

目 次

ま え が き..... i

I 前周期遷移金属の有機金属化学

- 1 前周期遷移金属錯体の結合.....巽 和行... 3
- 1 前周期 d 遷移金属元素の電子特性と結合 3
- 1.1 前周期 d 遷移金属の一般的性質 3
- 1.2 低酸化状態の前周期 d 遷移金属錯体 6
- 1.3 前周期遷移金属フラグメント軌道 7
- 1.4 前周期遷移金属-配位子結合の強さ 11
- 1.5 前周期遷移金属-配位子結合の多重性 12
- 2 ランタニド, アクチニド元素の電子特性と結合 14
- 2.1 原子価軌道と f 軌道 15
- 2.2 f 遷移金属-配位子結合の強さ 16
- 文 献 18
- 2 3 族金属の有機金属化学.....中村 晃, 真島和志...21
- 1 π 酸との結合 21
- 2 シクロペンタジエニル錯体 22
- 3 アルキルおよびヒドリド錯体 24
- 4 挿入反応 26
- 文 献 27
- 3 4 族金属の有機金属化学.....宮下 晃...29
- 1 4 族遷移金属錯体の安定性と構造 29
- 1.1 安定性 29
- 1.2 溶液構造 30
- 1.3 金属の電子状態 30
- 2 4 族遷移金属錯体の特異な反応性 31
- 2.1 4 族金属錯体の関与するオレフィン, ジエン類の C-C 結合生成反応 31
- 2.2 Ti-錯体による末端ジエン類の立体選択的分子内環化反応 32
- 2.3 チタナシクロヘキサニル錯体の分子内炭素スクランプリング反応 33
- 2.4 Ti-メチレン種を含む反応とオキサチタナシクロブタン錯体 34
- 文 献 35
- 4 5 族金属の有機金属化学.....中村 晃...36
- 1 アルキル, アリール錯体 36
- 2 カルボニル錯体 37
- 3 芳香環錯体 38
- 4 オレフィン, ジエン, アセチレン錯体 40
- 5 アリル錯体 41
- 6 カルベン, カルバイン錯体 42
- 7 窒素錯体 43
- 文 献 44

5 6 族金属の有機金属化学	伊藤 卓	46
1 ホモレプティックアルキル錯体および 関連化合物	46	機金属錯体の化学 51
2 カルボニル錯体	48	5 アレーン錯体およびその他の π 錯体 55
3 カルベン錯体およびカルビン錯体	49	6 3級ホスフィン配位錯体
4 シクロペンタジエニル配位子をもつ有 機金属錯体の化学	51	58
6 7 族金属の有機金属化学	福岡 淳, 小宮三四郎	61
1 カルボニル錯体とその関連錯体	61	3 有機レニウム錯体
2 有機マンガン錯体	63	66

II 前周期遷移金属の有機化学—最近の話題—

II-1 前周期遷移金属の関わる有機合成

7 有機合成における前周期遷移金属	内本喜一朗	71
1 はじめに	71	2 ランタノイドを用いた立体選択的反応 74
1.1 炭素-金属単結合化合物	71	3 カルボニル基のアルキリデン化反応— 2 金属反応剤の開拓と利用 77
1.2 金属-炭素2重結合を有する有機金属化合 物	72	3.1 有機クロム反応剤によるアルデヒド選択 的アルキリデン化反応 78
Fischer カルベン錯体	72 / Schrock 型カルベン錯体	72
1.3 1,1-二金属活性種	73	3.2 Ti-Zn 系の利用 80
1.4 メタラシクロプロペン (アルキン-金属錯 体)	73	4 ニオブおよびタンタル-アルキン錯体— アルキンへの位置および立体選択的付 加反応 81
1.5 オキサメタラシクロプロパン化合物	74	84
1.6 ベンゼン-遷移金属錯体	74	文 献
8 キラルチタン錯体をルイス酸触媒とする不斉合成	三上幸一, 寺田真浩, 中井 武	87
1 アルコキシチタン錯体	87	6 ヒドロシアノ化 94
2 エン反応	88	7 [2+2] 環化付加反応 95
2.1 モレキュラーシーブの触媒作用	89	8 カルボニル付加反応 95
2.2 「正」の非線形現象	89	9 Sharpless 不斉エポキシ化反応 96
2.3 エナンチオ選択機構	90	9.1 エナンチオ選択的エポキシ化反応 96
2.4 不斉非対称化操作	91	9.2 速度論的光学分割 96
2.5 速度論的光学分割	91	9.3 不斉非対称化操作 97
3 Diels-Alder 反応	92	9.4 非線形現象 97
4 ヘテロ Diels-Alder 反応	93	9.5 エナンチオ選択機構 97
5 アルドール反応	94	98
		文 献

9 ジルコニウム化合物を用いる有機合成	高橋 保	99
1 ヒドロジルコネーションとその応用	4	ジルコニウム 2 価錯体を用いたカップリング反応 102
99		
2 カルボニルへの求核反応	5	環化反応 103
100		
3 ジルコニウムを触媒とするカルボメタレーション	文 献	105
101		
10 ランタノイドの関わる有機合成	今本恒雄	108
1 低原子価ランタノイドを用いる有機合成反応	2	3 価ランタノイド化合物の利用 111
108		
1.1 サマリウムを用いる反応	3	4 価セリウム塩を用いる反応 113
109		
1.2 イッテルビウムの反応	文 献	114
111		
11 クロム-アレーン錯体を用いる有機合成	植村元	117
1 芳香環への求核反応	5	Cr(CO) ₃ の嵩高さを利用した立体選択的有機合成 122
117		
2 (アレーン)クロム錯体の核リチウム化反応	6	光学活性(アレーン)クロム錯体 124
119		
3 ベンジルアニオンの安定化に由来する反応	7	絶対配置の表示, ベンジルカルボニルの立体配置 125
120		
4 ベンジルカチオンの安定化に由来する有機合成	文 献	126
121		
12 カルベン錯体の関わる有機合成	中村栄	128
1 カルベン錯体とその性質	131	
128		
2 Fischer 型カルベン錯体の合成法	3	金属-炭素 2 重結合の反応 132
129		
2.1 金属炭素結合の生成	3.1	カルベン様の反応 132
129		挿入反応 132 / シクロプロパン化 132
有機リチウム化合物と M(CO) ₆ の反応	3.2	環形成反応 133
129 / クロムアニオンを用いる方法		ベンズアヌレーション(Dötz)反応 133 / シクロペンタノン合成 134 / フラン合成 134 / 光反応による 4 員環合成 135
129		
2.2 カルベン錯体間での変換反応	文 献	136
130		
二重結合への求核的付加反応		
130 / カルベンの α -アニオンの求核的反応		
130 / カルベンジアニオンの反応		
130 / Michael 付加反応		
131 / 付加環化反応		
13 窒素分子の活性化と反応性	溝部裕司, 干鯛眞信	137
1 単核金属錯体上での N ₂ 分子の反応	3	ニトロゲナーゼ活性部位とそのモデルとしての Mo または V を含むスルフィドクラスター 144
137		
2 2 核および 3 核の金属中心に配位した N ₂ とその反応	文 献	146
142		

II-2 前周期遷移金属の関わる高分子合成

- 14 高分子合成における前周期遷移金属山崎博史... 151
- 1 不均一系 ZN 触媒 152
- 2 1成分系担持型触媒 153
- 2.1 酸化クロム触媒 (Phillips 触媒) 153
- 2.2 有機金属錯体とその担持触媒 154
- 2.3 クロモセン触媒 (UCC 触媒) 155
- 文 献 156
- 15 カミンスキータイプ触媒角五正弘, 宮竹達也... 157
- 1 メタロセン-MAO 系触媒によるオレフィン重合 158
- 1.1 エチレン重合 158
- 1.2 プロピレン重合 158
- 2 MAO フリー触媒 161
- 3 メタロセン触媒の活性種構造と重合機構 162
- 3.1 活性種構造 162
- 3.2 重合機構 162
- 3.3 MAO の役割 163
- 3.4 プロピレン重合の立体規制メカニズム 163
- 4 メタロセン系以外の均一活性サイト触媒系 164
- 5 オレフィン以外のモノマーの重合 166
- 文 献 167
- 16 希土類有機金属化合物による重合安田 源... 170
- 1 メタクリル酸エステル類のリビング重合 170
- 1.1 有機ランタノイド (III) 錯体による MMA のリビング重合 171
- 1.2 他のアクリル酸エステル類のリビング重合 173
- 1.3 メタクリル酸エステル類のランダムおよびブロック共重合 174
- 1.4 重合開始機構 174
- 2 ラクトン類のリビング開環重合 176
- 2.1 ラクトン類のリビング重合・共重合 176
- 2.2 重合開始機構 178
- 3 非極性モノマーの重合 178
- 3.1 エチレンおよびジエンの重合 178
- 3.2 エチレンと極性モノマーの共重合 180
- 4 触媒機能に関する考察 181
- 文 献 182
- 17 メタセシス重合増田俊夫... 184
- 1 シクロオレフィンの重合 185
- 1.1 重合触媒と活性種 185
- 1.2 リビング重合 187
- 1.3 ポリマーの幾何構造 188
- 1.4 共役ポリマーの合成 189
- 1.5 含ヘテロ原子ポリマーの合成 190
- 2 置換アセチレンの重合 191
- 2.1 重合触媒と活性種 191
- 2.2 反応の規制 192
- 2.3 新規ポリマーの合成 193
- 文 献 194

ORGANIC CHEMISTRY OF THE EARLY TRANSITION METALS :

ABSTRACTS197

索 引205