

周辺領域へ拡大する有機遷移金属錯体の化学

大阪大学産業科学研究所 菌頭健吉

1. はじめに

有機化学と無機化学の中間領域として金属と炭素原子が直接結合した化合物をとり扱う有機金属化学、中でも遷移金属の関連した部分は、ここ20年間で急激に発展して来た学問の分野である。このような発展の直接の導火線となったのは1951年のフェロセンの発見であるが、Ziegler触媒やWacker反応のような有機合成反応への応用面が、その推進的な役割を果たして来た。現在の有機金属化学の流れをみても、錯体の構造、安定性、新しい型の配位子や結合などの問題に重点を置いた錯体化学的な面と、新しい錯体触媒の開発に関連して触媒反応の中間体を単離したり、そのモデル錯体の合成や、触媒反応の素反応としての錯体の配位子の反応性を調べたりする触媒化学的な面との両面がある。

最近、有機金属化学者の中で有機金属化学は転換期に来ていると云われている。たしかに前者のような純粋な錯体化学の分野では飛躍的な大発展の余地は残されておらず、今後は触媒反応を含めて有機金属化学の周辺領域への進展が求められてきている。ここでは、その周辺領域としてどのようなものがあるか、又、従来の分野がどのように転換しつつあるかを紹介してみよう。

2. 均一系から不均一系へ戻ってきた錯体触媒

不均一系触媒は固体の表面現象が大変複雑

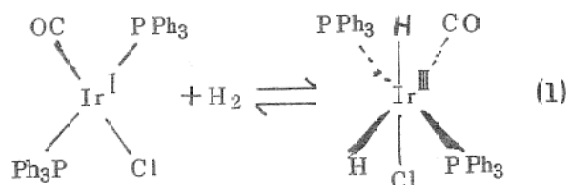
で、活性点などの触媒作用の本質を解明するのは容易でないのに対し、均一系錯体触媒は、

(1) 触媒効率がよくまた反応動力学的研究が容易である。

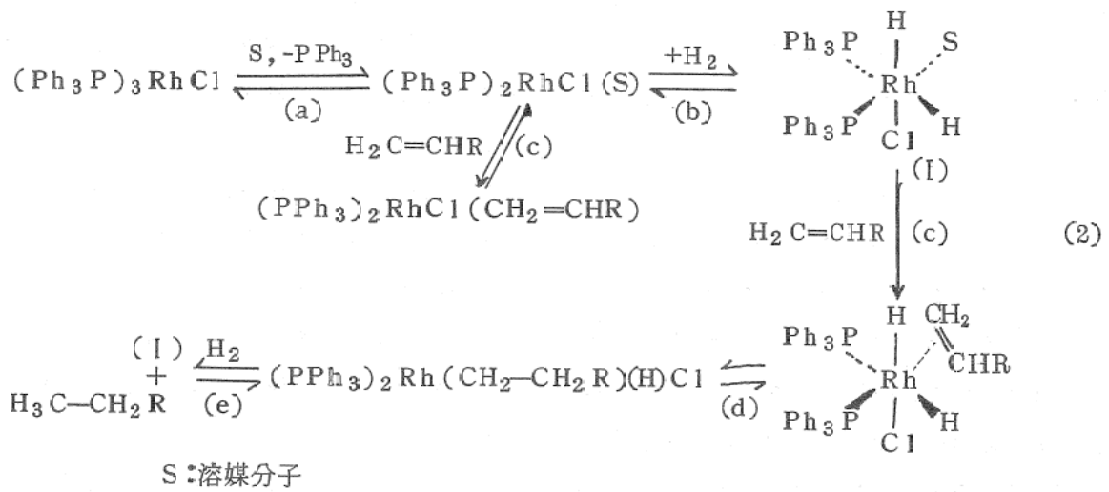
(2) 温和な条件で進行するので、中間体が単離される場合があり、反応機構についてははっきりした知見が得られる。

(3) 錯体の配位子の電子効果や立体効果により触媒反応を選択的、特異的に規制できる。

と云ったような利点がある。従って、複雑な触媒反応も錯体化学の立場から考えてみると簡単な素反応の組み合わせとして理解することが可能で、各段階の素反応は錯体の反応として詳細に研究されている。水素化触媒反応を例にとると、Vaskaら¹⁾は(1)式に示すように、



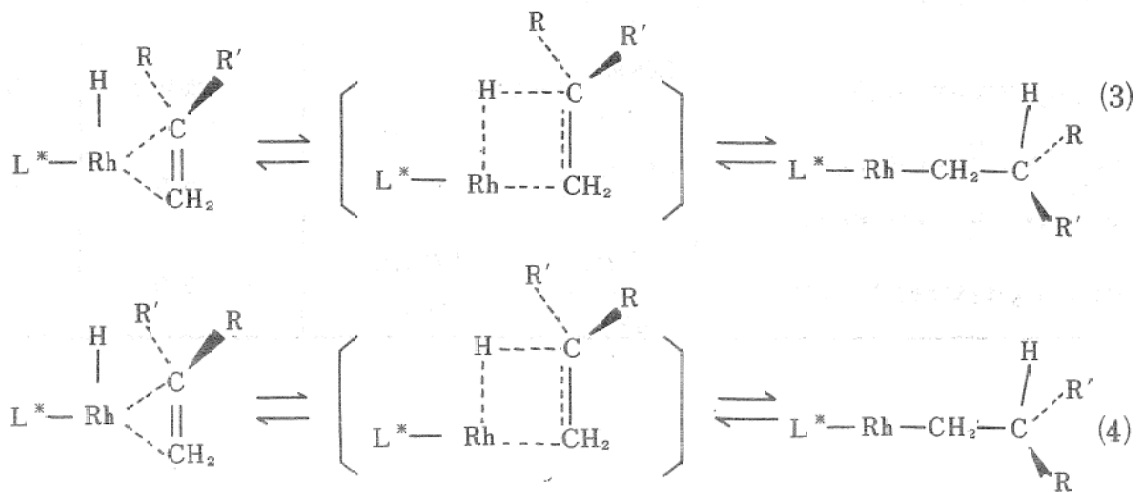
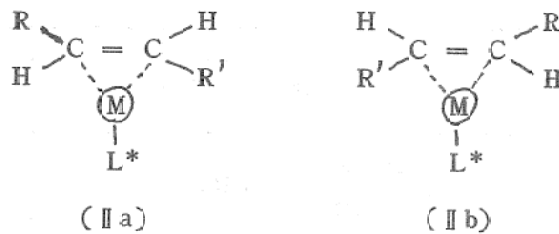
Ir 1価の錯体(Vaska錯体)に分子状の水素が可逆的に酸化的付加して安定なIr 3価のジヒドリド錯体を与えることを発見した。この反応は固体触媒表面でのH₂の吸着や活性化のモデルと考えられるが、ジヒドリド錯体が安定すぎて水素化触媒としての活性は弱い。その後Wilkinsonら²⁾はRhの同族体(Wilkinson錯体)が、室温で1気圧の水素雰囲気下でオレフィンやアセチレンの水素化触媒となることを



見出した。この触媒の反応機構は、反応系の nmr や 動力学的研究から (2) 式に示すように (a) 解離 (b) 酸化的付加 (c) オレフィンの配位 (d) 挿入 (e) Rh-C 結合の H₂ による開裂、などの素反応の組合せで説明される。

このように触媒反応が錯体反応のレベルで解

明されてくると、錯体中の配位子を適当に変えることで選択性の高い触媒を設計することも可能になってくる。不整水素化触媒について考えてみよう。(II a, b) に示すように、二重結合を含む面に垂直な対称面をもたない Prochiral な置換オレフィンが金属に配位すると鏡像体を



生成する。従って、前もって不整な配位子 L* をつけておけば両者はジアステロオマーとして分離出来る。(3)式の素反応から考えると、不整誘導の起りうるステップは、配位の段階(c)と挿入の段階(d)である。挿入を例にとって考えると(3)式と(4)式の遷移状態の活性化自由エネルギーに差があるような系では不整誘導が起ることになる。従って Wilkinson 触媒の PPh₃ を不整ホスヒンで置換し、不整ホスヒンと置換オレフィンの組合せを選んでやれば不整水素化反応が起る。表1に不整ホスヒンと Prochiral オレフィンおよび水素化の光学収率を示す。最後の例などはホスヒンの光学純度から考えると殆んど完全に不整誘導が起ったと考えてよいだろう。

以上の例が示したように、均一系錯体触媒は機構の解明、選択性にすぐれているので、有機

金属化学の発展と平行して盛んに研究されて来たが、研究がある程度進んでくると、いろいろ不都合な点も出てくるようになった。

例えば、

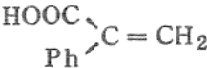
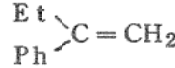
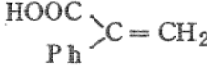
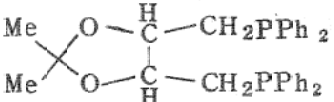
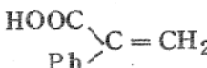
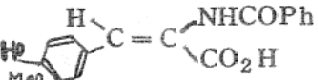
(1) 均一系触媒では触媒の寿命が短く、また分離、回収が困難であることで工業化には致命的欠陥となっている。

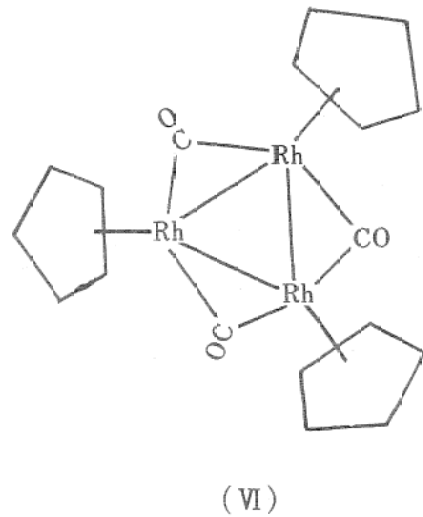
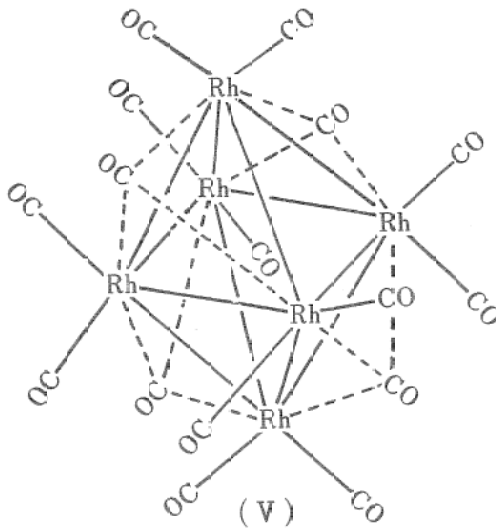
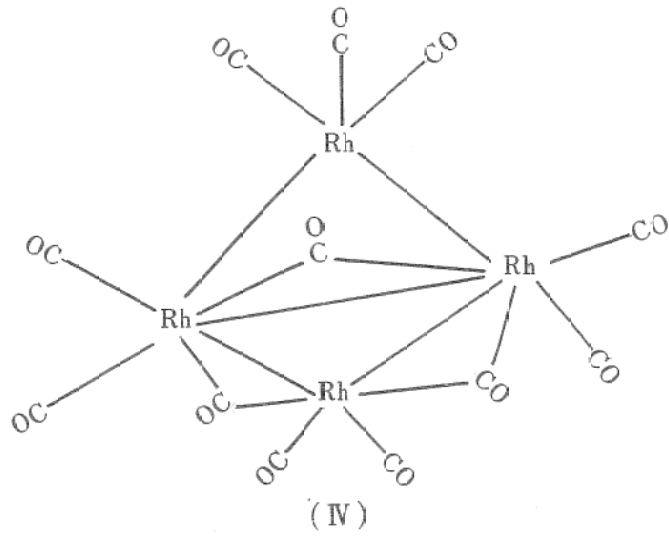
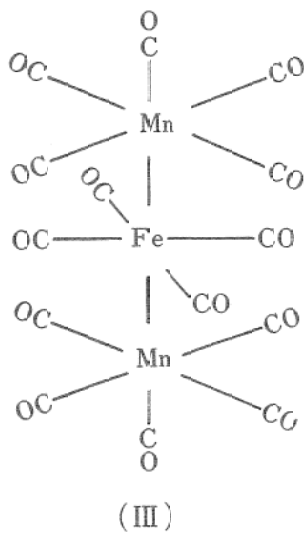
(2) 触媒をデザインし、立体規制を完全にしようと思えば、配位座は rigid でなければならぬ。

(3) 固体触媒の活性点は近接して複数個存在しているのので、配位、挿入などの素反応を考えたとしても、必ずしも1個の金属原子上で起っているとは限らず、隣接する複数の金属原子上にまたがって起っている可能性もある。

以上の問題はいずれも単核錯体触媒では解決出来ない問題である。

表1 RhL₃Cl 触媒による不整水素化

ホスヒン(光学純度%)	Prochiral オレフィン	水素化の光学収率(%)	文献
P*PhMePr (69)		15	3)
(S)(+) P*PhMePr		7	4)
P(CH ₂ *CHMeEt) ₂ Ph		1%以下	3)
		65	6)
P(o-C ₆ H ₄ OMe)MeC ₆ H ₁₁ (95)		90	5)



さて、(2)(3)の問題点を解決するには、複数個の金属を金属-金属結合で結びつけた錯体を合成してその触媒作用を調べればよいが、このような錯体は「クラスター錯体」と呼ばれ数多くの例が知られている。(II)~(VI)にその数例を示す。

触媒反応ではないが、クラスター上でアセチレンが環化していく中間段階の構造がX線回折でたしかめられた面白い研究例⁷⁾がある。

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ とトランを反応させると数種の錯体を得られる。これらの錯体の構造と反応

経路を図1に示す。Fe三角面の上下に2個のトランが順次配位し、さらにこれがFeを含む5員環フェラシクロペンタジエン環に環化する。フェラシクロペンタジエン環とアセチレンの反応でベンゼン環が生成することも別の反応で知られている。

クラスターの触媒作用としてはまだ目ざましい例は知られていないが、Schrauzer⁸⁾が発見したノルボルナジエンのBinor Sへの撰択的二量化反応(5式)の中間体として考えられている(VII)やブタジエンの1,3,6,11-ドデカテ

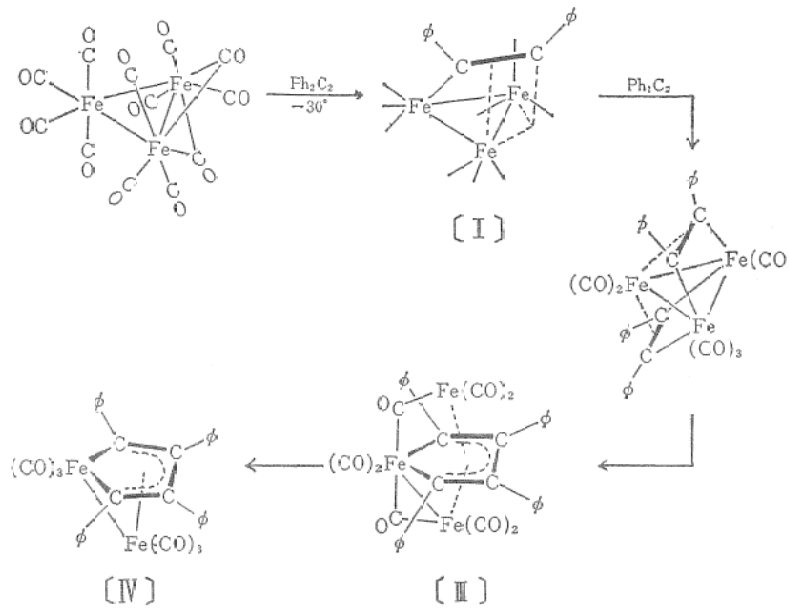
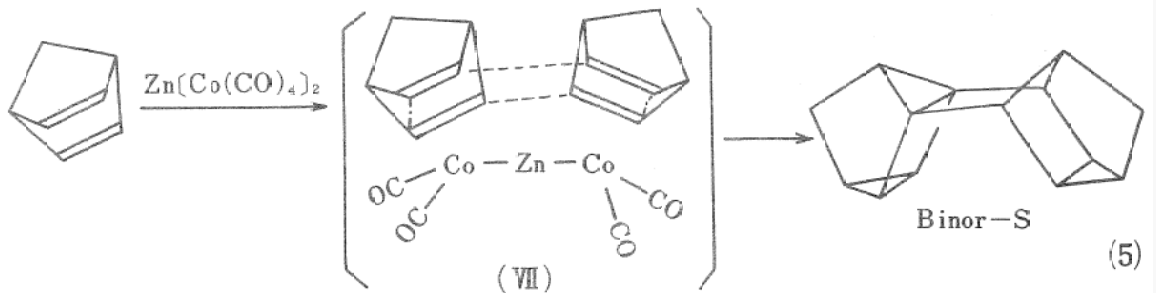


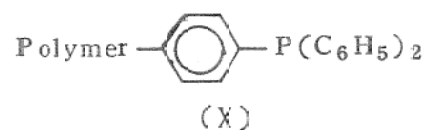
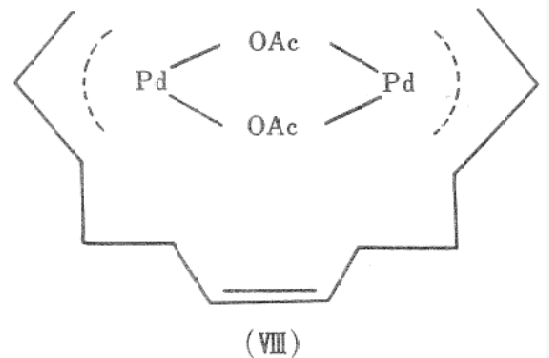
図1 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ とトランの反応



トラエンへの三量化の中間体として単離された (VII)¹⁰⁾ などがその例である。(VII) のモデル錯体として (IX) が合成され、その X 線結晶解析がなされた⁹⁾

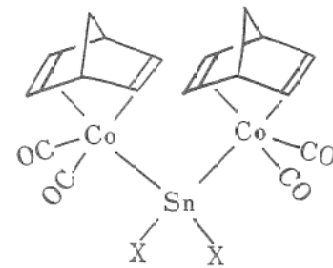
次に、裸の Rh クラスターの触媒作用を証明した実験例を紹介してみよう。

Collman ら¹¹⁾ は粒状ポリスチレン (Bio-beads SX2, 2% 架橋) のベンゼン環を、 $\text{Br}_2 - \text{FeBr}_3$ で Br 化したのち Li 誘導体に導いて Ph_2PCl で処理して約 10% のベンゼン環にホスヒンを導入した。得られたホスヒンポリマー (X) を $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ や $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ などのクラスター錯体で処理すると CO がホスヒ

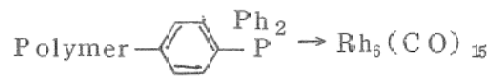


ンポリマーで置換された錯体ポリマー (XI) が得られる。(XI) を光照射下で空気酸化して CO を除いてから H₂ で還元してやると、それぞれ4原子または6原子からなる*金属コロイドを生成するがこの金属コロイドはホスヒンポリマーの凝集防止剂的な働きにより安定に存在する。こうして得られた Rh₆ - コロイドのベンゼン水素化能は Engelhard 5% Rh/Al₂O₃ に相当することが明らかになった。

更に、先にあげた3つの均一系錯体触媒の問題すべてを解決するためには、触媒能のはっきりわかった錯体触媒を再び高分子化させ、均一系と不均一系触媒両者の長所を兼ね備えた触媒を作れば良い。高分子化すると高分子効果や鑄型反応によって触媒反応の立体規制も完全になり、また希薄溶液での活性も上がり、生成物の分離や副生物の除去が容易になる。このような目的で Wilkinson 錯体をポリマー化し、その触媒作用を調べる研究が2,3行われている。

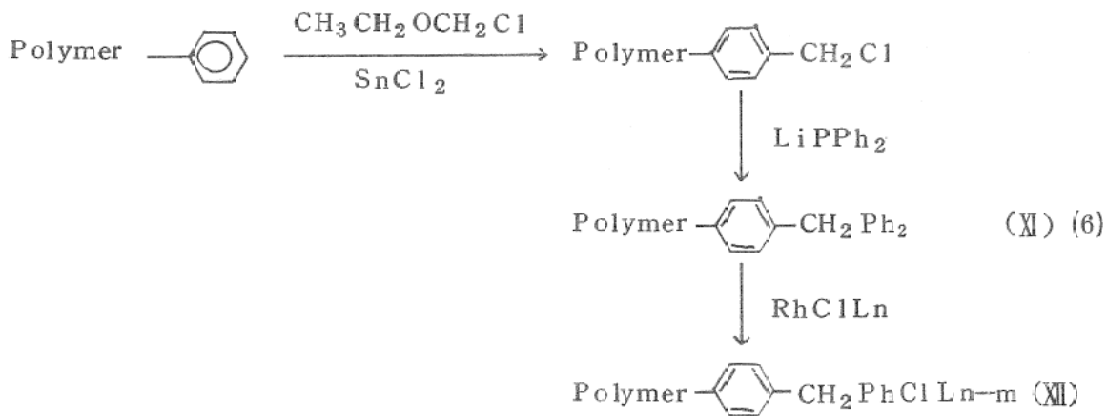


(X)



(X)

例えば Grubbs ら¹²⁾ は、(β) 式の経路で粒状ポリスチレン (2% 架橋、200~400 Mesh) を処理し、ホスヒンポリマー (X) と Rh 錯体ポリマー (XI) を合成した。この錯体ポリマーの水素化触媒能を Wilkinson 錯体と比較してみると、



* この事は CO で処理することにより、Rh₄ コロイドからは Rh₄(CO)₁₂ が、Rh₆ コロイドからは Rh₆(CO)₁₆ が生成することで証明される。

表 2

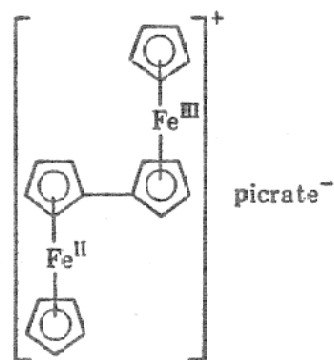
オレフィン	H ₂ 吸収の相対速度	
	錯体ポリマー (XII)	RhCl(PPh ₃) ₃
シクロヘキセン	1.0	1.0
1-ヘキセン	2.55	1.4
Δ ² -コレステレン	1/32	1/1.4
オクタデセン	1/2.06	1/1.4
シクロオクテン	1/2.54	1.0
シクロドデセン	1/4.45	1/1.5

表2に示すように、嵩ばった環状オレフィンに対しては触媒能が著しく落ちている。これは、触媒反応が粒状ポリマーの内部で起っているため、架橋化で粒状ポリマー内の Solvent Channel が狭くなり嵩ばったオレフィンの配位が阻害されることによって起る立体規制である。またこのポリマー触媒は口過によって反応系から容易に除かれ、反復使用してもその触媒活性は落ちない。

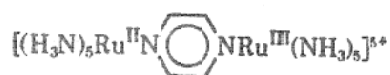
このように不均一系から分れて発展してきた均一系錯体触媒の化学も、最近になってクラスター触媒や高分子触媒へと発展することにより新しい意味での不均一系触媒化学に転換しつつある。

3. 材料としての有機金属錯体

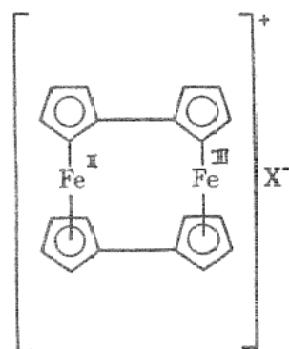
有機遷移金属錯体は通常の有機化合物と違って特異な物性を示すものが多い。例えば、Ir(acac)(CO)₂ は、平面4配位錯体が上下に積み重なり Ir-Ir 結合が出来て金属間ポリマー構造をとっているため 10⁻⁵Ω⁻¹cm⁻¹ の電導性を示すことが知られている。¹³⁾ また (XII) や (XIV) のように構造が同じで中心金属の原子価だけが異なる二種の錯体の組合せで出来ている錯体は、混合原子価錯体と呼ばれ、生



(XII)



(XIV)



(XV)

化学で重要な酸化還元反応の機構と関連して興味を持たれている。この様な錯体では金属と金属が空間的にあるいは結合を通して相互作用する程度が強ければそれだけ大きく錯体の光化学的あるいは電気的性質が変化することになる。

フェロセン誘導体の電導性に注目してみよう。フェロセン(C₅H₅)₂Fe^{II}は容易に酸化されてフェリシニウムイオン[(C₅H₅)₂Fe^{III}]⁺を生成することは古くから知られているが、(XII)や(XV)のようにフェロセン2分子の上だけ、あるいは上下の5員環を結びつけ、片方のFeだけを酸化してやれば、Fe原子間の距離も近くまた分子全体がある程度共役していると考えられるので、Fe-Fe間の相互作用も相当大きい事が予想され、混合原子価錯体として面白い性質が期待される。¹⁴⁾ 表3にこれら錯体の電

気伝導度を示す。フェロセンやフェリシニウム・ピクレートでは10⁻¹⁴~10⁻¹³Ω⁻¹cm⁻¹であるが、ビフェロセニルの酸化型(XIII)では10⁻⁸Ω⁻¹cm⁻¹と半導体の領域にある。

1,1'-ビフェロセニルの酸化型(XV)はその電子スペクトルからFe^{II}-Fe^{III}間の相当大きな相互作用が予想¹⁵⁾されているが、電導性も10Ω⁻¹cm⁻¹と異常に大きい値を示している。¹⁶⁾

このように有機金属錯体の特異な物性を示すことが分ってくると、高分子化して物性材料にする開発研究もこれから期待される分野であろう。

安定で大量に供給されているフェロセンの高分子化については、半導体や耐熱性材料開発の立場から、すでに古くから研究されてきた。¹⁷⁾ 最近 Pittmanらは、安定でかつ工業化すれば大量に安価に得られそうな錯体を選んで、錯体のオレフィン誘導体を合成し、アンビスイソブチロニトリル開始剤による単独重合や共重合性を広く研究している。¹⁸⁾ 代表的なモノマーの構造式を(XVI)~(XIX)に、他のモノマーとの共重合性を表4に示す。

有機金属を含むポリマーの応用研究はこれか

表3 フェロセン誘導体の電気伝導度と活性化エネルギー(Ea)

化合物	, Ω ⁻¹ cm ⁻¹	Ea, eV
フェロセン	10 ⁻¹⁴	0.90
フェリシニウム・ピクレート	10 ⁻¹³
XII	10 ⁻⁸	0.43
XV	10

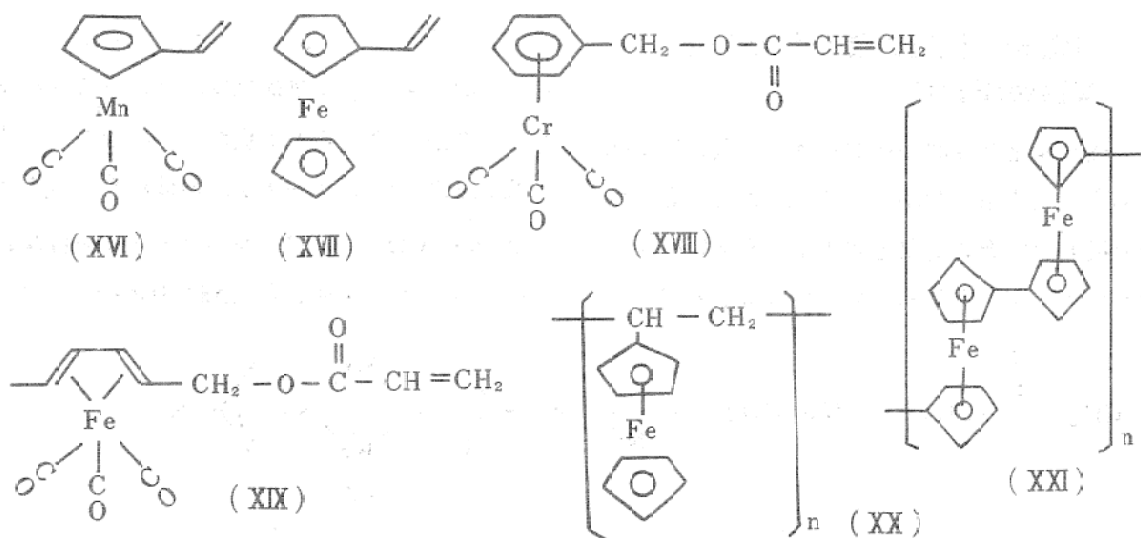


表 4

有機金属モノマー	スチレン	アクリル酸メチル	アクリルニトリル	マレイン酸無水物
XVII	r_1	0.08	0.82	0.15
	r_2	2.7	0.63	0.16
XVI	r_1	0.79	0.39	×
	r_2	2.49	3.57	×
XVIII	r_1	0.10	0.56	
	r_2	0.34	0.63	

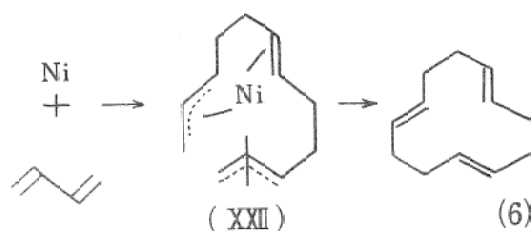
らの問題である。Cowan らは¹⁹⁾ フェロセンのポリマー、ポリビニルフェロセン(XX)やポリフェロセニル(XXI)を部分的に酸化して、混合原子価型にするとその電気伝導性が $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ から $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ に上昇することを見出した。

ベンゾキノン類-HBF₄系酸化剤の量によってポリマー中の Fe^{II}/Fe^{III} 比を調節出来るが、70%以上のフェロセンがフェリシニウムイオンに酸化されたとき、最高の電導性を示すことがわかった。この時、ポリマーの中ではフェロセン分子がフェリシニウムイオンでとりかこまれた状態になっているはずで、ポリマーの電気電導に対するホッピングモデルの模型と考えることが出来る。

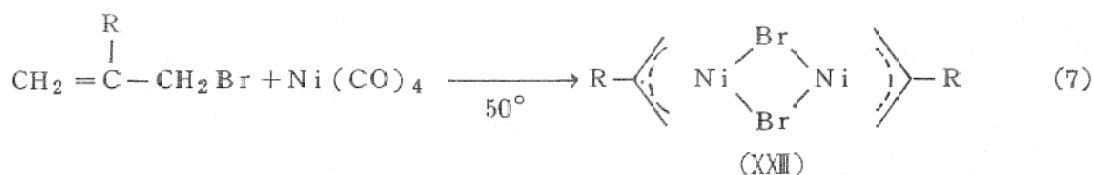
4. 有機合成試薬に使われだした有機金属錯体

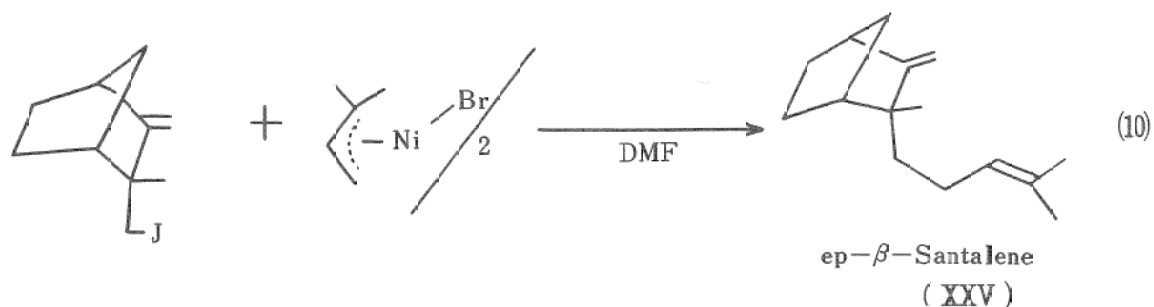
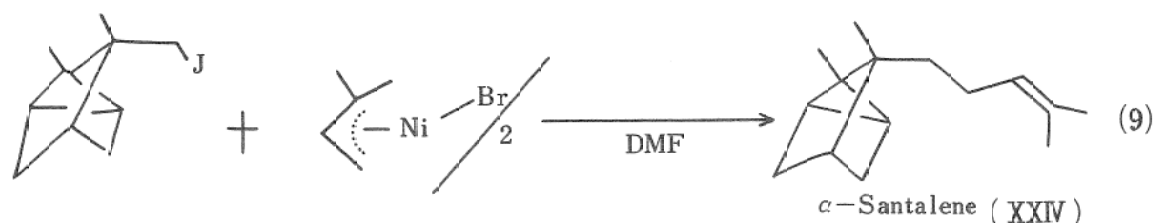
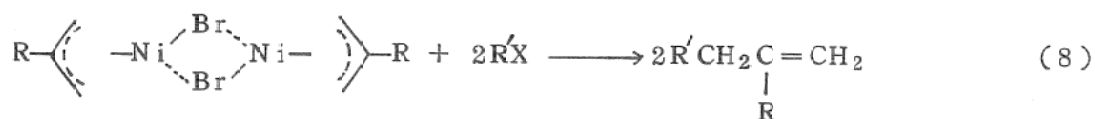
有機金属化学発展の初期には、有機金属錯体が簡単に入手出来なかったので、貴重品として取り扱われ研究の対象も錯体化学や触媒作用に限られていた。ところが最近ではほとんどすべ

ての有機金属錯体が試薬として市販されており、有機合成化学者にも簡単に入手出来るようになってきて、複雑多岐な反応性を示す有機金属錯体を有機合成反応の化学量論的試薬として利用しようとする試みも盛んになった。



Wilke らは²⁰⁾ 低原子価 Ni 触媒を用いたブタジエンの環化三量化反応の機構に関連して、ビスπ-アリルニッケル中間体(XXII)を単離している。この中間体の反応性を検討すると(6)式に示すように2ヶのπ-アリル基が分子内カップリングしてシクロドテカトリエンが生成することがわかったが、この例からもわかるように一般にπ-アリル錯体は反応性に富み触媒反応の中間体と考えられる例が多い。またこのような反応性の高いπ-アリル錯体は(7)式のように Ni(CO)₄ とアリルハライドから簡単に合成出来るし、生成した(XXIII)型π-アリルNi





錯体のπ-アリル基は、極性溶媒中では(8)式に示すように簡単にアルキルハライドとカップリングして非対称カップリング生成物を与えることもわかっている。Coreyらは、これらの反応を巧く組み合わせると天然物や、環状化合物の合成に利用できることを示した。

例えばセスキテルペン類にはα-Santalene (XXIV) や ep-β-Santalene (XXV) のように置換アリル末端基をもつものが多いが、(9)式や(10)式に示されているように Ni(CO)₄ と α, α'-ジメチルアリルプロミドを用いれば簡単に末端置換アリル基を導入できる。²¹⁾

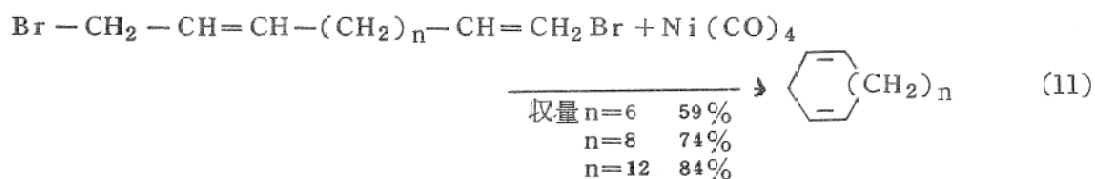
また環状化合物は通常の合成法では簡単に合成出来ないが(11)式に示すように両端がアリル型になったジハロゲン化物を Ni(CO)₄ で処理すると 12 員環、14 員環や 18 員環の環状

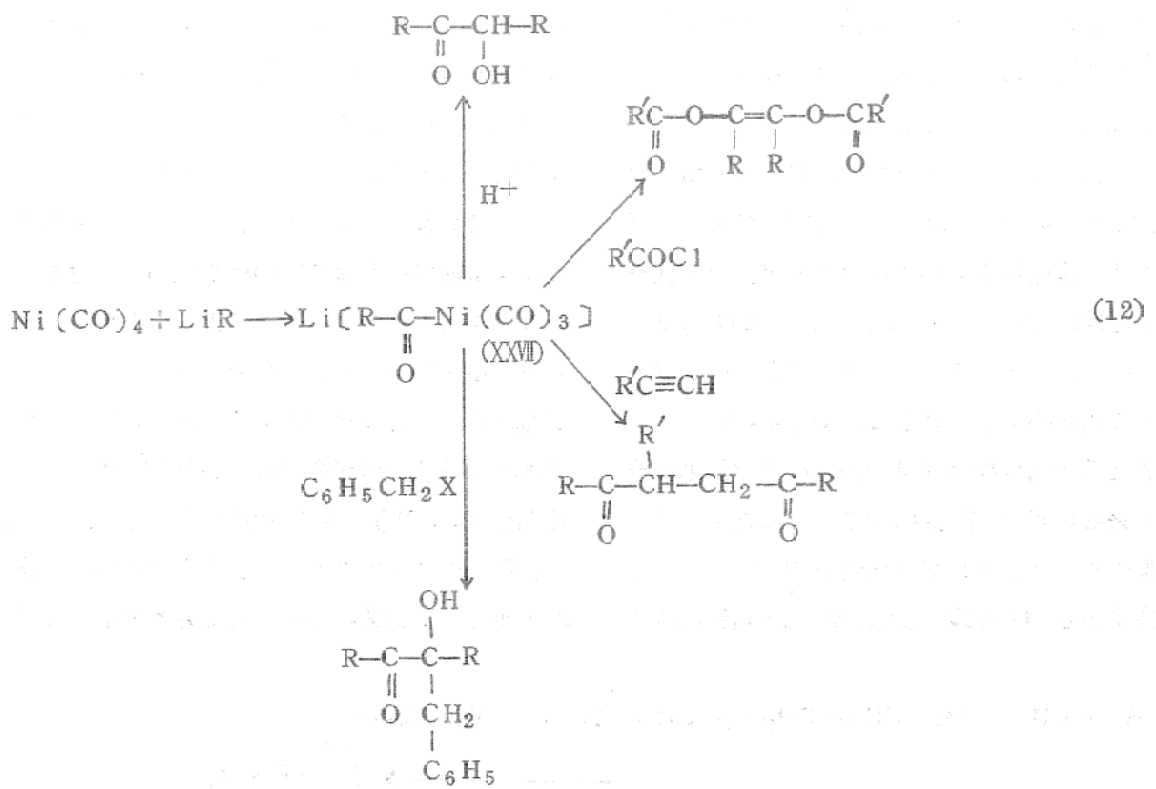
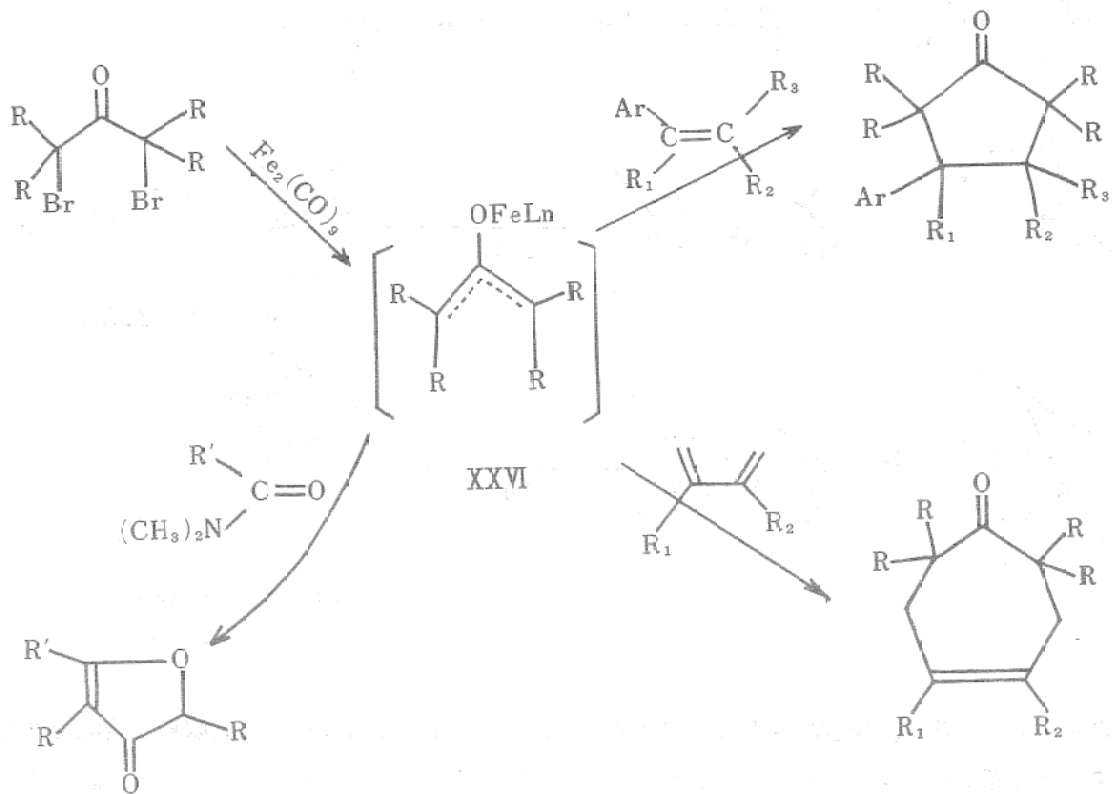
ジオレフィンが容易にかつ好収量で合成できる。²²⁾

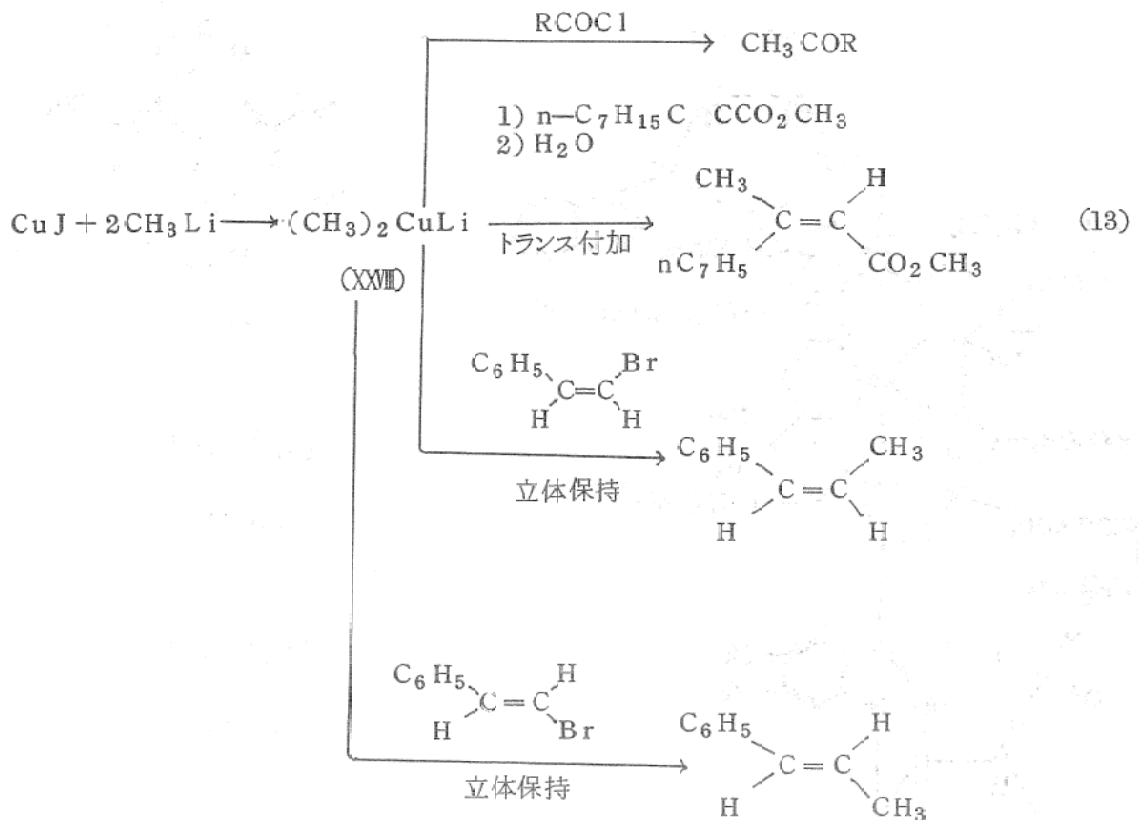
野依らは、1,3-ジブROMアセトン誘導体と Fe₂(CO)₉ との反応で生成する活性な中間体(XXVI)が、オレフィン、ジエン、カニボニル等の官能基に環化付加して、シクロペンタノン誘導体、トロポノイド、フラノン環などを生成すると云う興味ある反応をみつけた。^{23) 24)}

今まで金属カルボニルと有機ハライドの組合せによる面白い有機合成の例を説明してきたが、金属カルボニルとアルキルリチウムとの反応で生成するリチウムアシル金属カルボニレート(XXVII)の反応もまた面白く、提、梁らによって広汎かつ系統的に研究されている。^{25) 26)} 式(12)に(XXVII)の反応性の数例を示す。

有機リチウムやグリニヤ試薬などの典型元素のアルキル誘導体は古くから知られている炭素







一炭素結合合成試薬であるが、アルキルリチウムとハロゲン化第一銅の反応で生成するジアルキル銅リチウム (XXVII) は、有機リチウムやグリニヤ試薬には見られないような特性

- (1) カルボニル基に不活性
- (2) アセチレン結合に対する付加反応やビニールハライドの置換反応が立体特異的に進行する

を持っているので、天然物の合成などに応用されている。(13)式にその数例を示す。

以上一般性があり、しかも従来の試薬にはみられなかった特性をもった有機金属錯体試薬の例を二、三あげてみたがこの種の研究は他にも面白い研究が数多く知られている。また有機金属錯体の多岐多様な反応性から考えて、この方面は、今後ますます発展が期待されている分野

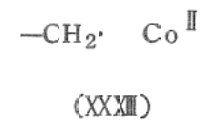
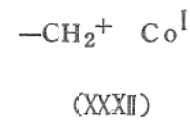
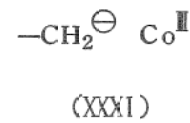
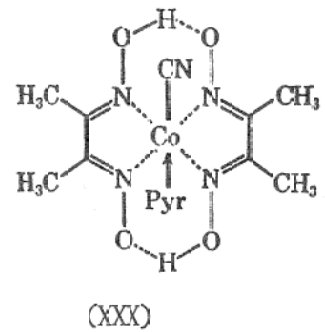
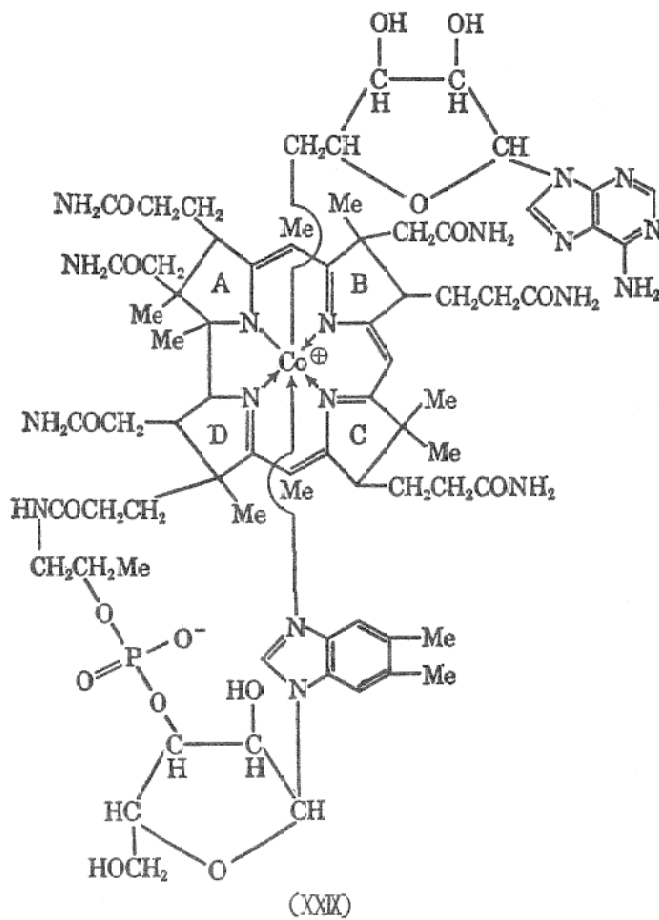
であろう。

5. 生化学と有機金属化学—生体反応のモデルとしての有機金属錯体の反応

金属と炭素が直接結合した化合物をとり扱う有機金属化学は“人工の化学”であり天然には存在しない化合物を対象としているということがよく云われてきた。専らビタミンB₁₂補酵素やメチルB₁₂が発見されるまではその例がなく、現在でもこれらは天然に存在する唯一の有機金属化合物である。

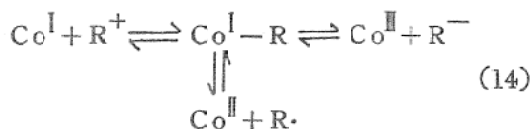
(XXIX)はCrowfoot-Hodgkinによって発見された初めての天然Co-C化合物、5-デオキシアデノシル(5,6ジメチルベンツイミダゾリル)-コピナミドの構造式²⁸⁾である。

天然のCo-C結合がどのような機構で生成



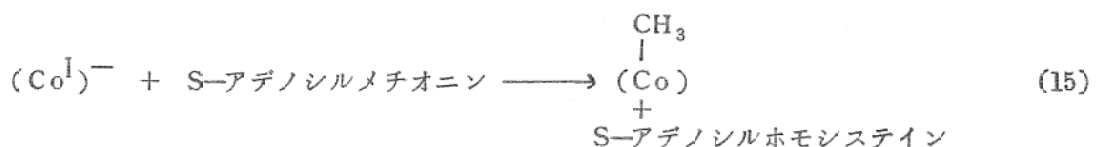
するかを調べるためには、そのモデル錯体を合成しその反応性を調べればよい。

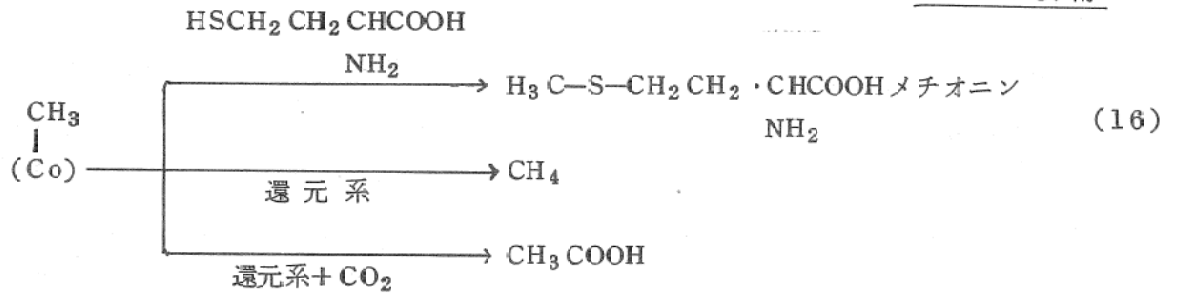
Schrauzer^ら29)は、ビタミンB₁₂のモデル錯体として“コバロキシム”(XXX)を合成しその反応性を詳しく調べている。Co-C結合生成および開裂の模式図は(14)式の通りである。



コバロキシムやビタミンB₁₂のCOは求核性が強く求電子剤と容易に反応することが知られている。(15)式に示すように生体内に存在するS-アデノシルメチオニンで容易にメチル化される事は生体内でのCo-CH₃生成機構に関連して面白い。

生体内でビタミンB₁₂が酵素蛋白と結合してCo-C結合が活性化される機構はまだはっきりしていない。開裂の仕方には(XXXI)、(XXXII)(XXXIII)の三種が考えられるが現在有力なのは





(XXIII) 式に示した開裂である。Co-Me 開裂の関係した素反応いわゆるメチル基転移反応には(16)式のようなものが知られている。

話はそれるが、水俣病が騒がれた頃、よく無機水銀は天然では有機水銀へ変化しないとされていた。ところが放線菌、プロピオン酸菌、メタン発酵菌などのようにビタミンB₁₂を大量に生合成する菌類があり、しかもビタミンB₁₂にCo-C結合があるとなると問題である。生体系でなくてもCo-CH₃はHgCl₂が溶液中に共存するだけで不均化反応でメチル水銀に変化する可能性がある。実際の生体系では-S-CH₃を経るであろうからCoからHgへのメチル基の移動はより容易に起っているものと思われる。

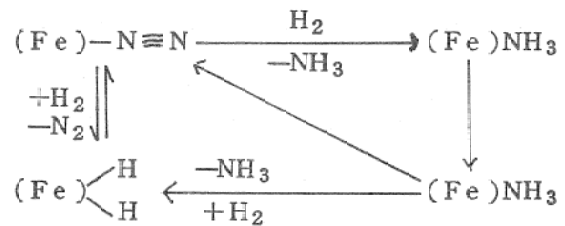
生物の営む重要な化学反応に呼吸作用、炭酸ガス同化作用、窒素固定作用があるが、これらの反応にはすべて金属が関係している。これらの系に有機金属錯体の関係する可能性は知られていないが、酸素、炭酸ガス、窒素ガスなどを配位子とした有機金属錯体は数多く知られている。これらの錯体における気体分子の配位様式や反応性の研究は、生体内反応の機構を解明するのに大いに役立ってくると思われる。

今、窒素固定を例にとって説明するとAzotobacterやClostridiumなどの窒素固定細菌のニトロゲナーゼにはFeとMoが含

まれていることが分っている。窒素錯体を研究している三人の有機金属化学者が、有機金属モデル錯体の反応性から、生物系の窒素固定をモデル的に説明している。それぞれの考え方を反応式で簡単に表わすと次のようになる。

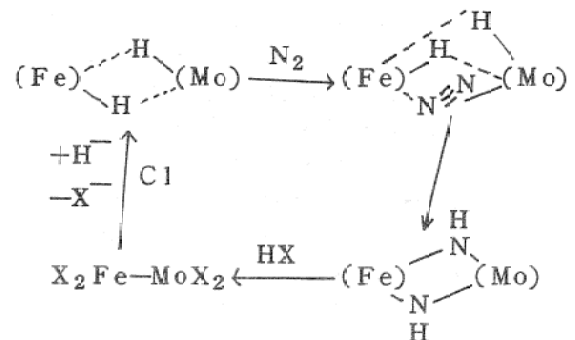
(1) Chatt のモデル³⁰⁾

直接N₂を固定するのはFeであると考えている。



(2) Brintzinger のモデル³¹⁾

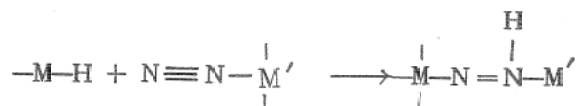
N₂は低原子価金属のM-H結合に挿入、固定されヒドロゲナーゼを含む電子供与源によって還元されたのち加水分解される。



窒素の配位はFe-Mo結合に直交してFeと

Mo 両方に π 型に配位している。

(3) Parshall のモデル³²⁾



ニトロゲナーゼには N_2 を固定する site と $M-H$ ($M=Mo$ または Fe) を含み、式に示すように配位した N_2 が段階的に還元されて NH_3 を生成する。

6. むすび

有機金属化学の将来の進展を占う意味を込めて有機金属化学の周辺の問題をとりあげてみた。最後の話題の窒素固定のモデル一つをみてもよくわかるように、他の学問分野との境界領域における有機金属化学的にみた学問の現状はまだ不十分なものが多い。一応の発展を遂げたと考えられる有機金属化学の知識が周辺領域において、どしどし応用されるようになる日が近いことを期待したい。

- 1) L. Vaska, *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, **1**, 89 (1965).
- 2) J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine and G. Wilkinson, *Chem. Comm.*, 1965, 131.
- 3) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.*, 1968, 1445.
- 4) Horner, H. Siegel, H. Buthe, *Angew. Chem.*, **80**, 1084 (1968).
- 5) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *Chem. Commun.*, 1972, 10.
- 6) T. P. Dang, H. B. Kagan, *Chem. Commun.*, 1971, 481.
- 7) J. F. Blout, L. F. Dahl, C. Hoogzand, W. Hübel, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 292 (1966).
- 8) G. N. Schrauzer, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 4890 (1966).
- 9) F. P. Boer, J. H. Thai, J. J. Flynn, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6094 (1970).
- 10) D. Medema, R. Van Helden, *Rec. Trav. Chim.* **90**, 324 (1971).
- 11) J. P. Collman, L. S. Hegedus, M. P. Cooke, J. R. Norton, G. Dolcetti, D. N. Marquardt, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1789 (1972).
- 12) R. H. Grubbs, L. C. Kroll, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 3062 (1971).
- 13) C. G. Pitt, L. K. Monteith, L. F. Ballard, J. P. Collman, J. C. Morrow, W. R. Roper, D. Ulku, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 4286 (1966).
- 14) D. O. Cowan, C. L. Vanda, J. Park, F. Kaufman, *Accounts Chem. Res.* **6**, 1 (1973).
- 15) D. O. Cowan, C. L. Vanda, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 9271 (1972).
- 16) U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 9272 (1972).
- 17) E. W. Neuse, "Advances in Macromolecular Chem." vol. 1 p. 1 (1968), Acad. Press, London and New York.
- 18) *Chem and Eng. News*, 1970, Dec. 14. p. 36.
- 19) D. O. Cowan, J. Park, L. U. Pittman, Y. Sasaki, T. K. Mukherjee, N. A. Diamond, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5110 (1972).
- 20) G. Wilke et al. *Angew. Chem.* **75**, 10 (1963).
- 21) E. J. Corey, M. F. Semmelhack, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2755 (1967).
- 22) E. J. Corey et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1641 (1964), *ibid.*, **89**, 2757, 2758 (1967).
- 23) R. Noyori, S. Makino, H. Takaya, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 1272 (1971).
- 24) R. Noyori, K. Yokoyama, S. Makino, Y. Hayakawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 2722 (1973).
- 25) M. Ryang, *Organometal. Chem. Rev. A*, **5**, 67 (1970).

- 26) M. Ryang, S. Tsutsumi, *Synthesis*, **1971**, 55.
- 27) 桑島功, 有機合成化学協会誌 **29**, 616 (1971).
- 28) D. Crowfoot-Hodgkin, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 288**, 294 (1965).
- 29) G. N. Schrauzer, *Accounts Chem. Res.* **1**, 97 (1968).
- 30) G. Chatt, *Proc. Roy. Soc.*, **B.172**, 327 (1969).
- 31) H. Brintzinger, *Biochemistry*, **5**, 3947 (1966).
- 32) G. W. Parshall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1822 (1967).