総合論文

有機金(Ⅲ)およびニッケル(Ⅱ)錯体からの還元的脱離反応

小 宮 三 四 郎*

Reductive Elimination from Organogold(Ⅲ) and Nickel(Ⅱ) Complexes.

Sanshiro KOMIYA*

Reductive elimination from square planar d^8 -organotransition metal complexes of nickel (Ⅱ), palladium (Ⅱ) and gold (Ⅲ) involving carbon-carbon bond formation has been considered as one of the most important fundamental steps in relation to various organic and catalytic reactions promoted by transition metal complexes. The mechanism for the reductive elimination varies depending on the metals, supporting ligands, oxidation states, structure of intermediate and etc. The stability of the intermediates are in the order of 3, 5 and 4-coordinate complexes. Carbon-carbon bond formation on the gold (Ⅲ) is regio and stereo selective. Selectivity in the leaving organic group directly bonded to metals, strongly depends not only on the electronic factor, but also on the $p\pi$ character of the α -carbon.

はじめに

遷移金属化合物が有機合成における触媒や有機合成試薬として用いられた歴史は古いが、最近のこの分野の発展には著しいものがある¹⁾。これは遷移金属化合物を用いることにより反応が特異的に制御されたり反応条件が温和になったり、これまでにない全く新しい反応プロセスを構築できることが期待されるからである。さて、有機合成化学におけるもっとも基本的で重要な反応には炭素-炭素結合生成反応がある。特に 10 及び 11 族遷移金属錯体を用いた炭素-炭素結合生成反応はその高い反応性と選択性があり重要である。例えば、有機銅試薬の反応²⁾(図 1) やニッケルやパラジウム錯体を用いたグリニャール試薬とアリールハライドやアルケニルハライドとのクロスカップリング反応³⁾(図 2) は著名である。これらの反応では中間体としての遷移金属アルキル錯体から還元的脱離反応が重要な素反応と考えられている。一方、この還元的脱離反応は一般に遷移金属錯体を用いた多くの高選択的の合成反応や触媒反応における最終段階の

Fig. 1

Fig. 2

反応として考えられている場合が多い。中間体モデルとしての有機遷移金属錯体を単離してその安定性や化学反応性を明らかにすることは、これらの反応機構を理解するだけでなく、新しい有機合成反応を開発するための重要な基礎的知見を与えるものである。我々はこれまで炭素-炭素結合生成を伴う還元的脱離反応のモデルとして、いくつかの有機金(Ⅲ)およびニッケル(Ⅱ)錯体を単離し、その熱的安定性や化学反応性について検討してきた⁴⁾。本報では、我々の得た結果を中心にして炭素-炭素結合生成と伴う還元的脱離反応を支配する諸因子についてまとめた。

* 東京農工大学工学部資源応用化学科 ()

* Department of Applied Chemistry for Resources, Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology ()

1. d⁸-有機遷移金属錯体からの還元的脱離反応の機構

これまで数多くのアルキル遷移金属錯体が単離され、これらの熱分解反応が詳細に検討されてきており、一見すべてが理解されているかのようにみえるが、実際はそれぞれ個々の場合について異なる機構であったり他の反応が起きたりする場合が多く、不明な点も多い。そこでいくつかの錯体からの還元的脱離反応の機構についてまず概観してみる。

1.1. トリアルキル金(III)錯体からの還元的脱離反応

リチウムジアルキル銅酸塩と同様のアート型金錯体はメチル(トリフェニルホスフィン)金(I)とアルキルリチウムとの反応で容易に生成できる⁵⁾。

トリアルキル(三級ホスフィン)金(III)は三級ホスフィン存在下でジアルキル金酸塩とアルキルハライドとの反応により合成できる^{5,6)}ことから、ジアルキル銅酸塩と有機ハライドとの高選択的カップリング反応のよいモデルである。実際に、この錯体(式1)は一般に熱分解反応により選択的に還元的脱離反応を起こしアルキル基のカップリング生成物のみを与える^{7,8)}。

この反応系に三級ホスフィンを追加すると、還元的脱離反応は著しく阻害される^{4a)}。この結果は図3に示すように還元的脱離反応に先だつ三級ホスフィンの前解離反応が存在することを示している。このような解離型の熱分解反応経路は多くの有機遷移金属錯体においてごく一般的のものであり、逆に言うところのことは不安定と考えられる有機遷移金属種を安定化配位子で捕まえていると考えられることも出来る。

詳細な動力学的検討は省略するが、配位子の解離速度は三級ホスフィン配位子がよりコンパクトで電子供与性であるか、または金に直接結合した有機基がより電子吸

Fig. 3 A dissociative mechanism for the reductive elimination of trimethyl (triphenylphosphine) gold (III).

引性であると小さくなる傾向を示す^{4b)}。このことは三級ホスフィンがいわゆるドナー性の配位子として働いており、金-ホスフィン間の結合においては逆配位はあまり重要でないことを意味している。一方、過剰の配位子の存在下では5配位中間体が生成することが考えられるが、そこからの還元的脱離反応は殆どないものと考えられる。例えば、トリエチルホスフィン等の配位力の強い配位子を反応系に存在させると、5配位中間体を経由した非常に速い位置選択的配位子交換反応が起きる。

このようにトリアルキル(三級ホスフィン)金(III)は16電子錯体であるにもかかわらず、還元的脱離反応は14電子の3配位種を経由して進行することは興味深い。さて、この3配位中間体の構造はC₃対称ではなくいわゆるT型をとることが理論的に明らかにされている^{4a)}。図4にEHMOによる3配位中間体AuMe₃における各構造に対応するエネルギー図を示す。図から判るように、T型中間体は還元的脱離のための遷移状態としてのY型錯体を経由して互いに異性化することが可能である。即ち、有機金(III)錯体においては異性化と還元的脱離反応は同じ3配位中間体を通ると考えられる(図5)。一方、先に述べたいわゆる会合的配位子交換反応における5配位中間体の疑似回転を経由した異性化も考えられるが、この反応は位置選択的であることから、この異性化の速度は配位子交換速度に比べ遅いものと考えられる。

このように金(III)錯体の場合、アルキル-金結合は三級ホスフィンにより安定化し単離されるため、詳細な検討がされるが、銅錯体の場合は非常に不安定で同様な中間体は単離されない。しかし、リチウムジメチル銅酸塩

Fig. 4 Computed surface for variation of the two C-Au-C angles, α and β , in trimethylgold. The energies are in electron volts relative to the T configuration^{4a)}.

Fig. 5 Reductive elimination and isomerization of trimethylgold.

と CD_3I の反応では $\text{CH}_3\text{-CD}_3$ のみを選択的に与えることから、金の場合と同様なトランス型中間体が生成し、そこからの還元的脱離反応は非常に速いものであると考えられる^{4a)}。

(4)

このことは銅錯体の高い反応性と選択性を裏づけるものである。

さて、これまで述べてきた有機金錯体はさらに有機リチウム化合物と反応してテトラアルキル金(Ⅲ)酸塩を生成する^{4c,9)}。この反応では次のようなホスフィン配位子とアルキルアニオンとの位置選択的交換反応が起きる^{4m)}。

(5)

これらの化合物は熱的に非常に安定であり、THF 中で還流してもすぐには分解しない。これはおそらく金に結合した4つのメチル基の解離が容易でなく、不安定な T 型の中間体を生成しないためであると思われる^{4c)}。

また、興味ある例として宮下、Grubbs らによるメタラサイクル化合物からの還元的脱離反応がある¹⁰⁾。ニッケラシクロペンタン化合物の熱分解では、その配位数の違いにより反応形式が大きく変化する。即ち、4 配位錯体からは還元的脱離生成物であるシクロブタンの生成が認められるが、配位子の解離を伴った 3 配位中間体からは β -水素脱離による 1-ブテンが生成する。更に、配位子の会合を伴った 5 配位中間体からは炭素-炭素結合開裂反応が優先されエチレンが生成する。しかし、同様のパラジウム¹¹⁾および白金錯体¹²⁾では β -水素脱離反応が主となる。

(6)

1.2. ジアルキルニッケル(Ⅱ)錯体からの還元的脱離反応 ニッケル(Ⅱ)錯体は良く知られているようにグリニャール試薬とアリールハライドの間の高選択的クロスカップリング反応の触媒である³⁾。既にいくつかのジアルキルニッケル錯体の熱的挙動や化学反応性が検討されている。Kochi らは中間体モデルとしてのトランス-メチルアリールビス(トリエチルホスフィン)ニッケル(Ⅱ)からの還元的脱離反応はトリエチルホスフィン配位子の解離を伴い、シス体に変性化してから協奏的に進行すると報告している¹³⁾。

(7)

即ち、この場合も不安定な T 型中間体がまず生成し、これがトランス-シス異性化反応を起こした後、還元的脱離すると考えられている。これは一般に還元的脱離する有機基は必ずお互いにシス位にこなければならぬためである。お互いにトランス位の有機基間の協奏的還元的脱離は禁制の反応であるのに対して、シス位の場合は許容の反応であることが理論的に証明されている¹⁴⁾。

そこで還元的脱離反応をより深く理解するためにシス型のジアルキルニッケル(II)錯体をあらかじめ単離して熱分解反応を行った。即ち、低温でトランス型錯体と等モルの1,2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタンを反応させることによりシス-メチルアリール(1,2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン)ニッケル(II)が合成される^{4c)}。

確かにこの錯体は、ベンゼン中ではトランス型のメチルフェニルビス(トリエチルホスフィン)ニッケル(II)の場合(75°C)に比べて比較的低温(40°C)で分解し主にトルエン誘導体を与え、理論的予測と矛盾しない。興味あることは、既に述べたトランス錯体における配位子の大きな添加抑制効果とは逆に、このシス型錯体では三級ホスフィンの添加による還元的脱離反応が著しく加速されることである。

図6に示すようにこの反応の擬1次反応速度定数は添加した三級ホスフィンの濃度に比例して増加する。これは

Fig. 6 Dependence of the pseudo first order rate constant k_{obsd} on the added triphenylphosphine ligand in the reductive elimination of methylarene from *cis*-methylphenyl (1,2-bis (dimethylphosphino) ethane)nickel(II) in benzene-d₆ at 10°C.

(式13)に示すように系中に生成する5配位中間体が非常に不安定であることを示唆している。

特にトリエチルホスフィン等の立体的にコンパクトな三級ホスフィンの場合には反応は瞬時に終了し、定量的に還元的脱離生成物であるトルエン誘導体を与える。同様な傾向は1, 2-ビス(ジアルキルホスフィノ)エタンを配位子とするシス型ジメチルニッケル(II)錯体の場合にも見られた¹⁵⁾。しかし、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンを配位子とする場合には殆ど三級ホスフィンの添加加速効果は見られず、還元的脱離反応は4配位種のまま起きるものと推定される¹⁶⁾。

これはおそらく配位子が立体的に嵩高いため第5配位子がニッケルと相互作用できないためではないかと考えられる。一方、先に述べたトランス型錯体の場合にも当然5配位錯体が系中に生成しているものと考えられるがここからの還元的脱離反応は起きない。これは中間体として考えられる5配位中間体の立体構造の違いに由来する。即ち、(式12)および(式13)に示すようにトランス体から生成するTBPの5配位種は有機基を両方ともアピカル位またはエカトリアル位に持っているが、シス体の場合にはどちらか一方がアピカル位、もう一つがエカトリアル位を占めている。異らの理論的考察によれば前者の反応は禁制であり、後者の反応は許容である。更に、これらの異性体間での変換は、予想に反してある程度のエネルギー障壁が存在している。その結果、トランス体では5配位中間体が生成しても還元的脱離反応は起きず、より不安定な3配位中間体を通る経路が結果として優先されると考えられる。結局、シス体では4および5配位種のどちらからでも還元的脱離反応は進行可能であるが、5配位中間体からの活性化エネルギーのほうが小さいようである。このような還元的脱離反応における中性配位子の添加加速効果は、既に述べた配位子解離型のものに比べてあまり多くは知られていないが、ジアリール白金(II)錯体の場合がある¹⁷⁾。

また、添加物としての π 酸性のオレフィンや酸化剤が著しい加速効果を持つことが良く知られている。例えば、ジエチル(ピピリジン)ニッケル(II)¹⁸⁾やアリール(π アリル)パラジウム(II)錯体¹⁹⁾では電子求引性のオレフィンの添加により還元的脱離反応が加速される。また、先に示したトランス型のメチルアリールニッケル(II)錯体はアリールハライドとの電子移動反応やイリジウム(IV)による1電子酸化により分解が著しく促進される¹³⁾。さらに、ジエチルビス(ピピリジン)鉄(II)²⁰⁾やジエチルビス(ピピリジン)コバルト(III)²¹⁾の電気化学的酸化によっても還元的脱離反応は促進される。これらの一連の反応は大変興味深くかつ重要なことであるが、ここでは紙面の関係上その詳細については割愛する。他の総説等を参照されたい¹⁾。

ジアリールパラジウム(II)錯体の熱分解反応については小沢、山本らおよびStilleらの詳細な報告がある²²⁾。トランス体からの還元的脱離反応は分子間反応によるシ

ス体への異性化を伴っている。また、シス体からの反応は金(III)錯体やトランス型のニッケル(II)の場合と同様に配位子の前解離を伴っている。しかし、T型の中間体における異性化反応のエネルギー障壁は還元的脱離反応のそれよりも大きいようである。

以上、協奏的なd⁸-平面4配位型有機遷移金属錯体からの還元的脱離反応についてまとめると、遷移金属に直接 σ 結合したカップリングすべき有機基が互いにシス位にあれば、その反応は3, 4および5配位錯体のどれを経由しても進行可能である(式17)。そのエネルギー障壁は4配位種 > 5配位種 > 3配位種の順に減少する。4配位種が最も安定であるのはd⁸の遷移金属錯体における特徴と考えられる。特に強い配位子場を持つ第5周期の錯体においてはその傾向が強いことが予想される。しかし、実際にどの反応経路が選択されるかは金属の種類、酸化数、配位子や有機基の種類等に大きく依存するものと思われる。

(17)

2. 還元的脱離反応における有機脱離基の選択性

有機遷移金属錯体からの還元的脱離反応においては遷移金属に直接結合した有機基が結合生成を伴い脱離していく。トリアルキル金(III)錯体からの還元的脱離反応では3つの有機基のうち2つが結合生成に関与し、モノアルキル金(I)錯体を与える。それ故これらの有機金(III)錯体の単純な競争的分子内熱分解反応を行い、還元的脱離生成物を検討することにより有機脱離基の選択性を評価することが出来る^{4k)}。

表1にトリフェニルホスフィンを配位子とする一連の有機ジメチル金(III)錯体およびジアルキルメチル金(III)錯体の熱分解の結果を示す。まず、 α -炭素が sp^3 炭素の場合より電子供与性のアルキル基であるエチル基やプロピル基の方が還元的脱離しやすい傾向にある。この結果は異、Hoffmannらの理論的予測と一致するものである^{14a)}。特にジアルキルメチル(III)錯体の場合 β -水素を持っているにもかかわらず、オレフィンの生成は全く見られずアルキル基どうしのカップリングが優先される。ここで同じ d^8 -平面4配位のジアルキル白金(II)錯体の熱分解では全く還元的脱離生成物を与えず、 β -脱離生成物であるアルケンとアルカンのみを与える^{4f), 23)}ことは大変興味深い、その理由は判っていない。

次に α -炭素が sp^2 炭素の場合であるが、アルケニルジメチル金(III)またはアリールジメチル金(III)錯体からは殆どエタンは生成せず、アルケニル基またはアリール基とメチル基のカップリング反応が優先される。

この結果はこれらの有機基の電子吸引性からすると上の結果と矛盾している。しかし、遷移金属触媒によるアルールハライドの選択的炭素-炭素結合生成反応を支持するものである。異らの理論的考察によれば sp^2 炭素の関与する還元的脱離反応においては $p\pi$ 軌道の関わりが大きく、 sp^3 炭素の場合に比べてその活性化エネルギーは小さくなるものと考えられている²⁴⁾。例えば、ジメチル、メチルフェニル、ジフェニルニッケル錯体からの還元的脱離反応のエネルギー障壁はこの順に小さくなる。実際、シス型ジメチルニッケル(II)錯体の分解点は 125°C であるが、シス型メチルアリールニッケル(II)錯体では 84°C と不安定となる。更にシス型のジアリールニッケル(II)錯体は単離することは出来ず低温においてもピアリールを与えるのみである。最近 Bergman らもジビニルルテニウム錯体において容易にブタジエン錯体を与えることから同様の傾向があることを報告している²⁵⁾。

Table 1 Leaving group selectivity in the reductive elimination from triorgano(triphenylphosphine)gold(III) complexes, *cis*-AuMe₂R(PPh₃) and *cis*-AuMeR₂(PPh₃)^{4m}.

Complex	R	Product/molar ratio		
		Me-Me	Me-R	R-R
<i>cis</i> -AuMe ₂ R(PPh ₃) ^{a)}	Et	33	67	0
	PhCH ₂	76	24	0
	PhCH ₂ CH ₂	62	38	0
	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	10	90	0
	Ph	5	95	0
	<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄	1	99	0
	<i>trans</i> -MeCH=CH	2	98	0
	<i>cis</i> -MeCH=CH	3	97	0
	E-MeCH=CMe	10	90	0
	PhC $\equiv$ C ^{b)}	96	4	0
	<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄ C $\equiv$ C ^{b)}	100	0	0
<i>cis</i> -AuMeR ₂ (PPh ₃) ^{c)}	Et	0	24	76
	<i>n</i> -Pr	0	24	76
	<i>n</i> -Bu	0	33	67

a) In benzene at 70°C b) in diphenyl ether at 90°C c) in a solid state.

更に、(置換-アリール)ジメチル金(Ⅲ)錯体の場合、若干ではあるがアリール基上の *p*-置換基がより電子供与性になると還元的脱離生成物であるメチルアレーンの生成比が上昇しており、先に述べた理論的予測と矛盾しない^{4k, 26)}。

(シスまたはトランス-プロペニル)ジメチル金(Ⅲ)錯体の熱分解反応であるが、このときも上と同様にしてエタンではなくブテンを与える。ここでブテンの立体異性体は前者ではシス-2-ブテン、後者ではトランス-2-ブテンのみであった²⁷⁾。このような有機金(Ⅲ)錯体からの位置選択的還元的脱離反応は、この反応がラジカル機構によるものではなく、いわゆる協奏的なものであることを示唆している。

最後は α -炭素が sp 炭素の場合であるが、この時は α -炭素が $p\pi$ 軌道を持っているにもかかわらずアルキニル基とメチル基のカップリング反応は起きず、エタンのみが発生した。

これはおそらくアルキニル基の強い電子吸引性のため金-炭素結合が強くなったためと考えられる。例えばトリフルオロメチル基などのより電子吸引性の有機基が遷移金属に結合した錯体が一般に安定であることは良く知られている。ここでアルキニルジメチル金(Ⅲ)錯体からエタンのみが選択的に生成することは、アルキルアルキニル銅酸塩のような混合有機銅酸塩が有効なアルキル化剤として用いられること²⁸⁾を裏づけるものであると考えられる。

次にアリール基の関与した場合である。これまで10族遷移元素のアリル化合物は非常に多く知られているが、アリル金化合物は殆ど知られていない。我々は最近、(トランス-クロチル)ジメチル(トリフェニルホスフィン)金

(Ⅲ)を単離することに成功した²⁹⁾。この錯体の熱分解を行ったところ、エタンの他1-ブテンや1,3-ブタジエンの発生とともにトリメチル金(Ⅲ)およびモノメチル金(Ⅰ)錯体が得られた。ここでは単純な還元的脱離反応は起きず、金-アリル結合のホモリシスにより生成した1-メチルアリルラジカルおよびジメチル金(Ⅱ)が不均化を起こしたものと考えられる。

同様の型の反応が白金(Ⅳ)錯体において知られている³⁰⁾。一方、 π -アリル錯体の関与する還元的脱離反応は近年、諸種の遷移金属を用いた有機合成反応に関連し興味深いのが、最近の本誌に黒沢によるすぐれた総説があるので参照されたい³¹⁾。

そのほか、アリール基とシアニド基の間³²⁾やアルコキシカルボニル基の間³³⁾での還元的脱離反応も知られている。

3. 炭素-ヘテロ原子または水素の結合生成を伴う還元的脱離

これまで、炭素-炭素結合の生成を伴う還元的脱離反応について述べてきたが、炭素と他の原子との間での結合生成反応も遷移金属上で起きることが知られているので若干触れておく。炭素-水素結合生成を伴う還元的脱離反応は、最近注目されている炭素-水素結合の切断反応の逆反応であったり、水素化やヒドロホルミル化反応の最終段階であるため、一般に非常に容易な反応と考えられている。実際、ヒドリドエチル白金(Ⅱ)錯体は -50°C でも還元的脱離反応を起こす。

この場合、配位子の添加加速効果はなく4配位化合物から直接還元的脱離反応が起きると考えられている³⁴⁾。

炭素-酸素結合の生成を伴う例はアシル(フェノキシ)金

たはカルボキシラト)) ニッケル(II)およびパラジウム(II)錯体において知られており、エステルまたは酸無水物を与える^{35,36)}。ニッケル錯体では π -酸性のオレフィンや一酸化炭素との反応により大きな促進効果が見られる。これに比べパラジウム錯体では、そのような効果は全く見られず加熱によってのみ還元的脱離生成物を与えた。これらの結果は既に述べたジアルキルニッケルおよびパラジウム錯体からの炭素-炭素結合生成を伴う還元的脱離反応と酷似しており、大変興味深い。

しかし、類似した反応によるアルキルアルコキシ錯体からのエーテルの生成が見られる場合は少ない。

また、高酸化状態からではあるが炭素-ハロゲン結合の生成を伴う場合も知られている³⁷⁾。更に、ごく最近ヘテロ2核アルキル遷移金属錯体において遷移金属と炭素の間での還元的脱離反応が起きること、即ちアルキル基が遷移金属間で移動することが起きることが判り³⁸⁾、異種金属を用いた触媒反応における共同効果と関連して興味深い。

ここで示した例がすべてではないが、このような諸種の原子の間での結合生成反応が遷移金属の上で起きることが判った。今後のそれらの合成化学への応用が期待される。

4. 有機遷移金属錯体からの還元的脱離反応のエネルギー的考察^{a)}

これまで述べてきたように還元的脱離反応はいろいろな反応経路をとることが出来るが、どの経路をとるかはその活性化エネルギーの大きさに依存すると考えられる。即ち、逆に多くの単離された有機遷移金属錯体は速度論的に安定化されていると言える。一方、遷移金属-

炭素結合の結合エネルギーそのものは一般にそれほど小さいわけではない。結局配位子が解離したり会合したりして生成する3配位または5配位種が還元的脱離反応に対して非常に不安定であるためであると考えられる。実際、安定化配位子のない状態でのトリメチル金(III)化合物は -50°C でも不安定ですぐに分解することが知られている³⁹⁾。

Fig. 7

有機脱離基の選択性については次のように考えられる。図7に還元的脱離反応に対する一般的エネルギープロファイルを示す。まず、電子供与性の有機基が還元的脱離しやすい傾向があるが、これは異等の予測にもあるように遷移金属-炭素結合に由来する軌道のエネルギーレベルに依存する。この軌道には結合電子が充填されているが、還元的脱離反応が進行するに従ってエネルギーレベルが上昇する。より電子吸引性の置換基のついたアルキル基が直接遷移金属に結合している場合にはこのエネルギーレベルは低下する傾向にあるため、図7の原系でのエネルギーレベルは安定化する。その結果、活性エネルギーは大きくなり、還元的脱離反応は起こりにくくなると考えられる。一方、遷移金属に直接結合した炭素が sp^2 炭素の場合には $\text{p}\pi$ 軌道の関与があるため還元的脱離反応の遷移状態を安定化するのではないかと考えられる。即ち、アリール基は還元的脱離をする際に配位平面に対して直角に位置すると予測されている²⁷⁾。そのため活性化状態での $\sigma(\text{C})$ 軌道と $\text{p}\pi$ 軌道との重なりが大きくなり活性化エネルギーは低下すると推定される。このことは図7での遷移状態の安定化と考えることが出来る。更にもしも遷移状態では炭素-炭素結合の生成が一部起きている状態に近いと考えられるとするならば、そ

の遷移状態は生成物の構造により近いと推定できる。確かに、ビフェニルのほうがエタンよりもその炭素-炭素結合エネルギーは大きく、アリアル基がより還元的脱離しやすいことと一致し、遷移状態はより生成物に近い構造をとっていると考えられる。結局、有機遷移金属錯体からの還元的脱離反応は原系および遷移状態の両者の安定性に依存するものと推定される。

5. おわりに

これまで有機金(Ⅲ)およびニッケル(Ⅱ)錯体を中心に炭素-炭素結合生成を伴う還元的脱離反応について述べてきたが、金属の種類による反応機構や選択性の違いの要因、 β -脱離反応と還元的脱離反応のどちらが起きるべきなのか、炭素以外の場合にはどうなのかなど、未だ不明な点も多く、今後の系統的研究が期待される。本稿では特に有機合成反応そのものではなく、反応中間体としての有機遷移金属錯体の錯体化学的な基礎的知見について述べてきたが、有機合成を専門に行っている方々のなんらかのお役に立てれば幸いである。また、有機金属化合物そのものを扱う小生のこのような些細な研究にすこしも興味をもっていただければ幸いである。なお、本研究を進めるにあたり多々ご指導頂きました東京工業大学資源化学研究所山本明夫教授に感謝致します。

(昭和63年6月1日受理)

文 献

- 1a) A. Yamamoto, "Organotransition Metal Chemistry", (1986) John Wiley & Sons
- b) J.K. Kochi, "Organometallic Mechanisms and Catalysis", (1978) Academic Press
- c) J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton, R.G. Finke, "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", (1987) University Science Books
- d) E. Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis", (1980) John Wiley & Sons
- e) A.J. Pearson, "Metallo-organic Chemistry", (1985) John Wiley & Sons
- f) C.M. Lukehart, "Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry", (1985) Brooks/Cole Publishing Company
- g) S.G. Davies, "Organotransition Metal Chemistry: Application to Organic Synthesis", (1982) Pergamon Press
- 2a) C.R. Johnson and G.A. Durta, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7783 (1973)
- b) G.H. Posner, "An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents", (1980) John Wiley & Sons
- 3a) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9268 (1972)
- b) K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, I. Najima, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1958 (1976)
- c) R.J. Corriu, J.P. Mosse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 144
- 4a) S. Komiya, T.A. Albright, R. Hoffmann, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7255 (1976)
- b) S. Komiya, J.K. Kochi, *ibid.*, **98**, 7599 (1976)
- c) S. Komiya, T.A. Albright, R. Hoffmann, J.K. Kochi, *ibid.*, **99**, 8440 (1977)
- d) S. Komiya, A. Yamamoto, T. Yamamoto, *Chem. Lett.*, 1978, 1273
- e) S. Komiya, A. Yamamoto, T. Yamamoto, *Transition Metal Chem.*, **343**, 343 (1979)
- f) S. Komiya, Y. Morimoto, A. Yamamoto, T. Yamamoto, *Organometallics*, **1**, 1528 (1983)
- g) S. Komiya, Y. Abe, A. Yamamoto, T. Yamamoto, *ibid.*, **2**, 1466 (1983)
- h) K. Tatsumi, A. Nakamura, S. Komiya, A. Yamamoto, T. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 8181 (1984)
- i) A. Yamamoto, T. Yamamoto, S. Komiya, F. Ozawa, *Pure & Appl. Chem.*, **56**, 1621 (1984)
- j) S. Komiya, A. Shibue, *Organometallics*, **4**, 684 (1985)
- k) S. Komiya, S. Ozaki, A. Shibue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1555
- l) S. Komiya, A. Shibue, S. Ozaki, *J. Organomet. Chem.*, **319**, C 31 (1987)
- m) S. Komiya, I. Endo, S. Ozaki, Y. Ishizaki, *Chem. Lett.*, 1988, 63
- 5a) A. Tamaki, J.K. Kochi, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1973, 2620
- b) A. Tamaki, J.K. Kochi, *J. Organomet. Chem.*, **61**, C 30 (1973)
- 6) R.J. Puddehatt, "The Chemistry of Gold", (1978) Elsevier Scientific Publishing Company
- 7) G.E. Coates, C. Prkin, *J. Chem. Soc.*, 1963, 421
- 8) A. Tamaki, S.A. Maggenis, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6140 (1974)
- 9) G.W. Rice, R.S. Tobias, *Inorg. Chem.*, **14**, 2042 (1975); **15**, 489 (1976)
- 10) R.H. Grubbs, A. Miyashita, M. Liu, P. Burk, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2418 (1978)
- 11) G.B. Young, G.M. Whitesides, *ibid.*, **100**, 5808 (1978)
- 12) P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 735
- 13) G. Smith, J.K. Kochi, *J. Organomet. Chem.*, **198**, 199 (1980)

- 14a) K. Tatsumi, R. Hoffmann, A. Yamamoto, J.K. Stille, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1857 (1981)
b) G. Akermark, A. Ljungqvist, *J. Organomet. Chem.*, **182**, 59 (1979)
15) 佐野, 小宮, 山本, 第50日化春季年会 (東京) 2K45 (1984)
16) T. Kohara, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **192**, 265 (1980)
17) P.S. Braterman, R.J. Cross, *J. Chem. Soc., Dalton.*, **1976**, 1310
18) T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3350 (1971)
19a) S. Numata, H. Kurosawa, *J. Organomet. Chem.*, **131**, 301 (1977)
b) H. Kurosawa, M. Emoto, A. Urabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 968
c) H. Kurosawa, M. Emoto, A. Urabe, K. Miki, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8253 (1985)
20) W. Lau, J.C. Huffman, J.K. Kochi, *Organometallics*, **1**, 155 (1982)
21a) S. Fukuzumi, K. Ishikawa, T. Tanaka, *ibid.*, **6**, 358 (1987)
b) S. Fukuzumi, K. Ishikawa, T. Tanaka, *Chem. Lett.*, **1986**, 1
c) S. Fukuzumi, K. Ishikawa, T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Dalton*, **1985**, 899
22a) F. Ozawa, T. Ito, Y. Nakamura, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1868 (1981)
b) D. Milstein, J.K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4981 (1979)
c) A. Moravskiy, J.K. Stille, *ibid.*, **103**, 4182 (1981)
23a) G.M. Whitesides, *Pure & Appl. Chem.*, **53**, 287 (1981)
b) T.T. McCarthy, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3396, 3404 (1981)
24) K. Tatsumi, private communication
25) J. Chang, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **19**, 4298 (1987)
26) S. Komiya, S. Ozaki, unpublished results
27) 尾崎, 洪江, 小宮, 第58触媒討論会 (A) 3連D08 (1986)
28) E.J. Corey, D.J. Beames, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7210 (1972)
29) 尾崎, 小宮, 第56日化春季年会 (東京) 3IV B 26 (1988)
30) M. P. Brown, R.J. Puddephatt, C.E.E. Upton, *J. Chem. Soc., Dalton*, **1974**, 1613
31) 黒沢, 有合化, **46**, 356 (1988)
32a) G. Favero, U. Romano, *J. Organomet. Chem.*, **154**, 323 (1978)
b) G. Favero, A. Morvillo, A. Turco, *J. Organomet. Chem.*, **149**, 395; **162**, 99 (1978)
33) F. Rivetti, U. Romano, *J. Organomet. Chem.*, **154**, 323 (1978)
34) L. Abis, A. Sen, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2915 (1978)
35a) T. Kohara, S. Komiya, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1979**, 1513
b) T. Kohara, J. Ishizu, T. Kohara, S. Komiya, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3758 (1980)
36) S. Komiya, A. Yamamoto, T. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1981**, 193
37a) D.I. Nichols, A.S. Charleston, *J. Chem. Soc., (A)*, **1969**, 2581
b) E.L. Weisenberg, M.C. Baird, *J. Organomet. Chem.*, **179**, C 61 (1979)
c) R. Uson, A. Laguna, J. Vicente, J. Garcia, *ibid.*, **104**, 401 (1976)
38) S. Komiya, I. Endo, *Chem. Lett.*, **1988**, 1709
39) H. Gilman, L.A. Woods, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 550 (1948)
-