

目 次

第 1 章 有機金属化合物とは	1
1.1 はじめに	1
1.2 有機金属化合物の定義	4
1.3 有機金属化学の歴史	4
1.4 遷移金属錯体の構造と結合様式	7
1.4.1 原子価結合理論（混成軌道）	7
1.4.2 結晶場理論	11
1.4.3 分子軌道法	15
1.4.4 結合の様式	17
1.4.5 配位の様式	18
1.5 σ 供与結合と π 逆供与結合	19
1.5.1 σ 錯体	19
1.5.2 π 錯体	20
1.6 配位子の種類	21
1.6.1 中性 2 電子供与配位子	22
1.6.2 アニオン性 2 電子供与配位子	23
1.6.3 4 電子供与配位子	23
1.6.4 6 電子供与配位子	24
1.7 18 電子則	24
参考文献	26

第2章 配位子の構造的特徴	27
2.1 アルケン錯体	27
2.2 ジエン錯体	30
2.3 アルキン錯体	31
2.4 π -アレーン錯体	32
2.5 シクロペンタジエニル錯体	34
2.6 π -アリル錯体 (η^3 -アリル錯体)	35
2.7 カルボニル錯体	38
2.8 イソシアニド錯体	39
2.9 カルベン錯体	40
2.9.1 Schrock 型カルベン錯体	42
2.9.2 ハロカルベン錯体	43
2.9.3 Fischer 型カルベン錯体	43
2.9.4 <i>N</i> -ヘテロサイクリックカルベン (NHC) 錯体	43
2.10 カルビン錯体	44
2.11 リン配位子をもつ錯体	46
2.11.1 リン原子と金属の相互作用	46
2.11.2 円錐角	47
2.11.3 配位挟角	49
2.12 分子状水素錯体	52
2.13 アゴスティック相互作用をもつ錯体	53
参考文献	54
第3章 有機金属化合物の合成	55
3.1 有機リチウム反応剤	55

3.1.1	有機ハロゲン化物との反応で発生させる直接法	56
3.1.2	リチウム-ハロゲン交換法	56
3.1.3	リチウム-水素交換法	56
3.2	有機マグネシウム反応剤 (Grignard 反応剤)	57
3.2.1	有機ハロゲン化物との反応で発生させる直接法	57
3.2.2	マグネシウム-ハロゲン交換法	58
3.2.3	Schlenk 平衡	60
3.3	有機ホウ素反応剤	60
3.4	有機アルミニウム反応剤	61
3.5	有機ケイ素反応剤	62
3.6	有機スズ反応剤	64
3.7	有機亜鉛反応剤	65
3.8	有機銅反応剤	65
	参考文献	66

第 4 章 遷移金属化合物が関与する基本的な素反応 67

4.1	配位子置換反応	67
4.1.1	解離機構	68
4.1.2	会合機構	69
4.1.3	トランス効果	69
4.1.4	トランス影響	70
4.2	酸化的付加	71
4.2.1	協奏的機構	72
4.2.2	S_N2 的反応	72
4.2.3	ラジカル機構	74
4.2.4	一電子移動を伴う反応 (SET プロセス)	74

4.2.5	イオンの機構	75
4.3	還元的脱離	75
4.3.1	協奏的反応	76
4.3.2	Meisenheimer 型中間体経由機構	77
4.3.3	4 配位錯体からの還元的脱離	77
4.3.4	配位子の解離による反応の促進	78
4.4	移動挿入反応	78
4.4.1	1, 2-挿入	79
4.4.2	1, 1-挿入	80
4.5	脱離反応	81
4.5.1	β -脱離反応	82
4.5.2	α -脱離反応	83
4.6	配位子への攻撃	84
4.6.1	配位アルケンやアルキンへの求核攻撃	85
4.6.2	配位 CO への求核攻撃	85
4.6.3	配位芳香環への求核攻撃	86
4.6.4	配位子への求電子攻撃	87
	参考文献	87

第 5 章 均一系遷移金属錯体を用いた水素化反応 89

5.1	水素化反応	89
5.1.1	ジヒドリド錯体が関与する機構	89
5.1.2	モノヒドリド錯体が関与する機構	91
5.1.3	カチオン性錯体が関与する機構	93
5.2	不斉水素化	94
5.2.1	カチオン性キラルロジウム錯体を用いた不斉水素化	95

5.2.2 光学活性 2 価ルテニウム錯体を用いた不斉水素化	97
5.3 水素移動型不斉還元反応	98
参考文献	100

第 6 章 触媒的ヒドロシリル化反応とヒドロホウ素化反応 101

6.1 触媒的ヒドロシリル化反応	101
6.1.1 アルケンのヒドロシリル化	101
6.1.2 アルキンのヒドロシリル化	102
6.1.3 不斉ヒドロシリル化反応	103
6.1.4 ヒドロメタル化機構 (Chalk-Harrod 機構)	103
6.1.5 シリルメタル化機構 (変形 Chalk-Harrod 機構)	104
6.2 触媒的ヒドロホウ素化反応	105
6.2.1 触媒的ヒドロホウ素化	106
6.2.2 触媒的不斉ヒドロホウ素化	108
参考文献	108

第 7 章 触媒的カルボニル化反応 111

7.1 有機ハロゲン化物を用いるエステル基やアミド基導入反応	111
7.2 Monsanto 法酢酸合成プロセスおよび Eastman Chemical 法無水酢酸合成プロセス	112
7.3 アルケンのヒドロホルミル化反応 (オキソ法)	114
7.3.1 コバルト触媒を用いたアルケンのヒドロホルミル化	114
7.3.2 ロジウム触媒を用いたアルケンのヒドロホルミル化	115
7.4 Pauson-Khand 反応	117
参考文献	119

第8章 アルケンの官能基化	121
8.1 Wacker 酸化反応	121
8.2 有機ハロゲン化物とアルケンとのカップリング反応	123
8.2.1 基本的な特徴	124
8.2.2 アルケンの適用範囲と位置選択性	125
8.2.3 アルケンの立体化学	125
8.2.4 不斉溝呂木-Heck 反応	126
参考文献	127
第9章 アリル金属錯体が関与する反応	129
9.1 π -アリルパラジウム錯体の反応における立体化学	130
9.1.1 酸化的付加	130
9.1.2 求核攻撃	131
9.2 π -アリルパラジウム錯体の異性化	132
9.3 π -アリル錯体が関与した触媒反応	133
9.3.1 アリル位アルキル化反応 (Tsuji-Trost (辻-トロスト) 反応)	133
9.3.2 分枝型アリル位アルキル化反応	135
9.3.3 位置選択的反応: メモリー効果	136
9.3.4 不斉アリル位アルキル化	138
9.4 1,3-ジエンを用いる反応	139
9.4.1 Ni(0)触媒による 1,3-ブタジエンの二量化および三量化反応	140
9.4.2 Pd(0)触媒による 1,3-ブタジエンの二量化および三量化反応	141

参考文献	141
第 10 章 メタセシス反応	143
10.1 ルテニウム触媒を用いたアルケンメタセシス	145
10.1.1 Grubbs I, II 触媒	145
10.1.2 Hoveyda-Grubbs 触媒	146
10.2 モリブデン触媒を用いたアルケンメタセシス	148
10.3 SHOP (Shell Higher Olefin Process)	149
10.4 開環メタセシス重合	149
10.5 閉環メタセシス	150
10.6 クロスアルケンメタセシス	152
10.7 エンインメタセシス	153
10.8 アルキンメタセシス	154
参考文献	155
第 11 章 クロスカップリング反応	157
11.1 有機ハロゲン化物と Grignard 反応剤とのカップリング	158
11.2 有機リチウム反応剤とのカップリング	159
11.3 有機亜鉛反応剤とのカップリング	160
11.4 有機スズ反応剤とのカップリング	160
11.5 有機ホウ素反応剤とのカップリング	162
11.6 有機ケイ素反応剤とのカップリング	165
11.7 有機ハロゲン化合物と末端アルキンのカップリング	167
11.8 有機ハロゲン化合物とアルコールおよびアミンのカップリング	167
参考文献	170

第 12 章 触媒的炭素-水素結合の官能基化反応	171
12.1 C-H 活性化とは	172
12.2 炭素-炭素結合生成	173
12.2.1 アルキル化反応	173
12.2.2 アルケニル化反応	177
12.2.3 カルボニル基導入反応	178
12.2.4 アリール化反応	179
12.3 炭素-ヘテロ原子結合生成	180
12.3.1 シリル化反応	180
12.3.2 ボリル化反応	181
12.3.3 ハロゲン, 酸素, 窒素官能基導入反応	182
参考文献	183
索引	185

コラム目次

1. 遷移金属化合物は不安定有機化合物の安定化が得意!? ……44
2. Grignard 反応剤：古くて新しい反応剤 ……58
3. エナンチオ選択的反応の開発は日本人の得意技！ ……106
4. アルケンの配位重合の今・昔：典型元素アルキル化合物の
大きな役割 ……146
5. 創薬における化合物探索法を大きく変えた触媒反応：
Buchwald-Hartwig アミノ化とエーテル化反応 ……168
6. 遷移金属触媒による不活性炭素-水素結合の「選択的」官
能基化 ……174