総 説

遷移金属錯体触媒を用いる高分子合成反応

小坂田耕太郎*・山本 隆一

東京工業大学資源化学研究所 (〒227 横浜市緑区長津田町4259)

Recent Developement of Polymerization Using Transition Metal Complexes as Catalyst

Kohtaro OSAKADA and Takakazu YAMAMOTO

Research Laboratory of Resources Utilization,

Tokyo Institute of Technology

(4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi, 〒227)

Recent studies on polymerization using transition metal complexes as catalyst are reviewed. Ti, W, and Ru complexes catalyze ring opening metathesis polymerization of cyclic olefins such as norbornene and cyclooctene to give the corresponding polymers. Living polymerization is achieved in many cases. Structures and reactivities of cyclopentadienyl complexes of Ti, Zr, and Hf are investigated in order to elucidate reaction mechanism of olefin polymerization catalyzed by Kaminsky system. Transition metal complex catalyzed synthetic organic reactions such as carbonylation of organic halides, arylation of olefins as well as cross-coupling of Grignard reagents with organic halides have been applied to preparation of various polymers. Coupling reaction of aryl halides promoted by Ni complex is developed to preparation of π -conjugated polymers which show interesting electrical and optical properties.

1 はじめに

一般に遷移金属錯体触媒を用いる有機反応は、温和な条件下で反応が進行する、選択性に優れる、等の特長をもち、この四半世紀の間に著しい発展をとげた。錯体触媒の関与する合成反応は、水素化、酸化、カルボニル化、不飽和結合への付加等多岐にわたり、Wacker 法、Oxo 法、Monsanto 法に代表されるように実用面でも大きな役割をはたしている^{1)~4)}。特に有機合成上重要な成果としてカップリング反応等の結合形成反応により各種の有機分子を温和な条件下、選択的に連結することが可能になった。しかし、これを高分子合成に応用して遷移金属錯体を単独で触媒とする重合反応を開発した例は少なかった。一方、以前から Ziegler-Natta 触媒によるオレフィン重合やメタセシス反応を利用した重合に代表されるように遷移金属化合物を含む複合系の均一重合触媒は工業的にも重要であり、その作用機構の理解のために錯体化学的な検討も行われていた。

この十年間で、既存の重合の反応機構に対する錯体化学的な立場からのアプローチや遷移金属錯体を触媒とす

*連絡者

る重合反応の開発がめざましい進展をとげた。本稿ではこの分野の最近の進歩について錯体化学的な立場の研究成果を中心に紹介する。

2 環状オレフィン類の開環メタセシス重合

Mo や W の塩化物に還元剤やアルキル化剤を加えた均一系の触媒がオレフィンのメタセシス反応(結合組み換え反応)をおこすことは以前から知られており、大環状化合物の合成や工業的なオレフィン変換反応への応用等について広範な研究がなされている^{5)~7)}。

これらの反応の機構は系中で発生した遷移金属カルベン錯体 ($\text{M}=\text{CR}^1\text{R}^2$) がオレフィンと反応してメタラサイクルを形成したのち、金属-炭素、炭素-炭素結合が協奏的に開裂してオレフィン生成物を与えるものとされている。環状オレフィンのメタセシス反応によって高分子化合物が生成する事実も知られていた。メタセシス反応は基本的に可逆であるので、ひずみをもつ環状オレフィ

Scheme-1 Proposed reaction mechanism of transition metal catalyzed olefin metathesis.

ンを開環して熱力学的に安定なポリマーを生成するような系では、重合反応は円滑に進行して分子量の高い生成物が得られる。例えばノルボルネンやシクロオクテンの開環メタセシス重合が各種の均一系、不均一系触媒で行われ、生成物の機能が注目されていた^{8)~10)}。

しかし、この反応で得られるポリマーは $\text{WCl}_6\text{-SnR}_4$ のような均一系触媒を用いる場合にも比較的分子量分布が広く、その制御がのぞまれていた。

最近、Grubbs らをはじめとするいくつかの研究グループによって上記の開環メタセシス重合を錯体触媒を用いて行うとリビング重合が可能になることが明らかにされた。すなわち、チタナシクロブタン(チタンを含む四員環化合物) (1) や (2) (Scheme-2) を過剰のノルボルネンと 60°C 以上で反応させると式 (2) と同様にポリノルボルネンが生成する¹¹⁾。

Scheme-2 Transition metal complexes used as catalysts of ring opening metathesis polymerization.

生成ポリマーの分散度 (M_w/M_n) は 1 に近く、分子量分布は狭い(分子量が揃っている)。触媒 (1) はノルボルネンが存在しない場合には加熱によってチタンカルベン錯体を生成することが知られているので、上記重合反応はカルベン種を開始剤とする以下のような機構で進行するものと考えられている。

Scheme-3 Proposed mechanism for the ring opening metathesis polymerization catalyzed by titanium complex (1).

反応を NMR で追跡すると、反応系中には常に生長末端と考えられるチタナシクロブタンに由来するシグナルが観測される¹⁾。以上の実験事実からリビング重合が進行していることがわかる。同様に W のカルベン錯体 (3) 触媒を GaCl_3 存在下で用いたり¹²⁾、W 錯体 (4)¹³⁾ や Ta のカルベン錯体やメタラサイクル錯体 (5)^{14), 15)} を触媒として用いることによりノルボルネン及び誘導体のリビング開環重合が達成されている。

このような重合のリビング性に基づくノルボルネンとベンゾノルボルネンとのブロック共重合も可能であり、生成物は単独重合体より強度や成型性にすぐれる¹⁶⁾。

また、この重合系のリビング生長末端であるカルベン配位子を芳香族アルデヒドを用いる Wittig 反応により捕そくできることも報告されている¹⁷⁾。

注 1

リビング開環メタセシス重合の生長末端としては遷移金属カルベン錯体とそれにオレフィンが反応したメタラサイクルの両者が可能である。Ti ではメタラサイクルがより安定であり、反応系でメタラサイクルが末端として観察される。一方、W ではカルベン錯体の方が安定であり生長末端はカルベンとして存在している。本稿では Scheme-2 以外では簡単のために生長末端をすべてカルベン種で表したが、さらに詳細な議論においては上のような状況を考慮せねばならない。

この捕そくを過剰のテレフタルアルデヒドで行って、アルデヒド末端を有するポリノルボルネンを合成したのち、末端からポリビニルアルコール鎖を伸ばすことによって、疎水性部分と親水性部分を併せもつ AB 型ブロック共重合体が得られた。ポリスチリル側鎖を有するノルボルネンとノルボルネンとの共重合によってグラフトポリマーの合成も可能である¹⁸⁾。

ノルボルネニル置換基を有するシクロペンタジエニル鉛とノルボルナジエンとを Mo 錯体触媒でブロック共重合させたのち、硫化水素で処理すると生成ポリマー中のシクロペンタジエニル鉛部分が硫化鉛に変化する¹⁹⁾。

電子顕微鏡による観察では高分子マトリックス中に直径 20~30 Å という微粒子状の硫化鉛が分散しており、無機超微粒子を含む高分子複合材料として電気的な性質が期待される。

7-オキサノルボルナジエンの開環メタセシス重合には W, Ru の触媒が有効である。

これはリビング重合ではないが、生成物の二重結合を水素化したポリマーは酸素を含むためにイオン透過膜としての機能をもつことが期待されている²⁰⁾。

以上のようにひずみをもつ環状オレフィンには各種の触媒によって開環メタセシス重合を行うが、これは工業的にも実用化されている。その製造プロセス、実用的性質については最近の解説に詳しい²¹⁾。

ポリアセチレンは分子鎖に沿った π -共役系を有し、ドーピングによって高い電気伝導度をもつことから、その構造、物性について広範な研究が行われてきた²²⁾。合成には白川法と呼ばれる Ziegler 系の触媒でアセチレンを重合しつつ成膜する方法が一般的であった²³⁾。しかし、ポリマーが不溶不融であり、分子量の決定や分子

量、分子量分布の制御が困難であった。

熱反応、光反応等によって容易にポリアセチレンへ変換できるポリマー、いわゆる「マスクされたポリアセチレン」を開環メタセシス重合により合成し、生成物をポリアセチレンへ誘導することが可能である。Feast らはシクロブテン誘導体を光照射によって開環メタセシス重合を行い、生成ポリマーから加熱によってベンゼンを脱離させてポリアセチレンを合成している²⁴⁾。

Schrock らは Mo, W のカルベン錯体 (7) を触媒に用いて類似のモノマーのリビング開環メタセシス重合をおこない、分子量の異なる各種のオリゴマーを得たのち、おのおのを加熱して望む分子量のポリエンを合成している²⁵⁾。

下式の多環式化合物をモノマーとして用いるポリアセチレンの合成も報告されている^{26), 27)}。

一方、共役環状化合物である 1,3,5,7-シクロオクタテトラエンの開環メタセシス重合によりポリアセチレンが合成できることが報告されている²⁸⁾。

この反応では炭化水素に可溶な W のカルベン錯体を触媒とし、ガラス板上でシクロオクタテトラエン中バルク重合を行うと良好な膜生成物が得られる。重合を希薄な溶液でおこなうと生長末端の逆メタセシス反応によってベンゼンが脱離するために、重合反応が円滑に進行しない。得られたポリマーの物性は白川法によるものとはほぼ同じであるが、膜の表面と内部でやや形状が異なっている。シクロオクタテトラエンとシクロオクテンとの共重合体ではランダム共重合体が生成するが、シクロオクタテトラエンとノルボルナジエンとでは後者の反応性が高いた

めにブロック共重合体が得られる。光学活性な置換基を有するシクロオクタテトラエンを用いてキラルなポリマーを合成する試みも行われている²⁹⁾。

以上述べたように開環メタセシス重合に各種の錯体触媒が用いられている。その反応性は基質の種類、反応条件にかなり依存するようである。Ti や Ta の錯体はノルボルネン類の重合に活性が高いが、空気に鋭敏であり、合成や取り扱いに注意が必要である。W のカルベン錯体はかさだかい置換基をもつものは比較的安定であるため、これを触媒として用いることができる。その適用範囲は広いがシクロオクテン、シクロオクタテトラエン等によく用いられている。調製の容易な WCl_6-SnMe_4 等の複合系触媒を用いても基質によってはリビング重合が可能になる。オキソノルボルネンの重合は Ru 触媒としてカルベン錯体、メタラサイクル錯体でなく $[Ru(H_2O)_6]$ (OTos)₂ (Tos = $SO_2C_6H_4Me$) (9) や塩化ルテニウム等の入手容易なものを用いても速やかに進行した。前者による反応では水溶液中酸素の存在下でも重合が進行する。また、塩化ルテニウムは不純物を多く含む市販品でも純品と同程度の活性を示すが、有機溶媒中では長い誘導期 (数時間～数日) を必要とする。錯体 (9) と 2,3-ジヒドロフランの反応では触媒活性を有する錯体 $[Ru(C_4H_6O)(H_2O)_5](OTos)_2$ が単離された。これは水のみを支持配位子とする遷移金属 π -配位オレフィン錯体としてはじめてのものであり、今後の構造や反応性の研究が期待される³⁰⁾。

環状アセチレンであるシクロオクチンのアルコキシドタングステン二核錯体 $W_2(OBu)_6$ を触媒とする開環メタセシス重合によりポリマーを生成する³¹⁾。

この分子量分布は広く、反応はリビング重合ではない。非環状の内部アセチレンも Mo, W, Nb 等の金属塩と有機スズを混合した触媒で重合することが見いだされ、リビング重合も達成されている^{32)~35)}。この反応の機構もカルベン錯体を開始剤とするメタセシス重合と考えられている。一方では、Ziegler 系触媒 $[Ti(OBu)_4-AlEt_3]$ を用いる同様なアセチレン類の重合反応は金属-ビニル結合へのアセチレンの挿入によって進行することが同位体標識化合物により明らかにされており³⁶⁾、触媒系の違いによって反応機構が大きく異なることが分かる。

上記の環状アセチレンの開環メタセシス重合はケイ素を含む大環状化合物では熱反応で進行し、ケイ素を主鎖に含むポリマーが合成されている³⁷⁾。

3 均一系オレフィン重合触媒と遷移金属錯体の関連

$TiCl_4$, $TiCl_3$, $Ti(OR)_4$ 等の塩と有機アルミニウムの混合系である Ziegler 型のオレフィン重合触媒では触媒の活性中心である遷移金属とアルキル鎖との結合にオレフィンが挿入される、いわゆる Cossee の機構 (Scheme-4) によって配位重合が進行すると考えられている。

最近, Ti, Zr, Hf のシクロペンタジエニル化合物とメチルアルミノキサン ($AlMe_3$ と水との反応により得られる組成式 $[AlMe-O]_n$ で表される鎖状または環状の化合物, 以下 MAO と略) からなるいわゆる Kaminsky 触媒がエチレン、プロピレンの高活性な重合触媒として見いだされ、均一系重合触媒の発展に新しい段階を開いた。これらについては他の総説^{38), 39)} に詳しいが、Kaminsky 触媒の特長は従来型の Ziegler 触媒に比較して 1) 重合活性が高い、2) 狭い分子量分布 (M_w/M_n が 2 程度) の生成物が得られる、とされている。さらに、注目すべき点としてプロピレンの重合の立体選択性が高く、用いる配位子の種類によってポリプロピレンのタクシチーの制御ができることが見いだされた。

Scheme-5 に用いられた主な錯体をまとめる。結晶性、融点共に高く、商品価値に優れるアイソタクチックポリ

Scheme-4 Cossee's mechanism proposed for olefin polymerization.

Scheme-5 Structure of Zr and Hf complexes used as the catalysts.

プロピレンを生成する触媒として、シクロペンタジエニル配位子をメチレン鎖で連結した Zr 錯体 (10)-MAO 系が見いだされた⁴⁰⁾。Hf 錯体触媒は Zr 錯体より高分子量の生成物を与え、特に (11)-MAO はアイソタクチックポリプロピレンを高い選択性で生成する^{41), 42)}。配位子としてジメチルシリル基でシクロペンタジエニル配位子を連結した錯体 (12) は比較的合成が容易であるが、選択性 99 % に達するアイソタクチックポリマーを与え、ポリマー中の乱れも少なかった^{43), 44)}。これらを用いた Zr, Hf 錯体は 2 回対称軸を有する構造であるが、2 回軸をもたない錯体 (13) は MAO との混合系でシンジオタクチックポリマーを生成する⁴⁵⁾。このほかにも各種のシクロペンタジエニル誘導体が配位子として検討されている^{46), 47)}。

この触媒系では置換基を有するシクロペンタジエニル配位子が遷移金属に強固に配位しており、活性中心の立体的環境を支配していることが、高活性、高選択性と関連づけられている⁴⁴⁾。

例えば、二個のシクロペンタジエニル配位子をメチレン鎖またはケイ素でつなぐことにより活性は大きく向上する。これは二個のシクロペンタジエニル配位子のなす角度が固定され、金属周りの配位の柔軟性が減じることと配位子上の置換基の配向が固定されるためにポリマー鎖の金属中心への接近が妨げられ、連鎖移動または停止反応に相当する β -水素脱離がおこらないからと説明されている (Scheme-6)。また、重合の立体選択性についても配位子の構造との関連が説明されている。

Scheme-6 Schematic drawing of propylene polymerization by Kaminsky catalyst.

一方、MAO の役割については補助的であり、触媒の活性種は系中で生成する三配位のジ (シクロペンタジエニル) メチルチタン及びジルコニウムのカチオン錯体であるとする見解が報告されている。例えば、 Cp_2TiCl_2 - MeAlCl_2 混合物の分光学的な検討結果から系中には

カチオン性のメチル (チタノセン) 錯体が一部生成していることがわかった⁴⁸⁾。

類似の Zr や Th のカチオン性錯体がエチレン重合活性をもつことも報告された^{49)~51)}。Th のジメチル錯体を塩化マグネシウムで処理するとマグネシウムによるメチル基引き抜きによって Th のモノメチルカチオン錯体が生成し、エチレン重合を行う⁵²⁾。これは Ziegler 系の触媒がマグネシウム塩担持によって高い重合活性を示すこと⁵³⁾に対応して興味深い。

最近 Marks らが三配位のジルコニウムカチオン錯体が Kaminsky 触媒に匹敵する重合活性を示すことを報告している⁵⁴⁾。同時にジルコニウムジメチル錯体とメチルアルミノキサンとの反応でジルコニウムカチオン錯体が生成することも予備的に報告しており、このような化合物が重合の活性種であり、アルミノキサンは活性種の発生を助けているものと結論づけている。これらの事実と実際の触媒系の関連についてはさらに詳細な検討が必要と考えられるが、今後の展開が興味深い。

オレフィン以外の基質に対する Kaminsky 触媒の重合反応として 1,5-ヘキサジエンの開環重合反応が選択的に進むことが報告されている^{55), 56)}。

周期表で Ti, Zr と同様の族に属する Y やランタニド元素で二個のペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を有する三価錯体を用いて重合及びその機構に関する研究が行われている。これらの錯体は上記のジルコニウムカチオン錯体と同様に三配位構造をとることになり、Kaminsky 系との関連が興味深い。

メチルランタニド錯体 (14)~(17) はエチレンのリビング重合触媒として作用する^{57), 58)}。

ヒドリド錯体 (18)~(20) は反応系中で三配位の単核種を生成すると考えられ、その活性はメチル錯体より高く、 $\text{La} > \text{Nd} > \text{Lu}$ の順に減じる。これらの系では β -水素

Scheme-7 Lanthanide complexes used as catalysts for ethylene polymerization.

脱離がおこりにくいいため、高分子量のポリエチレンが生成する。しかし、プロペンや1-ヘキセンの反応では高分子量の生成物を与えない。Lu, Scの三価錯体もエチレンの重合を触媒するが、各種のオレフィンを用いるモデル反応によって重合機構が合理的に説明された^{59), 60)}。

また、ランタニド錯体(19), (21)及び(14), (15)のエーテル付加体がメタクリル酸メチルのよい重合触媒となることが最近見いだされた⁶¹⁾。

高分子量、狭い分子量分布の生成物が得られ、重合がリビング的に進行している。また、高い選択性でシンジオタクチックなポリマーが得られている。

4 錯体触媒を用いる各種の重合反応

以上、従来均一系複合触媒によって行われてきた重合反応についての錯体サイドからのアプローチとそれに関連した錯体触媒重合について紹介した。これとは別に、有機合成に用いられている錯体触媒による結合形成反応を応用して、新規の重合反応を開発しようとする試みが積極的に行われている。

芳香族ハロゲン化合物とアミンまたはアルコールとの混合物を塩基及びPd錯体触媒存在下でカルボニル化反応をおこなうと相当するアミド及びエステルが生成することが知られている^{62), 63)}。これを芳香族ジハロゲン化合物とジアミン、ジオールに適用して芳香族ポリアミド、ポリエステルが得られた^{64), 65)}。

アミド系の溶媒を用いると常圧、115℃という温和な条件下で分子量50,000~70,000程度の生成物が収率よく得られる。

また、カルボニル化反応を利用した高分子合成としてPd錯体触媒を用いたエチレンと一酸化炭素との共重合がおこなわれ、比較的温和な条件でポリケトンが純度よ

く得られている⁶⁶⁾。

Pd錯体触媒を用いて芳香族ハロゲン化合物と末端オレフィンとを塩基存在下反応させるとオレフィンのアリール化が進行することが知られている(Heck反応)⁶⁷⁾。これを二官能性の化合物に应用することにより芳香環をふくむポリアミドやポリエーテルを得ることができる^{68)~70)}。

Ru錯体は塩化スルホニルのオレフィンに対するラジカル付加を触媒するが⁷¹⁾、これを芳香族の塩化スルホニルに用いてポリスルホンが合成される⁷²⁾。

Ru錯体触媒によるカルボン酸のOH基のアセチレンに対する付加反応^{73), 74)}を用いる芳香族系のポリエステル合成も見いだされた⁷⁵⁾。

不均一系の反応ではあるが、銅のカルベン錯体を中間体とするポリエステルの合成も報告されている⁷⁶⁾。

5 カップリング反応を利用した共役系高分子の合成

π-共役系高分子化合物はヨウ素等の酸化剤やナトリウム等の還元剤をドーピングしたり、電気化学的に酸化、還元を行うことによって、高い電気伝導度を示したり、可視紫外外部で吸収領域を変化させるいわゆるエレクトロクロミズムを示すため、広く基礎及び応用の研究対象となっている。これらの化合物の合成に遷移金属錯体を用

いたカップリング反応が利用されている。

熊田, 玉尾らによって見いだされた Ni 錯体触媒を用いる Grignard 反応剤と有機ハロゲン化物とのクロスカップリング反応^{77), 78)}は, 多くの研究者によって適用範囲の検討がなされ, 有機亜鉛, 有機スズ, 有機ケイ素等の種々の有機金属化合物に適用可能であることが見いだされた⁷⁹⁾。

この反応を芳香族高分子化合物の合成に応用することができる。すなわち, 1,4-ジプロモベンゼンや 2,5-ジプロモチエニレンのような芳香族ジハロゲン化物を Mg で処理し, 生成する Grignard 反応剤を Ni 錯体触媒で処理するとカップリング反応によって相当する高分子化合物が得られる^{80), 81)}。

このような高分子化合物はベンゼンやチオフェンの酸化カップリング反応や電気化学的な酸化反応によっても合成可能であるが, 本法による合成は結合位置が制御されていることに特長がある。これらの高分子は導電性材料, 光学材料に用いられている。また, 長鎖を有する基質を用いて可溶性の高分子を合成することも可能である。

Pd 触媒による 2,5-ジプロモチオフェンと 1,2-ジスタニルエチレンとのクロスカップリング反応でポリチエニレンビニレンが生成し, このものはポリ(2,5-チエニレン)類と同様にドーピングによる明確なエレクトロクロミズムを示した⁸²⁾。

アリレンビニレンは下に示した Pd 錯体触媒による有機ハロゲン化物とオレフィンとの脱ハロゲン化水素カップリング, いわゆる Heck 反応によっても合成することができる⁸³⁾。

2,5-ジプロモピリジン为原料としたポリ(2,5-ピリジンジイル)の合成は式(29)のクロスカップリングでは困難であったが, 0 価ニッケル錯体を量論的に用いるカップリング反応⁸⁴⁾を 2,5-ジプロモピリジンに用いることで合成できた⁸⁵⁾。

得られたポリ(2,5-ピリジンジイル)は興味ある蛍光, 発光挙動を示した⁸⁶⁾。さらに, 同様なカップリングでポリチエニレン, ポリフェニレンを合成することもでき, チオフェン, ピリジン, ベンゼンを分子中に含む各種の共重合体合成の可能性が示唆される⁸⁷⁾。

この反応のモデル反応として芳香族ハロゲン化物のニッケル 0 価錯体によるカップリング反応の速度論的な検討を詳細に行った結果, 下図に示すような中間に生成するモノアリールニッケル錯体の不均化反応を律速とする機構によってことが分かった⁸⁸⁾。

Scheme-8 Proposed mechanism for coupling of aryl halides promoted by Ni(0) complexes.

上記重合反応も同様なモノアリールニッケル錯体を中間体として経由しているものと考えられる。

6 おわりに

以上述べたように, 遷移金属錯体触媒を用いる反応は各種の高分子合成に巧みに用いられている。高分子材料に要求される機能が多様化し, また, 精密な分子構造制御が要求されるようになったことから比較的选择性が高く, また反応設計のおこないやすい錯体触媒による均一系重合反応は実用へ向けてますますその重要性を高めて行くものと考えられる^{注2)}。

[平成3年(1991年)9月5日受理]

注 2

この分野の急速な発展を反映して本稿の投稿後も関連する報告がされている。このうち興味深いものを文献のみ挙げる。

2 節 G.C. Bazan, J.H. Oskam, H.-N. Cho, L.Y. Park, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 7411 (1991)

3 節 安田 源, 化学と工業, 44, 1508 (1991)

5 節 T.I. Wallow, B.M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 7411 (1991)

文 献

- 1) 山本明夫, "有機金属化学", 裳華房(1982)
- 2) 山本嘉則, 成田吉徳, "有機化学講座 6, 有機金属化学", 丸善(1983)
- 3) "化学増刊 109 「錯体触媒化学の進歩」" 大塚斉之助, 中村 晃, 山崎博史共編, 化学同人(1986)
- 4) J. P. Collman, L. S. Hegeudus, J. R. Norton, R. G. Finke, "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", University Science (1987)
- 5) N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.*, **17**, 449 (1979)
- 6) J. M. Basset, M. Leconte, *Chemtech*, **1980**, 763
- 7) 山崎博史, 若槻康雄, "化学総説 32 「有機金属錯体の化学」" 日本化学会編, 学会出版センター, (1981) p. 161
- 8) H. H. Thoi, K. J. Ivin, J. J. Rooney, *J. Mol. Catal.*, **15**, 245 (1982)
- 9) W. J. Feast, K. Harper, *J. Mol. Catal.*, **28**, 293 (1985)
- 10) S. Ramakrishnan, T. C. Chung, *Macromolecules*, **22**, 3181 (1989)
- 11) L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 733 (1986)
- 12) J. Kress, J. A. Osborn, R. M. E. Greene, K. J. Ivin, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 874
- 13) R. R. Schrock, J. Feldman, L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **20**, 1172 (1987)
- 14) K. C. Wallace, R. R. Schrock, *Macromolecules*, **20**, 448 (1987)
- 15) K. C. Wallace, A. H. Liu, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4964 (1988)
- 16) L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **21**, 1961 (1988)
- 17) W. Risse, R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **22**, 1558 (1989)
- 18) R. L. Norton, T. J. McCarthy, *Macromolecules*, **22**, 1022 (1989)
- 19) V. Sankaran, C. C. Cummins, R. R. Schrock, R. E. Cohen, R. J. Silbey, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6858 (1990)
- 20) B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 960, 7542 (1988)
- 21) 岡本卓治, *Organometallic News* (近畿化学協会), **1990**, 65
- 22) 白川英樹, 山邊時雄編 "化学増刊87 「合成金属」" 化学同人(1980)
- 23) H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polym. J.*, **2**, 231 (1971)
- 24) W. J. Feast, J. N. Winter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 202
- 25) K. Knoll, S. A. Krouse, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4424 (1988)
- 26) F. L. Klavetter, R. H. Grubbs, *Synth. Met.*, **26**, 311 (1988)
- 27) T. M. Swager, D. A. Dougherty, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2973 (1988)
- 28) F. L. Klavetter, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7807 (1988)
- 29) J. S. Moore, C. B. Gorman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1704 (1991)
- 30) D. V. McGrath, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3611 (1991)
- 31) S. A. Krouse, R. R. Schrock, *Macromolecules*, **22**, 2569 (1989)
- 32) T. Masuda, T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 51 (1984)
- 33) 増田俊夫, 有合化, **43**, 744 (1985)
- 34) T. Yoshimura, T. Masuda, T. Higashimura, *Macromolecules*, **21**, 1899 (1988)
- 35) T. Masuda, K. Tsuchihara, K. Ohmaeuda, T. Higashimura, *Macromolecules*, **22**, 1036 (1989)
- 36) T. C. Clarke, C. S. Yannoni, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7787 (1983)
- 37) M. Ishikawa, T. Hatano, T. Horio, A. Kunai, *J. Organomet. Chem.*, **412**, C31 (1991)
- 38) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980)
- 39) 曾我和雄, 塩野 毅, 油化学, **39**, 895 (1990)
- 40) W. Kaminsky, K. Kulper, H. H. Brintzinger, F. P. W. P. Wild, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 507 (1985)
- 41) J. A. Ewen, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6544 (1987)
- 42) H. N. Cheng, J. A. Ewen, *Makromol. Chem.*, **190**, 1931 (1989)
- 43) T. Mise, S. Miya, H. Yamazaki, *Chem. Lett.*, **1989**, 1853
- 44) 山崎博史, 三瀬孝也, 化学と工業, **44**, 388 (1991)
- 45) J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988)
- 46) N. Piccolrovazzi, P. Pino, G. Consiglio, A. Sirroni, M. Moret, *Organometallics*, **9**, 3098 (1990)
- 47) S. Collins, W. J. Gauthier, D. A. Holden, B. A. Kuntz, N. J. Taylor, D. G. Ward, *Organometallics*, **10**, 2061 (1991)
- 48) J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7219 (1985)
- 49) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7410 (1986)
- 50) Z. Jin, J.-F. L. Marechal, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4127 (1987)
- 51) G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2728 (1989)
- 52) D. Hedden, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1647 (1988)
- 53) K. Soga, S. Katano, Y. Akimoto, T. Kajiya, *Polym. J.*, **5**, 128 (1973)
- 54) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3623 (1991)
- 55) L. Resconi, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4953 (1990)
- 56) G. W. Coates, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6270 (1991)
- 57) G. Jeskes, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Sweptson, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8091 (1985)

- 58) G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Sweptson, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8103 (1985)
- 59) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 51 (1985) and references therein
- 60) B. J. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1566 (1990)
- 61) H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, Abstract of 37th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan, B 201 (1990)
- 62) M. Hidai, T. Hikita, Y. Wada, Y. Fujikura, Y. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2075 (1975)
- 63) A. Schoenberg, I. Bartoletti, R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **39**, 3318 (1974)
- 64) M. Yoneyama, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules*, **21**, 1908, (1988)
- 65) M. Yoneyama, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules*, **22**, 2593, (1989)
- 66) T.-W. Lai, A. Sen, *Organometallics*, **3**, 860 (1984)
- 67) R. F. Heck, "Palladium Reagents in Organic Synthesis", Academic Press (1985) p. 276
- 68) M. Yoneyama, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules*, **22**, 4148 (1989)
- 69) M. Suzuki, K. Sho, J.-C. Lim, T. Saegusa, *Polym. Bull.*, **21**, 415 (1989)
- 70) M. Suzuki, J.-C. Lim, T. Saegusa, *Macromolecules*, **23**, 1574 (1990)
- 71) N. Kamigata, J. Ozaki, M. Kobayashi, *J. Org. Chem.*, **50**, 5045 (1985)
- 72) J.-C. Lim, J. Kotani, M. Suzuki, T. Saegusa, *Macromolecules*, **24**, 2698 (1991)
- 73) T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **50**, 1566 (1985)
- 74) T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Yamakawa, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **52**, 2230 (1987)
- 75) K. Osakada, I. Yamaguchi, T. Yamamoto, Abstract of 38th Organometallic Symposium Japan, PB206 (1991)
- 76) Y. Tezuka, K. Ushizaka, Y. Nakayama, K. Imai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 153
- 77) 玉尾皓平, 熊田 誠, *化学*, **30**, 832 (1975)
- 78) K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1958 (1976)
- 79) J. K. Stille, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 508 (1986)
- 80) T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2091 (1978)
- 81) T. Yamamoto, K. Sanekchika, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1497 (1983)
- 82) R. Galarini, A. Musco, R. Pontellini, A. Bolognesi, S. Destri, M. Cattelani, M. Mascherpa, G. Zhuo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 364
- 83) A. Greiner, W. Heitz, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, **9**, 581 (1988)
- 84) M. F. Semmelhack, P. Helguist, L. D. Jones, L. Keller, L. Mendelson, L. S. Ryono, J. G. Smith, R. D. Stauffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6460 (1981)
- 85) T. Yamamoto, T. Ito, K. Kubota, *Chem. Lett.*, **1988**, 159
- 86) T. Yamamoto, T. Maruyama, T. Ikeda, M. Siso, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1306
- 87) T. Yamamoto, A. Morita, T. Maruyama, Z.-H. Zhou, T. Kanbara, K. Sanekchika, *Polym. J.*, **22**, 187 (1990)
- 88) T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *J. Organomet. Chem.*, in press