二座配位子としての α, ω -ジホスフィン

林 輝 幸*

α, ω -Diphosphines as Bidentate Ligands.

Teruyuki HAYASHI*

Effects of the structure of diphosphines, especially of n in $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ (PnP), on the structure, reactivity, catalytic activity and selectivity, and asymmetric induction ability of transition metal complexes are described. The catalytic activity and selectivity change variously depend on n when PnP are used with catalyst metal complexes. P2P is suitable when chelating species is active, while P3P or P4P is superior when dissociation of the diphosphine is necessary. In asymmetric reactions, the diphosphines which form rigid coordination structure bring about high optical yield.

1. はじめに

ホスフィン配位子は、その孤立電子対を遷移金属原子に供与してできる σ -結合と、金属上の d 電子がリンの $3d$ 空軌道に逆供与されてできる π -結合とによって金属原子と結合し、錯体を安定化すると共に、その反応性を制御するものである。一分子中に二つのホスフィノ基を有する α, ω -ジホスフィンは、これにキレート安定化¹⁾の効果も加わって安定な錯体²⁾を与えるために、錯体触媒反応においてはむしろ触媒毒とさえ考えられていた。 α, ω -ジホスフィンとして最も一般的なものは、 α, β -型の 1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ (以下 PnP と略す) において $n=2$ の場合であるが、このものは 5 員環キレートをつくるために最も配位性が強く、従って安定錯体を形成する場合が多かった。しかしながらこの 10 年程の間に、そのメチレン鎖の長さ n を変えることにより配位構造が様々に変化することが明らかにされ、従来のモノホスフィン配位子では考えられなかったような活性、選択性が、錯体触媒反応において実現されてきている。中でも不斉触媒反応用配位子として用いられた場合、100% 近い光学収率を達成するなど、 α, ω -ジホスフィンは錯体配位子のエースと考えられるようになってきた。ジホスフィンの最大の特徴は、電子的には対応する二分子のモノホスフィンと同等だが、通常

の長さのものでは *trans* 配位をすることが不可能で、*cis*-キレート構造のみを与えて錯体種を単純化したり、架橋構造などモノホスフィンとは異なる構造の錯体をつくるという点にある。

本稿では、1982 年前半までの主な文献によって、前半で、 α, ω -ジホスフィンの構造がその遷移金属錯体の構造、安定性、および反応性に与える効果を概観し、後半では、ジホスフィンの構造、特にその長さが錯体触媒の活性、選択性に顕著な効果を与える例について概説したい。さらに、立体選択性の一種であるエナンチオ面区別性を目的とする不斉合成触媒配位子については、近年目覚ましい勢いで各種の構造のものが合成されているので、特に節を設けてその骨格構造によって分類して述べる。なおジホスフィンと同様の役割を果たす二座配位子として、ジホスフィナイト ($\text{R}_2\text{PO}-\text{OPR}_2$)³⁾、ビスアミノホスフィン ($\text{R}_2\text{PN}-\text{NPR}_2$)⁴⁾ など、色々の長さのものが開発されているが、これらは亜リン酸エステルおよびアミドと考えられる構造のものであるので、本稿では紙幅の制限もあり、リン原子の三つの置換基がすべて炭素で結合している本来のホスフィン誘導体に限定した。

2. α, ω -ジホスフィンの長さ と 錯体の構造、反応性

配位子としての性質は電子的性質と立体的性質に分けて考えることができ、モノホスフィンの場合には、ニッケルカルボニルホスフィン錯体の ν_{CO} 、および Tolman によって提唱された、ニッケル原子から配位子にフォーン

* 化学技術研究所 ()
National Chemical Laboratory for Industry
()

デルワールス半径で接する円錐の頂角であるコーン・アングル (θ) とによって、ほぼ定量的に議論できる⁵⁾。しかしながら、キレート効果のあるジホスフィンの場合にはこれらの指標では不十分であり、長さ、すなわち n の値による変化を比較している場合が多く⁶⁾、錯体の構造、反応性は中心金属の種類、価数によって様々に変わる。そこで n による変化の様子を中心金属別に述べる。

2.2 VIb 族錯体 クロム、モリブデンの錯体で、PnP のキレート化力が直接比較されている。PnP が単座配位したペンタカルボニル錯体が CO を失ってジホスフィンがキレート化する速度を測定すると⁷⁾、クロムの場合、 $P3P < P2P < P1P$ で、長さが短いほど速い。この序列は、生成するキレート環が四員環で不安定なはず

の $P1P$ が速いことから考えて、金属原子を攻撃するリン原子が近くにあるほど反応性が高いことを示している。

2.3. VIII b 族錯体

2.3.1. 鉄、コバルト、ニッケル 鉄錯体の場合には、価数、反応条件により、生成するジホスフィン錯体の構造が変わる。塩化第一鉄を CO 下で $P2P$ と反応させると⁸⁾、キレート錯体 $FeCl_2(CO)_2(P2P)$ が生成する。一方、各種の鉄カルボニルと $P2P$ との反応では⁹⁾、表

Table 1 Reaction product of ironcarbonyl and PnP.

Reaction	PnP		
	$n=1$	$n=2$	$n=3, 4$
Thermal			
Photo-chemical			

1 に示すように熱反応と光反応で生成錯体の構造が異なり、熱反応ではキレート錯体と架橋錯体が生成するが、光照射下では架橋錯体のみ生成し、熱でキレート錯体になる¹⁰⁾、光照射下では、 $n=1 \sim 4$ ですべて架橋錯体となる¹¹⁾。

塩化コバルトと PnP を反応させると生成する $CoCl_2$ (PnP) は、 $n=1 \sim 5$ ですべてキレート四面体構造であるが^{12, 13)}、 $Co_2(CO)_8$ と PnP の反応では $n=2$ と $n=4$ で Co に配位する PnP の数が異なり¹⁴⁾、 $0^\circ C$ で生成す

Table 2 Structure of nickel-diphosphine complex.

Reaction	PnP					
	PPh_3	$P1P$	$P2P$	$P3P$	$P4P$	$P5P$
$NiCl_2 + PnP \rightarrow NiCl_2PnP$	Tetra-hedral ¹⁵⁾	Square Planar ¹⁶⁾ $NiCl_2 \begin{matrix} P1P \\ P1P \end{matrix}$ Monodentate	Chelate ¹⁶⁾ Square Planar	Chelate ^{16, 17)} Sq. Pl. $\updownarrow$ Tetrahedral	Chelate ¹²⁾ Tetrahedral	Chelate ¹²⁾ Tetrahedral
$Ni(CO)_4 + PnP \rightarrow Ni(CO)_2PnP^{18)}$		Chelate	Chelate	Chelate		
$Ni(COD)_2 + 2 PnP \rightarrow Ni(PnP)_2^{19)}$		$\begin{matrix} P1P \\ P1P \end{matrix} Ni \begin{matrix} P \\ P \end{matrix}$	Bischelate	Bischelate	Bischelate	

Table 3 Reactivity of $Ni(PnP)_2$.

Reactant	$n=2$	$n=3$	$n=4$
$CO^{19)}$	$Ni(CO)(P2P)(P2P)'$	$Ni(CO)_2(P3P)$	$Ni(CO)(P4P)(P4P)' \xrightarrow{CO} Ni(CO)_2(P4P)$
$PhBr^{20)}$		No Reaction	$PhNiBr(P4P)$
$PhCOBr^{20)}$		$PhCONiBr(P3P)$	$NiBr_2(P4P) + Ni(CO)(P4P)(P4P)'$
$HCN^{21)}$	Slow Reaction	Slow Reaction	$HNiCN(P4P)(P4P)'$

(PnP)' monodentate diphosphine

Table 4 Structure and reactivity of rhodium-diphosphine complex in solution.

Reaction	PnP	n=1	n=2	n=3	n=4	DIOP
$[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$ + 2 PnP ^{24, 25)}						
$[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$ + excess PnP ²⁵⁾						
Non Polar $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_{14})_2]$ ²⁶⁾ + 4 PnP		$\text{RhCl}(\text{P}1\text{P})_2$	$[\text{Rh}(\text{P}2\text{P})_2]^+$ Cl^- ²⁷⁾ sqpl	$[\text{Rh}(\text{P}3\text{P})_2]^+$ Cl^- ²⁷⁾ sqpl	$\text{RhCl}(\text{P}\sim\text{P})_2$	
Polar		$[\text{Rh}(\text{P}1\text{P})_2]^+$ Cl^-	$\uparrow$	$\uparrow$		$[\text{Rh}(\text{DIOP})_2]^+$ Cl^-
$[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_{14})_2]$ + 4 PnP + NaBH_4 ²⁶⁾		Decomp.	$\text{HRh}(\text{PnP})_2$		No Reaction	$\text{HRh}(\text{DIOP})_2$
$[\text{Rh}(\text{PnP})_2]^+$ + CO ^{28, 29)}			No Reaction	$[\text{Rh}(\text{CO})-(\text{P}3\text{P})_2]^+$ Bischelate

るイオン性錯体は $[(\text{P}2\text{P})_3\text{Co}_2(\text{CO})_4][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ と $[(\text{P}4\text{P})\text{Co}(\text{CO})_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ で、それぞれ加熱すると、 $[(\text{P}2\text{P})\text{Co}(\text{CO})_2]_2$ と $[(\text{P}4\text{P})\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ に変わる。

ニッケル錯体の場合にも、表2に示すように価数、前駆体、 n によって構造が変わるが、 $n=1$ 以外はすべてキレートのようなものである。こうして生成する $\text{Ni}(\text{PnP})_2$ 錯体に対する CO 付加および酸化的付加反応の反応性は、表3に示すように n によって異なっており、一般に $n=2, 3$ の場合に比べて、 $n=4$ の場合に酸化的付加に対する反応性が高い。

2.3.2. ルテニウム 塩化ルテニウムを水-エタノール中で PnP と還流すると、 $n=1-3$ ではビスキレート錯体 $\text{RuCl}_2(\text{PnP})_2$ が生成するが^{22, 23)}、 $n=4$ の場合には架橋構造の $\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{P}4\text{P})_3$ が生成する²³⁾。

2.3.3. ロジウム、イリジウム ロジウム錯体の場合には、 n によって配位構造が大きく変わるのが特徴であり、表4に示すように Cl や CO の有無によって変化するが、一般に $n=2$ の場合にキレートが特に安定で、 $\text{cis-Ph}_2\text{PCH=CHPPh}_2$ (1) の場合もビスキレート陽イオン錯体が生成する。これらの錯体と Cl_3 , HCl , MeI な

どとの反応性も比較されている²⁵⁾。

Hughes ら³⁰⁾ は、 $\text{P}4\text{P}$ およびその誘導体である DIOP $[(2R, 3R)-2, 3\text{-O-イソプロピリデン-1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)}-2, 3\text{-ブタンジオール}]$ や 2 のほか、 $\text{P}3\text{P}$, DPPF $[1, 1'\text{-ビス(ジフェニルホスフィノ)} \text{フェ}$

ロセン] のヒドリドカルボニル錯体の ^31P NMR 線型解析を行い、*apical* 位に H と CO が配位し、三つの *equatorial* 位に二分子のジホスフィンが、一分子はキレートで、もう一分子は単座で、それぞれ配位した三方両錐型で、単座のジホスフィンは解離し易いことを示した。この構造が後述するヒドロホルミル化反応の活性種であり、 $\text{P}4\text{P}$ の場合は P/Rh 比を上げていくとすべて単座となるが、DIOP や 2, DPPF の場合はキレートが安定で、これが直鎖体の生成割合の高い原因と考えられる。

イリジウム錯体の場合にも、ロジウム錯体と同様な n の値と構造との関係が認められる³¹⁾。

2.3.4. パラジウム、白金 パラジウム錯体ではロジウムの場合ほどには、 n の値によってジホスフィンの配

Table 5 Structure of platinum (II)-diphosphine complex.

Type	P 1 P	P 2 P	$\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPh}_2$ 1	P 3 P	P 4 P
$\text{PtCl}_2(\text{PnP})^{31, 35)}$	<i>cis</i> Mononuclear Chelate	<i>cis</i> Mononuclear Chelate	<i>cis</i> Dinuclear Bridged	<i>cis</i> Dinuclear Bridged	<i>cis</i> Trinuclear Bridged
$\text{MePtCl}(\text{PnP})^{35)}$	Trinuclear Bridged	Mononuclear Chelate		Mononuclear Chelate	
$\text{Me}_2\text{Pt}(\text{PnP})^{36)}$	<i>cis</i> Mononuclear	<i>cis</i>		<i>cis</i> Mononuclear	<i>cis</i>

位様式は変化しない。 $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ とジホスフィンの反応で生成する錯体のX線結晶構造解析より³²⁾, $n=1\sim3$ の場合にはすべて正方平面型のキレート構造であるが, 1および $n=4$ の場合には, *cis* の錯体がジホスフィンで架橋した複核錯体となる³¹⁾。

チオシアナト錯体 $\text{Pd}(\text{CNS})_2(\text{PnP})$ の場合には興味深い事実が知られており^{33, 34)}, $n=1\sim3$ の間で CNS 基の配位様式が変わる。 $n=1$ では通常のように二つとも S 配位であるが, $n=2$ では片方が N 配位となり, $n=3$ では両方とも N 配位となる。キレートの $\angle \text{PPdP}$ が 73.3° ($n=1$), 85.1° ($n=2$), 89.3° ($n=3$) と n と共に大きくなることによる立体障害で, S 配位が不可能になるためと考えられる。

白金錯体の場合には, 表 5 に示すように, 同じ二価でも他の配位子の種類によって構造が異なってくる。 $\text{PtCl}_2(\text{P}1\text{P})$ を NaBH_4 還元して $\text{Pt}(\text{I})$ とすれば架橋構造の複核錯体となるが³⁷⁾, その構造は下のような A フレーム

型で, この構造の錯体の化学が, P1P を用いて, 多くの金属について展開されている^{38, 39)}。 $\text{PhPtCl}(\text{COD})$ ($\text{COD}=1,5$ -シクロオクタジエン) に P1P を反応させると, 得られる錯体は, やはり上のような A フレーム型である⁴⁰⁾。 $\text{Me}_2\text{Pt}(\text{P}1\text{P})$ を HCl と反応させると, 上と同型 ($\text{R}=\text{Me}$) の A フレーム陽イオン錯体を与える。*trans* 効果の大きな Cl_3Sn 基を持つ $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{DIOP})$ 錯体は, NMR から⁴¹⁾単核のキレート錯体と考えられているが, このことは対応するモノホスフィン錯体が *cis-trans* の平衡混合物である点と対照的で, 後述するヒドロホルミル化触媒活性との関連が注目される。零価の複

核錯体 $\text{Pt}_2(\text{P}1\text{P})_3^{42)}$ と $\text{Pt}_2(\text{P}2\text{P})_2^{43)}$ の場合には, 前者では三分子の P1P が架橋しているが, 後者ではキレートしている上, それぞれの一つのフェニル基が別の白金にオルト金属化した構造が確認された。

このほかに, リン上の置換基がかさ高いために *cis*-キレート配位ができず, n が大きい場合に *trans* 配位する ($t\text{-Bu}$)₂ $\text{P}(\text{CH}_2)_n \text{P}(t\text{-Bu})_2^{44)}$ や, 下のような, その骨格

構造が芳香族の縮環系であるため, P-P 距離の関係で *trans* に配位せざるを得ないジホスフィン⁴⁵⁾ の錯体が知られている。

3. α, ω -ジホスフィンの構造と錯体触媒の活性, 選択性

3.1. 水素化 ロジウム-ホスフィン錯体によるオレフィンの水素化では, 常圧の反応では, PPh_3 とジホスフィン P2P を用いた場合で機構が異なり⁴⁶⁾, P2P を用いた場合はまずオレフィン錯体できてから H_2 と反応するが, PPh_3 の場合には普通⁴⁷⁾ まずジヒドリド錯体ができる。ただし高压で P4P 誘導体を用いた場合には, ジヒドリド錯体为先のようである⁴⁸⁾。

反応速度も n の値によって大きく変化するが, その様式は基質の構造に依存する⁴⁹⁾(図 1)。スチレンの場合は, ジホスフィン中最も高性能な P3P も PPh_3 には劣る。これに対し, α -アセトアミドケイ皮酸の場合には, $n=4, 5$ および DIOP の場合に, モノホスフィンの 10 倍程の活性向上が認められた。上述のように機構が変わるためと考えられるが, 基質のエナミドとしてのキレート配位が, ホスフィンの構造の影響を受けるという立体的理由

Fig. 1 Effect of n in PnP on hydrogenation activity.

も考えられる。イタコン酸の場合には²⁶⁾、反応速度は DIOP, $n=4 > n=3 > n=2 > n=1$ の順であることが報告されている。

シクロヘキサンの水素移動水素化反応においては⁵⁰⁾、モノホスフィンでもジホスフィンでも反応速度差は認められないが、シクロヘキサンの陽イオン性ロジウム錯体による反応では⁵¹⁾、P2P によってもモノホスフィン以上の活性が現れる。

3.2 CO 転化反応 CO と水から水素を製造する CO 転化反応の触媒としてコバルト⁵²⁾、ニッケル⁵³⁾、ロジウム⁵⁴⁾、白金⁵⁵⁾などを用いる場合に、ジホスフィンが触媒活性を高めることが知られており、A フレーム錯体などの複核錯体として効いているようである。

3.3 脱カルボニル化 ベンズアルデヒドの脱カルボニル化反応を $[\text{Rh}(\text{PnP})_2]^+$ を触媒として行うと⁵⁶⁾、115°Cでのターンオーバー数/h は $n=1, 2, 3, 4$ でそれぞれ 0.4, 3.0, 11.0, 0.5 であり、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ の活性はずっと低い。前述の $[\text{Rh}(\text{PnP})_2]^+$ の構造から考えて、ビスキレート陽イオンとして効いていると考えられる。

3.4 ヒドロホルミル化 末端オレフィンのヒドロホルミル化反応に関しては、古典的なコバルト-ホスフィン系についてもジホスフィンの効果が検討されているが⁵⁷⁾、電子的に同等なモノホスフィンに比べて、反応速度も直鎖体への選択性（以下直鎖率と略す）も低下する。ロジウムの場合には、少量の PnP ($2 \leq n \leq 4$) 添加で活性向上が認められるが⁵⁸⁻⁶⁰⁾、その効果は PPh_3 大過剰の場合にはおよばない。P4P の誘導体である剛直な環骨格を持つ 2 や DIOP はさらに反応速度、直鎖率を高め^{30, 61)}、同程度の速度を与える DPPF は直鎖率が高く、フェロセン環に電子吸引性置換基をつけることによって、さらに速度も選択性も向上する⁶²⁾。なお、内部オレフィンのコバルト触媒による反応では、PnP のうちで P2P が特異的に末端への異性化を抑える⁶³⁾。

Fig. 2 Relative rate in hydroformylation of ethyl acrylate.

Fig. 3 Relative rate in hydroformylation of 1-pentene.

筆者ら⁶⁴⁾によって検討されたロジウム触媒によるアクリル酸エチルの反応では、 $2 \leq n \leq 4$ の場合に、モノホスフィンやホスフィンなしの場合に比べて数 10 倍の活性と、96%以上の α -体選択性が実現されている（図 2）。このような現象は他の基質では見られず、アクリル酸エチルの $\text{C}=\text{C}$ と $\text{C}=\text{O}$ によるキレート配位による安定化を、 $2 \leq n \leq 4$ のジホスフィンがそのキレート効果によって解除するためと考えられる。コバルト触媒の場合にも⁶⁵⁾、この反応は P2P, 1, $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}_2$ によってモノホスフィンの場合の数倍促進されるが、 β -体が主生成物で、ジホスフィンの構造から考えても、反応促進機構はロジウムの場合とは異なるであろう。

ロジウム触媒によるアリルアルコールの反応はジホスフィンによって阻害されるが、直鎖率は数倍向上する⁶⁶⁾、酢酸アリルの反応は $2 \leq n \leq 4$ のジホスフィンによって促進され、直鎖率も極めて高くなる⁶⁷⁾。

白金-スズ系による末端オレフィンの反応においては、従来⁶⁸⁾、ジホスフィンとして P2P を用いると、速度、直鎖率とも著しく低下することが知られていた。筆者らは^{41, 69)}、種々の PnP を用いたところ、図 3 のように、 $n=4$ で活性、選択性が大きく向上し、P4P のメチレン鎖に剛直な環骨格を有する DIOP, 2, 3, 4 によってさらに活性、直鎖率が向上し、反応速度は PPh_3 使用時の 40 倍、直鎖率は 99% に達することを見出した。かき高

く剛直な骨格構造によって、本来解離しにくいはずのキレート配位子の一方のリン末端が解離、再配位を繰り返す、反応促進効果が現われると共に、高い直鎖率を実現しているようである。

このほか、コバルト触媒によるヒドロホルミル化反応条件での α, β -不飽和カルボニル化合物の水素化⁷⁰⁾、 $\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$ 系でのプロピレンのヒドロホルミル化⁷¹⁾、ケトン化⁷²⁾ などにおいて、 PPh_3 および PnP の中で、 $\text{P}2\text{P}$ が触媒配位子として特に優れていることが知られている。

3.5. ヒドロエステル化 パラジウムを触媒とするヒドロエステル化の場合には、ジホスフィンを用いてもモノホスフィン使用時より反応速度は低下する。しかしカルボキシル化位置の選択性は劇的に変化し、スチレンの場合⁷³⁾、モノホスフィンでは α 体が選択的に生成するのに対し、ジホスフィンを用いると β 体が主になる。 α -メチルスチレンの場合も⁷⁴⁾、モノホスフィン使用時は分枝体が、 DIOP 使用時は直鎖体が、ほぼ選択的に生成する。この傾向は末端オレフィンの場合にも認められ、いずれもキレート配位の立体障害のためと考えられるが、カルボキシル化される炭素とパラジウム化される炭素が異なる機構⁷⁵⁾ も考えられるので、単純ではない。

3.6. ヒドロシアノ化 ニッケル触媒によるブタジエンのヒドロシアノ化では、 PnP を共存させると⁷⁶⁾、 $n=2, 3$ では直鎖体と分枝体が同程度生成するのに対し、 $n=4$ では直鎖体が主生成物となる。

3.7. 共二量化 ブタジエンとスチレンの鉄-アルミ系触媒による共二量化では^{77, 78)}、ジホスフィン共存させると共二量化の選択率が高まり、高性能な順に(転化率/選択率): $\text{P}3\text{P}(100/96) \geq \text{P}2\text{P}(87/81) > 1(97/66) > \text{P}4\text{P}(63/-) > \text{P}1\text{P}(42/-)$ となる。コバルト系触媒でも⁷⁹⁾、 $\text{P}2\text{P}$ は 2PPh_3 で数%であった共二量化の収率を90%に高める。ニッケル系触媒では⁸⁰⁾、 $n=2, 3$ のみが共二量体を与え、他の n の時や 2PPh_3 の場合はブタジエンのみのオリゴマーを与える。すなわち、中心金属によらず $n=2, 3$ の PnP は共二量化の選択率を高める働きがある。

3-ヘキシンの CO_2 雰囲気での Ni 触媒低重合も検討され⁸¹⁾、 PPh_3 や $\text{P}2\text{P}$ 使用時には副生物にすぎなかった CO_2 の付加物(ラクトン)が、 $\text{P}4\text{P}$ を用いると主生

成物となる。

3.8. Grignard クロスカップリング ニッケル触媒による Grignard 試薬とハロゲン化物のクロスカップリング反応においても、ジホスフィンが有効である⁸²⁾。 $n\text{-BuMgBr} + \text{PhCl}$ の反応での活性と選択性を含めた序列は、 $\text{P}3\text{P} > \text{DMPF} > \text{P}2\text{P} > \text{DMPE} > \text{P}4\text{P} > 1 > \text{P}1\text{P}$

である。アリルやビニルの Grignard 試薬の場合には、 π -アリル錯体の生成などによる失活を防ぐため、電子供与性の高い DMPE が最も良い。パラジウム触媒の場合には、 PnP の中でも $\text{P}4\text{P}$ が最も良いが、 DPPF が特に活性、選択性とも良く、ほぼ定量的にクロスカップリング生成物を与える。

以上のように、各反応、基質によって α, ω -ジホスフィンの有効性は様々であるが、 PnP が有効な場合には、 $n=2-4$ の間に最適のものがある場合が多く、キレートが安定なほど有利な場合には $n=2$ が、解離も必要な場合には $n=3, 4$ が適しているというように、5-7 員環キレートの安定性が錯体触媒の活性、選択性に対して重要な役割を果たしている場合が多い。

4. 不斉合成用触媒配位子としての α, ω -ジホスフィン

分割法によって得られる P 不斉のモノホスフィン^{83, 84)}、および光学活性な天然物から容易に誘導される DIOP ⁸⁵⁾ の成功を契機として、現在までに極めて多数の光学活性ホスフィンが合成されている⁸⁶⁾。一般に不斉な配位構造を固定化することが高い不斉収率の実現に必要なため、その大部分はジホスフィンであり、まず (Z) - α -アセトアミドケイ皮酸の水素化についてその不斉誘導能がチェックされている。表6に各ジホスフィンの構造と、反

Table 6 Asymmetric hydrogenation of (Z) - α -acetamidocinnamic acid.

α, β -Diphosphine

	*	R	Optical yield % (Configuration)
	R	Me (PROPHOS)	91 % (S) ⁸⁷⁾
	R	$\text{Ph}-\text{CH}_2$	99 % (S) ⁸⁹⁾
	R	$\text{PhCH}_2\text{OCH}_2$	87 % (S) ⁹⁰⁾
	R	$t\text{-BuOCH}_2$	86 % (S) ⁹⁰⁾
	S	Ph	82 % (R) ⁹¹⁾
	R	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	91 % (S) ⁹²⁾

	89 % (R) ⁸⁸⁾		
	18 % ⁹³⁾		
	96 % (S) ⁹⁴⁾		
	95 % (S) ⁹⁵⁾		
	62 % (R) ⁹⁶⁾		
	94 % (S) ⁹⁷⁾		
α, γ-Diphosphine			
	20 % (S) ⁹⁸⁾		
	93 % (R) ⁹⁸⁾		
	15 % ⁹⁹⁾		
α, δ-Diphosphine			
	Optical yield % 差		
	(Ref. 100)	(Ref. 101~2)	(Ref. 103)
	15 % (R)		
P=PPh ₂	91 % (R)	72 % (R)	
P=DBP		26 % (S)	
P=PPh ₂	73 % (R)	81 % (R)	
P=DBP	23 % (S)	28 % (S)	
Ar = o-Tol	27 % (R)		
2,5-Me ₂ C ₆ H ₄	44 % (R)		
m-Tol	88 % (R)		
o-An	31 % (S) ¹⁰⁴⁾		
	78 % (R)		
	80 % (R)		
	81 % (S)	63 % (S)	63 % (S)
	81 % (S)		

	36 % (S)		35 % (S)
P=DBP		26 % (R)	
	81 % (S)		
			% (R)
	91% ¹⁰⁵⁾	91-8% ¹⁰⁶⁾	99% ¹⁰⁷⁾
COO-t-Bu (BPPM)	CONHR (CAPP)	(S-BINAP)	

 α, ϵ -Diphosphine

	7% (S) ¹⁰⁸⁾		78% (S) ¹⁰⁹⁾
(1R, 3S)		(DIOXOP)	

 α, ζ -Diphosphine

	54% (S) ¹¹¹⁾		18% (R) ¹¹²⁾
(S)			

Ferrocene

	93% (S) ¹¹⁰⁾
(S, R-BPPFA)	

応条件が異なるためあくまでも参考値ではあるが、生成する *N*-アセチルフェニルアラニンの優勢絶対配置、光学収率 (OY) を示す。

4.1. 不斉水素化 5員環キレートを形成する P2P 誘導体である α, β -ジホスフィンの場合、メチル基を有するだけの PROPHOS⁸⁷⁾, CHIRAPHOS⁸⁸⁾ によって 89-91 % の光学収率が得られており、他の置換基を有するものも多数試みられて、いずれの場合も 90 % 前後の光学収率が達成されており、ベンジル基を有する場合⁸⁹⁾ には 99 % に達した。天然物の剛直な骨格を利用した NORPHOS⁹⁴⁾ や PHELLANPHOS⁹⁵⁾、二つの不斉ホスフィノ基を結合した DIPAMP⁹⁷⁾ では、95 % 前後の光学収率が得られている。P3P 誘導体である α, γ -ジホスフィンの場合には、二つのメチル基を有する場合のみ高い不斉誘導を示す⁹⁸⁾。以上の配位子は、従来の錯塩化学におけるジアミン配位子の配座に関する研究¹¹³⁾ が基礎になっており、キレート環の配座が固定される場合に、90

%前後の高い光学収率が達成されている。

α, δ -ジホスフィンについては、DIOPを中心に β, γ 位の炭素が環の一部を形成している構造のジホスフィンの効果が調べられており¹⁰⁰⁻¹⁰⁴、二つのホスフィノメチル基の間の二面角が大きいかほど光学収率が高い傾向がある¹⁰¹。環が3員環になると逆に性能が低下するが¹⁰⁰、これは二つのメチレン間の距離が大きすぎ、有効にキレート配位しにくくなるためであろう。同じ α, δ -型で α, β, γ -位がピロリジン骨格に含まれるBPPM¹⁰⁵やCAPP¹⁰⁶はより高い不斉誘導能を示し、1,1-ビナフチル基に含まれるBINAP¹⁰⁷では、配座が一つに決まるため、99%の光学収率が達成される。

α, ϵ -以降のジホスフィンでは、一般に不斉誘導能は低下する。フェロセンを介するジホスフィン¹¹⁰は高い不斉誘導能を示し、その光学活性側鎖の置換基を替えることにより、各種の基質の水素化に有効となる¹¹⁴⁻¹¹⁷。

DIOPを始め、BPPM(以上 α, δ)、DIPAMP、CHIRAPHOS、PROPHOS(以上 α, β)などは多くの基質の不斉水素化に適用され、かなりの光学収率が達成されている¹¹⁸⁻¹²³。

4.2 不斉ヒドロホルミル化 触媒的な不斉ヒドロホルミル化の試みは、まずコバルト-イミン錯体¹²⁴、ロジウム-モノホスフィン錯体¹²⁵⁻¹²⁷を用いて行われたが、その後の研究は主に、DIOPその他の光学活性 α, δ -ジホスフィンのロジウム錯体を用いて行われている¹²⁸⁻¹³¹。しかし光学収率は、最も高いスチレン、*cis*-2-ブテンの場合でも20%前後で、他の基質や、白金錯体を用いた場合は¹³²、10数%以下にとどまっていた。しかし、DIOPの Ph_2P 基をDBP(5-*H*-ジベンゾホスホリル)基に替えたDBP-DIOP(6b)およびその4員環類縁体を用いることにより、光学収率は2倍程度に高まる¹³³⁻¹³⁵。一例として、図4にロジウム触媒による*cis*-2-ブテンの反応

Fig. 4 Asymmetric hydroformylation of *cis*-2-butene.

における、各ジホスフィンによる光学収率の変化を示す。6bを用いると、*N*-ビニルイミドの反応¹³⁶でも30%以上の光学収率が達成され、酢酸ビニルの場合¹³⁷には50%に達する。白金触媒を用いた場合、100℃では6bの性能は6aの程度であるが¹³⁴、ごく最近¹³⁸、この系が反応温度を下げるだけでスチレンを95%の光学収率でヒドロホルミル化するという驚くべき結果が報告されている。

4.3 不斉ヒドロエステル化 この反応は専らパラジウム-DIOP系を触媒として行われており¹³⁹⁻¹⁴² α -メチルスチレンの場合に反応が特に選択的で、最高59%の不斉収率が達成された。筆者らはこの反応に5-7を適用し¹⁴³、やはりDBP基を有する6b, 7bが最も有効であることを示し、最高69%の光学収率を達成した。

ヒドロエステル化の類縁反応としてノルボルネンのヒドロシアノ化反応がPd(0)-DIOP錯体を触媒として行われているが¹⁴⁴、光学収率は低い。

4.4 Grignard クロスカップリングほか まずDIOP-ニッケル錯体で行われたが、光学収率は10%台

であった¹⁴⁵⁻¹⁴⁶。この反応をBPPFA(34%¹⁴⁷)、Pd錯体では46%¹⁴⁸)、PROPHOS(44%¹⁴⁹)、NORPHOS(67%¹⁵⁰)などのジホスフィンを用いて行くと高い不斉誘導が起るが、最も高い光学収率は、むしろアミノモノホスフィンによって達成(94%)されている¹⁵¹⁻¹⁵²。

このほか、 π -アリル錯体を中間体とする不斉アリル化¹⁵³⁻¹⁵⁵。ハロゲン化メタンの不斉付加など¹⁵⁶が、いずれもDIOPを配位子として行われている。

5. おわりに

以上、 α, ω -ジホスフィンの配位子としての役割を、主に配位子の構造と錯体の構造、反応性、触媒活性の観点から概観した。これらジホスフィンの配位子としての有効性が認識されるにつれて、その二座配位子としての機能をさらに高度化ないしは強化する意味を持つ二つの方向が、この数年来開かれつつある。第一はトリホスフィンなどの三座配位子の使用であり¹⁵⁷、この配位子はジホスフィン+束縛されたホスフィン末端と考えることができ、錯体の配位数との関係で不利にならなければ、選択的な錯体触媒反応の展開も期待される。第二の方向は、非対称ジホスフィンや¹⁵⁸、二つのホスフィノ基の一方を他の配位性の基に替えた非対称二座配位子の使用である。すでにアミノホスフィン¹⁵⁹、ピリジルホスフィン¹⁶⁰、アルシノホスフィン¹⁶¹、ホスフィノホスフィナイト¹⁶²など

が用いられているが、水相に溶解する目的で使われているホスフィノカルボン酸¹⁶³⁾やホスフィノスルホン酸^{164, 165)}なども、遷移金属のホスフィノ有機酸塩の形で、異なる配位様式で二座配位する配位子として、錯体触媒反応における新しい活性、選択性が期待できよう。

この総説のテーマをご示唆いただいた東京大学理学部大木道則教授と、この分野に小生を導いて下さった化学技術研究所織方郁映博士に、深甚なる謝意を表します。

(昭和57年10月25日受理)

文 献

- 1) D. St. C. Black, A. J. Hartshorn, *Coord. Chem. Rev.*, **9**, 219 (1972)
- 2) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **14**, 173 (1972)
- 3) T. Hayashi, M. Tanaka, I. Ogata, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 295
- 4) M. Fiorini, G. M. Giongo, F. Marcati, W. Marconi, *J. Mol. Catal.*, **1**, 451 (1975/76)
- 5) C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, 313 (1977)
- 6) P. E. Garrow, *ibid.*, **81**, 229 (1981)
- 7) J. A. Conner, J. P. Day, E. M. Jones, G. K. McEwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 347
- 8) T. A. Manuel, *Inorg. Chem.*, **2**, 854 (1963)
- 9) W. R. Cullen, P. A. Harbourn, *Can. J. Chem.*, **47**, 3371 (1969)
- 10) J. W. Clarktewis, R. P. Singh, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2825
- 11) P. A. Wegner, L. F. Evans, J. Haddock, *Inorg. Chem.*, **14**, 192 (1975)
- 12) W. D. Horrock, Jr., G. R. Van Hecke, D. D. Hall, *ibid.*, **6**, 694 (1967)
- 13) L. Sacconi, J. Gelsomini, *ibid.*, **7**, 291 (1968)
- 14) D. J. Thornhill, A. R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 2086
- 15) F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Interscience, New York (1972)
- 16) G. R. Van Hecke, W. D. Horrock, Jr., *Inorg. Chem.*, **5**, 1968 (1966)
- 17) J. J. McGravery, J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2531 (1975)
- 18) G. R. Van Hecke, W. D. Horrock, Jr., *Inorg. Chem.*, **5**, 1960 (1966)
- 19) B. Crain, M. Bresse, G. Favero, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **7**, 197 (1971)
- 20) B. Crain, G. Favero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 283
- 21) J. D. Druliner, A. D. English, J. P. Jesson, P. Meakin, C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2156 (1976)
- 22) J. Chatt, R. G. Hayter, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 772, 896, 2605; **1963**, 6017
- 23) M. Bressan, P. Rigo, *Inorg. Chem.*, **14**, 2286 (1975)
- 24) A. R. Sanger, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1975**, 893
- 25) A. R. Sanger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 120
- 26) B. R. James, D. Mahajan, *Can. J. Chem.*, **57**, 180 (1979)
- 27) M. P. Anderson, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, **20**, 4101 (1981)
- 28) L. H. Pignolet, D. H. Doughty, S. C. Novicki, M. P. Anderson, A. L. Casalnuovo, *J. Organomet. Chem.*, **202**, 211 (1980)
- 29) L. H. Pignolet, D. H. Doughty, S. C. Nowicki, A. L. Casalnuovo, *Inorg. Chem.*, **19**, 2172 (1980)
- 30) O. R. Hughes, D. A. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6636 (1981)
- 31) A. R. Sanger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 1971
- 32) W. L. Steffen, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, **15**, 2432 (1976)
- 33) G. J. Palenik, M. Mathew, W. L. Steffen, G. Beran, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1059 (1975)
- 34) G. T. Hunt, A. L. Balch, *Inorg. Chem.*, **21**, 1242 (1982)
- 35) T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 439
- 36) S. Heitkamp, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, **169**, 107 (1979)
- 37) M. P. Brown, R. J. Puddephat, M. Rashidi, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 951
- 38) M. M. Olmsted, H. Hope, L. S. Benner, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5502 (1977)
- 39) C. P. Kubiak, R. Eisenberg, *ibid.*, **99**, 6129 (1977)
- 40) G. K. Anderson, H. C. Clark, J. A. Davies, *J. Organomet. Chem.*, **210**, 135 (1981)
- 41) Y. Kawabata, T. Hayashi, I. Ogata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 462
- 42) M. C. Grossel, M. P. Brown, C. D. Nelson, A. Yavari, E. Kallas, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *J. Organomet. Chem.*, **232**, C 13 (1982)
- 43) D. P. Arnold, M. A. Bennett, M. S. Bilton, G. B. Robertson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 115
- 44) A. J. Pryde, B. L. Shaw, B. Week, *ibid.*, **1973**, 947
- 45) N. J. DeStefano, D. K. Johnson, L. H. Venanzi, *Angew. Chem.*, **86**, 133 (1974)
- 46) J. Halpern, D. P. Riley, A. S. Chen, J. J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8055 (1977)

- 47) J. M. Brown, P. A. Chalonnier, A. G. Kent, B. A. Murrer, D. Parker, P. J. Sidebottom, *J. Organomet. Chem.*, **216**, 263 (1981)
- 48) I. Ojima, T. Kogure, N. Yoda, *Chem. Lett.*, **1979**, 495
- 49) J. C. Poulin, T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.*, **84**, 87 (1975)
- 50) R. Uson, L. A. Oro, R. Sario, M. A. Esteruelas, *ibid.*, **214**, 399 (1981)
- 51) P. Spogliarich, G. Zassinovich, G. Mestroni, M. Graziani, *ibid.*, **198**, 81 (1980)
- 52) 阪東憲一郎, 日本産業技術振興協会技術資料, No. 82, p. 33 (1975)
- 53) P. Giannacaro, G. Vasapollo, A. Sacco, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 1136
- 54) C. P. Kubiak, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3637 (1980)
- 55) A. A. Frew, R. H. Hill, L. M. Muir, K. W. Muir, J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 198
- 56) D. H. Dougherty, L. H. Pignolet, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7083 (1978)
- 57) L. Slaugh, R. D. Mullineaux, *J. Organomet. Chem.*, **13**, 469 (1968)
- 58) A. R. Sanger, L. R. Schallig, *J. Mol. Catal.*, **3**, 101 (1977/78)
- 59) A. R. Sanger, *ibid.*, **3**, 221 (1977/78)
- 60) M. Matsumoto, M. Tamura, *ibid.*, **16**, 209 (1982)
- 61) O. R. Hughes, J. D. Unruh, *ibid.*, **12**, 71 (1981)
- 62) J. P. Unruh, J. R. Christenson, *ibid.*, **14**, 19 (1982)
- 63) W. Corwely, B. Fell, *ibid.*, **16**, 89 (1982)
- 64) M. Tanaka, T. Hayashi, I. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 2351 (1977)
- 65) K. Murata, A. Matsuda, *ibid.*, **53**, 214 (1980)
- 66) C. U. Pittman, Jr., W. D. Honnick, *J. Org. Chem.*, **45**, 2132 (1980)
- 67) M. Matsumoto, M. Tamura, *J. Mol. Catal.*, **16**, 195 (1982)
- 68) I. Schwager, J. F. Knifton, *J. Catal.*, **45**, 256 (1976)
- 69) T. Hayashi, Y. Kawabata, T. Isoyama, I. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3438 (1981)
- 70) K. Murata, A. Matsuda, *ibid.*, **54**, 1899 (1981)
- 71) K. Murata, A. Matsuda, K. Bando, Y. Sugi, *Chem. Lett.*, **1979**, 785
- 72) K. Murata, A. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 249 (1981)
- 73) Y. Sugi, K. Bando, *Chem. Lett.*, **1976**, 727
- 74) G. Consiglio, M. Marchetti, *Chimia*, **30**, 26 (1976)
- 75) D. M. Fenton, *J. Org. Chem.*, **38**, 3192 (1973)
- 76) P. Albanese, D. Benzoni, B. Corain, A. Turco, *USP*, 3,686,264 (1972)
- 77) M. Iwamoto, S. Yuguchi, *J. Org. Chem.*, **31**, 4290 (1966)
- 78) G. Hata, A. Miyake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 2762 (1968)
- 79) M. Iwamoto, S. Yuguchi, *ibid.*, **41**, 150 (1968)
- 80) Y. Inoue, T. Kagawa, H. Hashimoto, *ibid.*, **45**, 1996 (1972)
- 81) Y. Inoue, Y. Ito, H. Hashimoto, *Chem. Lett.*, **1978**, 633
- 82) 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)
- 83) W. S. Knowless, M. J. Sabak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1968**, 1445
- 84) L. Horner, H. Siegel, H. Buthe, *Angew. Chem.*, **80**, 1034 (1968)
- 85) T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 481
- 86) V. Caplar, G. Comisso, V. Sunjic, *Synthesis*, **1981**, 85
- 87) A. D. Fryzuk, B. D. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5491 (1978)
- 88) A. D. Fryzuk, B. D. Bosnich, *ibid.*, **99**, 6262 (1977)
- 89) W. Bergatein, A. Kleemann, J. Martens, *Synthesis*, **1981**, 76
- 90) J. P. Amma, J. K. Stille, *J. Org. Chem.*, **47**, 468 (1982)
- 91) R. B. King, J. Bakos, C. D. Hoff, L. Marko, *ibid.*, **44**, 1729 (1979)
- 92) D. P. Riley, R. E. Shumate, *ibid.*, **45**, 5187 (1980)
- 93) O. Samuel, R. Couffignal, M. Lauer, S. Y. Zhang, *Nouv. J. Chim.*, **5**, 15 (1981)
- 94) H. Brunner, W. Pierounazyk, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 620 (1979)
- 95) M. Lauer, O. Samuel, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.*, **77**, 309 (1979)
- 96) R. B. King, J. Bakos, C. D. Hoff, L. Marko, *J. Org. Chem.*, **44**, 3095 (1979)
- 97) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5946 (1977)
- 98) P. A. Macnail, N. K. Roberts, B. Bosnich, *ibid.*, **103**, 2273 (1981)
- 99) K. Kellner, A. Tzschack, Z. M. Magos, L. Marko, *J. Organomet. Chem.*, **193**, 307 (1980)
- 100) P. A. Violet, Y. Collenille, J. Varagnat, *J. Mol. Catal.*, **5**, 41 (1979)

- 101) R. Graser, M. Twaik, S. Geresh, J. Blumenfeld, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 4635
- 102) T. Hayashi, M. Tanaka, Y. Ikeda, I. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2605 (1979)
- 103) T. P. Dang, J. C. Poulin, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.*, **91**, 105 (1975)
- 104) J. M. Brown, B. A. Murrer, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 581
- 105) K. Achiwa, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 8265 (1976)
- 106) I. Ojima, T. Kogure, N. Yoda, *J. Org. Chem.*, **45**, 4728 (1980)
- 107) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7932 (1980)
- 108) W. Beck, H. Menzel, *J. Organomet. Chem.*, **133**, 307 (1977)
- 109) G. Descotes, D. Lafont, D. Sinou, *ibid.*, **150**, C 14 (1978)
- 110) T. Hayashi, K. Yamamoto, T. Mise, S. Mitachi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 1133
- 111) K. Tamao, H. Yamamoto, H. Matsumoto, M. Miyake, T. Hayashi, M. Kumada, *ibid.*, **1977**, 1389
- 112) D. Lafont, D. Sinou, G. Descotes, *J. Organomet. Chem.*, **169**, 87 (1979)
- 113) 水上富士夫, 化学工業資料, **12**, 81 (1977)
- 114) T. Hayashi, T. Mise, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 4351
- 115) T. Hayashi, M. Katsumura, M. Konishi, M. Kumada, *ibid.*, **1979**, 425
- 116) K. Yamamoto, J. Wakatsuki, R. Sugimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1132 (1980)
- 117) T. Hayashi, K. Kanehira, K. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4417 (1981)
- 118) U. Hengartner, D. Valentine, Jr., K. K. Johnson, J. W. Scott, M. E. Larscheid, F. Pigott, F. Scheidel, R. C. Sun, J. M. Townsend, T. H. Williams, *J. Org. Chem.*, **44**, 3741 (1979)
- 119) K. E. Koenig, G. L. Bachman, B. D. Vineyard, *ibid.*, **45**, 2362 (1980)
- 120) D. Valentine, Jr., R. C. Sun, K. Toth, *ibid.*, **45**, 3703 (1980)
- 121) D. Meyer, J. C. Poulin, H. B. Kagan, *ibid.*, **45**, 4680 (1980)
- 122) J. W. Scott, D. D. Keith, G. Nix, Jr., D. R. Parrish, S. Remington, G. P. Roth, J. M. Townsend, D. Valentine, Jr., *ibid.*, **46**, 5086 (1981)
- 123) I. Ojima, T. Kogure, N. Yoda, T. Suzuki, M. Yatabe, T. Tanaka, *ibid.*, **47**, 1329 (1982)
- 124) C. Botteghi, G. Consiglio, P. Pino, *Chimia*, **26**, 141 (1972)
- 125) M. Tanaka, T. Mitsudo, Y. Watanabe, K. Yamamoto, Y. Takegami, *Chem. Lett.*, **1972**, 483
- 126) I. Ogata, Y. Ikeda, *ibid.*, **1972**, 487
- 127) M. Tanaka, Y. Watanabe, T. Mitsudo, Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1698 (1974)
- 128) C. Salomon, G. Consiglio, C. Botteghi, P. Pino, *Chimia*, **27**, 215 (1973)
- 129) G. Consiglio, C. Botteghi, C. Salomon, P. Pino, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12**, 669 (1973)
- 130) R. Stern, A. Hirschauer, L. Sajus, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 3247
- 131) C. Botteghi, C. Salomon, *ibid.*, **1974**, 4285
- 132) G. Consiglio, P. Pino, *Helv. Chim. Acta*, **59**, 642 (1976)
- 133) M. Tanaka, Y. Ikeda, I. Ogata, *Chem. Lett.*, **1975**, 1115
- 134) Y. Kawabata, T. M. Suzuki, I. Ogata, *ibid.*, **1978**, 361
- 135) T. Hayashi, M. Tanaka, Y. Ikeda, I. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2605 (1979)
- 136) Y. Becker, A. Eisenstadt, J. K. Stille, *J. Org. Chem.*, **45**, 2145 (1980)
- 137) C. F. Hobbs, W. S. Knowles, *ibid.*, **46**, 4422 (1981)
- 138) C. U. Pittman, Jr., Y. Kawabata, L. I. Flower, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 473
- 139) C. Botteghi, G. Consiglio, P. Pino, *Chimia*, **27**, 477 (1973)
- 140) G. Consiglio, P. Pino, *ibid.*, **30**, 193 (1976)
- 141) G. Consiglio, *Helv. Chim. Acta*, **59**, 124 (1976)
- 142) G. Consiglio, *J. Organomet. Chem.*, **132**, C 26 (1977)
- 143) T. Hayashi, M. Tanaka, I. Ogata, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 3925
- 144) P. S. Elmes, W. R. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6128 (1979)
- 145) G. Consiglio, G. Botteghi, *Helv. Chim. Acta*, **56**, 460 (1973)
- 146) Y. Kiso, K. Tamao, N. Miyake, K. Yamamoto, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 3
- 147) M. Zembayashi, K. Tamao, T. Hayashi, T. Mise, M. Kumada, *ibid.*, **1977**, 1799
- 148) T. Hayashi, M. Konishi, M. Fukushima, T. Mise, M. Kagotani, M. Tajika, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1080 (1982)
- 149) G. Consiglio, O. Piccolo, F. Morandini, *J. Organomet. Chem.*, **177**, C 13 (1979)
- 150) H. Brunner, M. Probst, *ibid.*, **209**, C 1 (1981)
- 151) T. Hayashi, M. Tajika, K. Yamao, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3718 (1976)
- 152) T. Hayashi, M. Fukushima, M. Konishi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 79 (1980)

- 153) J. C. Fiaud, A. H. de Gournay, M. Larcheveque, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.*, **154**, 175 (1978)
- 154) J. C. Fiaud, J. L. Malleron, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1399 (1981)
- 155) M. Cherest, H. Felkin, J. D. Umpleby, S. G. Davies, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 681
- 156) S. Murai, R. Sugise, N. Sonoda, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 475 (1981)
- 157) R. Mason, D. W. Meek, *ibid.*, **17**, 183 (1978)
- 158) J. C. Briggs, C. A. McAuliffe, W. H. Hill, D. Minahan, G. Dyer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1982**, 321
- 159) D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.*, **19**, 284 (1980)
- 160) J. P. Farr, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6654 (1980)
- 161) S. Datta, B. Dezube, J. K. Kouba, S. S. Wreford, *ibid.*, **100**, 4404 (1978)
- 162) S. O. Grim, W. L. Briggs, R. C. Barth, C. A. Tolman, J. P. Jesson, *Inorg. Chem.*, **13**, 1095 (1974)
- 163) R. F. Mason, *USP*, 3,686,351 (1972)
- 164) F. Joo, Z. Toth, *J. Mol. Catal.*, **8**, 369 (1980)
- 165) R. G. Nuzzo, D. Feitler, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3683 (1979)

書 評

バーゴイン 有機化学

E. E. Burgoyne 著
後藤俊夫, 磯部 稔 訳
発行 東京化学同人
549 ページ ; 3,600 円

このところ、化学を専攻しない学生のための有機化学教科書がしばしば刊行される。この書もその一つであり、Burgoyne (アリゾナ州立大学) による A short course in organic chemistry の邦訳である。

著者は生物学、農学、林学、家政学、看護学の学生のためのものと序に述べており、一方、訳者は有機化学専攻でない学生または教養部学生の教科書に適するとしている。評者も化学系以外の理科学系学生の有機化学教育、また、化学専攻の学生に対しても構造論や反応論あるいは合成化学などに入る前の概論的有機化学教育のために良書であるとして推薦したい。

本書の構成は、初めの1,2章に構造や反応に関する基礎的概念や事項および命名が解説され、3章以降は官能基別に章が設けられ、その中で脂肪族、芳香族が並列的に扱われている。この他に油脂とセッケン、立体異性、炭水化物、アミノ酸とタンパク質、核酸、酵素、代謝にそれぞれ章が設けられている。やや生体関連に多くの紙数がさかれているが、序にある著者の対象とした学生を考えると当然であり、また昨今の有機化学とその工業をと

りまく情勢を考えると有意義であるといえよう。

この種の入門書には次の3つの要素が重要であろうと評者は考えている。理論が高度、過重になりすぎないこと。語句の定義をはっきりさせること。そして有機化合物とわれわれの生活関連物質とのかかわりに認識を向けさせることである。本書では構造論的、反応論的諸概念は化合物の性質、製法を理解、整理することを目的として要領よく解説してあり、重要語句は各章に改めて2~3ページを費して抜き書きし、それぞれ1~2行の定義解説が加えられている。また、各章には関連する物質で、さまざまな分野や生活一般にかかわりの深いものに関する記述が含まれている。評者が本書を推薦する所以である。章末の練習問題も平易で素直なものであり、解答は与えられてないが、自習に十分役立つであろう。

549 ページという総ページは short course, たとえば1学期2単位の教程としてはやや多いとも思われるが、教師のフィロソフィによって取捨選択がしやすい構成になっているし、そうすることを著者も望んでいるようである。
(右田 俊彦)