遷移金属錯体によるC-HおよびC-O結合の活性化 酸化的付加と還元的脱離

小宮三四郎*・山本明夫*・山本隆一*

C-H and C-O Bond Activation by Transition Metal Complexes. Oxidative Addition and Reductive Elimination.

Sanshiro KOMIYA*, Akio YAMAMOTO* and Takakazu YAMAMOTO*

Recent development of C-H and C-O bonds activation by transition metal complexes is described. In this review, oxidative addition of C-H and C-O bonds toward transition metals accompanied by the bond breakage of these bonds is regarded as an important step of the activation. Application of the oxidative addition of C-H and C-O bonds to organic synthesis is also described.

はじめに

酸化的付加反応とはある分子 A-B が結合の開裂を伴って金属に付加するときに中心金属の原子価または酸化数が増加するような反応を総称している。これに対応する反応として還元的脱離反応があり、これは中心金属の原子価または酸化数の減少を伴う、金属に結合した二つの官能基の脱離反応である。

これらの反応は分子を金属で活性化して触媒反応や合成反応に利用するための最も基本的な反応であり、有機遷移金属錯体が反応の活性種であると考えられる多くの触媒反応においては、酸化的付加反応や還元的脱離反応が重要な素反応と考えられる場合が多い。たとえばWilkinson 錯体 $RhCl(PPh_3)_3$ によるオレフィンの水素化反応では水素分子の Rh への酸化的付加反応により生成したヒドリドロジウム結合にオレフィンが挿入してヒドリドアルキル錯体が生成し、その後還元的脱離反応によりアルカンと Rh (I) 錯体を再生するという触媒反応機構が推定されている^{1,2)}。

また、ニッケル触媒による Grignard 試薬とハロゲン化アリールのクロスカップリング反応においてもハロゲン化アリールのニッケルへの酸化的付加反応およびカップリング生成物の還元的脱離反応が重要な素反応として考えられている^{3,4)}。

* 東京工業大学資源化学研究所 ()

* Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology ()

最近の急速な有機金属化学の発展とともに、有機ハロゲン化物や水素等が遷移金属に酸化的付加する例は数多く知られるようになり、今日では酸化的付加反応や還元的脱離反応という言葉は有機化学の分野でもよく知られ

るようになってきた。とくに遷移金属への有機ハロゲン化合物の酸化的付加反応の例は数多く⁵⁻⁹⁾、たとえばVaska錯体とCH₃IやRCOXなどは容易に反応してIr(III)の錯体を与えるし⁷⁾、Ni, Pd, Ptの0価錯体とハロゲン化アルキルの反応では二価のアルキル金属錯体を与える¹⁰⁻¹⁴⁾。

しかし、有機化合物の炭素-水素および炭素-酸素結合の開裂を伴う酸化的付加反応の例は炭素-ハロゲン結合や水素分子の酸化的付加反応に比べてあまり知られていない。

われわれの研究室ではこのC-H結合やC-O結合の遷移金属への酸化的付加反応に興味を持ち、ここ数年来錯体化学的見地と有機合成化学への応用の可能性という観点から研究を行ってきた。有機化合物中のC-HおよびC-O結合の遷移金属への酸化的付加反応を自由に行わせることができれば、新しくM-C結合およびM-H, M-O結合を持った有機遷移金属化合物ができることになり、このような錯体は反応性に富んでいることが予想されるので、酸化的付加反応および還元脱離反応を利用し、これに挿入反応などを組み合わせることによって種々の新しい有機合成反応が展開できるようになるものと期待される。

本稿では酸化的付加反応および還元脱離反応一般についての広汎な総説ではなく、われわれの研究室で見出したいくつかの新しい酸化的付加反応および還元脱離反応の例を含め、最近知られるようになったC-HおよびC-O結合の遷移金属錯体への酸化的付加および還元脱離の例とそれらを利用した合成反応について紹介したい。

1. C-H結合の酸化的付加反応

C-H結合の遷移金属による活性化は古くから白金触媒による芳香族化合物とD₂との間のH-D交換反応に

おいて考えられていた¹⁵⁾。またニッケル触媒によるエチレンの二量化^{16,17)}やパラジウム触媒による芳香族置換反応においてもC-H結合の切断反応がそれらの反応の素反応として推定されていた¹⁸⁻²¹⁾。C-H結合の切断反応は活性水素化合物や配位子として金属に配位している有機化合物の場合に起きやすいと期待されるが、芳香族C-H結合、オレフィン性C-H結合、さらには飽和炭化水素のC-H結合の切断反応はこの順に反応させるのが難しくなるものと考えられる。

1.1. オルトメタレーション反応 現在最も良く知られている遷移金属によるC-H結合の活性化切断反応はオルトメタレーション反応であろう²²⁻²⁴⁾。これは配位子としてのアリールホスフィン類やホスファイト類のアリール基のオルト位におけるC-H結合が金属に分子内酸化的付加する反応である。

たとえばRuH₂(PPh₃)₄やCoH(N₂)(PPh₃)₃とD₂のH-D交換反応においては、金属に結合したヒドリド水素のみならず、配位子であるトリフェニルホスフィンのフェニル基のオルト位の水素がすべて重水素に容易に交換される。この反応は平衡反応としてオルトメタレーション反応を仮定することによってうまく説明される²⁵⁻²⁷⁾。

中間体として考えられるオルトメタレーションしたヒドリド錯体もFe²⁸⁾やIr²⁹⁻³⁰⁾等では単離されている。

このような分子内メタリ化(internal metalation)はフェニル基を有するホスフィン類の場合だけでなくアル

キルホスフィンの場合にも知られている。これらの分子内メタル化反応については他の総説を参照されたい²²⁻²⁴⁾。

1.2. アリール化合物の C-H 結合の酸化的付加反応
鉄, ルテニウム, およびオスミウムのヒドリドナフチル錯体 $\text{MHNp}(\text{dmpe})_2$ ³¹⁾ ($\text{dmpe}=1,2\text{-ジメチルホスフィノエタン}$) は種々の置換ベンゼンと反応して新しいヒドリドアリール錯体を与えることが Ittel らにより報告されている^{32,33)}。

この反応の律速段階は原料錯体からのナフタレンの還元的脱離であると推定されている。また X が電子吸引基のときヒドリドフェニル錯体は安定化する傾向があり, 生成物中の置換基 X のオルト, メタ, パラ異性体の分布は X の立体因子に依存するものと考えられている。

$\text{WCp}_2(\text{CO})$ ($\text{Cp}=\text{シクロペンタジエニル}$) は光照射のもとに芳香族化合物と反応して, C-H 結合の開裂を伴った酸化的付加反応をし, ヒドリドフェニル錯体を与えることが知られている³⁴⁻³⁶⁾。

1.3. オレフィン性 C-H 結合の酸化的付加反応
 $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ は種々のオレフィン類と反応してオレフィンの水素化物と 0 価のオレフィン配位錯体を与えることが知られているが³⁷⁻³⁹⁾, 不飽和化合物としてメタクリル酸エステルを用いると, オレフィン性の C-H 結合が開裂して Ru に酸化的付加したヒドリダルケニル型の錯体を得られる^{40,41)}。

X 線構造解析によりこの錯体の構造が確認されている⁴¹⁾。またこの錯体と RX や DCl との反応によりメタ

クリル酸エステルの β -位に R 基や D を導入することも可能であり, 今後 C-H 結合の選択的酸化的付加反応を利用した有機合成反応への応用が期待される。 dmpe を配位子とした同様のヒドリダルケニル錯体が, 先に述べた鉄のヒドリドアリール錯体とメタクリル酸エチルの反応からも得られる⁴²⁾。しかしこの場合 dmpe が二座配位子であるためエステルのカルボニル基は金属に配位していないことが, $\nu_{\text{C=O}}$ があまり低波数シフトしていないことから推定されている。

メタクリル酸エステルの代わりにエチレンを $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ と反応させると, 同様の組成を持つ錯体 $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_3$ が得られる。この錯体と CH_3I との反応によりエチレンの他プロピレンやブタジエンが生成することから次のような C-H 結合の酸化的付加反応を伴った平衡反応が存在するのではないかと推定されている³⁸⁾。

以上の他にオレフィン性 C-H 結合の切断を伴う反応としては有機銅錯体と酢酸ビニルの反応がある。すなわち, $\text{RCu}(\text{PPh}_3)_2 \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$ と酢酸ビニルや酢酸イソプロペニルの反応ではアルカン RH の生成とともに, 新しい M-C 結合を含む環状化合物が生成する⁴³⁾。

1.4. クラスター化合物によるオレフィンの酸化的付加反応
ルテニウムやオスミウムのカルボニルクラスター化合物 $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ はエチレンと反応して, C-H 結合の開裂を伴った酸化的付加反応を起こすことが知られている⁴⁴⁻⁴⁶⁾。

またシクロペンテンと $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ の反応でも同様の錯体が得られる⁴⁷⁾。

この $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ は PPh_3 とも反応し $\text{Os}_3(\text{CO})_{12-n}(\text{PPh}_3)_n$ ($n < 3$) を生成し、9種類の錯体を与える。そのうち3つの構造が明らかにされており、オルトメタレーションしたもの他、フェニル基がとれた後、酸化的付加をしたと思われるベンザインが3つのオスミウムに結合した錯体も得られている^{48, 49)}。

その他アニリンやアセチレンでも C-H 結合の酸化的付加反応がクラスター化合物との間に進行することが知られている⁵⁰⁾。

1.5. 活性水素化合物の C-H 結合の酸化的付加反応
活性水素化合物の多くは錯体との反応において C-H 結合の切断を伴い遷移金属に付加する。活性水素化合物中の H はプロトンとしての性格が強いので、これらの反応の一部は単なるアニオン性配位子の交換反応であると考えられるが、いくつかの反応はむしろ C-H の酸化的付加反応という見地から整理した方が良いように思われる。

先に述べた $\text{MHNp}(\text{dmpe})_2$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ru}$) は活性水素化合物であるアセトン、酢酸メチル、シアノ酢酸メチルなどと反応して活性水素化合物の C-H 結合が酸化的付加して生成したと思われる新しいヒドリドアルキル錯

体を生成する⁵¹⁾。

これに対し、配位子として dmpe の代わりにホスフィンの置換基がすべてフェニル基である dppe (1,2-ジフェニルホスフィノエタン) を配位させた鉄錯体 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{dppe})_2$ を用いると、HCN やアセチレン類等の比較的酸性の H を有する化合物とは反応して C-H 結合の開裂を伴った付加反応を起こすが、アセトンやアセトニトリル等の活性水素化合物は付加せず、dppe 配位子のオルトメタレーション反応が起きるだけである。これは dppe に比べ dmpe の方が電子供与性が大いいためであると考えられ、中心金属の basicity が大きいことが C-H 結合の活性化を引き起こすための必要条件ではないかと推定される。

有機銅化合物や銅アルコキシド化合物は種々の活性メチレン化合物と反応して新しい Cu-C 結合をもつ化合物を与える⁵²⁻⁵⁷⁾。

$\text{Z} = \text{CH}_2\text{CN}, \text{CH}(\text{CN})_2, \text{CH}(\text{COCH}_3)_2, \text{CH}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$

たとえばメチル銅化合物とアセトニトリルの反応ではシアノメチル錯体ができる。最初に述べたように、これらの反応は金属への酸化的付加と見ることもできるが、活性水素による親電子的反応とも考えることができる。

他に活性水素化合物の酸化的付加反応としてはアルデヒドの反応がある。 $\text{HFeNp}(\text{dmpe})_2$ とベンズアルデヒドの反応ではヒドリドベンゾイル錯体が得られる⁴²⁾。

プロピオンアルデヒドを用いた場合には生成するヒドリドプロピオニル錯体は不安定であり、脱カルボニル化反応を起こし、ゆっくりとカルボニル錯体 $\text{Fe}(\text{CO})(\text{dmpe})_2$ を与える。この C-H 結合の酸化的付加および脱カルボニル化反応によって生成する化合物は、ルテニウムやロジウムのカルボニル錯体の合成^{57, 58)} や Pd によるアルデヒドの脱カルボニル化反応⁵⁹⁾、および最近報告された $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ ⁶⁰⁾ や $\text{Fe}(\text{OPh})_2\text{bpy}$ ⁶¹⁾ によるアルデヒドの Tischchenko 型反応の中間体のモデルと考えられるものである。(後述)

2. C-H 結合の酸化的付加反応を利用した合成反応

2.1. H-D 交換反応 芳香族炭化水素の H-D 交換反応は PtCl_4^{2-} 触媒で $\text{D}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COOD}$ 中 $80\sim 100^\circ\text{C}$ で容易に進行することが知られている⁶²⁻⁶⁴⁾。この反応は芳香族化合物が白金に π 結合した後 C-H の酸化的付加反応をすることによりできるヒドリドフェニル錯体を通して起こるか、または活性化された配位芳香族化合物への D^+ の攻撃によって起こるものと考えられる。

Parshall らは Cp_2TaH_3 や IrH_5L_2 ($\text{L}=\text{PEt}_2\text{Ph}$, PEt_3 , PMe_3) による C_6D_6 と H_2 の間の H-D 交換反応を報告しており、可逆的な C_6D_6 および H_2 の酸化的付加反応により反応機構を説明している⁶⁵⁾。

また飽和炭化水素の H-D 交換反応も白金触媒によって起こることが知られている。Hodges, Webster らはメタン、エタン等のアルカン類やシクロペンタン、シクロヘキサンなども K_2PtCl_4 触媒により $\text{CH}_3\text{COOD}-\text{D}_2\text{O}$ 中で H-D 交換をすることを報告している^{66, 67)}。

この場合も飽和炭化水素の C-H の酸化的付加を含む機構で反応が進行するものと推定されているが、その反応性は primary > secondary > tertiary の順に減少してゆく。Shilov らも同様な白金触媒による C-H 結合の活性化について報告しており、アルカンと D_2 の H-D 交換反応は soft な塩基によって阻害されることを明らかにしており、反応中間体としてアルキルおよびカルベン錯体を考えている⁶⁸⁾。

先に述べたオルトメタレーション反応と配位子の解離平衡反応を利用することにより位置選択的な重水素化反

応ができる。すなわち $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ の存在下に PPh_3 と D_2 を反応させると PPh_3 のオルト位の水素がすべて D 化されたものが触媒的に得られる⁶⁹⁾。

2.2. 芳香族のオルトパラジウム化を利用する反応 非共有電子対を持つ N, P, S のような原子を側鎖に含む芳香族化合物はオルト位にパラジウムが容易に入ることが知られている⁷²⁾。生成した Pd-C 結合にオレフィンや一酸化炭素を挿入させ、その後 β -脱離反応やアルコール分解等により芳香環にいろいろな置換基を導入することができる^{70, 71)}。

2.3. Pd によるオレフィンの芳香族置換反応 酢酸中で Pd 塩を触媒とするオレフィンの芳香族置換反応が古くから知られている⁷³⁾。

この反応でオレフィンが存在しない場合にはビフェニルが得られる。

これらの反応は芳香族の C-H 結合の開裂を伴った反応として興味深い。

2.4. アリル位のアルキル化反応 種々のオレフィン類は CuCl_2 等の酸化剤の存在下に塩化パラジウムと反応し好収率で π アリルパラジウム化合物を与える⁷⁴⁾。

この反応は環状オレフィン、鎖状オレフィンを用いても起こる。生成した π アリルパラジウム錯体は第三級ホスフィン等の存在下にカルバニオンの攻撃を受けてカルバニオンのアリル化を起こすので、上記の反応はカルバニオンを発生しやすい有機化合物のアリル化に用いられている。

2.5. アルデヒドの Tischchenko 型二量化反応

C-H 結合の酸化的付加を含む反応として、遷移金属錯体によるアルデヒドの二量化反応がある。アルデヒドからのエステル生成反応は一般に $\text{Al}(\text{OR})_3$ により触媒的に引き起こされ Tischchenko 反応として知られている⁷⁵⁾。

1.5 で述べたように $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ はこれとは別の機構による Tischchenko 反応の良い触媒となる。反応は下に示すようにアルデヒドの C-H 結合の酸化的付加により生成するルテニウム-ヒドリド結合にもう一分子のアルデヒドが挿入した後、アシル基とアルコキシ基が還元的脱離することによりエステルが生成するものと推定されている⁶⁰⁾。

2.6. アルデヒド類の脱カルボニル化反応を利用する合成反応 $\text{Pd}(\text{O})$ 化合物にアルデヒドが酸化的付加した後、脱カルボニル化反応を起こし、オレフィンおよびパラフィンを生成する反応が知られている⁵⁹⁾。

2.7. Transfer Hydrogenation Transfer Hydrogenation と呼ばれる活性水素を水素源とした不飽和化

合物の水素化反応が知られている⁷⁶⁻⁷⁷⁾。

普通活性水素化合物としてはアルコールが用いられることが多いが Rh 錯体による Transfer Hydrogenation ではジオキサン、テトラリン等の炭素に結合した水素を利用してオレフィンの水素化反応が進行する⁷⁸⁾。ジオキサンとの反応ではジオキサンの C-H 結合の切断が起きている。

3. C-O 結合の酸化的付加反応

C-O 結合の酸化的付加反応はごく最近注目されてきたものであまり知られていないが、これまでに有機化合物中の C-O 結合が遷移金属化合物と反応し、結果として C-O 結合が切断して反応が進んでいると考えられる反応例はいくつか知られている(後述)。このような反応は遷移金属への C-O 結合の酸化的付加反応を伴って進行しているものと考えることができる。最近われわれはエステル類やエーテル類が遷移金属と反応して C-O 結合が切断する反応について錯体化学の立場から詳細に検討した⁷⁹⁻⁸³⁾。以下エステル類、エーテル類、アルコール類等と遷移金属の反応の結果および C-O 結合の開裂を伴った合成反応について述べる。

3.1. $\text{Ni}(\text{cod})_2$ -配位子系によるエステルの $\text{RC}-\text{O}-\text{R}$ 結合の切断反応 (Type A) 表 1 に $\text{Ni}(\text{O})$ 錯体とエステル類の反応の結果を示す。たとえば $\text{Ni}(\text{cod})_2$ ($\text{cod} = 1,5$ -シクロオクタジエン) とプロピオン酸フェニルの反応を PPh_3 の存在下に行うと錯体と等モルのエチレンを発生するとともにフェノールと $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ が生成する。

この反応は次のようなエステルの $\text{RC}-\text{O}-\text{R}$ (Type A)

Table 1 Products of the Reaction of $\text{RCOO}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}$ with the mixture of $\text{Ni}(\text{cod})_2$ and $\text{PPh}_3^{\text{a)}$.

No.	Ester		Ni (cod) ₂ / PPh ₃ /ester	Solv. (mmol)	Temp. (°C)	Time (hr)	Olefin R (-H)	Product (% yield/Ni)	
	R=	X=						<i>p</i> -XC ₆ H ₄ OH	Ni-complex
1	Et	H	1/1/27	—	54	12	40	50	Ni (CO) L ₃ (tr)
2	Et	H	1/2/27	—	54	12	60	40	" (30)
3	Et	H	1/3/27	—	54	20	90	90	" (60)
4	Et	H	1/4/27	—	54	20	100	100	" (60)
5	Et	H	1/10/27	—	54	21	100	100	" (80)
6	Et	CH ₃	1/3/78	—	70	8	60	60	" (60)
7	Et	OCH ₃	1/3/78	—	70	8	70	80	" (70)
8	Et	CN	1/3/10	CH ₃ COC ₆ H ₅ 58	70	27	130		Ni (CO) ₂ L ₂ (12) Ni (CO) L ₃
9	<i>n</i> -Pr	H	1/3/8	CH ₃ COC ₆ H ₅ 46	65	79	60	70	Ni (CO) L ₃ (70)

a) About 0.6 mmol (0.4–0.8 mmol) of $\text{Ni}(\text{cod})_2$ was employed.

結合の開裂を伴った酸化的付加反応を経由して進んだものと考えられる。錯体によるエステルのもう一方の C-O 結合の切断反応 ($\text{RCOO}-\text{R}$, Type B) についてはいくつかの例が知られていたが (後述), Type A のエステル結合の切断を伴う遷移金属への付加反応は今までほとんど知られていない反応である。

配位子として bpy (2,2'-ビピリジン) を用い, $\text{Ni}(\text{cod})_2$ と酢酸フェニルの反応を行わせると上に示した反応機構の中間体のうち 2 に相当する $\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{OPh})(\text{bpy})$ が得られることが確認されており, 上記のように反応が進行したものと推定される。また中間体 2 に相当する錯体 $\text{Ni}(\text{R})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})(\text{bpy})$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) は 2,2'-ビピリジンを配位子とするジアルキルニッケル錯体とフェノール類の反応によっても合成できるが, それらと等モルの一酸化炭素との反応を -78°C で行くと $\text{Ni}(\text{COR})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})(\text{bpy})$ が単離され, 過剰の一酸化炭素の存在下では還元的脱離により生成するエステル $\text{RCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ が定量的に得られることが明らかになった⁸⁴⁾。

この反応は CO の Ni-R 結合への挿入反応によってできるアシルフェノキソ錯体からのエステルの還元的脱離によって説明される。この還元的脱離反応は上に示したように, CO の Ni への配位によって促進されるものと考えられるが, 同様にその他の π 酸 (たとえば無水マレイン酸) の Ni への配位によっても促進される。これらのことはエステル結合の Ni 上での開裂反応と生成反応が可逆的であることを示しており, 1~3 の反応中間体を利用して有機合成化学を展開することができるという可能性を示しているものと考えられる。

さてエステルのNiによる開裂反応[式(37)]を速度論的に検討すると、反応速度は未反応のNi(O)錯体に対し一次であることがわかった。

$$v = k[\text{Ni(O)錯体}] \quad (40)$$

この反応はNi一原子当たり2モルのPPh₃が配位子として働いていると考えられるが、過剰のPPh₃を加えると反応は阻害される傾向をもち、過剰のPPh₃はNiへのエステルの配位をさまたげているものと考えられる。

エステルのフェニル基のパラ位に種々の置換基をつけることにより反応速度定数への電子的効果を検討してみると、図1に示すようになる。この図において縦軸にとった量[C₂H₄]/[Ni(cod)₂]は反応の進行程度をあらわす量である。電子吸引性の置換基である-CN基の場合に最も反応速度が大きくなることがわかる。またNi(O)の電子密度を変化させるためいろいろなホスフィン配位子を用いた場合のNi(cod)₂とプロピオン酸フェニルの反応速度定数の値と配位子中の置換基のσ値の関係を図2に示す。ここでは反応におよぼす立体因子を除くため*p*-置換トリフェニルホスフィンを用いている。図2のハメットプロットにおいてはρ=-0.68であり、より電子供与性のホスフィン配位子を用いたときに反応は促進されることがわかる。すなわち、Ni(O)の電子密度が高い方がエステルは切断されやすい。これらの結果はエステルのカルボニル炭素がより親電子的であり、か

Fig. 1 Effect of *p*-substituent of phenyl ester on the reaction of Ni(cod)₂ with C₂H₅COOC₆H₄-*p*-X.

Fig. 2 Effect of *p*-substituent of PPh₃ on the pseudo-first-order rate constants *k* in the reaction of Ni(cod)₂ with C₂H₅COOC₆H₅.

つNi(O)がより親核的である方がエステルの切断反応(Type A)が進行しやすいことを示しており、Ni(O)のカルボニル炭素への親核攻撃により反応が起こるものと考えられる。

3.2. Ni(cod)₂-配位子系によるエステルのRCO-R結合の切断反応(Type B) エステルとして酢酸アリルや酢酸ビニルなどの不飽和結合をもつエステル類とNi(cod)₂の反応を行うと、Type Aの場合とは異なりRCO-Rの位置で切断反応が起きる。たとえば酢酸アリルとNi(cod)₂の反応ではNi(π-C₃H₅)₂とNi(OAc)₂が生成する^{79,85}。これらの生成物はエステルの酸化的付加反応および生成錯体の不均化反応により合理的に説明される。

この反応系中にトリシクロヘキシルホスフィン(PCy₃)などの配位子を共存させておくことと反応中間体と思われるNi(π-C₃H₅)(OAc)(PCy₃)を容易に単離することが

できる。

これらの酢酸アリルや酢酸ビニルの反応の機構としては二重結合が Ni に配位することによりその隣りの C-O 結合が活性化され切断される機構が考えられている。しかし同様の系でメタクリル酸エステルのようなビニル化合物と反応させると C=C 二重結合を通じて Ni に配位した化合物が単離でき、C-O の切断反応は起きない。これらのことからエステルの RCOO-R 結合の切断が起こるためには、エステルとニッケルの間の相互作用があるというだけでは不十分であり、エステル分子中の C-O 結合が何らかの意味で活性化されており、エステル中の一部が good leaving group として離れやすいことが必要であると考えられる。

3.3. エーテルの C-O 結合の酸化的付加反応 エステル類の場合と同様にエーテル類も C-O 結合が開裂して金属に酸化的付加する例がある。Ni(cod)₂ とアリルフェニルエーテルの反応を PPh₃ の存在下で行うと Ni(π-C₃H₅)(OPh)(PPh₃) が高収率でえられる⁸³⁾。この場合、アリル基の Ni への配位によって C-O 結合が活性化されたと考えられる。一方 PPh₃ 存在下でのジアリルエーテルと Ni(cod)₂ の反応からはジアリルエーテル配位錯体 Ni(ジアリルエーテル)(PPh₃) が得られる。

Eisch らも同様な反応を行っているが、この場合には酸化的付加反応生成物を取り出しておらず、反応溶液を酸分解したときのフェノールとプロピレンの生成によって C-O の切断反応を伴う酸化的付加反応が起きていると推論している⁸⁶⁾。彼らはドナー性溶媒が反応を促進し、より電子受容性のオレフィン π* 軌道をもつエステルやエーテルほど反応速度が大きくなることなどから Ni(O) からアリル化合物への電子移動機構で反応が進むものと考えている。また同様の系で環状エーテルであるエポキ

シドの C-O 結合も切断され、オレフィンを生成する⁸⁶⁾。

先に述べた C-H 結合の活性化能力のある [Fe(dmpe)₂] もエステル類やエーテル類と反応し C-H 結合のみならず、C-O 結合も切断する。メチルフェニルエーテルはメチルフェノキソ錯体を与えるし、酢酸メチルはメチルアセテート錯体とヒドリド錯体を与える⁴²⁾。

3.4. 遷移金属ヒドリドおよびフェニル錯体による特異的反応 遷移金属ヒドリド錯体と酢酸ビニルの反応では定量的にエチレンを発生するとともにアセテート錯体を与えることが知られている^{87,88)}。

この反応の機構としては式(35)と同様の C-O 結合の酸化的付加と、それによって生成するビニル基とヒドリド水素のカップリング反応によってエチレンが発生する機構を考えることもできるが、式(48)の反応の一機構として Ru-H 結合へ酢酸ビニルが挿入した後、六員環の中間体を経てから C-O 結合が開裂したと考えた方が良いのではないと思われる。

この型の反応は Co, Rh, Fe など多くの低原子価ヒドリド錯体で起こることから一般的な反応であると思われる。

次に $\text{PhNi}(\text{acac})(\text{PPh}_3)$ ($\text{acac}=2,4\text{-ペンタンジオナト}$) などのフェニル遷移金属錯体と酢酸アリのル反応においてアリルベンゼンが生成することが知られている^{89,90}。これは酢酸アリルが Ni-Ph 結合に挿入した後アセテート基が Ni により引き抜かれることによるものであると考えられている。

3.5. その他の C-O 結合の切断反応 その他の C-O 結合をもつ有機化合物の酸化的付加反応として $\text{Ni}(\text{cod})_2$ によるアリルアルコールの C-O 結合の切断反応がある。 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ とアリルアルコールを PPh_3 の存在下に反応させるとプロピレン、水、および $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})(\text{PPh}_3)_2$ が生成する⁸²。

この反応は O-H または C-OH 結合を含むアルコールの酸化的付加反応を仮定することによって説明される。

また C-O 結合をもつ化合物の活性化と関連して遷移金属アルコキシドの熱分解時における C-O 結合の切断反応がある。たとえば $\text{Zr}(\text{OR})_4$ ⁹¹ や $\text{Fe}(\text{OR})_2\text{bpy}$ ⁶¹ などを熱分解すると M-O 結合の切断だけではなく C-O 結合が切断して生成したと思われるアルケンが得られる。また TiCl_3 とベンジルアルコールから生成すると考えられるアルコキシドの熱分解によればジベンジルが生成する⁹²。

これらの反応は C-O 結合の酸化的付加反応ではないが金属に近い C-O 結合の切断反応として注目される。

4. C-O 結合の酸化的付加反応を利用した合成反応

4.1. アリル化合物を用いた合成反応 アリル型のエーテルやエステルはアリル位の C-O 結合で切断される場合が多く、アリル化反応等に用いられている。酢酸アリルやアリルフェニルエーテルは Pd の存在下にアミンと反応してアリルアミンを与える^{93,95}。

また C-O 結合の切断反応を利用したアリル化合物からの共役ジエン合成⁹⁴、アリル交換反応^{95,96}、異性化反応⁹⁷などが知られている。

$\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{CH}_3, \text{PhCH}_2, \text{CH}_3\text{CO}$

$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}, \text{CH}_3$ 等

$\text{R}^5 = \text{PhCH}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{CO}_2, \text{CH}_3\text{O}, \text{PhNH}, \text{CH}_3\text{COCHCO}_2\text{CH}_3$ 等

C-O 結合の切断および CO の挿入反応を組み合わせることによりアリル化合物のカルボニル化反応が起こる^{98,99)}。

また $\text{Ni}(\text{CO})_4$ は酢酸アリルと反応してビアリルを生ずる¹⁰⁰⁾。

これらの反応はいずれも錯体によるアリル化合物の C-O 結合の活性化と開裂反応を利用した合成反応といえる。

4.2. $\text{Ni}(\text{O})$ とフェニルエステルの反応によるオレフィンおよびビフェニルの合成 最近 4-カルボメトキシフェニルエステルが $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ と反応し C-O の切断反応 (Type A) および脱カルボニル反応を経由してオレフィンとアルカンを生成する反応が報告された¹⁰¹⁾。

また安息香酸誘導体と $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ の反応によるビアリルの合成も知られるようになった。

4.3. エステルとアルコールのエステル交換反応 金属への酸化的付加反応ではないと思われるが、C-O 結合の開裂を伴った反応として遷移金属アルコキシドによるエステルの交換反応がある。たとえば $\text{Cu}(\text{OPh})(\text{PPh}_3)_2$ や $\text{Fe}(\text{OPh})_2\text{bpy}$ はその触媒となる^{61,102)}。

これらの反応は配位したエステルのカルボニル炭素へのアルコールの親核的攻撃によるものと推定されている。

4.4. アリルアルコールおよびエノールエーテルと Grignard 試薬によるクロスカップリング反応 ニッケル触媒によるハロゲン化アリルと Grignard 試薬のクロスカップリング反応は良く知られている。アリルアルコールやエノールエーテルもグリニャール試薬と Ni 触媒の存在下に反応して、C-O 結合の開裂を伴ったクロスカップリング反応をする¹⁰³⁾。

(69) 式の反応では中間体として π アリルニッケル錯体が推定されている。またアリルエーテルとフェニルグリニャール試薬の反応でもアルコキシ基がフェニル基に置換される¹⁰⁴⁾。

4.5. π アリルニッケル錯体とカルボン酸ピリジルエステルの反応 最近 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ とアリルハライドから生成する π アリルニッケル錯体とカルボン酸ピリジルエステルの反応では β, γ -不飽和ケトンが生成することが報告された¹⁰⁵⁾。この反応はエステルの $\text{R}'\text{CO}+\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ 結合の切断を伴っており Type A の C-O の酸化的付加反応であると思われる。

5. 炭素-ハロゲン結合の酸化的付加を利用した合成反応

炭素-ハロゲン結合の遷移金属への酸化的付加反応とそれを利用した合成反応はすでに述べたように数多く知られている。これらについては他の総説等⁴⁻⁹⁾に譲りここではわれわれの研究室で見いだされたいくつかの例を紹介する。

5.1. クロスカップリング反応を利用した直鎖高分子の合成 ニッケル触媒による選択的クロスカップリング反応においてハロゲン化アリールの代わりにジハロゲン化物を用いると、連続的にクロスカップリング反応が起き直鎖状の高分子化合物が合成できる¹⁰⁶⁻¹⁰⁹⁾。

この方法によると分岐がほとんどない高分子化合物が得られる。たとえば α, ω -ジブromoアルカンからは高密度のポリエチレンが生成することが、得られたポリマーの X 線回折や赤外スペクトル等から明らかとなっている。また 1,4-ジブromobenzen や 1,4-ジブromotoluene からはベンゼン環やチオフェン単位が連続的につながったポリフェニレンやポリチエニレンが得られる。このような π 電子を多くもつ直鎖状の高分子化合物は最近注目を浴びている有機半導体として利用される可能性をもっている。事実ヨウ素の蒸気をポリマーに反応させること

(ドーピング)等により、かなり電導性が上がり、半導体としての性質をもったポリマーが得られている。

5.2. ハロゲン化アルキルと CO によるケトンの合成 ハロゲン化アルキルとグリニャール試薬のクロスカップリング反応系中に一酸化炭素を共存させておくと一段で RX と CO からケトンが合成できる¹¹⁰⁾。この反応は中間体と考えられるアルキルニッケル錯体への CO の挿入を経由して進んだものと推定されている。

6. C-H および C-O 結合の酸化的付加に及ぼす因子

はじめに述べたように酸化的付加反応や還元的脱離反応という言葉は反応の原系と生成系における化合物の酸化状態に基づいて命名された言葉であり、その反応機構自体が酸化的あるいは還元的プロセスを経て進行するという内容までを含んだ言葉ではない。

古くから知られていた炭素-ハロゲン結合の遷移金属への酸化的付加反応の機構は Stille¹¹¹⁾, Osborn¹¹²⁻¹¹⁴⁾, Lappart¹¹⁵⁾, Kochi¹¹⁶⁾らにより詳細に研究されており、 $\text{S}_\text{N}-2$ 的のトランス付加、協奏的シス付加およびラジカルを含む電子移動機構等さまざまな反応機構が現在提出されているが、未だに統一的に酸化的付加反応の機構を説明できてはいない。ここでは C-H および C-O 結合の遷移金属への酸化的付加に及ぼす因子や中間段階について理解されるようになってきたいくつかの点について触れる。1~4 で述べたように C-H や C-O 結合の酸化的付加を引き起こすためには次のような条件が必要であると思われる。

(a) 第一に遷移金属化合物には反応基質が反応するために近づくことのできる空の配位座が必要である。

(b) 第二に遷移金属は酸化されやすいこと、すなわち、中心金属の電子密度が高い必要がある。

これらのことは炭素-ハロゲン結合の酸化的付加反応だけではなく、酸化的付加反応一般に共通する必要条件であると思われるが、C-H 結合の酸化的付加では必ずしも遷移金属が低原子価である必要はない場合もあり、溶媒や配位子の影響が大きい場合が多い。また C-O 結合の酸化的付加の場合にはとくに中心金属に配位できる別の官能基をもっていることが近くの C-O 結合の酸化的付加反応を引き起こしやすい傾向があるものと思われる。

C-H 結合の活性化と関連して、最近、有機化合物中の C-H 結合と遷移金属化合物が異常に短い例がいくつ

か報告されている。 $[\text{Ru}(1,5\text{-cod})\text{Cl}_2]_n$ を NBD (ノルボルナジエン) の存在下に亜鉛で還元して得られる錯体 $\text{RuCl}(\text{C}_{21}\text{H}_{25})^{117)}$, $[\text{Fe}\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_3(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})^{+118)}$ および $[\text{Ta}(\text{CHC}(\text{CH}_3)_3)(\text{P}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}_3]_2^{119)}$ 等の X 線または中性子回折による構造解析によれば, 中心金属と C-H 結合の間に異常な相互作用があることが認められ, これらは C-H 結合の活性化の第一段階にあたるのではないかと考えられ注目されている¹²⁰⁾。

おわりに

酸化的付加反応や還元的脱離反応は非常に基本的な反応であり, すでに炭素-ハロゲン結合の酸化的付加反応をたくみに利用した合成反応がいくつか知られるようになってきている。今後 C-H や C-O 結合の酸化的付加を利用した合成反応や新しい型の酸化的付加反応も数多く見出される可能性がある。また酸化的付加反応の機構は炭素-ハロゲン結合の場合を除いてあまり解明されておらず, 還元的脱離反応の機構もよく分っていない。これらの反応を支配する因子が明らかになればさらに金属を用いた合成反応をもっと自由に設計し, 行うことができると思われる。

(昭和 54 年 12 月 25 日受理)

文 献

- 1) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, **1966**, 1711
- 2) R. E. Harmon, S. K. Gupta, D. J. Brown, *Chem. Rev.*, **73**, 21 (1973) and references therein.
- 3) P. W. Jolly, G. Wilke, "The Organic Chemistry of Nickel", Academic Press, New York, London, **1975**, p. 281
- 4) J. K. Kochi, "Organometallic Mechanisms and Catalysis", Academic Press, New York, London, **1978** and references therein
- 5) 萩原, 城, 化学増刊 54, 有機金属の反応, 化学同人, **1972**, p. 57
- 6) J. Halpern, *Accounts Chem Res.*, **3**, 386 (1970)
- 7) L. Vaska, *Accounts Chem Res.*, **1**, 335 (1968)
- 8) J. P. Collman, *Accounts Chem Res.*, **1**, 136 (1968)
- 9) J. K. Stille, K. S. Y. Lau, *Accounts Chem Res.*, **10**, 435 (1977)
- 10) D. H. Gerlach, A. D. Kane, G. W. Parshall, J. P. Jesson, E. L. Mutterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3543 (1971)
- 11) P. Fitton, M. P. Johnson, J. E. McKeon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1968**, 6
- 12) P. Fitton, J. E. McKeon, B. C. Ream, *J. Chem. Soc., D*, **1968**, 370
- 13) L. Malatesta, C. Cariello, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2323
- 14) C. D. Cook, G. S. Jauhal, *Can. J. Chem.*, **45**, 301 (1967)
- 15) D. E. Webster, "Adv. Organometal. Chem", Vol 15, Academic Press, New York, London, p. 147 and references therein
- 16) A. D. Ketley, L. P. Fisher, A. J. Berlin, C. R. Morgan, E. H. Gorman, T. R. Steadman, *Inorg. Chem.*, **6**, 657 (1967)
- 17) K. Maruya, T. Mizoroki, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 993 (1973)
- 18) J. M. Davidson, C. Triggs, *J. Chem. Soc., A*, **1968**, 1324, 1331
- 19) Y. Fujiwara, I. Moritani, S. Danno, R. Asano, S. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7166 (1969)
- 20) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5535 (1968); **91**, 6707 (1969)
- 21) K. Mori, T. Mizoroki, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 758 (1976)
- 22) G. W. Parshall, *Accounts Chem. Res.*, **3**, 139 (1970) and references therein
- 23) H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.*, **72**, 231 (1972)
- 24) H. -P. Abicht, K. Issleib, *Z. Chem.*, **17**, 1 (1977)
- 25) G. W. Parshall, W. H. Knoth, R. A. Schunn, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4990 (1969)
- 26) T. Ito, S. Kitazume, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3011 (1970)
- 27) A. Yamamoto, L. S. Pu, S. Kitazume, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3071 (1967)
- 28) G. Hata, H. Kondo, A. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2278 (1968)
- 29) M. A. Bennett, D. L. Milner, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6983 (1969)
- 30) E. W. Ainscough, S. D. Robinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 863
- 31) J. Chatt, J. M. Davidson, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 843
- 32) C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4080 (1978)
- 33) S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6073 (1976)
- 34) M. L. H. Green, P. J. Knowles, *J. Chem. Soc., A*, **1971**, 1508
- 35) C. Giacometti, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 1114
- 36) K. L. T. Wong, J. L. Thomas, H. H. Brininger, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3694 (1974)
- 37) S. Komiya, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Organometal. Chem.*, **42**, C 65 (1972)
- 38) S. Komiya, A. Yamamoto, S. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2553 (1976)

- 39) M. A. A. F. de C. T. Carrondo, B. N. Chaudret, D. J. Cole-Hamilton, A. C. Skapski, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 463
- 40) S. Komiya, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1975**, 475
- 41) S. Komiya, T. Ito, M. Cowie, A. Yamamoto, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3874 (1976)
- 42) C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1742 (1979)
- 43) M. Kubota, A. Miyashita, S. Komiya, A. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.*, **139**, 111 (1977)
- 44) A. J. Deeming, M. Underhill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 277
- 45) A. J. Deeming, S. Hasso, M. Underhill, A. J. Canty, B. F. G. Johnson, W. G. Jackson, J. Lewis, T. W. Matheson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 807
- 46) J. B. Keister, J. R. Shapley, *J. Organometal. Chem.*, **85**, C29 (1975)
- 47) A. J. Deeming, M. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton.*, **1974**, 1415
- 48) C. W. Bradford, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1967**, 384
- 49) C. W. Bradford, R. S. Nyholm, G. J. Gainsford, J. M. Guss, P. R. Ireland, R. Mason, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 87
- 50) C. C. Yin, A. J. Deeming, *J. Chem. Soc., Dalton.*, **1974**, 1013
- 51) S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7577 (1978)
- 52) T. Yamamoto, M. Kubota, A. Miyashita, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1835 (1978) and references therein
- 53) N. Marsich, A. Camus, *J. Organometal. Chem.*, **81**, 87 (1974)
- 54) N. Marsich, A. Camus, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 275 (1977)
- 55) A. Camus, N. Marsich, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Chem. Soc. Dalton.*, **1975**, 2560
- 56) T. Tsuda, T. Nakatsuka, T. Hirayama, A. Saegusa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 557
- 57) C. F. Lochow, R. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1281 (1976)
- 58) J. W. Suggs, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 640 (1978)
- 59) J. Tsuji, K. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 94 (1968)
- 60) H. Horino, T. Ito, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1978**, 17
- 61) S. Komiya, S. Tane-ichi, A. Yamamoto, T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 673 (1980)
- 62) J. L. Garnett, R. J. Hodges, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4546 (1967)
- 63) R. J. Hodges, J. L. Garnett, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1673 (1968)
- 64) J. L. Garnett, *Catal. Rev.*, **5**, 229 (1972) and references therein
- 65) E. K. Barefield, G. W. Parshall, F. N. Teble, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5234 (1970)
- 66) R. J. Hodges, D. E. Webster, P. B. Wells, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 462
- 67) R. J. Hodges, D. E. Webster, P. B. Wells, *J. Chem. Soc., A*, **1971**, 3230
- 68) A. E. Shilov, *Pure & Appl. Chem.*, **50**, 725 (1979)
- 69) G. W. Parshall, W. H. Knoth, R. A. Schunn, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4990 (1969)
- 70) J. Tsuji, *Accounts Chem. Res.*, **2**, 144 (1969)
- 71) H. Takahashi, J. Tsuji, *J. Organometal. Chem.*, **10**, 511 (1967)
- 72) 辻 二郎, 有合化, **35**, 10 (1977)
- 73) 大塚齊之助編, 金属錯体による新しい合成反応, 化学の領域増刊 89 号, 南江堂 p.185
- 74) B. M. Trost, P. E. Strege, L. Webster, T. J. Fullerton, T. J. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3407, 3416, 3426 (1978)
- 75) D. C. Bradley, "Progress in Inorganic Chemistry", Vol 2, Interscience Publishers Inc., New York (1960) p.303
- 76) T. Nishiguchi, K. Tachi, K. Fukuzumi, *J. Org. Chem.*, **40**, 237, 240 (1975)
- 77) H. Imai, T. Nishiguchi, K. Fukuzumi, *J. Org. Chem.*, **41**, 665 (1976)
- 78) T. Nishiguchi, K. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1893 (1974)
- 79) J. Ishizu, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1976**, 1091
- 80) T. Yamamoto, J. Ishizu, T. Kahara, A. Yamamoto, *VIIIth Int. Conf. Organometal. Chem.*, **1977**, Kyoto (Japan) Abstr, p.152
- 81) 石津, 山本, 山本, 有機合成化学総合研究発表会要旨集, 1978, 東京, p.9
- 82) T. Yamamoto, J. Ishizu, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1979**, 991
- 83) T. Yamamoto, J. Ishizu, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1979**, 1385
- 84) T. Kohora, S. Komiya, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1979**, 1513
- 85) 石津純一博士論文, 東京工業大学 1979
- 86) J. J. Eisch, K. R. Im, *J. Organometal. Chem.*, **139**, C45 (1977)
- 87) S. Komiya, A. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 523
- 88) S. Komiya, A. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.*, **87**, 333 (1975)

- 89) K. Maruyama, T. Ito, A. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.*, **155**, 359 (1978)
- 90) K. Maruyama, T. Ito, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 849 (1979)
- 91) D. C. Bradley, M. M. Faktor, *Trans Faraday Soc.*, **1959**, 2117
- 92) E. E. Van Tamelen, B. Akermarck, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1552 (1969)
- 93) K. E. Atkins, W. E. Walker, R. M. Manyik, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 3821
- 94) J. Tsuji, T. Yamakawa, M. Kato, T. Mandai, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 2075
- 95) H. Onoue, I. Moritani, S. Murahashi, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 121
- 96) K. Takahashi, A. Miyake, G. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 230 (1972)
- 97) G. P. Chiushi, G. Salerno, F. Dallatomasina, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 793
- 98) W. T. Dent, R. Long, G. H. Whitfield, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1588
- 99) J. Tsuji, J. Kiji, S. Imamura, M. Morikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4359 (1964)
- 100) N. L. Bauld, *Tetrahedron Lett.*, **1962**, 859
- 101) M. Mori, Y. Hashimoto, Y. Ban, *26th Symposium Organometal. Chem., Jpn.*, Abstract p. 72
- 102) M. Kubota, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 146 (1979)
- 103) C. Chuit, H. Felkin, C. Frajerma, G. Roussi, G. Swierczewski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1968**, 1604
- 104) E. Wenkert, E. L. Michelotti, C. S. Swindell, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2246 (1979)
- 105) M. Onaka, T. Gto, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, **1979**, 1483
- 106) T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1977**, 353
- 107) T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2091 (1978)
- 108) T. Yamamoto, K. Sanechika, Y. Hayashi, A. Yamamoto, *Polymer Sci.*, **17**, 181 (1979)
- 109) K. Sanechika, T. Yamamoto, A. Yamamoto, 28 回高分子討論会, 大阪, *Polymer Reprints. Jpn.*, Vol 28, p. 966
- 110) T. Yamamoto, T. Kohara, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1976**, 1217
- 111) K. S. Y. Lan, P. K. Wong, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5382, 5841 (1976)
- 112) J. S. Bradley, D. E. Connor, D. Dolphin, J. A. Labinger, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4043 (1972)
- 113) J. A. Labinger, A. V. Kramer, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7908 (1973)
- 114) A. V. Kramer, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7832 (1974)
- 115) M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 948
- 116) T. T. Tsou, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6319 (1979)
- 117) K. Itoh, N. Oshima, G. Jameson, J. A. Ibers, *26th Symposium Organometal. Chem. Jpn.*, Kyoto, Abstract p. 52. 1977
- 118) J. M. Williams, R. K. Brown, A. J. Schulz, G. D. Stucky, S. D. Ittel, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7407 (1978)
- 119) A. J. Schulz, J. M. Williams, R. R. Schrock, G. A. Rupprecht, J. D. Fellman, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1592 (1979)
- 120) F. A. Cotton, T. LaCour, A. G. Stanislawski, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 754 (1974)

会 費 ご 送 金 方 お 願 い

会費の未納者が多いと会務遂行に支障を来しますので、会務が円滑に行なえます様に本年度会費を急ぎ納入下されたくご協力の程お願い申し上げます。

会則で「会員は会費を前納すること」となっております。

昭和55年度(1月～12月)会費

正 会 員	7,000 円/年
学生会員	3,000 円/年

◎ご送金は・現金書留・小為替

- ・振替口座(東京0-157690番 用紙は昨年12月号綴込をご利用頂くか、郵便局の窓口でご請求下さい。)
- ・銀行振込(第一勧業銀行飯倉支店普通預金口座 No. 058-1000014)

◎お願い 銀行振込みをご利用の方は事前に会員番号、氏名、所属等をお知らせ下さい。