

■教育論文■

## 反応のタイプと発見のエピソードで学ぶ有機金属化学 (6)

加部義夫<sup>1,2</sup>

### Organometallic Chemistry Based on Reaction Types and Anecdote of Discoveries (6)

Yoshio Kabe<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City Kanagawa 259-1293, Japan,

<sup>2</sup> To whom correspondence should be addressed. E-mail: kabe@kanagawa-u.ac.jp

**Abstract:** Organic compounds containing carbon-metal bonds are called organometallic compounds. Such compounds have been known and studied since the 19th century and have been widely applied to influence synthetic transformation in modern organic chemistry. Many educational benefits could result from the use of reaction types and discovery episodes for undergraduates and graduate classes in organic and organometallic chemistry. Wilke, the successor of Ziegler and director of Max-Planck-Institute für Kohlenforschung, took over research on the Ni-effect, which brought about the discovery of the Ziegler-Natta catalyst. He discovered the  $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  catalyzed oligomerization reaction of butadiene to yield cyclododecatriene (CDT) without a polymer. Furthermore, the olefin and  $\pi$ -allyl Ni-complexes were isolated and found to act as important intermediates for oligomerization. Around the same time, the Wacker method was applied to industrial reactions in which water was added to ethylene ligand of the Pd(II) complex to give acetaldehyde. Tsuji discovered a similar type of reaction: nucleophile addition to the  $\pi$ -allyl ligand of the  $\pi$ -allyl Pd (II) complex, which was developed to Pd(0) catalyzed allylation (Tsuji-Trost reaction). On the other hand the heterogeneous Ni catalyst has been applied to the industrial hydrogenation reaction since its discovery by Sabatier. When Wilkinson modified Rh(III)  $(\text{Pyridine})_3\text{Cl}_3$  as one of the homogeneous hydrogenation catalysts with  $\text{Ph}_3\text{P}$  instead of pyridine as a ligand, he serendipitously discovered the very active and coordinatively unsaturated Rh(I)  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cl}$  complex (Wilkinson catalyst). Knowles and the Monsanto company applied these phosphine Rh(I) catalysts to the asymmetric synthesis of amino acid derivatives such as L-dopa. After that, Kagen and Noyori improved phosphine ligands such as DIPHOS and BIANP, which resulted in high optical yield syntheses of amino acids from 83 to 100% enantiomer excess (ee), respectively.

**Keywords:** olefin complex,  $\pi$ -allyl complex, allylation, phosphine complex, hydrogenation

### はじめに

遷移金属の化学は、1930年～1960年にかけてドイツで開発された以下の工業的プロセスとしての均一触媒反応にその起源があることをこれまでに見てきた<sup>1,2)</sup>。

- 1) オキシ反応、Reppe 反応に代表されるカルボニル化反応 (1930-1940年)
- 2) Ziegler-Natta 触媒重合 (1950年代)

### 3) Wacker 法 (1956年)

今回は最後の Wacker 法をきっかけにはじめてパラジウム触媒を用いた有機合成反応が開発されたこと、さらに工業的に重要は不均一水素化触媒反応を均一系触媒反応に展開する過程で、ロジウムやルテニウム触媒を用いた不斉水素化反応が開発されたことについて解説する。

## 遷移金属オレフィン錯体と $\pi$ アリル錯体

第二次世界大戦後、石炭から石油にエネルギー転換を支えた触媒反応が Ziegler-Natta 法によるエチレンの重合と、もうひとつがドイツの Wacker 社により企業化され、エチレンを塩化パラジウム Pd(II)  $\text{Cl}_2$  で酸化しアセトアルデヒドを製造する方法である (図 1(1))<sup>3-8)</sup>。もともと 1827 年 Zeise 塩 ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ )  $\text{PtCl}_2$  を水で処理することでアセトアルデヒドを生成することが知られていた。1894 年 Phillips 社も  $\text{PdCl}_2$  酢酸溶液にエチレンを通すと Pd(0) 黒が沈殿しアセトアルデヒドに酸化されることを見出した。これらはいずれも量論反応であるが、Pd(0) を Cu(II)  $\text{Cl}_2$  で再酸化する方法を見出し Wacker 社が 1950 年に企業化したものである。オレフィン塩化パラジウム錯体では、パラジウムによる電子逆供与は比較的弱く、オレフィンの  $\pi$  電子が金属の方に分極し炭素が電子不足の状態になっている。そこで求核試薬による反応が可能となる。OH<sup>-</sup> が攻撃することによりオレフィン上に付加が起き、その後  $\beta$  水素脱離によりエタノールそして互変異性しアセトアルデヒドが生成する<sup>6)</sup>。OH<sup>-</sup> の代わりに Moiseev が OAc<sup>-</sup> との反応で酢酸ビニルの合成を見出し工業的合成法となった (図 1(2))。求核試薬がオレフィンの水素と置換しているわけだが、普通の有機反応では起こらない反応である。これが可能であるのは置換される H が Pd(II) から Pd(0) の反応に基づく酸化作用によって除かれるからである。Pd(0) は Cu(II) を仲介して酸素で再酸化しリサイクルされる。同じ頃、Wilke は Ziegler の後継者として Max-Planck 研究所で所長に就任した。彼は Ziegler の研究グループに所属して以来、Ni 効果の研究を続けてきた。エチレンの 2 量化に有効な  $\text{Ti}(\text{OR})_4/\text{Et}_3\text{Al}$  触媒系をブタジエンの重合に適用するとポリ-1, 2-ブタジエンを生成した。

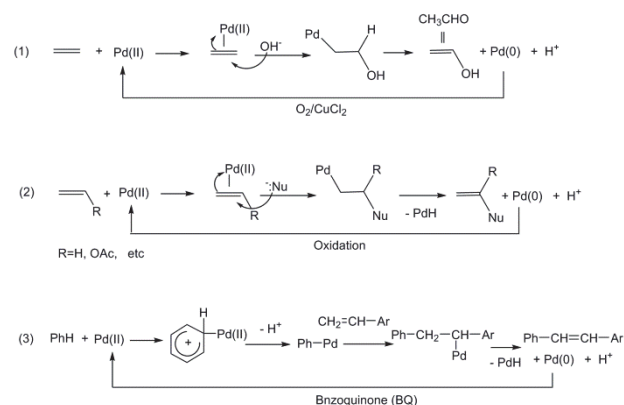
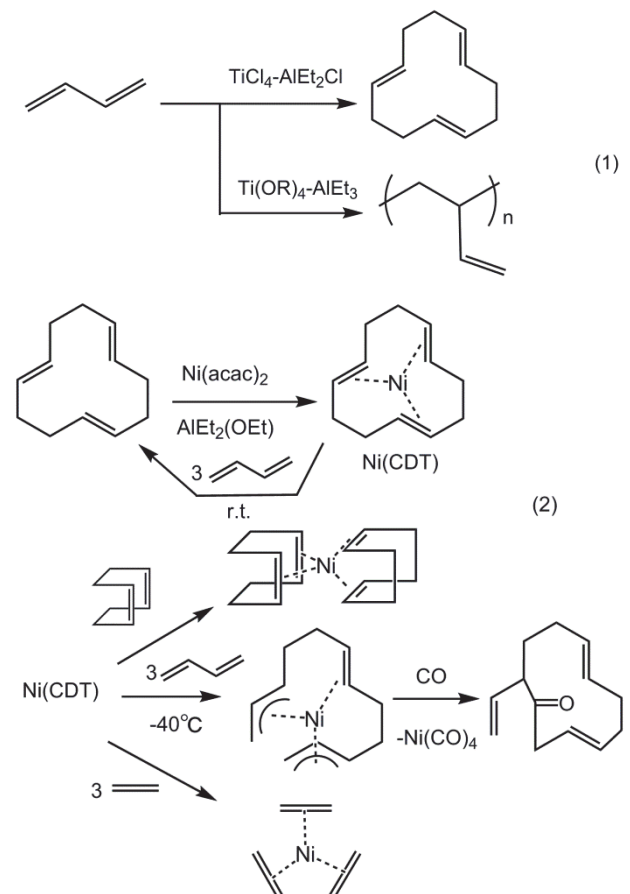


図 1. Pd(II) の反応. (1) Wacker 法. (2) Moiseev 法と Hegedus の反応. (3) 藤原反応.

そこで触媒をさらに、 $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  にかえたところ、重合は進まず、ブタジエンの三量体、シクロドデカトリエン (CDT) が生成した (式 1)。Wilke はこの CDT を用いて Ni 錯体化学を展開した<sup>9,10)</sup>。CDT 存在下、Ni(acac) を  $\text{AlEt}_2(\text{OEt})$  で還元したところ、Ni (CDT) 錯体を単離することに成功した (式 2)。この錯体はブタジエンの三量化を触媒して CDT を与えたことから、Wilke のブタジエンが Ni のまわりに配位してオリゴマー化が進行するという予想を裏付けた。さらにこの錯体はシクロオクタジエンやエチレンと配位子交換により対応する Ni(0) 価の錯体を与えた。これらはすべて“裸のニッケル”錯体と呼ばれた。条件をかえることで、Ni(COT) 錯体の前駆体である開環した C12 単位の配位子とする錯体も単離することに成功した。この錯体は末端に 2 つの  $\pi$ -アリル構造を有し、その構造は別途合成したビス  $\pi$ -アリル Ni 錯体と比較して決定されて (式 3)。ブタジエンの 2 量化についても同様なビス  $\pi$ -アリル Ni 錯体を確認しその後の  $\pi$ -アリル部位の反応は添加される配位子に依存した (図 2(1)) (式 3)。

1962 年辻は東レ基礎研究所で Ziegler-Natta 法のエチレン、プロピレンの重合触媒によるブタジエンの環化 2 量化による COD、COT の製造など東レで行われていた工業的な触媒合成法を目の当たりにし



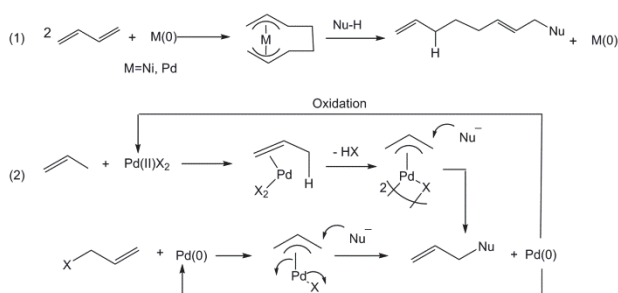


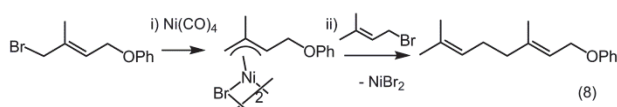
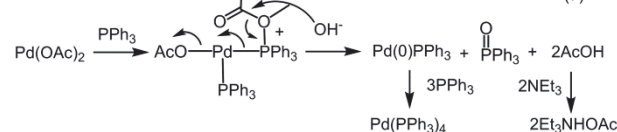
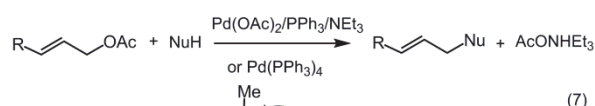
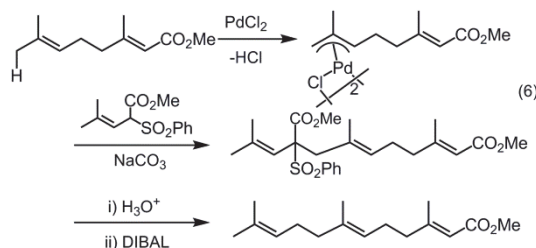
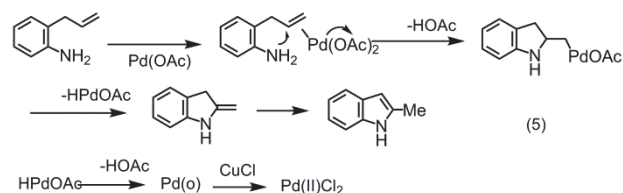
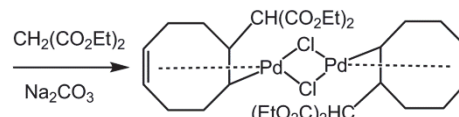
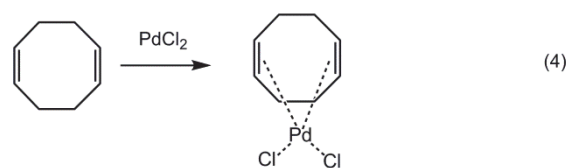
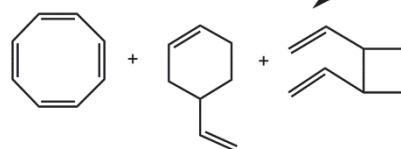
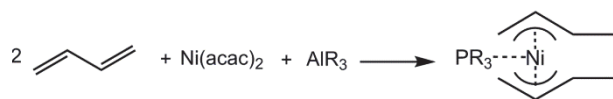
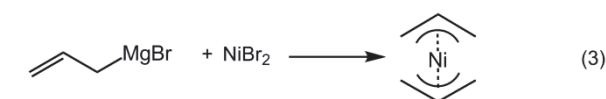
図 2. Pd(0) の反応. (1) ブタジエンのテロメリゼーション. (2)  $\pi$ -アリル錯体の反応 (辻・Trost 反応).

てた。特に Pd 触媒 Wacker 法に魅了され、Pd 触媒を用いて C-C 結合生成反応の研究を開始した (式 4) <sup>11-13</sup>。

辻は当時 Fischer の弟子の Hafner により合成された  $\pi$ -アリル Pd 錯体をマロン酸エステルと塩基で存在下で反応させて C-C 結合形成反応にはじめて成功した (式 4, 図 2(2)、上段の式)。その他の Pd(II) の反応としては、Hegedus らが種々の求核剤のオレフィンへの付加反応を研究して (図 1(2)) (式 5) <sup>14</sup>。この際 Pd(II) が反応活性種なので、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  で反応で生成する Pd(0) を再酸化している。藤原らも Pd(II) を用いる反応として酢酸パラジウム触媒でベンゼンがスチレンに置換する反応を報告している (式 6 図 1(3)) <sup>15</sup>。

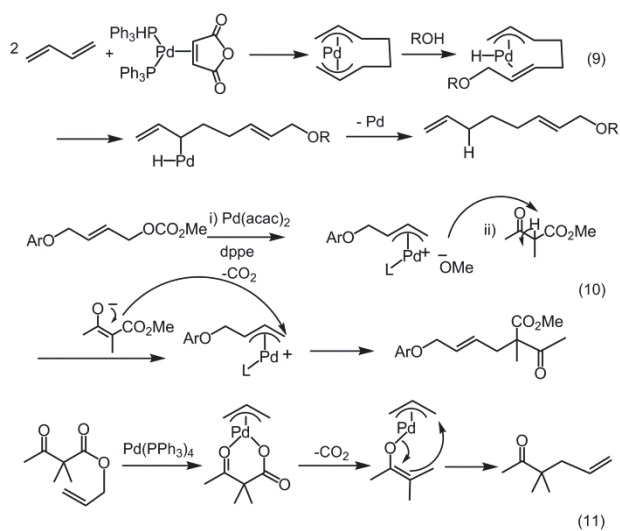
この反応は Pd(II) によるベンゼンの求電子置換反応で  $\text{PhPd}$  が生成し、その後は Heck 反応と同じ反応機構で進行している。この場合も Pd(0) をベンゾキノン (BQ) で再酸化して反応を進行させている。辻の  $\pi$ -アリル Pd 錯体のアルキル化反応も Trost らにより Pd(II) の反応が当初ゲラニオールなどの天然物の合成に応用されていた (式 6) <sup>12, 16</sup>。しかしこの反応は量論の Pd 触媒が必要であり、触媒量で進行する反応が求められていた。東レの畑、三宅らにより酢酸アリルを  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ ,  $\text{NEt}_3$  を用いて、Pd(0) 価を系中で発生させるか、Pd( $\text{PPh}_3$ )<sub>4</sub> (0 価) 触媒を用いる反応が報告されると (式 7, 図 2(2) 下段) <sup>17, 18</sup>、アリル化反応は Pd(0) の反応に置き換えられていった。この場合、Pd( $\text{OAc})_2$  は系中の  $\text{PPh}_3$  と  $\text{Et}_3\text{N}$  で Pd(0) に還元される。さらに系中にオレフィン (Wacker 反応) やアルコール (ケトン酸化) などが存在すると、Pd(II) から Pd(0) が発生している。

Ni(0) も Pd(0) と同様、アリルハロゲン化物と  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  や  $\text{Ni}(\text{COD})$  を用いて  $\pi$ -アリル Pd 錯体を生成するが、 $\pi$ -アリル Pd 錯体とは異なり、求核剤とではなく求電子剤と反応することが知られている。求電子剤として反応するため Ni(II) が副生し



Ni(0) に還元リサイクルできないので量論反応となる (式 8)<sup>19-22)</sup>。

ブタジエンの 2 量化反応も Wilke の Ni 化学でみたように Ni(0) ではビスπ-アリル錯体を経由して環状生成物を与えるのに対して (式 3), 求核剤が 1,4-付加したテロマーを与えることが萩原、Shell 社の Smutny らにより独立に報告された (式 9)<sup>23, 24)</sup>。Pd(0) の反応が開発されるとさらにはアリル炭酸エステルを用いた中性条件下でのアリル化反応を進展させた (式 10, 11)<sup>11, 12)</sup>。



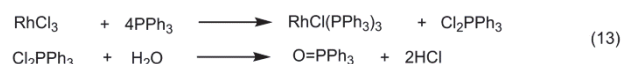
## 遷移金属ホスフィン錯体と均一水素化反応

カルボニル錯体のところで登場した英国の Mond が 1890 年代に Ni 金属と CO から偶然に猛毒の Ni(CO)<sub>4</sub> が生成することを発見した<sup>25)</sup>。この発見に刺激されたフランスの Sabatier は Ni 金属と H<sub>2</sub> やエチレンやアセチレンの相互作用を研究した。Ni 金属存在下、アセチレンと H<sub>2</sub> を反応させると、大半は炭になってしまったが、一部エチレンが生成することを確認し、Ni 金属による不均一系水素化触媒反応を発見する<sup>26)</sup>。当時、不飽和有機化合物の水素化反応は、香料などのアルコールの製造に広く応用され、Grignard とともに Sabatier は第 1 回のノーベル化学賞を受賞した。

Sabatier のこの水素化反応の発見以来、不均一系の水素化触媒が使われてきたが、1938 年、Calvin (後に、光合成、CO<sub>2</sub> 固定化回路の発見で 1961 年ノーベル化学賞を受賞) により、はじめて均一系水素化反応が報告された。すなわち酢酸銅存在下、ベンゾキノンとキノリン溶液の 100°C での水素による還元反応である。この水素化の最初の段階は Cu(II) の Cu(I) への還元であり、引き続き Cu(I) と H<sub>2</sub> の反応

により CuH が生成し、明らかにこのものが還元剤となる<sup>27)</sup>。

均一相水素化の触媒系で最も広範に研究されているの、一つはペンタシアノコバルタート (II) アニオン溶液である。ペンタシアノコバルタート (II) アニオン溶液はシアニド (CN<sup>-</sup>) の溶液を Co (II) 塩に加えることで調整でき、この溶液を H<sub>2</sub>、NaBH<sub>4</sub> もしくはヒドラジンと反応させるとヒドリドペンタシアノコバルタート (II) アニオンの還元剤が生成する。この還元剤と多くの不飽和ケトン、アルデヒド、カルボン酸などの共役系の不飽和二重結合を還元する (式 12)<sup>27)</sup>。

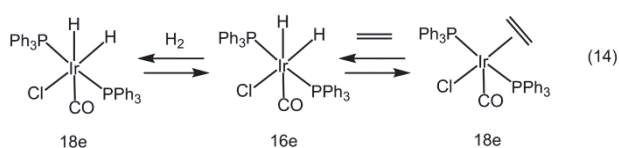


初期のペンタシアノコバルタート (II) アニオンを用いる均一系水素化反応の研究には井口をはじめとする日本人研究者が大きく寄与している。井口は配位説を提唱した Werner のところに留学し、帰国した日本人の錯体化学の第一人者の柴田雄二の学生で、植田龍太郎も同じ研究室である。

その後、均一系水素化の研究で、Wilkinson は井口の Rh(III) アミン錯体がキノンを水素化する研究や、Herpern らの Ru(II) 塩酸水溶液がフマル酸を水素化する研究を参考に Rh(III)Py<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> 錯体を合成し 1-ヘキセンを常圧で水素化することを見出した<sup>28, 29)</sup>。

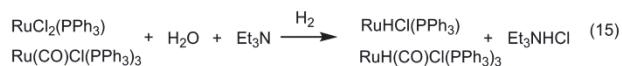
水素により Rh(III) が Rh(0) に還元されず安定化し、さらに有機溶媒に可溶化させようと Rh(III) にピリジンにかえて Ph<sub>3</sub>P を配位子として添加した。すでに Wilkinson らは Herpern らの Ru 系に Ph<sub>3</sub>P を添加するとことで、(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>RuCl<sub>2</sub> と (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RuCl<sub>2</sub> が生成し、これらが水素化触媒になることを見出している<sup>27)</sup>。同様な実験を井口らの Rh(III) 系に適用したところ (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Rh(III)Cl<sub>3</sub> ではなく、(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Rh(I)Cl が単離され常圧で例がないほどすみやかにオレフィン、アセチレン類が水素化されることを見出した。Rh(III) は系中で過剰のトリフェニルホスフィンにより還元されて Rh(I) になっていた。溶媒のエタノールをアセトンにかえても反応が進行することからエタノールが還元剤ではない (式 13)<sup>30, 31)</sup>。この Wilkinson 錯体の合成については、1960 年代、Wilkinson だけでなく、Benett や ICI の Coffey らによってほぼ同時に報告されているが、水素化反応の研究は Wilkinson らの研究の寄与が大きい<sup>32)</sup>。

この当時、無機錯体の理論化学は Pauling の混成軌道理論から、配位子場理論 (分子軌道理論)<sup>33-37)</sup> に発展し安定な錯体は中心金属の d 電子数 + 配位子



からの電子対の総数が 18 電子になることで閉殻構造をとり安定になると理解されるようになった<sup>36, 37</sup>。これは典型元素 (金属) の 8 電子則に対応する。とくに Vaska らにより合成された Ir 錯体 (Vaska 錯体) は水素やエチレンと可逆的に付加することが実験から確かめされた (式 14)<sup>38, 39</sup>。すると Vaska 錯体は Ir (I) で  $d^8ML_4$  になるので総電子数が 16 電子と配位不飽和となり、酸化付加<sup>40, 42</sup>によりジヒドリドエチレン Ir(III) 錯体を生成し、エチレンを配位させると、安定な 18 電子錯体を形成できることになる。その逆の還元的脱離により配位により配位不飽和 Ir (I) 錯体を再生できる。ただしこの当時、還元的脱離という言葉はまだなかった。この酸化付加、配位不飽和の概念を Wilkinson 錯体に適用すると同じく錯体自身が 16 電子配位不飽和 Rh(I) 錯体で、これから  $Ph_3P$  が脱離するとさらに配位不飽和 Rh 錯体が中間体として生成し、これに水素が酸化付加する。続いてオレフィンが配位、挿入、還元脱離して、16 電子配位不飽和 Rh(I) 錯体が再生するので<sup>42</sup>、反応が触媒的に進行する (図 3 (2)、ジヒドリド機構)。一般に種々の金属配位不飽和錯体が、他にも炭素-ハロゲン結合などの多くの共有結合に酸化付加し、酸化状態が変化し還元状態にもどることができる。途中結合の組み換え (メタセシス) が起きると新し結合が形成されるので、有機合成における遷移金属の有用性の理由がここにある。このときホスフィン錯体はホスフィン配位子が低原子価金属に電子を供与し安定化したり、金属から電子を受け取り脱離して配位不飽和種を発生させたり、触媒反応進行中に起こる中心金属の酸化数の変化をうまく中和することができる配位子であることから、この後、触媒反応には不可欠なものとなった。

一方 Wilkinson 錯体  $(Ph_3P)_3RhCl$  は CO と反応して定量的に、 $(Ph_3P)_3RhCOCl$  を生成するが、この錯体は水素化の触媒にはならず、カルボニル化/脱カルボニル触媒となることが、Wilkinson や辻らにより見出されている<sup>30, 31</sup>。さらに  $(Ph_3P)_3RuCl_2$  やその CO と反応して生成する  $(Ph_3P)_2Ru(CO)Cl_2$  は、HCl 補足剤存在下、 $H_2$  で処理するとモノヒドリド錯体を生成する (式 15 図 3(1))。この  $RuHCl(PPh_3)$



や  $Ru(CO)Cl(PPh_3)_3$  は、モノヒドリド機構にオレフィン類を水素化することができる (図 3(1) モノヒドリド機構)<sup>43</sup>。Vaska 錯体については、酸化付加や水素化反応のモデルとして研究されたが高い触媒活性は示さなかった<sup>41</sup>。しかし後年 Crabtree らにより Ir カチオン錯体  $[Ir(COD)(PCy_3)_2Py]PF_6$  が開発され、実用的な水素化触媒となった<sup>44</sup>。

Wilkinson らが水素化触媒を報告して、しばらくして 1972 年、米国 Monsanto 社の Knowles らはホスフィン配位子に Horner らの不斉なリン配位子を使うことで、不斉水素化反応を試みた。しかし光学純度過剰率 (ee%) は 28% と低かった。o-アニシル基の導入 (PAMP) やフェニル基をシクロヘキシル基に還元した配位子 (CAMP) で 88% ee まで達成できた (式 16)<sup>45, 46</sup>。基質はアミノ酸の不斉合成を目的にフェニルアラニンのデヒドロアミノ酸誘導体を検討した。この基質は二重結合とアセトアミド基が金属中心に配位できるので触媒反応には適した化合物である。一方、1971 年フランスの Kagan らは酒石酸から誘導でき、合成が簡便なビスホスフィン配位子 (DIPOS) を合成し同じ反応を検討したところ、リン上に不斉がなくても 83% ee の不斉収率を得ることができた。これを知った Knowles らは自分たちの PAMP 配位子をエチレンで架橋したビスホスフィン配位子を合成して検討したところ、95% ee もの値を達成した。1974 年、Monsanto 社はこの不斉触媒反応をパーキンソン病の治療薬である L-DOAPA の

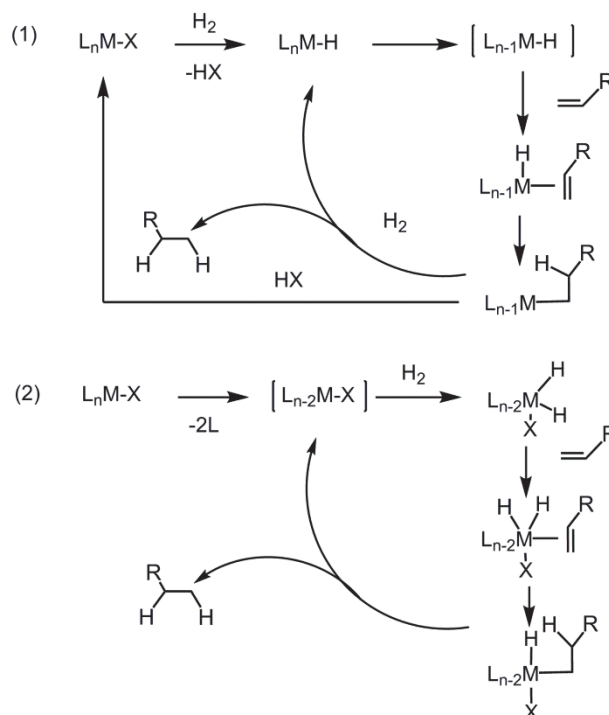
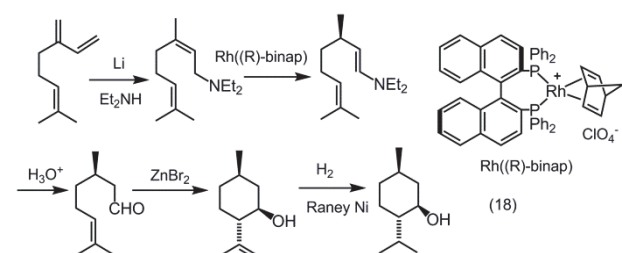
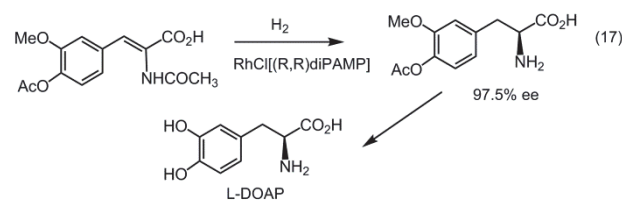
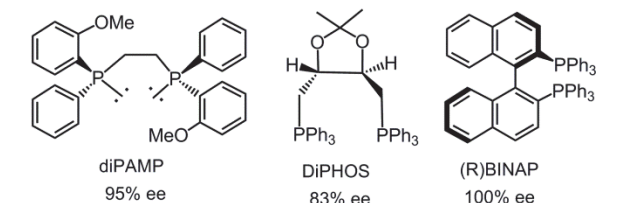
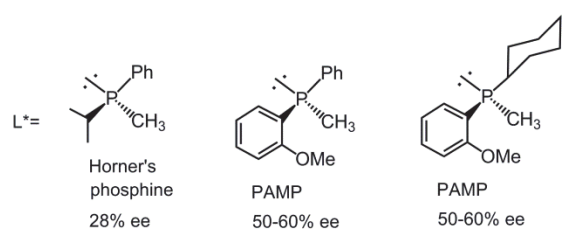
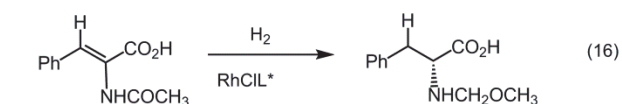


図 3. 均一水素化反応. (1) モノヒドリド機構. (2) ジヒドリド機構.

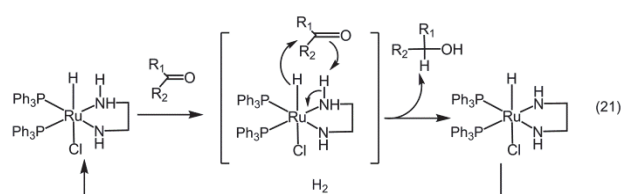
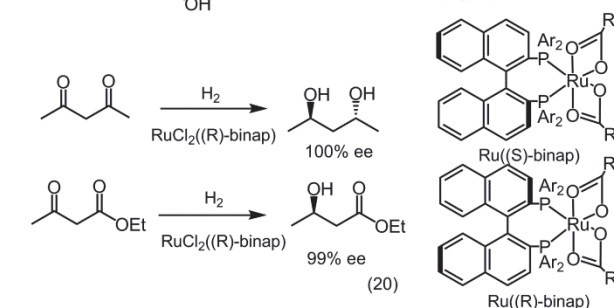
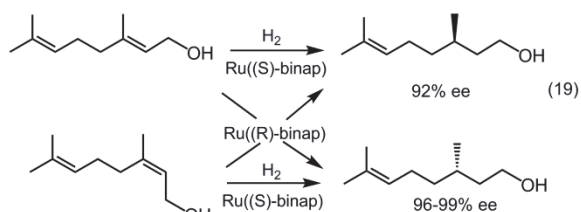
製造に応用して企業化した (式 17)。野依らがこの不斉水素化触媒の開発競争に加わったのは 1974 年ごろのことである<sup>47, 48)</sup>。野依らが導入したビナフチル不斉配位子は、もともと Cram がクラウンエーテルに組み込んだアミノ酸分割できることで注目されていた配位子である。当初は  $\text{LiAlH}_4$  をビナフチルで修飾し量論のカルボニル還元反応を検討していたが、ビナフチル骨格をもつジホスフィン (BINAP) を合成するのに 6 年もの年数をかけて両鏡像異性体の合成に成功した (式 16)。この BINAP 触媒を用いてフェニルアラニンのデヒドロアミノ酸の合成はほぼ完全な不斉合成 (100% ee) を達成した (式 16)。同じ Rh-BINAP 触媒はグラニルアミンの不斉異性化の優れて触媒であることが、明らかになり高砂香料により (-) -メントールの製造に企業化された (式 18)<sup>49)</sup>。Rh 錯体は金属に配位性のアセトアミド基が置換したオレフィンについてのみ高い不斉収率



で水素化を実現する。そこで野依らは Ru-BINAP 触媒の開発に移行した。その結果 Ru-BINAP 触媒では種々の官能基のあるオレフィンには高い不斉収率で水素が進行し、オレフィン以外にもカルボニル基が不斉触媒還元が実現した (式 19、式 20)<sup>50)</sup>。Ru-BINAP の水素化反応のメカニズムはモノヒドリド機構で進行し、とくに  $\beta$ -ケトエステルではオレフィンではなくケトンの不斉還元が実現した。2001 年、キラル触媒による不斉水素化の研究に対して Monsanto の Knowles と野依、さらに不斉酸化反応の Sharpless がノーベル化学賞を受賞するが、<sup>51, 52)</sup> この年にも野依らは  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$  にエチレンジアミンと KOH を加えるとカルボニル基を触媒的に不斉水素化できることを報告している。この反応は工業的にも広く使われている。量論的な  $\text{LiAlH}_4$  や  $\text{NaBH}_4$  還元反応に替わる反応である。その反応機構は以下のような触媒サイクルが想定されている (式 21)<sup>53)</sup>。

## おわりに

Pd(II) を触媒に用いた Wacker 法は、アセトアルデヒド (酸化して酢酸) の工業的製造法である。辻らは通常の有機反応には見られないこの Pd(II) 触媒によるオレフィンの求核置換反応に魅せられて、Pd(II) を用いたアリル化反応やさらにカルボニル化反応 (本稿では割愛したが引用文献を参照) を開発する。一方、Vaska 錯体などの研究から遷移金属錯体の構造 (18 電子則、配位不飽和) や基本反応 (酸化付加反



応) が理解されてきた。その結果パラジウム触媒反応では Pd(II) ではなく Pd(0) が触媒活性種として、Wilkinson 触媒による均一水素化反応では Rh(III) ではなく Rh(I) が触媒活性種であることが理解されるようになった。そして BINAP などの配位子を有する Rh や Ru 不斉水素化金属触媒では、(一) ーメントールのようなキラルな化合物の工業的製造法にも応用されるまでに発展することになった。

## 文献

- 加部義夫 (2017) 反応のタイプと発見のエピソードで学ぶ有機金属化学 (4). *Sci. J. Kanagawa Univ.* **29**: 107-111.
- 加部義夫 (2017) 反応のタイプと発見のエピソードで学ぶ有機金属化学 (5). *Sci. J. Kanagawa Univ.* **29**: 113-119.
- 辻 二郎 (1978) 有機金属化学ノート (1). *化学* **33**: 531.
- 辻 二郎 (1978) 有機金属化学ノート (2). *化学* **33**: 617.
- 辻 二郎 (1978) 有機金属化学ノート (3). *化学* **33**: 709.
- 辻 二郎 (1991) 有機合成を変えた遷移金属—その基本的理解と活用—. 化学同人, 東京.
- Jira R (2009) Acetaldehyde form ethylen-A retrospective in the discovery of wacker process. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**: 9034-9037.
- Keith JA and Henry PM (2009) The mechanism of the wacker reaction: A talk of two hydroxypalladations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**: 9038-9049.
- 山本明夫 (1978) <対談> 錯体触媒とともに— G. Wilk 教授に聞く—. *現代化学* **1978**: 43-52.
- Wilk G. (1963) Cyclic oligomerization of butadiene and transition metal  $\pi$ -complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2**: 105-115.
- Tsuji J (2015) Dawn of organopalladium chemistry in the early 1960s and retrospective overview of the research on palladium-catalyzed reactions. *Tetrahedron* **71**: 6330-6348.
- 辻 二郎 (1999)  $\pi$ -アリルパラジウムの化学の誕生と発展. *有機合成化学協会誌* **57**:1036-1050.
- Tsuji J (1969) Carbon-Carbon formation via palladium complexes. *Acc. Chem. Res.* **2**: 144-152.
- Hegedus LS (1984) Palladium-assisted reactions of monoolefins. *Tetrahedron* **40**: 2415-2434.
- Jia C, Kitamura T and Fujiwara Y (2001) Functionalization of arenes and alkanes via C-H bond activation. *Acc. Chem. Res.* **34**: 633-639.
- Trost BM (1980) New rules of selectivity: Allylic alkylations catalyzed by palladium. *Acc. Chem. Res.* **13**: 385-393.
- Takahashi K, Miyaki A and Hata G (1971) Palladium-catalyzed exchange of allylic groups of ether and esters with active hydrogen compounds II. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**:230-236.
- Atkins KA, Walker W and Manyik RM (1970) Palladium catalyzed transfer of allylic group. *Tetrahedron Lett.* **1970**: 3821-3824.
- 辻 二郎 (1975) 遷移金属を用いる有機合成 最近の進歩 (1). *化学の領域* **29**: 50-58.
- 辻 二郎 (1975) 遷移金属を用いる有機合成 最近の進歩 (2). *化学の領域* **29**: 131-139.
- 辻 二郎 (1975) 遷移金属を用いる有機合成 最近の進歩 (3). *化学の領域* **29**: 199-207.
- Baker R (1980) Carbon-carbon bond forming reactions of allyl complexes of nickel, palladium and iron. *Chem. & Ind.* **18**: 816-823.
- Takahashi S, Shibano T and Hagihara N (1967) The dimerization of butadiene by palladium complex catalysts. *Tetrahedron Lett.* **1964**: 2451-2453.
- Smuty EJ (1967) Oligomerization and dimerization of butadiene under homogeneous catalysis. Reaction with nucleophilic and the synthesis of 1,3,4-octatriene. *J. Am. Chem. Soc.* **89**: 6773-6794.
- Abel E (1990) Ludwig Mond-father of metal carbonyls- and some much more. *J. Organometallic Chem.* **383**: 1-20.
- Herrmann WA (1990) 100 years of metal carbonyls: a serendipitous chemical discovery of major scientific and industrial impact. *J. Organometallic Chem.* **383**: 21-44.
- Bird CW [櫻井英樹, 細身 彰, 吉良満夫 訳] (1971) 遷移金属を用いる有機合成. 廣川書店. 東京.
- Osborn JA, Jardine FH, Young JF and Wilkinson G (1966) The preparation of properties of tris(triphenylphosphine) halogeno-rhodium (I) and some reactions thereof including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylene and their derivatives. *J. Chem. Soc.* **1966**: 1711-1732.
- Young JF, Osborn JA, Jardine FH and Wilkinson G (1965) Hydride intermediates in homogeneous hydrogenations of olefins and acetylenes using rhodium catalysis. *Chem. Commun.* **1965**: 131-132.
- 辻 二郎 (1972) 有機合成化学に新分野をひらく Wilkinson 錯体 (1). *化学* **27**: 292-299.
- 辻 二郎 (1972) 有機合成化学に新分野をひらく Wilkinson 錯体 (2). *化学* **27**: 292-299.
- 上村 栄 (1998) エポミーから学ぶ化学の基礎 ウィンソン錯体 (Wilkinson's catalyst). *化学* **53**: 44-45.
- Ballhausen CJ (1979) Quantum mechanics and chemical bonding in inorganic complexes. I Static concepts of bonding; dynamic concepts of valency. *J. Chem. Educ.* **56**: 215-218.
- Ballhausen CJ (1979) Quantum mechanics and chemical bonding in inorganic complexes. II Valency and inorganic metal complexes. *J. Chem. Educ.* **56**: 294-297.
- Ballhausen CJ (1979) Quantum mechanics and chemical bonding in inorganic complexes. III Spread of the idea. *J. Chem. Educ.* **56**: 357-361.
- Mitchell PR and Darisch RU (1969) The eighteen electron rule. *J. Chem. Educ.* **46**: 811-814.
- Albright TA, Burdett JK and Whangbo MH (1985) *Orbital Interaction in Chemistry*. John Wiley & Sons. New York.
- Vaska L and Rhode RE (1965) Homogeneous catalytic hydrogenation of ethylene and acetylene with four-coordinated iridium and rhodium complexes. Reversible catalyst-substrate adducts. *J. Am. Chem. Soc.* **87**: 4970-4971.
- Vaska L (1968) Reversible activation of covalent molecules by transition metal complexes. The role of covalent molecules. *Acc. Chem. Res.* **1**: 335-344.
- Collman JP (1968) Pattern of organometallic reactions relevant to homogeneous catalysis. *Acc.*

- Chem. Res.* **1**: 136-143.
- 41) Halpern J (1970) Oxidative reactions of transition Metal complexes *Acc. Chem. Res.* **3**: 386-392.
- 42) Heck RF (1969) Addition reactions of transition metal complex. *Acc. Chem. Res.* **2**: 10-16.
- 43) Cotton AF and Wilkinson G (1980) *Advanced Inorganic Chemistry. A comprehensive Text.* 4<sup>th</sup> Edition. John Wiley & Sons. New York.
- 44) Hartwig JF [小宮山三四郎, 穂田宗隆, 岩澤伸治 訳] (2015) ハートウィグ有機遷移金属化学(上)(下). 東京化学同人. 東京. pp.537-613.
- 45) Knowles WS (1983) Asymmetric hydrogenation. *Acc. Chem. Res.* **16**: 106-112.
- 46) 辻 二郎 (2008) 有機合成のための遷移金属触媒反応. 有機合成化学協会編. 東京化学同人. 東京. pp.113-132.
- 47) 野依良治, 高谷秀正 (1988) 超不斉触媒 BINAP 錯体 完全不斉合成に挑む. *化学* **43**: 146-153.
- 48) 現代化学編集グループ (2001) 2001年ノーベル化学賞 野依良治教授. *現代化学* **2001(12)**: 24-28.
- 49) 谷 一英 (1987) 第四世代の不斉合成. *化学* **42**: 268-274.
- 50) 高谷秀正 (1991) 超不斉配位子. *化学* **46**: 171-174.
- 51) Knowles WS (2002) Asymmetric hydrogenations (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**: 1998-2007.
- 52) Noyori R (2002) Asymmetric Catalysis: Science and opportunities (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**: 2008-2022.
- 53) Noyori R and Ohkuma T (2001) Asymmetric catalysis by architecture and functional molecular engineering: Practical chemo- and stereoselective hydrogenation of ketones. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**: 40-73.