

# ブチルリチウムを触媒とする低一酸化炭素圧下での アミンのカルボニル化による *N*-置換ホルムアミドの合成 —従来にない触媒と基質の組合せ—

佐藤 可奈<sup>†,\*</sup>・木村 朋恵<sup>‡,§</sup>・鈴木 俊彰<sup>†,‡</sup>

## Butyllithium Catalyzed Carbonylation of Amines to *N*-Substituted Formamides under Low Pressure of Carbon Monoxide: Unusual Combination of Catalyst and Substrates

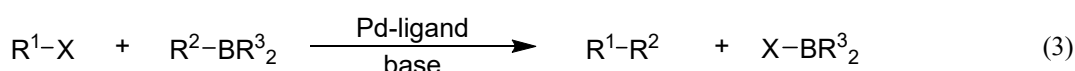
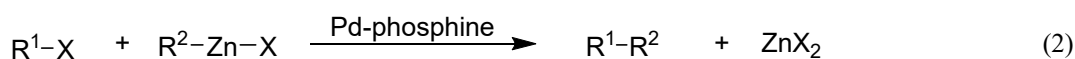
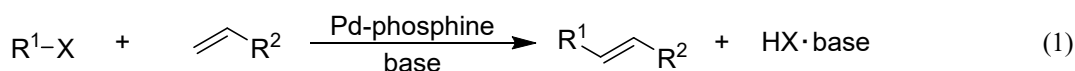
Kana SATO, Tomoe KIMURA, Toshiaki SUZUKI

### Abstract:

*n*-Butyllithium, which is easily available and useful reagent for stoichiometric organic syntheses, showed higher catalytic activity than the conventional catalysts for carbonylation of amines, and catalyzed the selective reaction of amines with carbon monoxide to *N*-substituted formamides under quite mild conditions, typically, carbon monoxide pressure  $\leq 2$  atm, although it has been hardly used for catalytic reactions as catalyst and does not have good combination with carbon monoxide.

### 1. はじめに

有機合成反応において、触媒は、反応速度を高めたり、従来の方法では得られない化合物を合成することを可能にしたりするなど、必要不可欠のものである。また、異なる2つの化合物を結合させる“クロスカップリング反応”は、新たな炭素-炭素結合を形成する手段として極めて重要な反応である。1970年代初め、溝呂木<sup>1</sup>および Heck<sup>2</sup>によってそれぞれ独立にパラジウム触媒によるオレフィンのアリール化およびアルケニル化反応（溝呂木-ヘック反応<sup>3</sup>, eq. 1）が発見され、触媒的に炭素-炭素結合を形成させる手段として“クロスカップリング反応”が広く用いられるようになった。現在では、様々な触媒を用いたクロスカップリング反応が開発されている。2010年に Richard F. Heck, 根岸英一（根岸カップリング<sup>4,5</sup>, eq. 2）, 鈴木章（鈴木-宮浦カップリング<sup>6,7</sup>, eq. 3）の3氏が、“パラジウム触媒を用いるクロスカップリング反応”を開発し



<sup>†</sup> 横浜国立大学教育人間科学部

\* 藤沢市立湘洋中学校

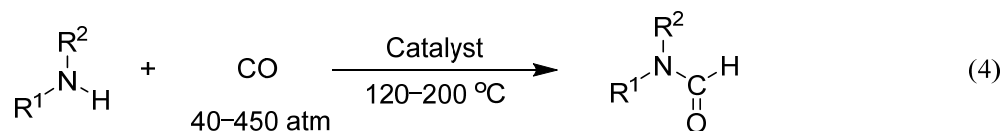
<sup>‡</sup> 横浜国立大学教育学研究科

<sup>§</sup> 公文国際学園高等部

た功績によりノーベル化学賞を受賞したことは記憶に新しい。しかし，“クロスカップリング反応”の発見から40年以上経過した現在においては、目的とするクロスカップリング生成物のほかに副生成物が当量生成し、原子効率 (atom economy) が低いことは、グリーンケミストリーの観点からは無視できない大きな問題である。“自然と共存できる持続可能な循環型社会の構築”を目指す21世紀においては、副生物の生成しない反応の開発が望まれる。

## 2. 従来のアミンのカルボニル化による *N*-置換ホルムアミドの合成

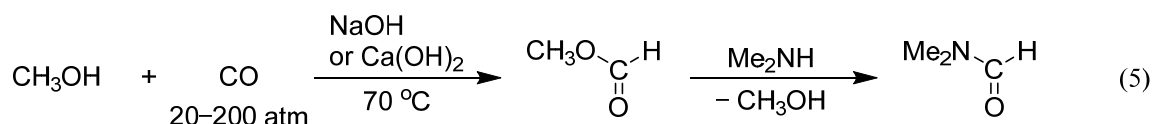
一酸化炭素 CO は“やわらかい塩基”<sup>8</sup>であるため、アミンのカルボニル化反応においては、一般的に、“やわらかい塩基”と相性のよい“やわらかい酸”である後周期遷移金属のカルボニル錯体が主として用いられてきた。アミンのカルボニル化による直接的なホルムアミドの合成には、従来、ペンタカルボニル鉄(0)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>9</sup>, ドデカカルボニル三ルテニウム(0)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ <sup>10</sup>, ジコバルトオクタカルボニル(0)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ <sup>11</sup>, テトラカルボニルジ- $\mu$ -クロロニロジウム(I)  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ <sup>12</sup>, テトラカルボニルニッケル(0)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ <sup>13</sup>などの8-10族金属カルボニル錯体、三塩化ルテニウム(III)  $\text{RuCl}_3$ <sup>14</sup>, 塩化銅(I)  $\text{CuCl}$ <sup>15</sup>, ジエチル亜鉛(II)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ <sup>16</sup>などを触媒として用いた例が報告されている (eq. 4)。



Catalyst :  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Et}_2\text{Zn}$

しかし、ほとんどの場合、高压の一酸化炭素加圧 (40-450 atm) かつ高温 (120-200°C) という厳しい反応条件下で反応を行う必要がある。1 atm の一酸化炭素圧でアミンの直接カルボニル化反応に成功した例として、ルテニウムカルボニル錯体である  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{OAc})]_n$  または  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  を用いた例が1例のみ報告されているが<sup>17</sup>, 反応基質がピロリジン (65 時間, 45%), ピペリジン (35 時間, 35%), モルホリン (20 時間, 6%) の3種の環状二級アミンに限定されており、反応時間も長く、収率も低いため、効率的な合成法とは言い難い。すなわち、アミンの直接的なカルボニル化による *N*-置換ホルムアミドの合成に関しては、“穏やかな反応条件下での効率的な合成法”は知られていないというのが現状である。

ホルムアミドの代表例である *N,N*-ジメチルホルムアミドは、工業的には、メタノールのカルボニル化、次いで、生成したギ酸メチルのジメチルアミンによる置換反応という2段階の方法によって得られている (eq. 5)。この製法においても、メタノールのカルボニル化は20 atm 以上の高压の一酸化炭素加圧下で行われている。

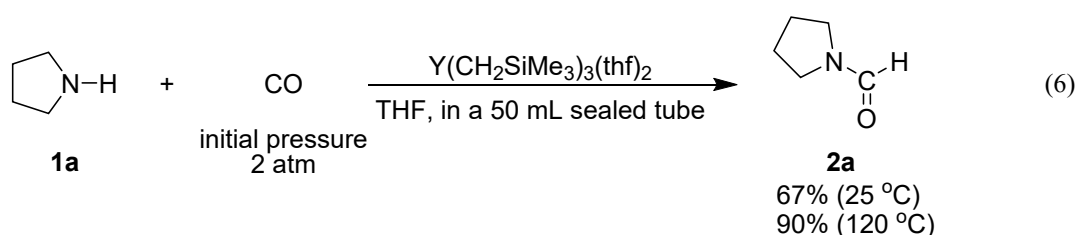


一酸化炭素は毒性も高く、高压下での反応は化学事故が起こった場合には甚大な被害を及ぼす。したがって、グリーンケミストリーの観点からも、反応はできる限り低压で行うことが望まれる。

## 3. 希土類金属触媒によるアミンのカルボニル化による *N*-置換ホルムアミドの合成

前述のように、カルボニル化反応は、触媒として一酸化炭素と相性のよい後周期遷移金属錯体を用いるのが“常識的”であるが、当研究室では“かたい酸”である希土類金属を中心金属とする錯体を触媒として用いるという“非常識的”な方法で、一酸化炭素 1-2 atm かつ室温という極めて穏やかな反応条件下で *N*-置換ホルムアミドの合成が実現されている。

ムアミドを選択的に得ることにすでに成功している (eq. 6)<sup>18,19</sup>



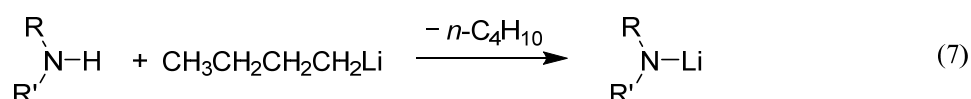
例えば、イットリウム錯体  $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2$  を触媒として用い、テトラヒドロフラン (THF,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) 溶液中、一酸化炭素初圧 2 atm, 室温という穏やかな反応条件下でピロリジン **1a** のカルボニル化反応を行うと、1-ホルミルピペリジン **2a** が 67% の収率で得られる。さらに、反応温度を 120 °C に上げると、一酸化炭素初圧は 2 atm のままの低圧であっても収率は向上し、90% 収率で **2a** を得ることが可能である。従来の触媒では、低一酸化炭素圧下では、反応を 120~140 °C の高温で行っても、十分な量のホルムアミドを得ることはできなかった。つまり、希土類金属触媒を用いることは“非常識的”でありながらも、従来の“常識的”な触媒をはるかに凌ぐ触媒活性を示したのである。しかし、希土類金属には高価なものも多く、また、触媒合成にも高価な (トリメチルシリル) メチルリチウム  $\text{LiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  を用いているところに改善の余地がある。

そこで、本研究では、さらに有効な触媒を見出すべく、*n*-ブチルリチウム ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$ , *n*-BuLi) を触媒として用いるアミンのカルボニル化反応について検討した。

#### 4. *n*-ブチルリチウム触媒によるアミンのカルボニル化による *N*-置換ホルムアミドの合成

*n*-ブチルリチウムはヘキサン溶液として市販されているため、有機合成反応において極めて有用な化合物であり、量論反応において頻繁に用いられている。しかしながら、有機合成反応の触媒として用いられた例はほとんどないといっても過言ではなく、触媒として用いることができれば、その意義は非常に大きい。

*n*-ブチルリチウムはヘキサン中では四量体あるいは六量体として存在している。THF 中では二量体または四量体として存在するが、反応性が高いため、0 °C では 2 時間で半減する。第一級あるいは第二級アミン共存下では瞬時に反応し、アミド錯体が生成する (eq. 7)。リチウムジイソプロピルアミド (lithium diisopropylamide, LDA) は、THF 中で二量体として存在することが知られている。



*n*-ブチルリチウムは水  $\text{H}_2\text{O}$  とも瞬時に反応するため、用いるアミン、ピロリジン **1a**, ピペリジン **1b**, モルホリン **1c**, ジエチルアミン **1d**, ジイソプロピルアミン **1e** はすべて、水酸化ナトリウム存在下で蒸留したものをを用いた。溶媒の THF は、市販の脱水試薬をそのまま用いた。反応は次のように行った。

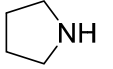
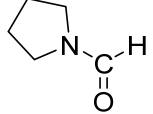
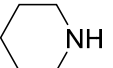
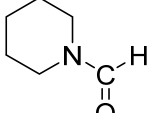
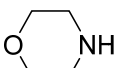
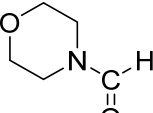
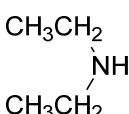
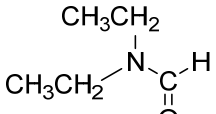
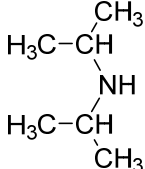
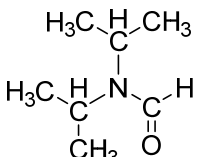
50 mL シュレンク管に磁器回転子を入れ、管内を窒素に置換したのち、シリンジを用いてアミン **1a-e** 2 mmol を加えた。次いで、THF 1.0 mL を加え、最後に 2.6 M ブチルリチウムヘキサン溶液を加えた。シュレンク管を密閉し、液体窒素で反応溶液を冷却して固化した後、真空ポンプを用いて管内を真空にした。これを常温で静置し、液体に戻した (溶液に溶けていた気体が出てくる)。この冷却-真空-常温に戻す操作をさらに 2 回繰り返すことにより、反応系内から空気を完全に除去した。さらに、もう一度、冷却後に容器内を真空にした後、一酸化炭素を充填した (ゲージ圧 1  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , 反応容器内の圧力は 2 atm になる)。この圧力は、アミン **1a-e** の転化率が 100% で、それと等モルの一酸化炭素が反応した時に、反応終了後 (室温) の容器内の圧力が 1 atm 程度になる圧力である。つまり、一酸化炭素による加圧は最低限になるようにした。続いて、反応容器をオイルバスに浸し、所定時間加熱攪拌することにより反応させた。反応終了後、ガスク

ロマトグラフィー (GC) を用いて分析した

**Table 1** に 5–30 mol % の *n*-ブチルリチウムを用い、アミン **1a-e** と一酸化炭素を 24 時間反応させた時の結果を示す。*n*-ブチルリチウムを用いた場合でも、低収率ではあるが、*N*-置換ホルムアミド **2a-e** のみを選択的に得ることに成功した。

5 mol % の *n*-ブチルリチウムを用いてピロリジン **1a** のカルボニル化を行うと、反応は 25 °C および一酸化炭素初圧 2 atm という極めて穏やかな条件下でも進行し、1-ホルミルピロリジン **2a** が収率 31% で得られた。ターンオーバー数 (turnover number (TON), 触媒サイクルの回る回数) は 6.2 と低いながらも、触媒サイクルが 6 回以上回っており、*n*-ブチルリチウムが触媒として働いていることは明らかである。また、**2a** 以外の生成物は見られず、選択率は 100% であった。しかしながら、反応温度を上げたり、触媒量を増やしたりして

**Table 1.** Carbonylation of amines catalyzed by *n*-butyllithium<sup>a</sup>

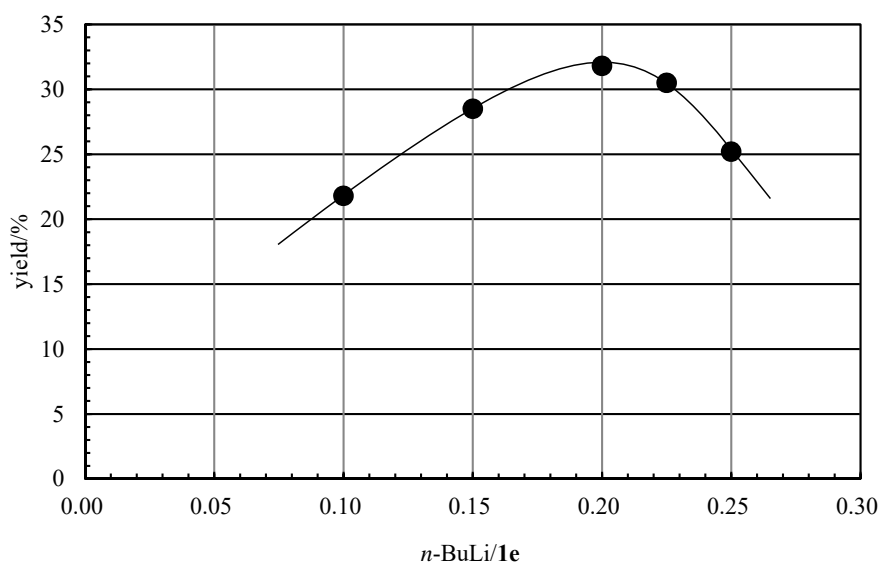
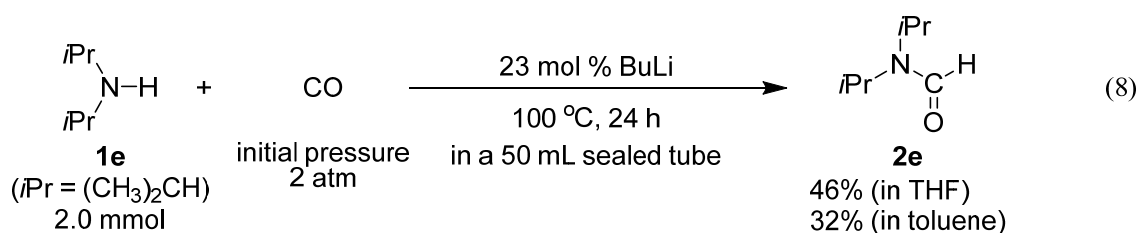
R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> N-H		CO	5–30 mol % <i>n</i> -BuLi		R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> N-C(=O)-H
<b>1a-e</b>		initial pressure 2 atm	THF, 24 h in a 50 mL sealed tube		<b>2a-e</b>
amines <b>1</b>		catalyst/mol %	temp/°C	products <b>2</b>	yield/% <sup>b</sup>
 <b>1a</b>	5	25	 <b>2a</b>	31	
	5	120		29	
	10	25		36	
	10	120		32	
	30	120		31	
 <b>1b</b>	5	25	 <b>2b</b>	22	
	5	120		33	
	10	25		13	
	10	120		23	
	30	120		40	
 <b>1c</b>	5	120	 <b>2c</b>	11	
	10	120		25	
	30	120		22	
 <b>1d</b>	5	120	 <b>2d</b>	10	
	10	120		25	
	30	120		28	
 <b>1e</b>	5	120	 <b>2e</b>	36	
	10	120		32	
	30	120		29	

<sup>a</sup> Amine **1**, 2.0 mmol; CO, 2 atm (initial pressure at room temperature); 2.6 M *n*-BuLi, 38 μL–0.23 mL; THF, 1.0 mL; in a 50 mL sealed tube. <sup>b</sup> GC yields.

収率の向上を試みたが、ほとんど効果は見られなかった。ピペリジン **1b**, モルホリン **1c**, ジエチルアミン **1d** を用いた場合も、収率は低いものの、それぞれ対応するホルムアミド **2b**, **2c**, **2d** が選択率 100% で得られた。通常、かさ高い置換基をもつ化合物はその立体障害のため、反応性は低下し、収率も低下する。しかし、ジイソプロピルアミン **1e** を用い、触媒 5 mol %, 120 °C の条件下で反応を行った場合、**1a-d** を用いた場合よりも収率が高かったことは、予測に反することであった。

ここで、イットリウム触媒とリチウム触媒の反応結果を比較してみる。アミン **1a-e** をイットリウム触媒  $Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2$  存在下、120–140 °C で 8–24 時間反応させると、**2a-d** は 58–90% 収率で得られるが、**2e** のみ 22% と低収率であった<sup>18,19</sup>。一方、*n*-ブチルリチウム存在下では、**2a-d** は最大でも収率 40% であり、いずれもイットリウム触媒を用いた場合よりも低収率であったが、**2e** の収率は 36% とイットリウム触媒を用いたときよりも高かった。

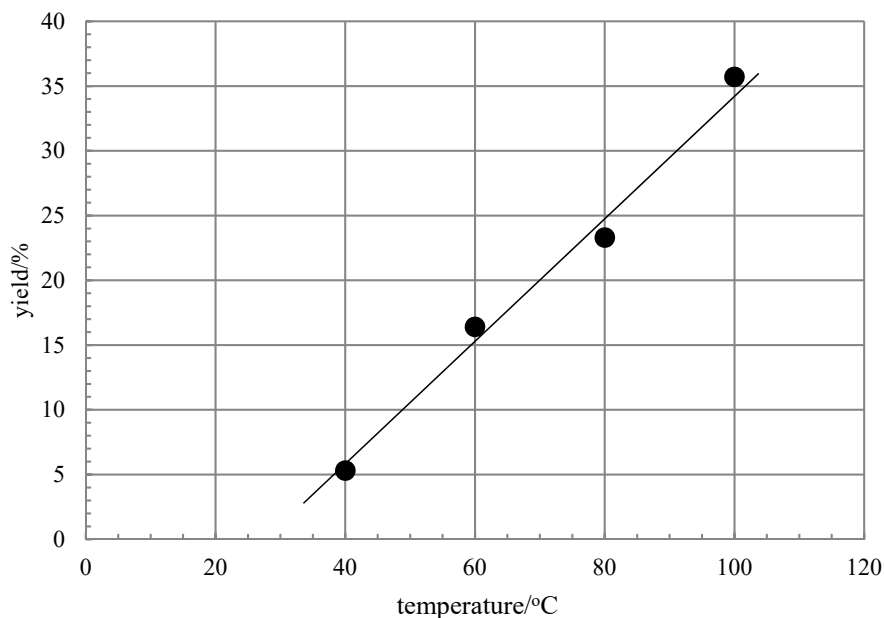
そこで、ジイソプロピルアミン **1e** のカルボニル化反応について、さらに詳細に検討した。23 mol % の *n*-ブチルリチウムを用い、100 °C で 24 時間反応させると、*N,N*-ジイソプロピルホルムアミド **2e** の収率は THF では 46%, トルエン中では 32% であった (eq. 8)。*n*-ブチルリチウムは、ヘキサン溶液中では四核あるいは六核の多核クラスター状態で存在していることが知られている。そのため、反応性が低く、*n*-ブチルリチウムを反応に用いる場合には、一般的に極性溶媒中で用いることが多い。THF 溶媒中では THF が Li に配位するため、クラスター構造が分解し、アミンと *n*-ブチルリチウムが反応しやすくなる。また、その結果生じるアミド錯体も多核クラスターを形成しにくくなるため、**2e** の収率も高くなったと考えられる。



Reaction conditions: diisopropylamine **1e**, 2.0 mmol; CO, 2 atm (initial pressure at room temperature); 2.6 M *n*-BuLi, 77  $\mu$ L–0.19 mL; THF, 1.0 mL; 100 °C; 24 h; in a 50 mL sealed tube.

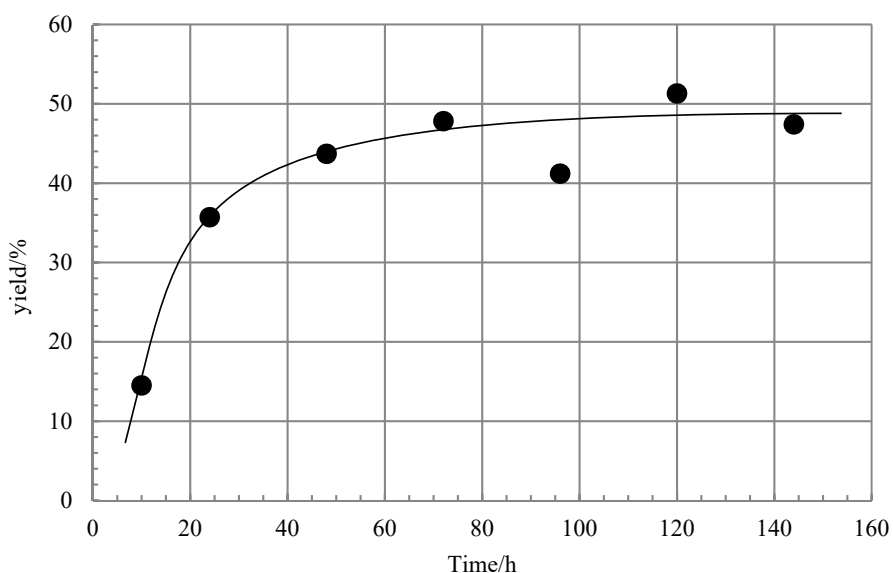
**Figure 1.** Relation of amounts of catalyst and yields in the carbonylation of diisopropylamine **1e**.

触媒量について詳細に検討したところ、前述の通り、触媒量を増やしても収率の大きな向上は見られず、*n*-ブチルリチウム/**1e** = 0.20 (20 mol %)のときに生成物の収率が最も高く、32%であった (**Figure 1**)。次に、反応温度について検討した。反応溶媒として THF を用いており、常圧での沸点が 66 °C であることから、40-



Reaction conditions: diisopropylamine **1e**, 2.0 mmol; CO, 2 atm (initial pressure at room temperature); 2.6 M *n*-BuLi, 0.18 mL (23 mol %); THF, 1.0 mL; 24 h; in a 50 mL sealed tube.

**Figure 2.** Relation of reaction temperature and yields in the carbonylation of diisopropylamine **1e**.



Reaction conditions: diisopropylamine **1e**, 2.0 mmol; CO, 2 atm (initial pressure at room temperature); 2.6 M *n*-BuLi, 0.18 mL (23 mol %); THF, 1.0 mL; 100 °C; in a 50 mL sealed tube.

**Figure 3.** Relation of reaction time and yields in the carbonylation of diisopropylamine **1e**.

100 °Cの範囲で行った。反応温度が高くなるとともに、**2e** の収率は直線的に増加し、100 °Cのときに 36% と最も高収率であった (**Figure 2**)。反応温度を 100 °C以上により収率が高くなることも予想されるが、温度を上げると一酸化炭素の溶媒への溶解量も減少するため、一概には判断することはできない。

**Figure 3** に反応時間の検討を行った結果を示す。反応時間の経過とともに収率は増加し、反応時間 72 時間のとき、収率は 47% となった。120 時間反応させても収率は 51% に留まり、大きな変化が見られなくなった。

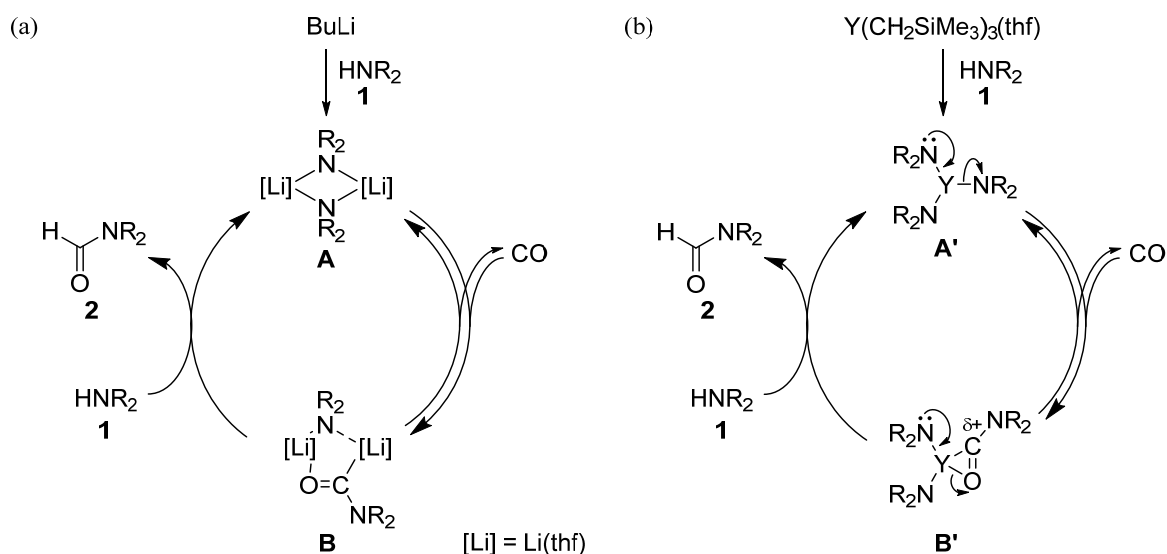
以上の結果から、アミン  $R_2NH$  のカルボニル化反応においては、中心金属のイオン半径 ( $Li^+ : 60 \text{ pm}$ ,  $Y^{3+} : 93 \text{ pm}$ )<sup>20</sup> や価数、アミド配位子  $R_2N^-$  の電子的な効果と立体障害の大きさが触媒活性に大きな影響を与えていると推測される。

*n*-ブチルリチウムを用いたアミンのカルボニル化反応の推測される反応機構を **Scheme 1** (a) に示す。*n*-ブチルリチウムは、THF 溶媒中でジイソプロピルアミン **1e** と反応して、ジイソプロピルアミドリチウム(LDA) を生じ、二量体  $[LiNiPr_2]_2(thf)_2$  ( $iPr = CH(CH_3)_2$ ) として存在することが知られている (eq. 9)<sup>21</sup>。他のアミンを用いた場合にも反応性は大きく異なることから、同様に二量体  $[LiNR_2]_2(thf)_2$  **A** として存在すると推測される。



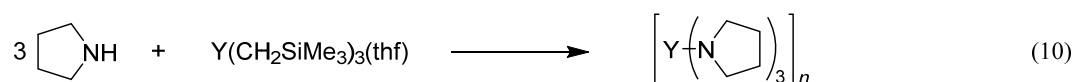
次いで、**A** の Li-N 結合に一酸化炭素 CO が可逆的に挿入し、(アミノカルボニル) リチウム **B** が生成する。その後、アミン **1** との反応によりプロトンを得て、ホルムアミド **2** がリチウムから脱離し、リチウムアミド **A** が再生する。そのため、*n*-ブチルリチウム/アミン比が大きくなると、**B** に対するアミンの量が相対的に少なくなり、ホルムアミドの脱離が進みにくくなるため、触媒量を増やしすぎると収率が低下すると考えられる (**Figure 1**)。また、反応開始直後は触媒に比べて多量のアミンが存在しているが、反応が進むにつれてホルムアミドが増加し、アミンが減少する結果、**B** に対するアミンの量が相対的に少なくなるため、反応時間を延ばしても反応は進まず、収率 50 %程度で止まってしまうと考えられる。

一方、イットリウム錯体  $Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2$  は 3 つの (トリメチルシリル) メチル基を有しており、THF 溶媒中でピロリジン **1a** と反応させるとトリアミド錯体  $[Y(NC_4H_8)_3]_n$  が生成することが知られている (eq. 10)。



**Scheme 1.** Plausible mechanisms of carbonylation of amines. (a) Li catalyst (b) Y catalyst

この錯体は、ほとんどの溶媒に溶けないことや元素分析の結果から、THFは配位しておらず、単核ではなく多核クラスター状の構造をとっていると推測される。このトリアミド錯体を触媒として用いても **1a** のカルボニル化が進行する。



イットリウム錯体を用いた場合に推測される反応機構を **Figure 1 (b)** に示す。イットリウム錯体  $\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_3(\text{thf})_2$  は THF 溶媒中、アミン  $\text{R}_2\text{NH}$  と反応し、トリアミドイットリウム  $[\text{Y}(\text{NR}_2)_3]_n$  **A'** が生成する。次いで、Y-N 結合に一酸化炭素 CO が可逆的に挿入し、(アミノカルボニル) イットリウム **B'** が生成する。その後、アミン **1** との反応によりプロトンを得て、ホルムアミド **2** がイットリウムから脱離し、トリアミドイットリウム **A'** が再生する。かさ高い置換基をもつジイソプロピルアミン **1e** を用いた場合に **1a-d** を用いた場合よりも収率が低かったのは、立体障害のため、**A'** と一酸化炭素、あるいは **B'** とアミン **1** の反応が阻害されたためと考えられる。

リチウムとイットリウムの反応性の違いの理由は、次のように考えられる。モノアミドリチウム **A** ではアミド基が1つしか配位していないのに対し、トリアミドイットリウム **A'** ではアミド基が3つ配位しているため、非共有電子対をもつアミド窒素がイットリウムに電子を供与するため、他のアミド窒素の求核性が高まり、一酸化炭素との反応性が高くなる。また、(モノアミノカルボニル) イットリウム **B'** においても、アミド窒素がイットリウムに電子を供与するため、モノアミノカルボニル基が解離しやすくなっており、(モノアミノカルボニル) リチウム **B** よりも反応性が高いと推測される。

## 5. まとめ

本研究では、*n*-ブチルリチウムを用いたアミンのカルボニル化反応について検討した。その結果、*n*-ブチルリチウムを用いた場合でも、*N*-置換ホルムアミドを得ることに成功した。これまで、リチウム触媒を用いてアミンのカルボニル化に成功した例は知られていない。したがって、本反応は、リチウム触媒によるアミンのカルボニル化の最初の例である。また、低圧の一酸化炭素圧でアミンのカルボニル化に成功した例は、ルテニウムカルボニル錯体触媒<sup>17</sup>、当研究室で見出された希土類金属触媒<sup>18,19</sup>以外にはなく、低圧の一酸化炭素圧でアミンのカルボニル化に成功した数少ない例の1つである。

収率は最高で50%とあまり高くなかったが、*N*-置換ホルムアミド以外の生成物は見られなかった。反応条件を変えても収率の大きな向上は見られなかったが、本反応はアミド選択率が100%の反応である。したがって、例えば、反応蒸留（反応させながら蒸留する）を行えば、蒸留により未反応のアミンを分離して反応器に戻し、生成物の*N*-置換ホルムアミドのみを取り出すことが可能であるので、アミンをすべて*N*-置換ホルムアミド変換することは可能であると推測される。

しかし、本反応の意義はそれだけにはとどまらない。*n*-ブチルリチウムは、有機合成反応には頻繁に用いられるとても有用な試薬であるが、通常、反応基質の当量を用いられており、アニオン重合触媒などを除けば、有機合成反応の触媒として用いられることはほとんどなく、アミンのカルボニル化反応の触媒として働いたことは化学的には“想定外”と言ってもよい。また、“かたい酸”に分類される *n*-ブチルリチウムは“やわらかい塩基”である一酸化炭素とは相性がよくないとされ、通常、一酸化炭素を用いる反応に *n*-ブチルリチウムを用いることはないため、アミンのカルボニル化反応に *n*-ブチルリチウムを用いたことも化学的には“想定外”である。つまり、アミンのカルボニル化反応において *n*-ブチルリチウムが触媒として働いたことは、二重に“想定外”のことであり、非常に有意義で価値のあることである。



## 参考文献

- 1 Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581.
- 2 Heck, R. F.; Nolley, Jr., J. P. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320.
- 3 総説 : Heck, R. F. *Org. React.* **1982**, *27*, 345; A. de Meijere, F. E. Meyer *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379; Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009.
- 4 King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683; Negishi, E.; King, A. O.; Okukado, N. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821.
- 5 総説: Negishi, E. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340.
- 6 Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437; Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866.
- 7 総説 : Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chemical reviews* **1995**, *95*, 2457.
- 8 山本明夫, 有機金属化学, 裳華房, 1982.
- 9 Dombek, B. D.; Angelici, R. J. *J. Catal.* **1977**, *48*, 433.
- 10 Tsuji, Y.; Ohsumi, T.; Kondo, T.; Watanabe, Y. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 333; Suss-Fink, G.; Langenbahn, M.; Jenke, T. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 103.
- 11 Sternberg, H. W.; Wender, I.; Friedel, R. A.; Orchin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3148.
- 12 Durand, D.; Lassau, C. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *28*, 2329.
- 13 Martin, W. E.; Farona, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *206*, 393.
- 14 Jenner, G.; Bitsi, G.; Schleiffer, E. *J. Mol. Catal.* **1987**, *39*, 233.
- 15 Saegusa, T.; Kobayashi, S.; Hirota, K. Ito, Y. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *49*, 6125; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 2610.
- 16 Yoshida, Y.; Asano, S.; Inoue, S. *Chem. Lett.* **1984**, 1073.
- 17 Byerley, J. J.; Rempel, G. L.; Takebe, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1482.
- 18 鈴木俊彰, 侯召民 第 55 回有機金属化学討論会 P3C-20 (2008).
- 19 鈴木俊彰, 佐藤可奈, 侯召民 日本化学会第 4 回関東支部大会(2010) P1-087.
- 20 Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Edn., Cornell University Press, Ithaca, N. Y. (1960).
- 21 Collman, D. B.; *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 448.