが、X線解析は最近になってようやく報告された。比較的安定な結晶として、ピクリン酸の誘導体を選ばれ、

(2)式における $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{M}=\text{K}$ が、田仲ら⁴⁾によって、 $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{M}=\text{K}$, Cs が Simonetta ら⁵⁾ によって独立に解析された。結果は同様であるので、後者の図を引用しておく(第2図)。

2つのエトキシ基は等価であり、エトキシ基に結合している環の炭素は、明らかに、四面体型 sp^3 混成に近くなっていることが、結合角・距離より分かる。また $\text{C}(5)-\text{C}(6)$, $\text{C}(2)-\text{C}(3)$, $\text{C}(4)-\text{N}(2)$ の距離が、他の同様な結合にくらべて短くなっており、この中間体がキノイド構造をとっていることが示された⁴⁾。

このように、中間体が単離されX線解析が行なわれると、その立体構造のみならず電子構造に関しても多くの情報がえられ、反応の全容を解明する大きな手掛りを与える。これと似たような例で、酵素反応における Michaelis complex を挙げることができる。

E: 酵素, S: 基質, P: 生成物

$(\text{ES})^*$ が Michaelis complex であるが、これが単離されてX線解析が行なわれると、酵素の活性点、基質の保持される形、酵素の作用機構などが明らかにされる。Michaelis complex

が単離できないようなばあいには、阻害剤を結合させて、その構造から間接的に推定する方法がとられたりすることも周知のとおりである。

化学反応の分野にX線解析の方法が適用されて、大きな寄与をするのは上述のような場合であろう。もちろん、ある化学反応の生成物の構造が、化学分析や分光学的の方法などで確定できないばあいにX線解析を行なうことは多い。しかし、これは単なる構造決定であり、その意味での寄与しかないといえるであろう。

以下では、上述した中間体の形成を経る反応の、X線解析による解明に焦点を絞って、この分野の可能性を探ってみたい。例を主として有機金属化合物にとった。また必ずしも中間体とは考えられないものも含まれるが、これは(1)または(3)のような典型的な中間体を単離することが困難であり、類似の安定な化合物が解析されるばあいが多いためである。

ここでX線解析といっているのは単結晶の構造解析である。結晶は、いわば分子を固定する場として使われていて、結晶であること自体は目的でない。むしろ自由な分子の構造を知りたいとき結晶場による摂動——分子間相互作用が存在することは望ましくないと考えられる。しかしこれは二次的なものであり、多くのばあいには問題にしないでよいであろう。均一系の反応とはいっても、反応の場にある分子は溶媒その他と相互作用をしており、結晶中における分子間相互作用も、それらに関する情報を与えることもある。

第2図 Meisenheimer 錯体の一つの分子構造

(a)原子の番号づけ, (b)化学的に等価な距離・角度の平均値, (c)エチル基の disorder を示す

これとは少し違った観点であるが、最近 Bürgi, Dunitz らは、結晶中における分子間相互作用に着目して、ある反応の経路における分子の変形の各段階に相当するものが、種々の結晶中で見られることを、多くの結晶のデータから抽出して示している^{6,7)}。すなわち反応にあずかる原子団の、反応座標の各点における、原子間距離・角をはじめとする幾何学的な形態を、結晶解析のデータを利用して合理的に推定できる可能性を示した。この研究は、結晶内における非結合原子間の相互作用を積極的に利用しようとするものであり、注目に値すると思われる。

2. 有機金属錯体の構造と反応

有機金属化合物の反応は多彩であるが、基本的な反応の型は多くはなく、ほぼ5つの型に分類することができる⁸⁾。これを第1表に示す。金属につく配位子の数が増大しあるいは減少するという立体的な側面と、金属の原子価殻に属する電子数の増減という電子的な側面とがからみあって多彩で有用な反応が生まれていることが、この表からうかがうことができる。

第1表 Elementary organometallic reactions

Reaction	ΔNVE	ΔOS	ΔN	Example	Reverse Reaction
1. Lewis acid ligand dissociation	0	0	-1	$\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$	Lewis acid association
	0	-2	-1	$\text{HCo}(\text{CO})_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Co}(\text{CO})_4^-$	
2. Lewis base ligand dissociation	-2	0	-1	$\text{NiL}_4 \rightleftharpoons \text{NiL}_3 + \text{L}$	Lewis base association
3. Reductive elimination	-2	-2	-2	$\text{H}_2\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$	Oxidative addition
4. Insertion	-2	0	-1	$\text{MeMn}(\text{CO})_5 \rightleftharpoons \text{MeCOMn}(\text{CO})_4$	Deinsertion
5. Oxidative coupling	-2	+2	0	$(\text{C}_2\text{F}_4)_2\text{Fe}(\text{CO})_3 \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{CF}_2-\text{CF}_2 \\ \\ \text{CF}_2-\text{CF}_2 \end{array} \text{Fe}(\text{CO})_3$	Reductive decoupling

ΔNVE 金属の原子価電子数の増減

ΔOS 金属の形式酸化数の増減

ΔN 配位数の増減

有機金属化合物は触媒として用いられることが多いのであるが、反応機構が確立されている反応について検討すると、上述の素反応のくりかえしによって反応が進行していることが知られている。このなかで、第1表の、1や3の逆反応は、触媒分子が簡単な分子を付加して配位数を増大させるものである。付加した分子は活性化され、他の分子に反応していく、といったばあいが多い。そのようなものの例として、酸素錯体とオレフィン錯体について述べる。

2.1 酸素錯体

L. Vaska が開発した $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$) は、多くの簡単な分子と反応し付加体を形成する。この Vaska 錯体の研究は、J. A. Ibers らによる結晶解析の仕事と相まって、この分野の一つのピークであった⁹⁾。

$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ は、 PPh_3 がトランスに入る平面4配位の構造であるが、XY という分子が付加すると5配位または6配位となる。付加体の形成が可逆的であるかどうかは、XY

第3図 $\text{IrIO}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ の分子構造

(a)Irのまわりの配位を示す. 2つのPがアキシカルに配位する三角両錐型であるが, この基底面にあるCOとIの両配位子は(b)に示す disorder がある

の種類によって異なる. O_2 , SO_2 , D_2 は容易に逆反応の進む付加体を形成し, HCl , CH_3I , C_2F_4 , $\text{C}_2(\text{CN})_4$, BF_3 などは可逆的であるがかなり安定な錯体を作り, I_2 , Br_2 , CII , Cl_2 などは不可逆的に安定な錯体を形成する.

$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ は O_2 を付加して錯体を作るが, この反応が可逆的であることはすでに述べた. 一方 $\text{IrI}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ も同様に O_2 と錯体を作るが, この反応は不可逆的である. その挙動の違いを構造の面から追求するために, 2つの錯体のX線解析が行われた^{10,11}. Irのまわりの配位の状態はよく似ており, I錯体のばあいを第3図(a)に示す. どちらの錯体も(b)に示すような disorder がある. 酸素とIrの距離は, 2.04~2.09Å程度で相違はないが, O—Oの距離が, 可逆的であるCl錯体で1.30(3)Å, 不可逆的であるI錯体で1.509(26)Åと有意な差が見出された. 前者は超酸化物におけるO—O距離と類似で酸素は O_2^- の状態に近く, 後者は過酸化物と類似であり O_2^{2-} に近いと考えられる. 自由な分子における距離は1.21Åであることから考えると, I錯体における O_2 分子の方がより強く“活性化”されていると考えられる. この相違は反応性の面にも表われており, 次の事実が知られている¹². (4)の反応において,

$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ と $\text{IrI}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ を触媒として用いたところ, 前者は触媒作用を示さなかったのに対して, 後者は効果的な触媒として働いた. この実験結果と上記の酸素付加体の構造の相違を考えあわせると, 酸素がI錯体において活性化され, それがシクロヘキセンに作用して酸化させる機構が合理的なものとして考えることができる.

この種の付加体において見出されるO—Oの長い距離を, いわゆる一重項酸素の状態と類似したものとする考え方が¹³, これはさらに実験事実が伴わないと結論できない. しかし, $\text{M}(\text{PPh}_3)_2(\text{CS}_2)$ ($\text{M}=\text{Pt}^{14}, \text{Pd}^{15}$) の構造解析によって, 基底状態では直線である CS_2

分子が、付加体では折れ曲がった構造であることが見出され、その形態が閃光光分解によって観測された励起状態の形態¹⁶⁾と同じであるという報告があり¹⁴⁾、付加体における構造の見方として有力なものであろう。

この Vaska の酸素錯体のばあいには、中間体の構造と反応性が結びついた例であるが、その基礎になったのは、O—O 結合距離である。この値の標準偏差が $0.03\text{\AA}$ 程度であることを考えると、 $0.1\text{\AA}$ の差が有意となるぐらいのデータである。これらの化合物は X 線強度測定中に徐々に崩壊していくことが報告されている¹¹⁾。数個の標準反射の強度の減少の割合が異なっており、その平均から補正係数を求めている。この取扱いは妥当であろうが、Ibers は、 $\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{PhP})_2\cdot\text{L}_6\text{H}_6$ ($\text{PPh}_3)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ において¹⁷⁾、4つの標準反射の減少の仕方が大きく異なっており(第4図)、その平均をとることが、結晶の崩壊の仕方を代表するものではないと述べ

第4図 $\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{PhP})_2\cdot\text{L}_6\text{H}_6$ の X 線強度測定中における標準反射の変化(1, 2, 3, 4). Av は4つの標準反射の平均であり、破線は最小自乗法によって求めたものである(本文参照)

$$S_n = S_0 + a_1 t_n + a_2 t_n^2$$

(S_n は n 番目に測定した反射のスケール因子、 t_n は経過時間)なる式を用いて、最小自乗法による構造の精密化の際に a_1, a_2 を定めることを提案している。第4図で破線で示したものがその結果であり、Av で示される単純平均と大きくずれていることが注目される。X 線による結晶の崩壊は IUCr プロジェクトの一つとなっていてすでに報告¹⁸⁾もあるが、実際に行なわれている補正の方法はまちまちであり、崩壊の物理的・化学的現象と結びつけた補正法の確立が望まれる。

第2表 Structural Parameters of $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{O}_2)$ complexes.

	S	Space Group	O—O — $\text{\AA}$	Ref.
$\begin{array}{c} \text{Ph}_3\text{P} \\ \text{Ph}_3\text{P} \end{array} \text{Pt} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \cdot \text{S}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\text{P2}_1/\text{c}$	1.26 (5)	19
	$1.5\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{P2}_1/\text{n}$	1.45 (4)	20
	2CHCl_3	$\text{C2}/\text{c}$	1.505(16)	21

白金の酸素錯体については、結晶溶媒の異なる3つの結晶が解析されている^{19~21)}。その結果を第2表に示すが、O—O 距離が大きくばらついている。前二者は結晶が不安定で補正を行なっているものの標準偏差が大きく、見かけの結合距離に $0.19\text{\AA}$ の差がありながら有意とは考えにくい。最後の結晶は3つの中で比較的安定であったもののようであるが(第5図)、酸素とクロロホルムの炭素の間に $3.049(17)\text{\AA}$ という短い距離が見出され、水素結合の可能性を示唆している²¹⁾。このような溶媒分子との相互作用のために、第2表のような結合距離の差が生じていると主張している。このような中間体においては、一つの結合距離の実測値が重要な意味をもつことが多く、結晶の崩壊の補正の問題も含めて、できるだけ精度のよ

い解析を恒常的に行なえることが必要である。なお、上記の $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{O}_2)$ に関しては、ESCA による研究²²⁾があり、Pt から O_2 へ移る電子の数が最大 $1.8\text{\AA}$ 個程度、これに見合う結合距離が $1.4\text{\AA}$ という報告がある。この値は、よくあるように $0.4e$ ぐらい大きく見積られていることを考えると距離は $1.35\text{\AA}$ と考えるのが現実的であろうと述べている。ESCA などの研究手段は、結合距離を評価したりすることを目的とするものではないし、X線解析で信頼しうるデータを供給することは非常に重要である。

第5図 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{O}_2) \cdot 2\text{CHCl}_3$ の分子構造
O...H—C に短い接触が見られる

2.2 不飽和炭化水素の錯体

不飽和炭化水素は、重合して2量体・3量体等のオリゴマーや、高重合体を与える。多くのばあい、有機金属化合物が触媒となり、その種類によって生成物の構造が異なる。重合反応の観点から、有機金属化合物に不飽和炭化水素が付加した錯体の構造は重要な意味をもつ。

モノオレフィンの付加体としては、Zeise の塩 $\text{K}^+[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_3]^-$ が最初に単離されたものである。X線解析は1950年代に手がけられたが、69年になって3次元解析が発表され²³⁾、空間群を $P2_1$ から $P2_1/c$ にとりかえた解析が71年に報告された²⁴⁾。中性子線回折もあるが²⁵⁾ 詳細は述べられていない。Pt は平面4配位で、エチレン分子はこの平面に垂直で1つの配位座を占める。C—C 距離は、 $1.44(4)^{23)}$, $1.37(3)^{24)}$, $1.354(15)^{25)}$ Å と報告されている。自由状態で平面であるエチレンが配位によって平面からずれるが、2つの CH_2 面のなす角は 35° である²⁵⁾。Zeise の塩はあまりよい結晶にならないのか精度がよくなく、配位によるエチレン分子の変形や結合状態を十分に議論するのは困難である。これらの仕事と平行して、エチレン・置換エチレンの有機金属錯体は数多く解析されている。たとえば $\text{Ni}((\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2)(t\text{-BuNC})_2^{26)}$ では、C—C が $1.476(5)\text{\AA}$ 、2つの $\text{C}(\text{CN})_2$ 面のなす角が $56.8(5)^\circ$ と報告されており、この角の大きさと C—C の伸びの相関関係が論じられている。これらの研究は主として化学結合の観点から行なわれており、重合性などとの関連はあまり論じられていないようである。

アレン ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$) およびその置換体の Rh, Fe, Ni など錯体による高重合・低重合については、大塚らの広範な研究がある²⁷⁾。その過程で単離された錯体のいくつか、笠井らによって解析された²⁸⁻³¹⁾。またこれらと関連する錯体の解析も報告されている³²⁻³⁶⁾。Pd(0), Pt(0) の錯体は平面3配位で、アレンはほぼ配位平面内にあり(第6図(a)), Rh(I), Pt(II) の錯体は、4配位で、アレンは配位平面にほぼ垂直に存在する(第6図(b))。自由状態で直線状の C—C—C が配位によって折れ曲がる。これら錯体の構造パラメータを第3表に示す。

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{C}_3\text{H}_4)$ において、M が Ni, Pd, Pt と変わると錯体の性質が変化する。Ni 錯体

第3表 Structural Parameters of the Coordinated Allene (Bond distances in Å and

Compound	Angle (°) <i>a</i>	C(1)- C(2)	C(2)- C(3)	C-C-C	M-C(1)	M-C(2)
Rh I (PPh ₃) ₂ (C ₃ H ₄)		1.35 (6)	1.34 (7)	158 (4)	2.17 (4)	2.04 (4)
[PtCl ₂ (C ₃ Me ₄) ₂] ₂ •2CCl ₄	95.4	1.37 (3)	1.36 (3)	151 (2)	2.25 (2)	2.07 (2)
Rh(Acac)(C ₃ Me ₄) ₂	97.8	1.373(8)	1.325(8)	147.2(6)	2.177(6)	2.027(5)
	97.9	1.377(8)	1.321(9)	148.9(6)	2.176(6)	2.033(5)
Rh ₂ (CO) ₂ (Acac) ₂ (C ₃ H ₄)	85.6	1.37 (2)		144.5(6)	2.12 (1)	2.05 (1)
	95.5	1.41 (2)			2.14 (1)	2.06 (1)
Rh(Acac)(C ₃ H ₂ Me ₂) ₂	102.5	1.40 (2)	1.30 (2)	153.3(6)	2.13 (1)	2.07 (1)
	103.2	1.41 (2)	1.29 (2)	152.6(6)	2.13 (1)	2.06 (1)
Pd(PPh ₃) ₂ (C ₃ H ₄)	8.6	1.401(11)	1.304(12)	148.3(8)	2.118(9)	2.968(8)
Pt(PPh ₃) ₂ (C ₃ H ₄)	9	1.48 (5)	1.31 (5)	142 (3)	2.13 (3)	2.03 (3)
Pt(PPh ₃) ₂ (C ₃ H ₈)	7.8	1.430(11)	1.316(11)	140.8(8)	2.107(8)	2.049(7)

a Dihedral angle between the ML₂ plane and the M, C(1), C(2) plane.*b* The distance from M to the centre of the C(1)-C(2) bond. 第6図 金属アレン錯体の分子構造 (a) (Ph₃P)₂Pd(C₃H₄)

は重合活性をもつが、他はもたない。Pd 錯体は可逆的にアレン分子を付加するが、Pt では不可逆的である。Ni 錯体は不安定であるため解析されていないが Pd 錯体と Pt 錯体の構造を比較すると、若干の相違がみられる。Pd 錯体では配位するアレンの C-C 距離が短かく折れ曲がりの角度も小さい。これは Pd 錯体におけるアレン配位子の方が自由状態に近いことを意味している。また M-C(1), M-C(2) 距離も Pd 錯体の方が大きい (結合半径は Pd が 1.283 Å, Pt が 1.295 Å と Pt の方が大きい)。以上の比較は有意でないものもあるが、すべてを総合すると、上に述べた化学的挙動の相違が錯体の構造に表われているものと考えられる。

angles in degrees)

M., C(1)– C(2) <i>b</i>	Coordi- nation number of M	Refe- rence
	4	28
2.08 (2)	4	34, 36
1.988(5)	4	35, 36
1.990(6)	4	
	4	33
	4	
	4	33
1.97	3	31
1.95	3	29
	3	32

第 6 図 金属—アレン錯体の分子構造 (b) $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_{12})]_2$

3. おわりに

以上、素反応の解明という点に集中して、比較的簡単なものの例をいくつか述べた。現実の反応は、一般に多段階にわたる複雑なものであり、そのひとつひとつの段階に対応して、構造解析の方法の適用を考えなければならない。

甲斐らは、有機アルミニウム触媒によるアセトアルデヒドの立体特異性重合の機構についてX線解析により研究を行なった。すでに総説による紹介³⁷⁾があるので詳細は述べないが、触媒そのもの³⁸⁾、触媒—アセトアルデヒド複合体³⁹⁾の構造解析を中心に、アタクチックポリマーを与える触媒⁴⁰⁾、触媒—阻害剤複合体⁴¹⁾の構造解析を行なって、他の化学的な知見とともに重合スキームを合理的に推論したものである。このように反応の過程でいくつかの物質が単離されるとき、その構造を明らかにすることによって反応の全過程を解明していくことができる。これはさきに述べた方法をくりかえして適用することを意味する。

最近、光学活性な有機金属錯体を触媒として用いる不斉合成の研究が脚光を浴びている。ビスジメチルグリオキシムコバルトと光学活性なアミンとの錯体を用いた、オレフィン、 α -ジケトン、 α -ケトエステルの不斉還元反応について、大橋らはこの触媒と基質との複合体のいくつかについて構造解析を行ない、不斉誘導の機構について研究を進めている⁴²⁻⁴⁵⁾。立体特異的な反応・不斉反応などは、反応の場における分子の立体構造が関係するものであるから、X線解析を適用する対象としては絶好のものであり、むしろ不可欠といえよう。

反応機構の研究にX線解析を適用したばあい、えられる知見は反応経路中の一点における系の立体構造である。その「点」を押えることによって「線」(反応経路)について合理的な推測をすることができる。それを確定するには、もっと時間的に早い観測手段が必要であろうし、また量子化学的な計算をすることにより、種々のパラメータの関数としてエネルギー曲面を定め反応経路を明らかにすることができよう。すでにいくつかの試みもなされている^{10, 11)}。このようにX線解析でえられる構造を出発点として多くの研究手段を組み合わせて反応の全過程を解明するという研究は今後もますます多く行なわれるであろう。

執筆するにあたって、いろいろと御教示をいただいた笠井暢民教授、有益な議論をしてく

ださった甲斐泰博士に感謝いたします。

文 献

- 1) 仁田勇: 現代物理化学講座 1 化学入門 p.5, 東京化学同人 (1966)
- 2) R. Wolfgang: *Acc. Chem. Res.*, **3**, 48 (1970)
- 3) J. Meisenheimer: *Liebigs Ann.*, **323**, 205, (1902)
- 4) H. Ueda, N. Sakabe, J. Tanaka and A. Furusaki: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2866 (1968)
- 5) R. Destro, C. M. Cramaccioli and M. Simonetta: *Acta Cryst.* **B 24**, 1369 (1968)
- 6) H. B. Bürgi: *Inorg. Chem.*, **12**, 2321 (1973)
- 7) H. B. Bürgi, J. D. Dunitz and E. Shefter: *Acta Cryst.*, **B 30**, 1517 (1974)
- 8) C. A. Solman: *Chem. Soc. Rev.*, **1**, 337 (1972)
- 9) L. Vaska: *Acc. Chem. Res.*, **1**, 335 (1968)
- 10) S. J. Laplaca and J. A. Ibers: *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2581 (1965)
- 11) J. A. McGinney, R. J. Doedens and J. A. Ibers: *Inorg. Chem.*, **6**, 2243 (1967)
- 12) J. P. Collman, M. Kubota and J. W. Hosking: *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 4809 (1967)
- 13) J. P. Collman: *Acc. Chem. Res.*, **1**, 136 (1968)
- 14) M. Baird, G. Hartwell Jr, R. Mason, A. I. M. Rae and G. Wilkinson: *Chem. Commun.*, 92 (1967); R. Mason and A. I. M. Rae: *J. Chem. Soc. (A)*, 1767 (1970)
- 15) T. Kashiwagi, N. Yasuoka, T. Ueki, N. Kasai and M. Kakudo: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1998 (1967); T. Kashiwagi, N. Yasuoka, T. Ueki, N. Kasai, M. Kakudo, S. Takahashi and N. Hagihara: *ibid.*, **41**, 296 (1968)
- 16) B. Kleman: *Canad. J. Phys.*, **31**, 1095 (1959)
- 17) J. A. Ibers: *Acta Cryst.*, **B 25**, 1667 (1969)
- 18) S. C. Abrahams: *Acta Cryst.*, **A 29**, 111 (1973)
- 19) C. D. Cook, P. T. Cheng and S. C. Nyburg: *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 2123 (1969)
- 20) T. Kashiwagi, N. Yasuoka, N. Kasai, M. Kakudo, S. Takahashi and N. Hagihara: *Chem. Commun.*, 743 (1969)
- 21) P. T. Cheng, C. D. Cook, S. C. Nyburg and K. Y. Wan: *Canad. J. Chem.*, **49**, 3772 (1971)
- 22) C. D. Cook, K. Y. Wan, U. Gelius, K. Hamrin, G. Johansen, E. Olsson, H. Siegbahn, C. Nordling and K. Siegbahn: *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 1904 (1971)
- 23) M. Black, R. H. B. Mais and P. G. Owston: *Acta Cryst.*, **B 25**, 1753 (1969)
- 24) J. A. Jarvis, B. T. Kilbourn and P. G. Owston: *Acta Cryst.*, **B 27**, 366 (1971)
- 25) W. C. Hamilton, K. A. Klanderman and R. Spratley: *Acta Cryst.*, **A 25**, S 172 (1969)
- 26) J. K. Stalich and J. A. Ibers: *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5333 (1970)
- 27) 多数の報文があるので, 最近のものだけを引用しておく。
S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yamagata and K. Tani: *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1037 (1972)
- 28) T. Kashiwagi, N. Yasuoka, N. Kasai and M. Kakudo: *Chem. Commun.*, 317 (1969)
- 29) M. Kadonaga, N. Yasuoka and N. Kasai: *Chem. Commun.*, 1597 (1971)
- 30) N. Yasuda, Y. Kai, N. Yasuoka and N. Kasai: *Chem. Commun.*, 157 (1972)
- 31) K. Okamoto, Y. Kai, N. Yasuoka and N. Kasai: *J. Organometal. Chem.*, **65**, 427 (1974)
- 32) N. Yasuoka, M. Morita, Y. Kai and N. Kasai: *J. Organometal. Chem.*, in press.

- 33) P. Racanelli, G. Pantini, A. Immirzi, G. Allegra and L. Porri: Chem. Commun., 361 (1969)
- 34) T. G. Hewitt, K. Anzenhofer and J. J. De Boer: J. Organometal. Chem., **18**, 919 (1969)
- 35) T. G. Hewitt, K. Anzenhofer and J. J. De Boer: Chem. Commun., 312 (1969)
- 36) T. G. Hewitt and J. J. De Boer: J. Chem. Soc. (A), 817 (1971)
- 37) 笠井暢民: 化学, **28**, 415 (1973)
- 38) Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai and M. Kakudo: J. Organometal. Chem., **32**, 165 (1971)
- 39) Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai and M. Kakudo: Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 3397 (1972)
- 40) Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai and M. Kakudo: Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 3403 (1972)
- 41) Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai and M. Kakudo: Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 3388 (1972)
- 42) Y. Ohashi, Y. Sasada, Y. Tashiro, Y. Ohgo, S. Takeuchi and J. Yoshimura, Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 2589 (1973)
- 43) 大橋裕二, 笹田義夫, 武内征司, 大胡恵明, 吉村寿次: 日本化学会 第28年会講演, 予稿集 p. 260 (1973)
- 44) 大橋裕二, 笹田義夫, 大胡恵明, 武内征司, 吉村寿次: 日本化学会 第30年会講演, 予稿集 p. 6 (1974)
- 45) 大橋裕二, 笹田義夫, 名取幸和, 大胡恵明, 吉村寿次: 第22回有機金属化学討論会講演, 予稿集 p. 129 (1974)
- 46) D. R. Armstrong, P. G. Perkins and J. J. P. Stewart: J. Chem. Soc. Dalton, 1972 (1972)
- 47) H. B. Burgi, J. M. Lehn and G. Wipff: J. Amer. Chem. Soc., **96**, 1956 (1974)