総説

ヘテロメタラサイクル

真島和志*

Heterometallacycles: Metallacycles Including Metal-heteroatom Bonds in Their Ring System

Kazushi MASHIMA*

This short review article briefly summarized recent trend of the chemistry of metallacycle that contains metal-heteroatom bond in their ring system (namely heterometallacycle). Oxametallacycles and azametallacycles are typical compounds. These heterometallacycles have been classified by the term of ring-size, and structure, reactivity, and catalytic activity of various kinds of heterometallacycles have been reviewed.

Key words: Metallacycle, Heterometallacycle, Oxametallacycle, Azametallacycle, C-C bond formation, Transition metal

はじめに

金属を環内に含む環状化合物であるメタラサイクルは、有機金属錯体を触媒とする有機合成反応における重要な中間体である。1980年代前半までの研究はいくつかの優れた総説にまとめられている^{1,2)}。その後もこの分野に関連した膨大な研究が報告されてきた。これらのすべてを網羅して紹介することは不可能である。今回は、トピックスを絞り、ヘテロ元素(酸素や窒素)と金属との間の結合を環内に含む環状化合物(ヘテロメタラサイクル)を中心にまとめた。ヘテロメタラサイクルは酸化反応、脱硫反応などの触媒反応における重要な中間体であり、これらの錯体の合成および構造決定が進み、詳しい反応機構が明らかにされつつある。その結果は、新しい錯体触媒反応の構築が可能なレベルに近づきつつある。

1. 3 員環

遷移金属ケトンおよびアルデヒド錯体は side-on 構造 1 あるいは endo-on 構造 3 をとることがよく知られている。前周期遷移金属の場合、1 に対応する錯体は 3

員環オキサメタラサイクル 2 構造をとる傾向がある。たとえば、 $[\text{Yb}(\mu\text{-O}=\text{CPh}_2)(\text{hmpa})_2]_2$ ³⁾, $(\text{ArO})_2\text{Ti}(\text{O}=\text{CPh}_2)(\text{PMe}_3)$ ($\text{ArO} = 2,6\text{-diphenylphenoxide}$)⁴⁾, $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{O}=\text{CPh}_2)]_2$ ^{5,6)}, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{O}=\text{CPh}_2)(\text{THF})$ ⁷⁾, $\text{Cp}_2\text{V}(\text{O}=\text{CH}_2)$ ⁸⁾, $[(\text{calix}[4]\text{OMe})\text{Ta}(\text{O}=\text{CMe}_2)]$ ⁹⁾, $\text{Cp}_2^*\text{TaH}(\text{O}=\text{CH}_2)$ ¹⁰⁾, $(^t\text{Bu}_3\text{SiO})_3\text{Ta}(\text{O}=\text{CH}_2)$ ¹¹⁾, $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{O}=\text{CH}_2)$ ^{12,13)}, $\text{W}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_4(\text{O}=\text{CH}_2)$ ^{14,15)}, $\text{W}(\text{O}=\text{CMe}_2)\text{Cl}_2(\text{PMePh}_2)_2$ ¹⁶⁾, $\text{W}(=\text{S})_2(\text{PMe}_3)_2(\text{O}=\text{CHR})$ ¹⁷⁾などが報告され、主にジアニオンとしての反応性を持っている。また、ジルコノセンのチオアルデヒド錯体は 2 に相当する構造を持っている^{18,19)}。

Chart 1

この他に、イミン錯体 4, シランイミン錯体 5, ヒドラジド錯体 6, diphosphide 錯体 7 も 2 に対応した 3 員環ヘテロメタラサイクル化合物である。また、通常不安定で単離が難しい不飽和化合物、たとえば $\text{Si}=\text{Si}$ 結合や $\text{C}=\text{Si}$ 結合をもつ有機化合物が 6 族メタロセンで安定化された錯体 8^{20,21)} および錯体 9²²⁾ として合成単離されている。

* 大阪大学大学院基礎工学研究科 ()

* Department of Chemistry, Graduate School of Engineering Science, Osaka University ()

Chart 2

具体的な例として、ジルコニウムのイミン錯体 **4a** が合成単離されている。この錯体 **4a** はスキーム 1 に示すように種々の不飽和化合物との反応により 5 員環化合物 **10–14** に誘導できる²³⁾。光学活性なアンサ型ジルコノセン錯体を用いることにより, alkyne との当量反応で, 錯体 **13** に対応した化合物が生成し, 加水分解することにより光学活性アリルアミンが得られている^{24,25)}。同様の反応性を示すタンタル–イミン錯体も合成されている²⁶⁾。

Scheme 1

不飽和イミンのチタン化合物による分子内環化反応は, イミン錯体を經由して 5 員環化合物 **15** が生成する(式 1)²⁷⁾。このほかにも, 分子内反応としてジルコノセン²⁸⁾やチタノセン²⁹⁾の例が報告されている。

Scheme 2

ジルコノセンのヒドラジド錯体 **6a** がスキーム 3 に示すような反応により生成し, THF 化合物 **6b** として単離されている。内部アセチレンとの反応により, 5 員環化合物 **19** が得られている³²⁾。同じく, ジルコニウムの diphosphide 錯体, $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{RPPR})$ (**7a**), が合成され, いずれの Zr-P 結合へも 1 分子ずつアルデヒドやニトリルなどの挿入反応が起こる³³⁾。最近ニオブおよびタンタルの diphosphide 錯体も合成された³⁴⁾。

Scheme 3

2. 4 員環

オキサメタラシクロブタン **20** はオレフィンの酸化反応やオキシランの脱酸素反応などの中間体として興味ある化合物である(スキーム 4)³⁵⁾。

オキサメタラシクロブタン錯体 **20** の原理的な合成法はスキーム 4 に示すように, 金属カルベン錯体 **21** とカルボニル化合物との反応(path a)^{36–42)}, オキソ錯体 **22** とオレフィン類の反応(path b)⁴³⁾, オキシランと低原子価

ジルコニウムのシランイミン錯体 **5a** が合成されている。この錯体もイミン錯体 **4** と同様の反応性を示し, 5 員環メタラサイクル **16–18** が生成する(スキーム 2)^{30,31)}。

Scheme 4

金属錯体との反応(path c)が可能である。

錯体 20 の合成は、これまで主に path a の方法が用いられてきたが、錯体が不安定であるため、単離構造決定が難しかった。最近、チタン錯体 23 のように環内に sp^2 炭素を組み込むことにより錯体を安定化することにより単離が可能となってきた^{40,44}。また、環内に芳香環を組み込むことによりルテニウム錯体 24⁴⁵⁻⁴⁷ やタングステン錯体 25⁴⁸ も合成されている。

path b の例は少ない。チタンのオキソ錯体 22a とアレンの反応により錯体 26 が合成されている(式 2)⁴³。オレフィンの代わりにアセチレン類との反応も検討されているが、4員環化合物の単離に至っていない。スキーム 5 に示すようにジルコニウム-オキソ錯体 22b とジフェニルアセチレンとの反応により、4員環錯体 27 が生成するが、やはり熱的に不安定なため、錯体 28 へ転位してしまう⁴⁹。

path c に示すようなオキシランと金属錯体との反応によるオキサメタラシクロブタンの合成が試みられているが、4員環化合物を単離することができず、4員環化合物の反応生成物が単離されている。たとえば、白金(II)錯体の系では二酸化炭素が白金-酸素結合に挿入したと考えられる 6員環化合物 29 が単離されている⁵⁰。一方、

Scheme 5

oxophilicity が大きな前周期遷移金属の場合は、脱酸素反応が起こる。タングステン(II)錯体とエチレンオキシドの反応では、脱酸素反応により、オキソ-エチレン錯体が得られている⁵¹。

スキーム 4 に示した方法以外に、モノフェニルルテニウム錯体 30 とエノラートとの反応により、錯体 31 が合成されている(式 3)⁵²。エノラート錯体 32 の分子内フェニル化により 31 が生成する機構が提唱されている。

また、錯体 33 の分子内環化反応により錯体 34 が合成されている(式 4)⁵³。同様な合成ルートでイリジウムのオキサメタラシクロブタン 35 が合成されている(スキーム 6)⁵⁴。錯体 35 の熱分解反応ではケトンが脱離しカル

Scheme 6

ベン錯体 **36** が生成する⁵⁵⁾。これは、path a の逆反応である。

窒素を環内に含むアザメタラサイクルは有機合成の中間体として重要である。スキーム 7 に示す反応では、チタンのイミド錯体 **37** の分子内[2+2]環化付加反応により 4 員環アザメタラサイクル **38** が生成する^{56,57)}。さらに、錯体 **38** の加水分解により環状イミンが生成する。

Scheme 7

また、スキーム 7 と同様に、ジルコニウムのアミド錯体を経由してアセチレンへのアミンの付加反応によるエナミン合成が触媒的に進行することが報告されている(式 5)。4 員環化合物 **39** が中間体として単離されている^{58,59)}。ウランやトリウムのジメチル錯体, $\text{Cp}_2^*\text{AcMe}_2$, も末端アセチレン類へのアミンの付加反応の触媒とな

る⁶⁰⁾。一方、3 価が安定な有機希土類錯体 Cp_2^*LnR による分子内ヒドロアミノ化反応はメタラサイクルを経ない機構で進行する⁶¹⁾。

金属-窒素 2 重結合を持つイミド錯体 **40** は、イミンのメタセシス反応の触媒となる(式 6)。金属-ヘテロ結合を 2 個含む 4 員環化合物 **41** が、メタセシス反応の中間体である^{59,62)}。さらに、化合物 **40** とカルボニル化合物とのメタセシス反応が報告されている(式 7)⁶³⁾。

バナジウムの 4 員環化合物 **42** は式 8 に示するような平衡にあり、エチレン錯体 **43** を経由して可逆的に起こる⁶⁴⁾。

イリジウム錯体を触媒としたノルボルネンのアミノ化反応の中間体としてアザメタラシクロペンタン **44** が単離されている⁶⁵⁾。また、イリジウムのイミド錯体と二酸化炭素との反応やオスミウムのイミド錯体とイソシアネートの反応により 4 員環化合物 **45**⁶⁶⁾ および **46**⁶⁷⁾ がそれぞれ得られている。

チタノセンのカルベン錯体 **47** とニトリルとの反応により生成する 2-アザメタラシクロ-2-ブテン **48** は分子内で異性化しイミド錯体 **49** となる(スキーム 8)⁶⁸⁾。

アセチレンとスタニレンによるスタノール 50 の合成はパラジウムが触媒となる(式 9)。この反応の中間体は Pd-Sn 結合を含む 4 員環化合物 51 である⁶⁹⁾。

3. 5 員 環

5 員環オキサメタラシクロペンタン錯体 53 の合成法としては、ケトン錯体 52 へのオレフィン類の挿入反応あるいはオレフィン錯体 54 へのカルボニル化合物(金属カルボニル錯体を含む)の挿入反応が主に用いられている(スキーム 9)。このほか例は少ないが配位不飽和な低原子価タンタル錯体 55 のオキセタンへの挿入反応(式 10)⁷⁰⁾、分子内 Hydrozirconation 反応による錯体 53b の合成(式 11)⁷¹⁾、あるいは $[\text{Cp}_2\text{MoH}_3]^+$ (56) を原料とする合成法(式 12)^{72,73)}などが報告されている。

化合物 53b は、2 量体構造をとっているためジルコニウムは 5 配位構造となり熱的にも安定である⁷¹⁾。一方、配位子をかさ高くすることにより単量体構造をもつ化合物 58 が得られるが、室温で徐々に分解し、エチレンが生成する⁷¹⁾。これは、よく知られたメタラシクロペンタン錯体と同様に β 位の炭素-炭素結合の切断が容易に起こるためである⁷⁴⁾。環に置換基を導入すると β 位の炭素-炭素結合の切断が起こりにくくなるため熱的安定性が向上する。たとえば、錯体 59⁷⁵⁾、60⁷⁶⁾、61^{77,78)} などが単離、構造決定されている。錯体 60 は双環構造であるため、特に β 位の炭素-炭素結合の切断が起こりにくくなる⁷⁶⁾。

オキサメタラシクロペンタンを経由する触媒反応として、 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ (62) を触媒とするエノンの還元的環化反応がある。錯体 60 がこの反応の中間体である(スキーム 10)^{29,79)}。

オキサチタナシクロペンタン錯体 59 のカルボニル化により η^1 -アシル錯体 63 が得られる(式 13)⁷⁵⁾。この錯体は熱反応によりラクトンを生成せず、エチレンと分解した錯体を与えるのみであった。最近、錯体 60 を用いることにより、 η^1 -アシル錯体 64 を経てラクトンが生成することがわかってきた(式 14)^{76,80,81)}。さらに、チタノセン錯体 62 を用いることによりこの反応は触媒的に進行することがわかった。このようにオキサメタラシクロペン

窒素を含む5員環化合物としてメタラピロール錯体 **71**⁽¹⁰¹⁾ や錯体 **72**⁽¹⁰²⁾ などが合成されている。

ごく最近、野依らは、ルテニウムの2,5-ジアザシクロペンタン錯体 **73** がケトンの不斉水素移動反応の優れた触媒となることを報告した⁽¹⁰³⁾。錯体 **73** および錯体 **74** がそれぞれ単離され、式 18 に示すような可逆反応により不斉水素移動反応が進行することが明らかにされた。

(18)

4. 6 員 環

6員環化合物は5員環と異なり、 β -位の炭素-炭素切断反応が起こらないため、熱的に安定である。たとえば、ジルコニウムのオキサメタラシクロヘキサン **75** は200度以上でも安定である⁽⁷¹⁾。6員環化合物であるヘテロメタラシクロヘキサジエン **76** などがチオフェン類の脱硫反応の中間体として注目されている⁽¹⁰⁴⁻¹¹¹⁾。また、メタラベンゼン錯体はベンゼンノイド化合物として注目されており^(112,113)、環内に硫黄や窒素を含むヘテロメタラベンゼン誘導体 **77-80**⁽¹¹⁴⁻¹²⁰⁾ やジメタルの化合物 **81** も合成されている⁽¹²¹⁾。

また、メタラオキサベンゼン(メタラピリリウム)**82** が合成され⁽¹²²⁾、アセトンとの[4+2]の環化付加反応により錯体 **83** が得られている。

ニッケルのメタラサイクル **84** はアジドとの反応により6員環アザメタラサイクル **85** となる。錯体 **85** のカルボニル化によりラクタム誘導体 **86** が得られる(式 19)⁽¹²³⁾。同様にして、 N_2O との反応によりオキサニッケラシクロヘキサンが得られ、カルボニル化によりラクトンが生成する⁽¹²⁴⁾。

5. 7 員 環

7員環化合物の例は少ない。炭素のみから成るクロムのメタラシクロヘプタンが、エチレンの選択的3量化の中間体と考えられていたが、最近、7員環メタラサイクルが合成単離され、構造および反応性が明らかになってきた⁽¹²⁵⁾。一方ヘテロメタラサイクルの例としては、5員環メタラシクロペンタジエン錯体 **87** へのケトンの挿入反応により7員環オキサメタラサイクル **88** の生成が報告されている(スキーム 12)。この錯体はさらにイソニトリルと反応し8員環化合物 **89** を与える⁽¹²⁶⁾。

低原子価タンタル錯体はオキセタンの炭素-酸素結合

Scheme 12

への挿入反応が進行するばかりでなく、炭素-窒素結合への挿入も起こる。式 20 に示すように、 $\eta^2(N,C)$ -pyridine 錯体 90 を LiBEt_3H と反応させることにより 7 員環メタラサイクル化合物 91 が得られている¹²⁷⁾。

おわりに

ヘテロメタラサイクルに絞ったにもかかわらず、関連する文献を網羅することは到底不可能であった。詳しい内容を含めて周辺の化学については、引用した論文に個々に当たっていただきたい。

不安定有機金属錯体を安定化し単離するため、配位子や置換基はかなり特殊なものが使われている印象となった。従って、今回取り上げたヘテロメタラサイクルそのものが有機合成化学の役に立つかどうかという視点からすれば、ずいぶんかけ離れている感は否めない。しかし、有機合成反応の反応機構を考える際に、酸化的付加反応、還元的脱離反応といった有機金属化学において一般的な素反応と同じレベルでメタラサイクルが議論されるようになってきている現状を踏まえた場合、本総説が読者の触媒反応の機構を考える際に何らかの参考になれば望外である。

謝 辞 本総説は、分子科学研究所ならびに京都大学工

学部において故高谷秀正教授のご指導のもとに行ったメタラサイクルに関する研究がきっかけとなっています。故人とともにこの分野の研究を総説としてまとめる計画を温めてきましたが、共著としてこれを果たすことができませんでした。ここに懸案を具体化できました。長年にわたりご指導を賜ったことに深く感謝し、先生のご冥福をお祈りします。

(平成 9 年 9 月 5 日受理)

注および文献

Abbreviation : hmpa=Hexamethylphosphoric triamide, Cp= $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, Cp*= $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, Tp=Hydrottris(pyrazolyl)borate, Tp*=Hydrottris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borate, phen=1,10-phenanthroline, cod=1,5-cyclooctadiene, Tol=p-tolyl

- 1) 中村晃, 安田源, 有合化, **38**, 975 (1980)
- 2) 山崎博史, 若槻康雄, 化学総説 32「有機金属錯体の化学」, 161 (1981)
- 3) Z. Hou, H. Yamazaki, Y. Fujiwara, H. Tani-guchi, *Organometallics*, **11**, 2711 (1992)
- 4) J.E. Hill, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell, *Organometallics*, **11**, 1771 (1992)
- 5) G. Erker, U. Dorf, P. Czich, J.L. Petersen, *Organometallics*, **5**, 668 (1986)
- 6) G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 397 (1989)
- 7) N. Peulecke, A. Ohff, A. Tillack, W. Bau-mann, R. Kempe, V.V. Burlakov, U. Rosen-thal, *Organometallics*, **15**, 1340 (1996)
- 8) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics*, **5**, 2425 (1986)
- 9) B. Castellano, A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics*, **15**, 4894 (1996)
- 10) A. Van Asselt, B.J. Burger, V.C. Gibson, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5347 (1986)
- 11) R.L. Miller, R. Toreki, R.E. LaPinte, P.T. Wolczanski, G.D. Van Duyne, D.C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5573 (1993)
- 12) G.E. Herberich, J. Okuda, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 402 (1985)
- 13) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2985 (1985)
- 14) M.L.H. Green, G. Parkin, K.J. Moynihan, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1540
- 15) M.L.H. Green, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 90

- 16) J.C. Bryan, J.M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2298 (1990)
- 17) D. Rabinovich, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5904 (1991)
- 18) S.L. Buchwald, R.B. Nielsen, J.C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1590 (1987)
- 19) S.L. Buchwald, R.B. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3171 (1988)
- 20) D.H. Berry, J.C. Chey, H.S. Zipin, P.J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 452 (1990)
- 21) P. Hong, N.H. Damrauer, P.J. Carroll, D.H. Berry, *Polyhedron*, **12**, 3698 (1993)
- 22) T.S. Koloski, P.J. Carroll, D.H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6405 (1990)
- 23) S.L. Buchwald, B.T. Watson, M.W. Wannamaker, J.C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4486 (1989)
- 24) R.B. Grossman, W.M. Davis, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2321 (1991)
- 25) D.A. Gately, J.R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3479 (1996)
- 26) J.R. Clark, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1233
- 27) Y. Gao, K. Harada, F. Sato, *Chem. Commun.*, **1996**, 533
- 28) M. Jensen, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4495 (1989); J. Brarluenga, R. Sanz, F.J. Fananás, *J. Org. Chem.*, **62**, 5953 (1997)
- 29) W.E. Crowe, M.J. Rachita, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6787 (1995)
- 30) L.J. Procopio, P.J. Carroll, D.H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1870 (1991)
- 31) L.J. Procopio, P.J. Carroll, D.H. Berry, *Organometallics*, **12**, 3087, 3093 (1993)
- 32) P.J. Walsh, F.J. Hollander, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 894 (1990)
- 33) Z. Hou, T.L. Breen, D.W. Stephan, *Organometallics*, **12**, 3158 (1993)
- 34) N. Etkin, M.T. Benson, S. Courtenay, M.J. McGlinchey, A.D. Bain, D.W. Stephan, *Organometallics*, **16**, 3504 (1997)
- 35) J.-E. Bäckvall, F. Bökman, M.R.A. Blomberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 534 (1992)
- 36) S.C. Ho, S. Hentges, R.H. Grubbs, *Organometallics*, **7**, 780 (1988)
- 37) G.C. Bazan, R.R. Schrock, M.B. O'Regan, *Organometallics*, **10**, 1062 (1991)
- 38) L.L. Whinnery Jr., L.M. Henling, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7575 (1991)
- 39) W.A. Herrmann, M. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1641 (1991)
- 40) R. Beckhaus, I. Strauss, T. Wagner, P. Kiprof, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 264 (1993)
- 41) R. Beckhaus, T. Wagner, C. Zimmermann, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, **460**, 181 (1993)
- 42) G. Proulx, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9802 (1993)
- 43) D.J. Schwartz, M.R. Smith III, R.A. Andersen, *Organometallics*, **15**, 1446 (1996)
- 44) R. Beckhaus, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991** and references cited therein (1997)
- 45) J.F. Hartwig, R.G. Bergman, R.A. Andersen, *J. Organomet. Chem.*, **394**, 417 (1990)
- 46) J.F. Hartwig, R.G. Bergman, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6499 (1991)
- 47) J.H. Hartwig, R.G. Bergman, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3404 (1991)
- 48) D. Rabinovich, R. Zelman, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4611 (1992)
- 49) M.J. Carney, P.J. Walsh, F.J. Hollander, R. G. Bergman, *Organometallics*, **11**, 761 (1992)
- 50) K.-T. Aye, L.N.C. Payne, J.J. Vittal, R.J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2464 (1990)
- 51) J.C. Bryan, S.J. Geib, A.L. Rheingold, J.M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2826 (1987)
- 52) J.F. Hartwig, R.G. Bergman, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3234 (1990)
- 53) M.J. Calhorda, A.M. Calvao, C. Unaleroglu, *Organometallics*, **12**, 3316 (1993)
- 54) D.P. Klein, J.C. Hayes, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3704 (1988)
- 55) D.P. Klein, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3079 (1989)
- 56) P.L. McGrane, M. Jensen, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5459 (1992)
- 57) D. Fairfax, M. Stein, T. Livinghouse, M. Jensen, *Organometallics*, **16**, 1523 (1997)
- 58) P.J. Walsh, A.M. Baranger, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1708 (1992)
- 59) P.J. Walsh, F.J. Hollander, R.G. Bergman, *Organometallics*, **12**, 3705 (1993)
- 60) A. Haskel, T. Straub, M.S. Eisen, *Organometallics*, **15**, 3773 (1996)
- 61) Y. Li, T.J. Marks, *Organometallics*, **15**, 3770 (1996)
- 62) K.E. Meyer, P.J. Walsh, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2669 (1994)
- 63) S.Y. Lee, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6396 (1996)
- 64) J. de With, A.D. Horton, A.G. Orpen, *Organometallics*, **12**, 1493 (1993)
- 65) A.L. Casalnuovo, J.C. Calabrese, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6738 (1988)

- 66) D.S. Glueck, J. Wu, F.J. Hollander, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2041 (1991)
- 67) R.I. Michelman, R.A. Andersen, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5101 (1991)
- 68) K.M. Doxsee, J.B. Farahi, H. Hope, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8889 (1991)
- 69) J. Krause, K.-J. Haack, K.-R. Pörschke, B. Gabor, R. Goddard, C. Pluta, K. Seevogel, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 804 (1996)
- 70) J.B. Bonanno, T.P. Henry, D.R. Neithamer, P.T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5132 (1996)
- 71) K. Mashima, M. Yamakawa, H. Takaya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 2851
- 72) T. Igarashi, T. Ito, *Chem. Lett.*, **1985**, 1699
- 73) T. Ito, K. Haji, F. Suzuki, T. Igarashi, *Organometallics*, **12**, 2325 (1993)
- 74) S.A. Cohen, P.A. Auburn, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1136 (1983)
- 75) K. Mashima, H. Haraguchi, A. Ohyoshi, N. Sakai, H. Takaya, *Organometallics*, **10**, 2731 (1991)
- 76) W.E. Crowe, A.T. Vu, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1557 (1996)
- 77) K. Mashima, K. Jyodoi, A. Ohyoshi, H. Takaya, *Organometallics*, **6**, 885 (1987)
- 78) K. Mashima, K. Jyodoi, A. Ohyoshi, H. Takaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 2065 (1991)
- 79) N.M. Kablaoui, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6785 (1995)
- 80) N.M. Kablaoui, F.A. Hicks, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5818 (1996)
- 81) N.M. Kablaoui, F.A. Hicks, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4424 (1997)
- 82) J.F. Hartwig, R.G. Bergman, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3404 (1991)
- 83) S.L. Buchwald, R.B. Nielsen, *Chem. Rev.*, **88**, 1047 (1988)
- 84) M.A. Bennett, H.P. Schwemlein, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 1296 (1989)
- 85) J.K.F. Buijink, K.R. Kloetstra, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics*, **15**, 2523 (1996)
- 86) K. Mashima, Y. Tanaka, A. Nakamura, *Organometallics*, **14**, 5642 (1995)
- 87) M.A. Bennett, J.A. Jonson, A.C. Willis, *Organometallics*, **15**, 68 (1996)
- 88) F. Ozawa, I. Yamagami, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **473**, 265 (1994)
- 89) K.P. Gable, T.N. Phan, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3036 (1993)
- 90) K.P. Gable, T.N. Phan, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 833 (1994)
- 91) K.P. Gable, J.J.J. Juliette, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 955 (1995)
- 92) K.P. Gable, J.J.J. Juliette, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2625 (1996)
- 93) E.J. Corey, M.C. Noe, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 319 (1996)
- 94) E.J. Corey, S. Sarshar, M.D. Azimioara, R. C. Newbold, M.C. Noe, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7851 (1996)
- 95) K.A. Jorgensen, B. Schiott, *Chem. Rev.*, **90**, 1483 (1990)
- 96) T. Göbel, K.B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1329 (1993)
- 97) P. Norrby, H. Becker, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 35 (1996)
- 98) Z. Zhu, J.H. Espenson, *Organometallics*, **16**, 3664 (1997)
- 99) H. Hoberg, D. Guhl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 1035 (1989)
- 100) T. Yamamoto, K. Sano, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1092 (1987)
- 101) Y. Alvarado, P.J. Daff, P.J. Pérez, M.L. Poveda, R. Sánchez-Delgado, E. Carmona, *Organometallics*, **15**, 2192 (1996)
- 102) S. Greulich, W. Kaim, A.F. Stange, H. Stoll, J. Fiedler, S. Zális, *Inorg. Chem.*, **35**, 3998 (1996)
- 103) K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikaraya, R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 285 (1997)
- 104) J.J. Garcia, B.E. Mann, H. Adams, N.A. Bailey, P.M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2179 (1995)
- 105) J.J. Garcia, A. Arevalo, V. Montiel, F. Del Rio, B. Quiroz, H. Adams, P.M. Maitlis, *Organometallics*, **16**, 3216 (1997)
- 106) C. Bianchini, A. Meli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 801
- 107) A.W. Myers, W.D. Jones, S.M. McClements, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11704 (1995)
- 108) A.W. Myers, W.D. Jones, *Organometallics*, **15**, 2905 (1996)
- 109) L. Dong, S.B. Duckett, K.F. Ohman, W.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 151 (1992)
- 110) H.E. Selnau, J.S. Merola, *Organometallics*, **12**, 1583 (1993)
- 111) C. Blonski, A.W. Myers, M. Palmer, S. Harris, W.D. Jones, *Organometallics*, **16**, 3819 (1997)
- 112) J.R. Bleeker, *Acc. Chem. Res.*, **24**, 271 (1991)
- 113) J.R. Bleeker, R. Behm, Y.-F. Xie, M.Y. Chiang, K.D. Robinson, A.M. Beatty, *Organometallics*, **16**, 606 (1997)
- 114) J. Chen, L.M. Daniels, R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 955 (1995)

- Chem. Soc.*, **112**, 199 (1990)
- 115) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Frediani, V. Herrera, R.A. Sanchez-Delgado, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7505 (1993)
- 116) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, S. Moneti, V. Herrera, R.A. Sanchez-Delgado, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4370 (1994)
- 117) R.M. Chin, W.D. Jones, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 357 (1992)
- 118) D.E. Wigley In Division of Inorganic Chemistry, 211th National Meeting of the American Chemical Society; New Orleans, LA, USA (1996)
- 119) S.G. Feng, P.S. White, J.L. Templeton, *Organometallics*, **12**, 1765 (1993)
- 120) J. Chen, V.G. Young, Jr., R.J. Angelici, *Organometallics*, **15**, 1414 (1996)
- 121) R.D. Profilet, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 1261 (1992)
- 122) J.R. Bleeke, J.M.B. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5443 (1997)
- 123) P.T. Matsunaga, C.R. Hess, G.L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3665 (1994)
- 124) P.T. Matsunaga, G.L. Hillhouse, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2075 (1993); R. Han, G.L. Hillhouse, *ibid.*, **119**, 8135 (1997)
- 125) R. Emrich, O. Heinemann, P.W. Jolly, C. Krüger, G.P.J. Verhovnik, *Organometallics*, **16**, 1511 (1997)
- 126) J.E. Hill, G. Balaich, P.E. Fanwick, *Organometallics*, **12**, 2911 (1993)
- 127) S.D. Gray, K.J. Weller, M.A. Bruck, P.M. Briggs, D.E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10678 (1995)

会員の皆様の声をお寄せ下さい

本誌は、投書欄を設けて、会員諸氏のご意見を編集面に反映させてまいりたいと思います。

本誌に対するご意見以外に、本会の行事(講習会、シンポジウム等)や有機化学分野での事項等、何でも結構です。本誌をよりアトラクティブで親しみのもてる雑誌に育てたいと考えておりますので、建設的なご投稿をお待ち申しあげております。

なお投書欄への投稿資格は、本会会員に限らせていただきます。また、原則として記事は実名で掲載させていただきますが、編集委員会です承された場合は匿名掲載のケースもあります。

有機合成化学協会 編集委員会

e-mail: syn.org.chem@tokyo.email.ne.jp