

■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 (9)

加部義夫^{1,2}

Organometallic Chemistry Based on Reaction Types and Anecdote of Discoveries (9)

Yoshio Kabe^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan,

² 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 used to modify synthetic transformation in modern organic chemistry. It is considered that many educational benefits could result in the use of reaction types and discovery episode for undergraduates and graduate classes in organic and organometallic chemistry. In 1968, Heck began to investigate reactions of phenyl mercury acetate with $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ solution under an ethylene atmosphere to produce styrene. Due to the high toxicity of mercury, he changed to the direct coupling of aryl iodide with ethylene in the presence of a palladium catalyst, the so-called Heck reaction. In the 1940's, Kharasch investigated the Grignard reaction in the presence of catalytic amounts of salts of transition metals to produce homo and cross-coupling products with organic halides, considered to be produced by a radical mechanism. In 1970-72, several revolutionary findings by Yamamoto, Kochi, Corriu, Kumada, and Tamao modified this Grignard reaction with Ag, Cu, Fe, and Ni catalysts, which is now available as a modern Pd catalyzed cross-coupling reaction that is synthetically powerful, devised by Negishi, Sonogashira, Migita, Kosugi, Suzuki, Miyaura, and Hiyama. The mechanism of reaction was disclosed as oxidative addition and reductive elimination of low valent Pd(0) in the catalytic cycle.

Keywords: Heck reaction, Kharasch, cross coupling, nickel, palladium catalyst

はじめに

このシリーズも前半の典型金属から後半の遷移金属の化学に入り、遷移金属錯体の種類に従って解説を試みてきた。今回からこのシリーズの目的である遷移金属錯体の反応を解説する。初回で紹介した「化学と教育」誌の教育論文で学部で教えられる有機化学では実現できない3つのタイプの有機反応が典型金属(元素)を用いて可能になることを示した^{1,2}。その3つのタイプの反応を図1にまとめた。その1つが(1)極性結合における求電子置換反応は1,3-ジチアンのリチオ化でとりあげ¹⁾、2つ目の(2)二重結合の求電子置換反応についてはケイ素のところではβ-シリルカチオンを利用することで可能であることを示した³⁾。しかしいずれも硫黄化合物やケイ素化合物を経由する間接的な反応である。それに対して、

すでに解説した3つ目の(3)オキソ法や、今回解説

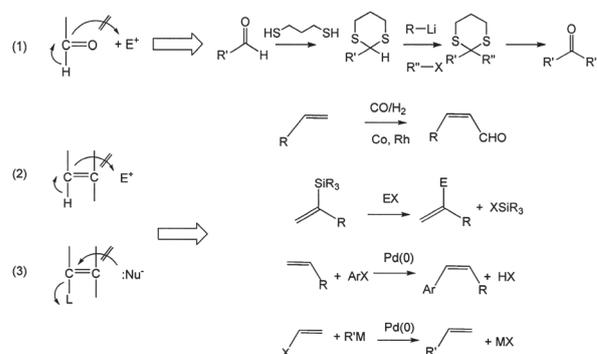


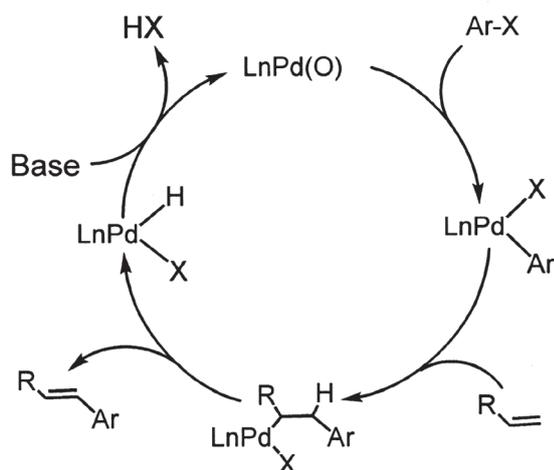
図1. 有機化学で不可能な反応と有機金属化学で可能な反応(1), C=O極性結合上の求電子置換反応(硫黄の反応), (2), (3) C=C二重結合上の求核・求電子置換法反応(Oxo法, ケイ素の反応, Heck反応, クロスカップリング反応).

する Heck 反応やクロスカップリング反応は直接的な反応である。今回これら 2 つの反応について解説する。

Heck 反応

1960 年 Heck は米国の Hercules 社で、有機金属化学の基礎的研究を行っていた。Oxo 法の反応機構を解明すると、同僚の Henry がパラジウム触媒 Wacker 法の反応機構の研究をしているのに影響されて、次にパラジウムによる有機水銀化合物のビニル化反応を 1968 年ごろから研究した^{4,5)}。この反応は水銀とパラジウムのトランスメタル化とカーボパラデーション、 β -水素脱離から成っていて、パラジウム触媒種は II 価の反応である (式 1)⁵⁾。そのため同じ頃に開発された藤原反応のように高価なパラジウムを量論で使う欠点があり、酸化剤を用いて Pd(0) を Pd(II) にもどしても毒性のある水銀化合物

(1)



(2)

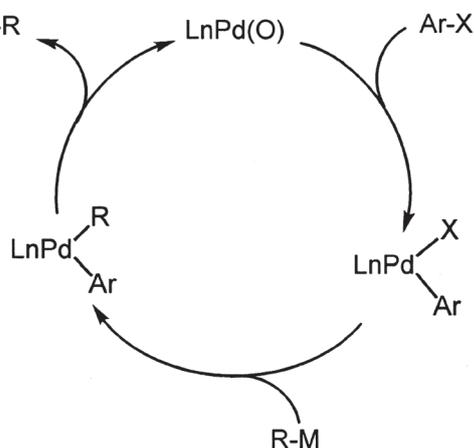
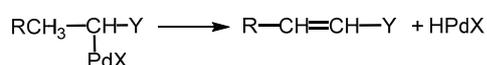
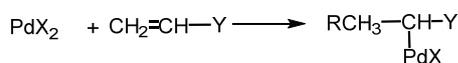
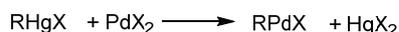
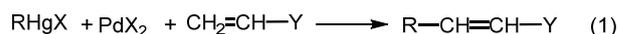
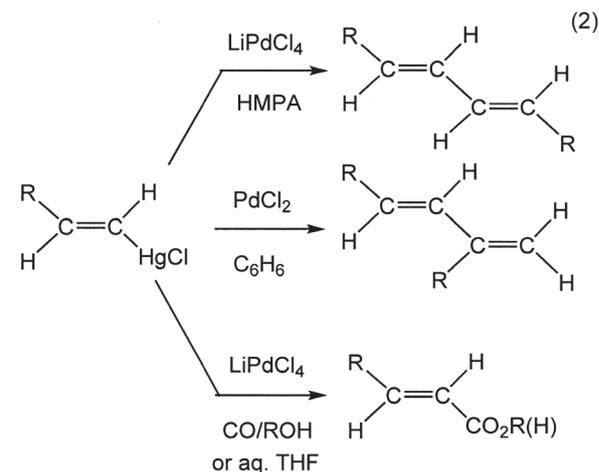
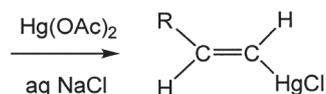
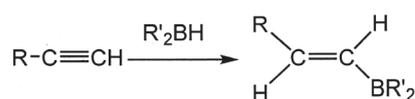
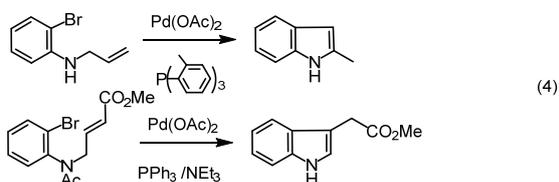
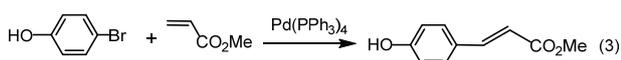


図 2. Pd(0) の触媒反応 (1) Heck 反応. (2) クロスカップリング反応.

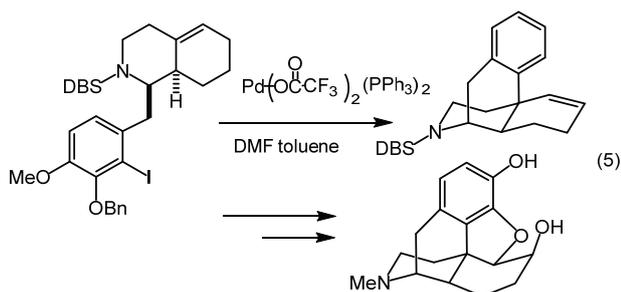


を使う欠点は解決できない。一方、Brown の弟子の Larock もヒドロホウ素化で生成した有機ホウ素化合物と水銀とのトランスメタル化を見だし、この Heck 反応を参考にジエン化合物やカルボニル化したアクリル酸誘導体の合成を報告した (式 2)⁵⁾。水銀の毒性を克服する意味で、同じく 1968 年にヨウ化アリールと Pd(0) に酸化付加できることが報告された⁶⁾。さらに 1971 年には東工大の溝呂木がパラジウムが β 水素脱離して生成するパラジウムヒドリドが塩基でパラジウム (0) に分解されるのでヨウ化アリールと Pd(0) で触媒的に反応が進行することを日本化学会の欧文誌に速報として報告した⁷⁾。いずれも Heck が見つけた量論的ビニル化で考えている中間体である。残念ながらこの後溝呂木は早世してしまう。Heck が水銀化合物をアリールヨウ化物に、パラジウムを 0 価にかえて、いわゆる溝呂木・Heck 反応を完成させる (図 2 (1))^{8,9)}。Heck は会社をリストラされたために 1971 年に退社して Delaware 大学に

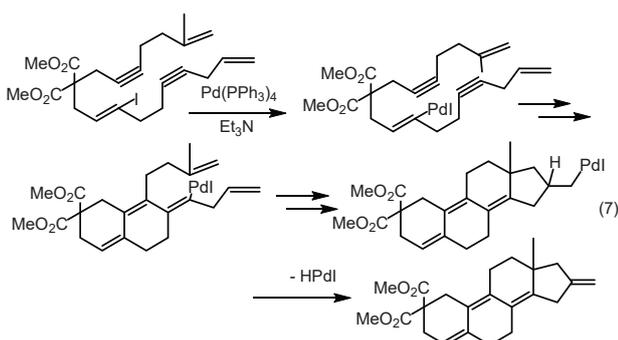
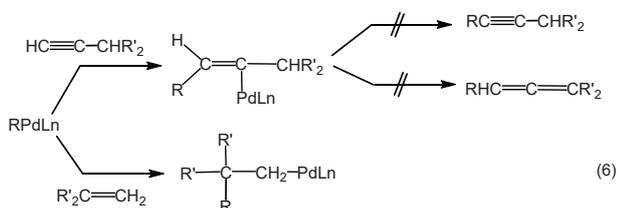




移ってこの触媒反応の論文の第1報を1972年に *J. Org. Chem* 誌に発表する。溝呂木の論文を冒頭に引用し研究者としての誠実さを示した^{10,11)}。Heckらはヒドリドパラジウムが分解して生成する酸を補足するために Et_3N を用いてケイ皮酸の合成に応用している(式3)¹¹⁾。Heck反応は有機合成の方法論を大きく変えることになった。たとえば Hegedus, 森・伴らによりインドールなどの複素環合成へ応用された。(式4)^{12,13)}。Overmanらはモルヒネの合成に Heck反応を利用している(式5)¹⁴⁾。Heck反応でカーボ



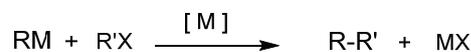
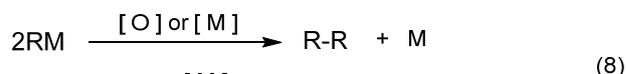
パラデーション後、 β 水素脱離が起き難いまたは β 水素がないときどうなるだろうか。三重結合や多置換二重結合へのカーボパラデーションでは β 水素脱離が起きず、アルキルパラジウム中間体がリビング



で存在する(式6)。根岸らはリビングのパラジウム中間体の連続的なカーボパラデーションより縮合多環化合物がワンポットで合成できることを見出している(式7)¹⁵⁾。

クロスカップリング反応

有機金属化合物(RM)を炭素-炭素結合生成反応に利用するとき、2通りの反応タイプが考えられる(式8)。1つはホモカップリング二量化反応で、もう1つはクロスカップリング反応である。反応は酸化剤[O]または触媒[M]により進行する。有機水銀化合物とハロゲン化合物のカップリングは古く1872年



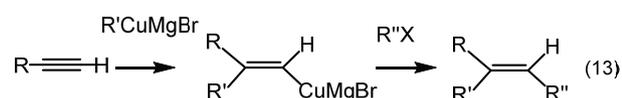
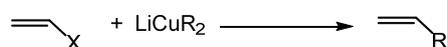
に Kekuleにより Ph_2Hg と PhCHCl_2 と反応が試みられているが、触媒がない反応なので、 150°C 高温で低収率ながら Ph_3CH が得られている(式9)¹⁶⁾。以来多くの水銀化合物について研究がなされた。酸ハロゲン化物では有機亜鉛化合物やカドミウム化合物と同じようにケトンを生じるも低収率である(式10)。水銀のエノレートと酸ハロゲン化物との反応ではO-アシル化されビニルエーテルが生成する(式11)¹⁶⁾。



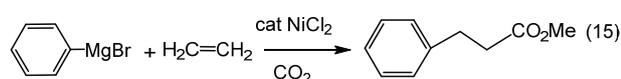
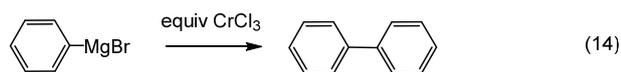
一般に有機水銀化合物 R_2Hg に遷移金属化合物を加えてもトランスメタル化した有機遷移金属化合物は得られず、 R_2Hg が分解してホモカップリング生成物を与える¹⁶⁻¹⁹⁾。前節でみたようなPdを用いると触媒量・室温でHgからPdにトランスメタル化することで Heck反応や Larockの反応のようにカップリングが進行する。そしてビニルハロゲン化物やビニルホウ素化合物からクロスカップリングやホモカップリング生成物を与える。1970年代、Grignard試薬、有機亜鉛化合物、有機スズ化合物、有機ホウ・ケイ素化合物のハロゲン化物とパラジウム触媒クロスカップリング反応が登場するが、80年に少し遅れて有機水銀化合物もロシアの Beletsukayaらにより検討されたが、その毒性のために実用にはならなかった²⁰⁾。

水銀の次にカップリング反応に使われた金属が銅である。Zieglerらにより直接法によるアルキルリチ

ウムが利用できるようになると、Gilman らによりリチウムアート錯体が導入され、銅アート錯体を用いるホモカップリングやクロスカップリングが Corey らにより報告された (式 12)²¹⁾。さらに Grignard 試薬銅アート錯体がアセチレンに付加する反応が Normant らにより報告されている (式 13)。しかしながらこれらの銅アート錯体を用いる反応は量論反応で基質と等量の銅錯体を用いる反応である。銅アート錯体と求核性の強い Grignard 試薬やリチウム化合物以外に近年、広い範囲の有機金属化合物の組み合わせが検討されている²²⁾。

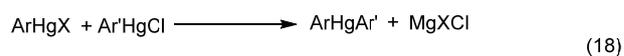
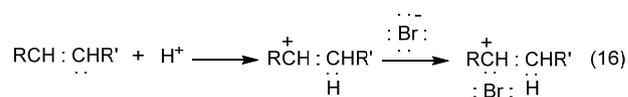


パラジウム触媒クロスカップリングにつながる Grignard 試薬と遷移金属化合物の反応をはじめて研究したのは誰だろうか。Sniekus のクロスカップリングの歴史をまとめた総説²³⁾によるとフランスの Turner が 1914 年 Grignard 試薬と量論量の CrCl_3 と反応させるとホモカップリングしてビフェニルを生成することを見出している (式 14)。 NiCl_2 や CoCl_2 , AgBr などの存在でも同様にビフェニルの生成を Gilman が確認している²⁴⁾。さらに Corriu は両大

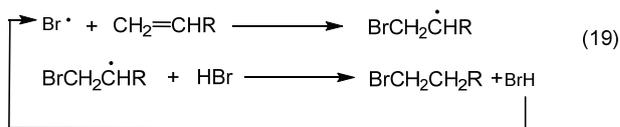


戦中にフランスの Job がフェニル Grignard と触媒量の NiCl_2 を反応するとエチレンを吸収してフェネチルカルボン酸を生成することを指摘し、この報告が遷移金属を触媒的にクロスカップリングした最初であるとしている²³⁾。これら先駆的な研究ではなくその後のクロスカップリング研究にもっとも影響を及ぼしたのは米国の Kharasch である。1940 年代彼は Grignard 試薬に対する触媒量の遷移金属の添加を精力的に研究した。その当時 Kharasch は Chicago 大でラジカルの化学を研究していた²⁵⁾。Robinson、Ingold の有機電子論はまだなかったのでアルケンへの HBr の付加に対する Markovnikov 則 (臭素は置換基の多い側に付加する) を説明するために、Lewis

のオクテット則を適用した (式 16)。すなわち分極した (孤立電子対が片寄った) 結合にプロトンが付加して反応が進行すると考えた。^{26,28)} この分極の方向はアルケンの置換基 (R と R') の電気陰性度によって決まる。実際に非対称ジオルガノ水銀化合物の塩化水素による切断が検討された。水銀との結合を切りプロトンと結合した置換基の R' の方が水銀との結合を保持した置換基 R よりも電気陰性度が高いと解釈された (式 17、Kharasch 系列)。その順番はアリール>アルキル>ベンジルの順で結果をよく説明できた。Kharasch らは非対称型有機水銀化合物を合成するために Grignard 試薬の置換反応やカルボン酸水銀化合物の脱炭酸²⁹⁾ などの新しい合成を開発している (式 18)。次に Kharasch はこのオレフィンへの HBr 付加の研究途中で臭化アリルに対する HBr

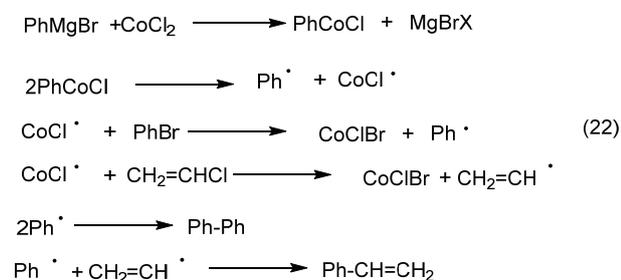
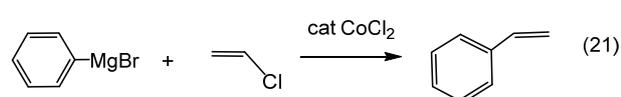
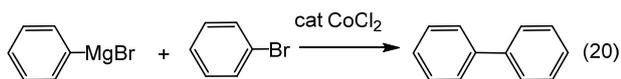


の付加が脱気した反応では 80% 以上 1,2-ジブロモプロパンを、一方脱気しない反応では 85% 以上が 1,3-ジブロモプロパンが生成する事実を見出した (式 19, $\text{R}=\text{CH}_2\text{Br}$)²⁵⁾。後者は AntiMarkovnikov 付加生成物で、それは臭素ラジカルが付加するラジカル連鎖機構で反応が進行している。それはラジカル禁止

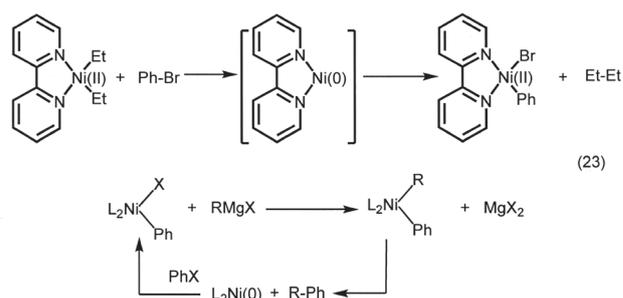


剤で反応が停止し、過酸化物の添加で反応が進行することから明らかにされた^{30,31)}。次に Kharasch は Grignard 試薬とベンゾフェノンの反応に移り、第 3 級アルコールが生成するところ、触媒量の CrCl_3 、 MnCl_2 や FeCl_3 を加えるとベンズピナコールが副生し、これはラジカルが関与する反応と考えた³²⁾。フェニル Grignard 試薬とプロモベンゼンや塩化ビニルのカップリング反応では 3mol% の触媒量でビフェニルやスチレンを好収率で与えるのを見出した (式 20、21)。これもラジカルが関与する反応が考えられた³²⁾。ホモカップリングもクロスカップリング生成物もラジカルカップリング機構を考えている (式 22)。

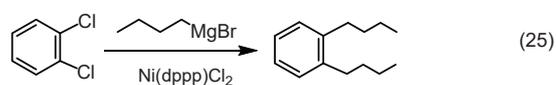
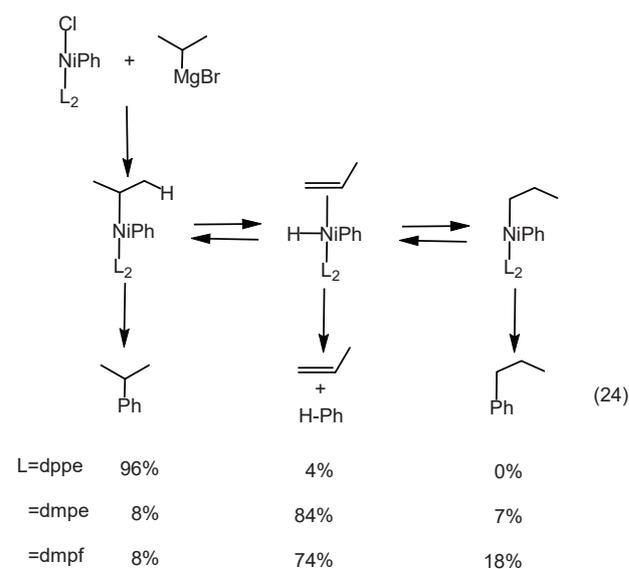
Kharasch 反応の機構を詳細に研究したのが Kochi



で1970年代に入ってからである³³⁾。その結果、AgXはKharaschの考えたようにアルキル Grignard 試薬から生成するアルキル銀の分解とそのラジカルホモカップリングで進行することが示され、ラジカルの不均化でオレフィンが副生する。一方 CuBr はアルキル Grignard 試薬からアルキル銅が生成しアルキルハロゲン化物とクロスカップリング反応する。FeCl₃ もアルキル Grignard 試薬と臭化ビニル化合物のクロスカップリング反応し、シス・とトランスプロペニル臭化物と立体が保持されたクロスカップリング生成物を与えるのでラジカル機構は考え難いと示唆された³⁴⁾。Kochi らの報告が1971年に発表されると翌1972年玉尾・熊田とフランスの Corriu らが独立に Ni 触媒を用いたアルキル Grignard 試薬と塩化ビニルやアリール化合物とのクロスカップリングを報告した(図2(2)) Pd が Ni、玉尾・熊田・Corriu カップリング)³⁵⁾。玉尾らがこのクロスカップリングを見出す経緯は成書や総説誌³⁶⁻³⁸⁾に興味深くまとめられているが、それによると山本らのジピリジル錯体が還元的に脱離してホモカップリング生成物のブタンを脱離するとともに、臭化アリールが酸化付加する反応にきっかけがある。玉尾らはこの臭化アリール付加体にアルキル Grignard 試薬を反応させればアルキルアリール錯体が生成しその還元脱離でクロスカップリング反応が触媒的に実現すると考えた(式23)。果たして予想通りであった。一方 Corriu らは前述の Job の研究⁴⁰⁾がきっかけになっている。2001年に第11回 OMCOS (有機合成を志向する有機金属化学)国際会議が台湾で開かれた。その Post Conference としてクロスカップリング誕生30周年を祝う国際会議が京都で熊田らを世話人に開催され、JOMC に掲載されたそのときの論文集に Corriu は発見のきっかけを「フランス料理と日本料理」のタイトルで書いている⁴¹⁻⁴³⁾。Corriu と



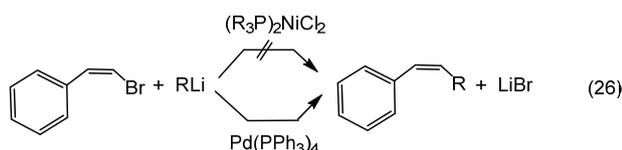
玉尾・熊田の反応の違いは前者が Ni(acac) 錯体触媒であるのに対して、後者は Ni ホスフィン錯体触媒を使っている点である。とくに二座配位ホスフィン(dppe)ではβ水素脱離や異性化も抑えることができ、アルキル Grignard 試薬が使える(式24, 25)³⁵⁾。何といっても玉尾・熊田らの貢献は、還元的脱離の考え方も確立していないときに、Kharasch や Kochi のラジカル機構と異なり金属はパラジウムではなくニッケルであるが、現在の酸化付加・還元脱離の触



媒サイクルの機構を示した点である(図2(2)) Pd が Ni)。これによって他の遷移金属と典型金属の組み合わせの可能性がでてきたことである。当時米国 Syracuse 大学の Brown の弟子の根岸は渡米してポストドクをしていた玉尾にむりやり講演を依頼したというエピソードが残っている⁴¹⁾。クロスカップリング発見の歴史については、先に紹介した成書³⁶⁾と post OMCOS11th の JOMC 誌に掲載された講演集⁴¹⁾に詳しい。さらにパラジウム触媒クロスカップリングで鈴木・根岸・Heck に2010年ノーベル化学賞⁴⁴⁻⁴⁶⁾が授与されたときの翌年、化学と工業誌の1月

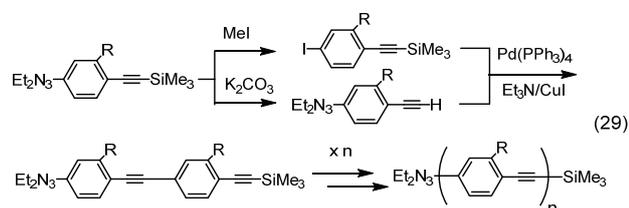
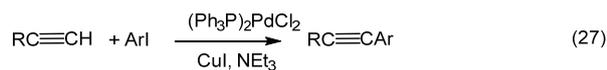
号に特集号として掲載された記事が参考になる⁴⁷⁾。

1975年最初に Ni 触媒を Pd 触媒にかえて検討したのが村橋らである。彼らは玉尾らの系をアルキルリチウムでいかないか検討したがうまくゆかなかった。たまたまパラジウム触媒のベンゼン環の σ -メタレーションを研究していたので Ni から Pd ホスフィン錯体にかえたところうまく反応した (式 26)^{41, 47)}。

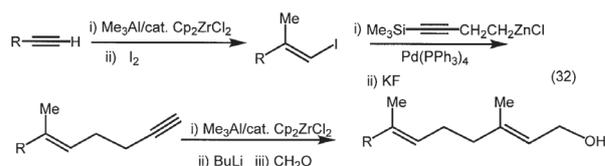
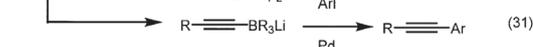
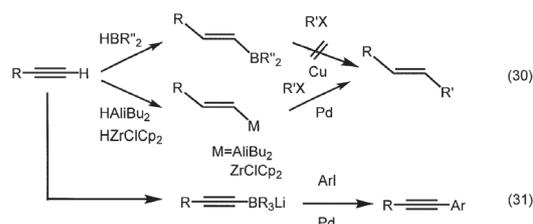


そして同年 Claser、Heck と菌頭らにより三グループほぼ同時に Heck 反応のアセチレン版と言える末端アセチレンとハロゲン化アルキルの Pd 触媒クロスカップリング反応が報告された (式 27)。前 2 者が脱 HX 試薬として MeONa/DMF や Et₃N を利用して加熱を必要とするが、菌頭らの方法は CuI/アミンを用いて系中で銅アセチリドを生成することで、反応が室温で進行する点である (式 27 菌頭カップリング)^{36, 41, 47, 48)}。菌頭らは古くから知られている銅アセチリドと有機ハロゲン化物からアセチレンの合成法、Castero 反応 (式 28) を玉尾の触媒サイクルに応用して見出した反応である。当時石炭から石油化学へ移行して久しく最初は注目されなかったが、有機電子材料や構造制御が必要な超分子化合物の合成に不可欠な反応となっている。例として Tour の鎖長制御したアリレンエチニレンオリゴマーの合成が報告されている (式 29)⁴⁹⁾。

アセチレンに対するヒドロメタル化でビニル金属化合物を合成しクロスカップリングに適用できれば合成的に有用である。根岸らは Brown 研のヒドロホウ素化合物の銅触媒によるカップリングを試みたところ失敗に終わっている。そこで典型金属をホウ素からより極性の高い Al や Zr にかえ、触媒を Cu から Pd にかえたところ、クロスカップリングが実現した (式 30)^{36, 41, 47)}。このとき Pd と比較して Ni も試み

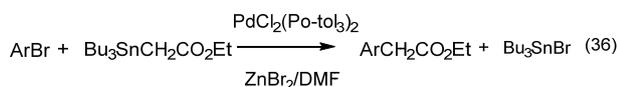
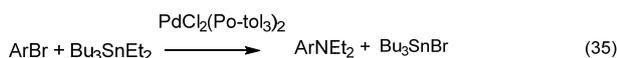
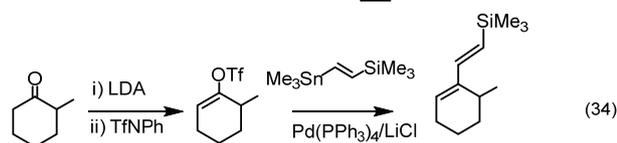
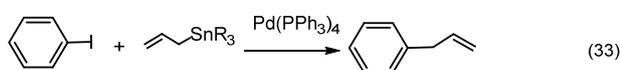


えたと、収率と立体選択性の点から Pd の方が非常に優れていることも明らかにした。ホウ素を用いたカップリングとしてはエチルホウ素化合物をアート錯体にして求核的にするとアリルヨウ化物と Pd 触媒でカップリングが実現している。しかし根岸の弟子である高橋によるとこのホウ素カップリングで研究費を申請したのが却下されてしまった。審査機関に理由を尋ねると Brown の所で学んだホウ素の研究をする限り研究費はつかないと言われた。これが根岸がホウ素のクロスカップリングを断念した理由とのことだった⁴⁷⁾。その後典型金属を Zn までかえることで、Pd 触媒の TON が高収率のクロスカップリングを見出した (根岸カップリング)。前述のように Cu 触媒によるアセチレンのカーボメタル化が Normant らにより報告されている (式 13)。しかしメチルメタレーションはきわめて困難である。根岸は Zr 触媒を用いたカーボ (メチル) アルミ化反応の開発に成功した。Zn カップリングと組み合わせて多くのテルペン系天然物の有機金属による全合成を成功させた (式 32)⁵⁰⁾。



1977年まで小杉と右田らはラジカル開始剤によるアリスズズを用いたハロゲン化物のラジカルアリル化を研究していた。しかしラジカルアリル化はヨードベンゼンにはまったく反応しなかった。そこで Pd(0) 触媒を用いるとほぼ定量的に進行することが見出された (式 33、右田・小杉・Stille カップリング)。翌年 1978 年には米国の Stille が、さらに 1980 年代に入るとロシアの Beletskaya らが有機スズ化合物のカップリングを始めて開発競争が激しくなった。Stille らは反応機構として玉尾・熊田の触媒サイクルを適用した。彼らの見出した反応でその毒性は無視するとしてカルボニル化合物をトリフラート化して Pd 触媒でカップリングする方法は有用である (式 34)⁵¹⁾。

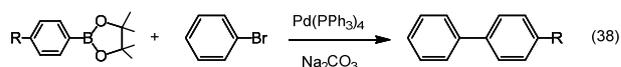
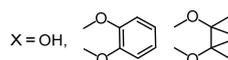
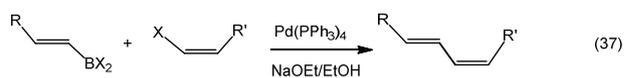
そして小杉・右田らはその後、Pd 触媒クロスカップリングの発展に大きく寄与する2つの研究も行った。1つはスタナアミンとプロモベンゼンと嵩高いホスフィンを配位子とするパラジウム触媒で反応するとアニリン誘導体を生成する反応である(式35)。これはさらに嵩高いホスフィンを開発した Buchwald と Hartwig によりスズアミンの代わりにアミンとナトリウム *t*-ブトキシドを用いる芳香族アミノ化に発展した (Buchwald-Hartwig 反応)。2つ目はスズエノラートと臭化アリールを用いた Pd 触媒アリール化する反応で、これもやはり Buchwald と Hartwig により α -アリールケトン・エステル合成法となっている。詳しくは引用文献を参照された(式36)⁵²⁻⁵⁵。



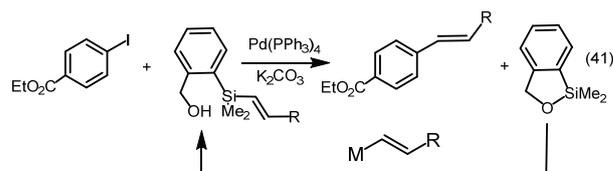
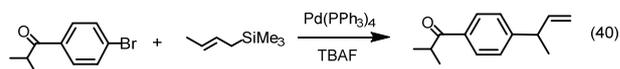
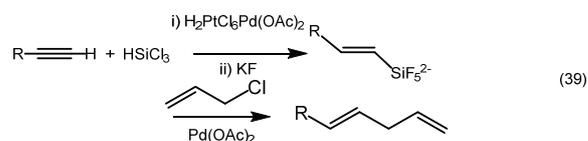
有機スズ化合物は Grignard 試薬、有機銅、リチウム、アルミニウム、Zr 化合物と違いその毒性は別として空气中で安定に扱える化合物である。有機ホウ・ケイ素化合物も安定で容易に取り扱えることから Pd クロスカップリングに利用できるとその応用性は計り知れないが、もっとも開発に時間がかかり 70 年代最後から 80 年代に入って登場した。宮浦と鈴木は安定な有機ホウ素化合物を有機合成に応用しようと研究を進めていた。玉尾・熊田の触媒サイクルにトリアルキルのアート錯体を適用したところヨードベンゼンとのクロスカップリングはホウ素上の置換基が混合したカップリング生成物を生成し、 π -アリールパラジウム錯体とトリアルキルホウ素の反応では β 水素脱離生成物が得られた。そこで β 水素脱離せずにアルキンのヒドロホウ素化で合成できるビニルホウ素誘導体を検討した。アート錯体にして反応を加速させるため塩基として EtOK/EtOH を加えたところ室温で高い収率でカップリング体を与えることを見出した(鈴木-宮浦カップリング、式37)^{36, 41, 47, 56}。このような塩基によるトランスメタル化の加速効果は Brown と Larock らのホウ素化合物から Hg へのトランスメタル化でもみられ、宮浦

と鈴木はそれらを参考にした⁵⁶。基質がアリールホウ酸とハロゲン化アリールからのビアリル合成では NaHCO₃ や NaCO₃ などの弱アルカリ水溶液で反応が完結する。その簡便性と取り扱いの容易さから岸のパリトキシンの全合成に応用された(式38)⁵⁶。

有機ケイ素化合物も空气中で安定であるが、1970 年代に玉尾・熊田・吉田らによりアルキンとトリク



ロロシランのヒドロシリル化生成物を五配位のペンタシリケートに変換しそのパラジウム触媒でハロゲン化物とのクロスカップリングが報告された(式39)。シリケートにすることでホウ素同様にケイ素置換基の求核性を高くしている。しかし飽和な五配位からフッ素を1つはがさなければトランスメタル化が起きず加熱が必須だった。そこで檜山と畠中はフッ素試薬の添加で系中で高配位ケイ素化合物を発生させることでケイ素化合物のパラジウム触媒クロスカップリングを実現した(檜山カップリング、式40)^{36, 47, 57}。その後ホウ酸と同様、Denmark らにより対応するケイ酸塩(シラノレート)を用いる方法が検討され、檜山らによりシラノールの分子内求核攻撃によって五配位化合物を発生できる HOMSi 試薬も開発された。この試薬は回収リサイクルが可能である(式41)⁵⁸。



おわりに

今回、遷移金属触媒の反応として Heck 反応とクロスカップリングを取り上げた。Heck によりアルキル

水銀化合物と Pd とのトランスメル化反応から Heck 反応が見出され、クロスカップリングは Kharasch のラジカル研究から Grignard 反応に対する遷移金属触媒の添加効果から発展した。もっとも実用的なホウ酸化合物のクロスカップリング反応はホウ素化合物と水銀のトランスメル化反応における塩基の加速効果が適用された。

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 (1). *Sci. J. Kanagawa Univ.* **28**: 261-265.
- 加部義夫 (1999) 反応の分類による現代有機化学入門. *化学と教育* **47**: 766-773.
- 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 (3). *Sci. J. Kanagawa Univ.* **28**: 271-275.
- Colacot T (2015) Angewandte obituary Richart Heck (1931-2015) Nobel laureate in chemistry 2010. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**: 1611-1612.
- 辻 二郎, 佐藤史衛 (1981) トランスメル化反応. *化学総説 No.32 有機金属錯体の化学*. 学会出版センター, 東京. pp.203-234.
- Fitton P, Johnson MP and Mckeeon JE (1968) Oxidative addition of palladium(0). *Chem. Commun.* **1968**: 6-7.
- Mizorogi T, Mori K and Ozaki A (1971) Arylation of olefin with aryl iodide catalyzed by palladium. *Bull. Chem. Soc. Japan.* **44**: 581-581.
- 辻 二郎 (1977) Heck 反応の発見者 Heck 教授 Heck 反応の発見について. *遷移金属が拓く有機合成*. 化学同人, 東京. p.52.
- 山本明夫 (2010) 溝呂木と Heck が生んだ触媒反応. *現代化学* **12**: 26-28.
- Heck RF and Nolley JP Jr (1972) Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl and styryl halides. *J. Org. Chem.* **37**: 2320-2322.
- Heck RF (1979) Palladium-catalyzed reactions of organic halides with olefins. *Acc. Chem. Res.* **12**: 144-151.
- Odle R, Blevins B, Rarcliff M and Hegedus LS (1980) Conversion of 2-halo-N-allylanilines to nindoles via palladium(0) oxidative addition-insertion reactions. *J. Org. Chem.* **45**: 2709-2710.
- Mori M, Chiba K and Ban Y. (1977) The reactions and synthesis with organometallic compounds V. A new synthesis of indole and isoquinolines by intramolecular palladium-catalyzed reaction of arylhalides with olefinic bond. *Tetrahedron Lett.* **18**: 1037-1040.
- Hong CY, Kado N and Overman LE (1993) Asymmetric synthesis of either enantiomer of opium alkaloids and morphinans. Total synthesis of (-) and (+)-dihydrocodeinone and (-) and (+)-morphine. *J. Am. Chem. Soc.* **102**: 5974-5976.
- Negishi E, Coperet C, Ma S, Liou SY and Liu F (1996) Cyclic carbopalladation. A versatile synthetic methodology for the construction of cyclic organic compounds. *Chem. Rev.* **96**: 365-393.
- Makorova LG [阪東憲一郎他 訳] (1974) *有機金属化合物の反応 II*. 講談社, 東京.
- Larock LG (1978) Organomercury compounds in organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **17**: 27-37.
- Larock LG (1982) Organomercury in organic synthesis. *Tetrahedron* **38**: 1713-1754.
- 上村 栄 (1978) 元素の特性と有機合成 水銀、タリウムと有機合成. *化学* **34**: 786-792.
- Bumagin NA, More PG and Beletsukaya IP (1989) Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organomercurials with organic halides. *J. Organomet. Chem.* **364**: 231-234.
- 野依良治 (1991) 有機銅錯体. *有機合成化学* **34**: 675-678.
- Wipf P (1993) Transmetalation in organocopper chemistry. *Synthesis* **1993**: 537-557.
- Seechurn CCCJ, Kitching MO, Colacot TJ, and Snieckus V (2012) Palladium-catalyzed cross-coupling: A historical contextual perspective to the 2010 Nobel prize. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**: 5062-5085.
- Gilman H (1939) Relative reactivities of organometallic compounds XXV. Coupling reactions with halides of group VIII metals. *J. Am. Chem. Soc.* **61**: 957-959.
- Mayo FR (1986) The evolution of free radical chemistry at Chicago. *J. Chem. Educ.* **63**: 97-99.
- Kharasch MS, Renimuth O and Mayo FR (1928) The electron in organic chemistry I. The electron conception of the nature of the carbon-to-carbon bond from the standpoint of the theory of partial polarity. *J. Chem. Educ.* **5**: 404-418.
- Kharasch MS (1931) The electron in organic chemistry II. Bonds of the ethylene type and factors influencing directed addition. *J. Chem. Educ.* **8**: 1703-1748.
- Kharasch MS, Renimuth O and Mayo FR (1934) The electron in organic chemistry III. The thermal and hydrolytic stability and instability of the carbon-to-carbon bond. *J. Chem. Educ.* **10**: 1581-1590.
- 近畿化学工業有機金属化学部会編集 (1961) *有機金属の化学と応用*. 朝倉書店, 東京.
- 永坂 晃 (1946) 遊離機基ラジカルに関する Karash の研究 (I). *化学* **2**: 115-123.
- 永坂 晃 (1946) 遊離機基ラジカルに関する Karash の研究 (II). *化学* **2**: 193-199.
- 永坂 晃 (1946) 遊離機基ラジカルに関する Karash の研究 (III) - グリニヤール反応に及ぼす金属ハロゲン化物の影響 -. *化学* **2**: 460-467.
- Chirik PJ (2020) Pioneers and influencers in organometallic chemistry: A profile of professor Jay Kochi. *Organometallics* **39**: 775-777.
- Tamura M and Kochi JK (1971) Vinylation of Grignard reagents catalyzed by iron. *J. Am. Chem. Soc.* **93**: 1487-1489.
- 玉尾皓平, 熊田 誠 (1972) 遷移金属触媒を用いる炭素-炭素結合生成反応. *化学* **30**: 832-839.
- 有機合成化学協会編 (2006) *化学者たちの感動の瞬間-興奮に満ちた51の発見物語*. 東京化学同人, 東京.
- 山本明夫 (1985) 遷移金属アルキル錯体の化学. 野崎, 山本, 辻, 野依編, *化学増刊 106 オルガノメタリック*. 東京化学同人, 東京. pp. 95-102.
- 山本明夫 (1991) 有機金属化学-三日やったらやめ

- られない。有機合成化学 49: 63-70.
- 39) 山本明夫 (1995) 素反応研究から触媒反応の開発。均一系触媒反応設計のための戦略, 化学増刊 124. 東京化学同人, 東京. pp. 3-8.
- 40) Felkin H and Swierczewski G (1975) Activation of Grignard reagents by transition metal compounds. *Tetrahedron* 31: 2735-2748.
- 41) Tamao K, Hiyama T and Negishi E (2002) PostOMCOS-XI international symposium on 30 years of cross coupling reaction. *J. Organomet. Chem.* 653: 1-303
- 42) 清水正毅, 檜山為次郎 (2001) いまクロスカップリングが熱い! 日本で生まれ育った革新的化学技術. 化学 56: 45-47.
- 43) 山口 茂, 玉尾皓平 (2002) 発見 30 年を迎えたクロスカップリング反応. 化学と工業 55: 550-554.
- 44) 宮浦憲夫 (2010) パラジウム触媒クロスカップリング反応 - R.F.Heck 博士, 根岸博士, 鈴木章博士の業績 -. 現代化学 2: 18-24.
- 45) Suzukii A (2011) Cross-coupling reactions of organoboranes: An easy way to construct C-C bonds (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* 50: 6723-6737.
- 46) Negishi E (2011) Magical power of transition metals: past and future (Nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* 50: 6738-6764.
- 47) 2010 年ノーベル化学賞受賞記念特集: クロスカップリング反応の軌跡 1-9 (2011). 化学と工業 64: 12-29.
- 48) 菌頭健吉, 高橋成年 (1980) 金属錯体を用いるアセチレン誘導体の合成. 有機合成化学 38: 648-660.
- 49) Tour JM (1996) Conjugated macromolecules of precise length and constitution. organic synthesis for the construction of nanoarchitecture. *Chem. Rev.* 96: 537-553.
- 50) Negishi E (1981) Bimetallic catalytic systems containing T, Zr, Ni and Pd. Their applications of selective organic syntheses. *Pure & Appl. Chem.* 53: 2332-2356.
- 51) Stille JK (1986) The palladium-catalyzed cross-coupling reaction of organotin reagents with organic electrophiles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 25: 508-524.
- 52) 辻 二郎 (2001) 日進月歩のパラジウム, ニッケル触媒の化学 増大する有機合成化学へのインパクト. 有機合成化学協会誌 59: 607-616.
- 53) 辻 二郎 (2001) 日進月歩のパラジウム, ニッケル触媒の化学と有機合成化学へのインパクト: 容易に進行するようになったカルボニル化合物の α -アリール化反応. 有機合成化学協会誌 60: 989-994.
- 54) 辻 二郎 (2001) 日進月歩のパラジウム触媒の化学: こんな反応がパラジウム触媒で. 有機合成化学協会誌 63: 539-550.
- 55) Dorel R, Grugel CP and Haydl AM (2019) The Buchwald-Hartwig amination after 25 years. *Angew. Chem. Int. Ed.* 58: 17118-17129.
- 56) 宮浦憲夫, 鈴木 章 (1990) パラジウム触媒を用いるアリールおよびビニル型ホウ素化合物と有機ハロゲン化合物のクロスカップリング反応. 有機合成化学 46: 848-860.
- 57) 畠中康夫, 檜山為次郎 (1990) 有機ケイ素化合物部物 / F/Pd 触媒による高選択的交差カップリング反応. 有機合成化学 48: 834-843.
- 58) Nakano Y and Hiyama T (2011) Silicon based cross-coupling reaction: an environmentally benign version. *Chem. Soc. Rev.* 40: 4893-4901.