



# 目 次

はじめに ..... 山本 明夫... i

1 有機金属錯体の化学における最近の進歩 ..... 萩原 信衛... 1

1 有機金属化学の分野において .....1	4 その他の分野において.....7
2 触媒化学の分野において .....5	文 献.....8
3 有機合成化学の分野において .....6	

## 〈有機金属錯体の化学——基礎〉

2 有機金属錯体の安定性と反応性.....山本隆一, 山本明夫...13

1 はじめに .....13	3.2 M-R 結合の開裂反応.....25
2 遷移金属-オレフィン $\pi$ 錯体の安定性と反応性 .....14	3.3 熱分解反応の律速段階とM-R 結合の安定性を支配する因子 .....29
オレフィン以外の $\pi$ 錯体の安定性 .....22	3.4 M-R 結合の安定性と反応性の関係——CO との反応を例として .....34
3 遷移金属-炭素 $\sigma$ 結合の安定性と反応性 .....22	文 献 .....36
3.1 遷移金属-アルキル結合の共有結合性.....23	

3 単純な錯体分子の分子軌道と立体構造.....大塚斉之助...41

1 はじめに .....41	5 $ML_3$ 錯体.....47
2 $MR_2$ 錯体.....42	6 $MR_4$ 錯体.....50
3 $ML_2$ 錯体.....43	7 $ML_4$ 錯体.....53
4 $MR_3$ 錯体.....46	文 献 .....54

4 電子構造と立体効果——5 配位錯体とメタロセンを中心に.....中村 晃...59

1 はじめに .....59	3.1 シクロペンタジエニル錯体 .....67
2 5 配位錯体.....59	3.2 ペンタメチルシクロペンタジエニル錯体 .....68
2.1 5 配位錯体の立体化学 .....59	3.3 $\eta^6$ -アリーン錯体 .....71
2.2 5 配位の典型金属の化合物 .....60	文 献 .....72
2.3 5 配位の有機遷移金属錯体 .....62	
3 メタロセン類.....67	

5 酸化的付加と挿入 .....黒沢 英夫...75

1 はじめに .....75	2.1 反応形式による酸化的付加の分類 .....76
2 酸化的付加反応 .....76	2.2 機構的にみた酸化的付加の分類 .....77

2.2.1 協奏的3中心機構	77	3.1.1 協奏的 <i>cis</i> 付加	85
2.2.2 金属による求核置換反応機構	78	3.1.2 配位的不飽和中間体	86
2.2.3 1電子過程を含む機構	82	3.1.3 d電子配置と挿入機構	87
2.3 遷元的脱離反応の分類	84	3.1.4 $\beta$ -水素脱離反応	90
2.3.1 協奏的3中心機構	84	3.1.5 求核的 <i>trans</i> 付加	90
2.3.2 求核置換反応	85	3.2 一酸化炭素の挿入	91
2.3.3 炭素-金属結合のホモリシス	85	3.2.1 分子内挿入(アルキル基転位反応)	91
3 挿入反応	85	3.2.2 カルボニル炭素への求核攻撃	93
3.1 オレフィンの挿入	85	文献	94
<b>6 構造と反応性に関する理論</b>	97	斉藤泰和, 榊茂好, 篠田純雄	97
1 はじめに	97	5.1 配位子の <i>trans</i> 形と核スピン結合定数	114
2 各種分子軌道(MO)法の特徴	97	5.2 核スピン結合定数の理論	116
3 有機金属錯体の構造に関する理論	100	6 有機金属錯体の反応性理解——カルボニル挿入反応を例として	120
3.1 $\eta^2$ 配位子をもつ錯体	100	6.1 アルキル基転位におけるd軌道の関与	120
3.2 $\eta^2$ vs. $\eta^1$ 配位	104	6.2 アルキル-アシル分子内転位の平衡	121
3.3 カルボニル錯体の構造	107	6.3 転位反応速度のアルキル基依存性	123
3.4 多核錯体の構造	110	6.4 転位反応速度に及ぼす配位子効果	125
4 有機金属錯体の反応性	112	6.5 5配位中間体の性質	127
5 有機金属錯体の結合性と核スピン結合定数	113	文献	128
<b>7 金属錯体の動的挙動——分子内メタロトロピック転位</b>	135	田中敏夫	135
1 はじめに	135	ル典型元素錯体	141
2 分子内転位の速度定数と活性化パラメーター	136	5 その他の環状ポリエニル金属錯体	146
2.1 速度定数	136	6 環状ポリエニル単核錯体	148
2.2 活性化パラメーター	137	7 環状ポリエニル複核錯体	151
3 シクロペンタジエニルおよびインデニル遷移元素錯体	138	8 アレン(allene)およびスルファジイミン金属錯体	153
4 シクロペンタジエニルおよびインデニル	138	9 固体中における分子運動	154
		文献	155

〈有機金属錯体の化学——最近の話題〉

<b>8 メタロサイクル・カルベン錯体</b>	161	山崎博史, 若槻康雄	161
1 はじめに	161	3 カルベン錯体の合成	171
2 メタロサイクルの合成	162	3.1 金属カルボニルおよび金属イソシアニドへの求核反応	171
2.1 アセチレンの環化付加反応	162	3.2 オレフィンの開裂反応	171
2.2 オレフィンの環化付加反応	165	3.3 アルキル金属錯体の $\alpha$ -水素脱離反応	172
2.3 小員環化合物の環拡大反応	167	3.4 その他の反応	173
2.4 $\sigma$ -アルキル金属錯体のシクロメタレーション	168	4 メタロサイクルの反応	174
2.5 ジグリニャール試薬あるいはジリチウム試薬と金属塩の反応	169	4.1 $\beta$ -水素移動反応	174
2.6 その他の方法	169	4.2 遷元的脱離反応	175
		4.2.1 金属のまわりの配位数, 立体配座	

の変化	176	4.4.3 アセチレンおよびオレフィンの挿入	184
4.2.2 中心金属からの charge transfer	177	4.4.4 その他の化合物の挿入	185
4.2.3 Ring-strain と他の配位子による <i>trans</i> -influence	177	4.5 $\beta$ -水素移動以外の開環反応	186
4.2.4 メタロサイクルの不飽和性	178	5 カルベン錯体の反応	186
4.3 C-C 結合の開裂	178	6 触媒反応	189
4.3.1 4員環メタロサイクル	178	6.1 オレフィンメタセシス	189
4.3.2 5員環メタロサイクル	179	6.2 オレフィンのオリゴメリゼーション	191
4.3.3 6員環メタロサイクル	181	6.3 アセチレンのオリゴメリゼーション	193
4.3.4 Pt-メタラシクロブタンにおける異性化	181	6.4 オレフィンとアセチレンの共3量化	194
4.4 金属-炭素結合への挿入反応	182	6.5 高歪み環状化合物の開環反応	194
4.4.1 一酸化炭素の挿入	183	6.6 その他の反応	195
4.4.2 カルベンの挿入	183	文 献	196
<b>9 トランスメタル化反応</b>	203	辻 二郎, 佐藤史衛	203
1 はじめに	203	7 水銀化合物の反応	222
2 グリニャール試薬の反応	204	8 スズ化合物の反応	226
3 有機リチウム化合物の反応	213	9 ケイ素化合物の反応	227
4 ホウ素化合物の反応	217	10 カドミウム, 鉛, タリウム, テルル化合物の反応	228
5 アルミニウム化合物の反応	218	文 献	229
6 亜鉛化合物の反応	222	<b>10 触媒的不斉合成</b>	235
<b>10 触媒的不斉合成</b>	235	林 民生, 熊田 誠	235
1 はじめに	235	4.1 カルボニル化反応	250
2 不斉水素化反応	236	4.2 HCN の付加反応	250
2.1 不斉ホスフィン配位子と C=C の水素化	236	4.3 オレフィンのオリゴマー化とテロマー化	251
2.2 不斉水素化反応の機構	242	4.4 アリル化	251
2.3 C=O, C=N の水素化	245	4.5 グリニャールクロスカップリング	252
3 不斉ヒドロシリル化反応	247	4.6 シクロプロパン化	254
3.1 C=C のヒドロシリル化	247	5 不斉酸化反応	255
3.2 C=O, C=N のヒドロシリル化	248	6 不斉異性化反応	256
4 不斉炭素-炭素結合生成反応	250	文 献	257
<b>11 窒素固定と炭酸ガス固定</b>	261	干鯛眞信, 内田安三	261
1 はじめに	261	2.2.2 C-N 結合の生成反応	269
2 窒素固定	262	2.3 ニトロゲナーゼモデル	273
2.1 窒素錯体の合成と性質	262	3 炭酸ガス固定	275
2.2 配位窒素の反応	265	3.1 炭酸ガスの配位と挿入反応	276
2.2.1 配位 N <sub>2</sub> のアンモニアおよびヒドラジンへの変換	265	3.2 炭酸ガスの関与する触媒反応	279
		文 献	283