

## 光反応性をもつ複核有機金属錯体

永島, 英夫  
九州大学機能物質科学研究所

鈴木, 昭洋  
豊橋技術科学大学大学院材料システム工学専攻

<https://doi.org/10.15017/7884>

---

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 11 (2), pp.175-180, 1997-12-15. 九州大学機能物質科学研究所  
バージョン :  
権利関係 :

# 光反応性をもつ複核有機金属錯体

永島英夫・鈴木昭洋\*

## Photoreactive Dinuclear Organometallic Complexes

Hideo Nagashima, Akihiro Suzuki\*

Thermal or photochemical isomerization of dinuclear carbonyl species bound to conjugate  $\pi$ -systems is presented. Typically, irradiation of a diiron carbonyl complex,  $(\mu_2:\eta^3:\eta^5\text{-acacenaphthylene})\text{Fe}_2(\text{CO})_5$  (**3**), induced the haptotropic rearrangement to give the isomer **4**. The product reverted to **3** by protecting its solution from the light with an enthalpy change of 2 kcal/mol. The activation energies estimated from the kinetic data of the revert process (**4** to **3**) were  $\Delta H^\ddagger_{298} = 21$  kcal/mol, and  $\Delta S^\ddagger_{298} = -6$  cal/mol $\cdot$ deg. Similar haptotropic rearrangement was observed in thermal and photochemical reactions between two haptotropic isomers of  $(\mu_2:\eta^3:\eta^5\text{-guaiazulene})\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ , **7** and **8**. Interconversion between **7** and **8** occurred both thermally and photochemically; the thermal equilibrium ratio between **7** and **8** was 55 : 45, whereas the isomer ratio at the photostatic state was 35 : 65. The results showed that dinuclear metal carbonyls, in particular the compound **3**, can capture energy by undergoing a transformation to a metastable species.

### 1. 緒言

ある分子の二つの異性体が、熱的および光化学的に相互変換する現象のうち、熱力学的に安定な異性体に光を照射することにより準安定な異性体を生成し、のち、得られた異性体を光遮断下におくことにより、熱力学的に安定な異性体に逆異性化する性質を持っている物質は、光エネルギーを構造変化をおこしながら吸収し、それをある条件下で熱エネルギーとして放出してもとの構造に戻る、という性質を持っている点で、原理的には光エネルギーの貯蔵デバイスと考えることができる。<sup>(1)</sup>有機化合物においては、とくに光環化付加反応を利用して、高歪み化合物を合成し、熱過程でもとの化合物を再生する系が、ノルボルナジエンやシクロファンを中心に詳細に研究されている。<sup>(1)</sup>これらの有機化合物による光エネルギー蓄積系の研究が、吸収波長、エンタルピー蓄積能、熱力学的に準安定な化合物の速度論的安定性、量子収率、繰り返し耐久性まで含めて多くの研究がおこなわれている

のに対し、有機金属錯体における同様な光エネルギーの蓄積デバイスの可能性については、1983年に、偶然の機会から Vollhardt らにより Scheme 1 に示す反応が見出されるまで報告されていなかった。<sup>(2a)</sup>

錯体 **1** は、フルバレンと  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  から合成される黄色の結晶であるが、この錯体に溶液中で、 $\lambda_{\text{max}} = 350$  nm の光を照射すると、無色の錯体 **2** に変化する。興味深いことに、この逆反応は加熱により溶液中および結晶状態で進行し、結晶中では約 30 kcal/mol の発熱を伴って錯体 **1** が再生する。Vollhardt らは、この事実を速報として 1983年に簡単に報告したのち 14年を経て、今年の J. Am. Chem. Soc. にその詳細を報告し、効率的な光エネルギー蓄積デバイスとしての可能性を提案している。<sup>(2b)</sup>

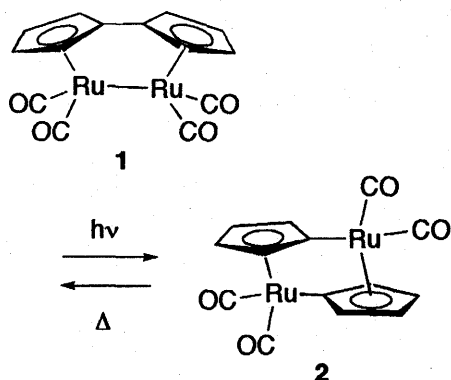
この Vollhardt の報告は、今年の Chem. Eng. News にもトピックスとして取り上げられている。<sup>(2c)</sup>光エネルギー蓄積デバイスとして、有機金属複核錯体の潜在的な可能性を示したことに意義があるが、同時に、未知の機能を有すると期待される金属クラスター（金属の集合体）の化学において、その特異的な機能を引き出す鍵として、光反応があることを示唆している上でも重要である。

有機遷移金属錯体の光化学については、とくに単核錯体についての研究が多くおこなわれているが、複核錯体、さらには、金属クラスターに関する研究は多くない。<sup>(3)</sup>最近の光化学の進歩、とくに、短寿命反応活性種のスベ

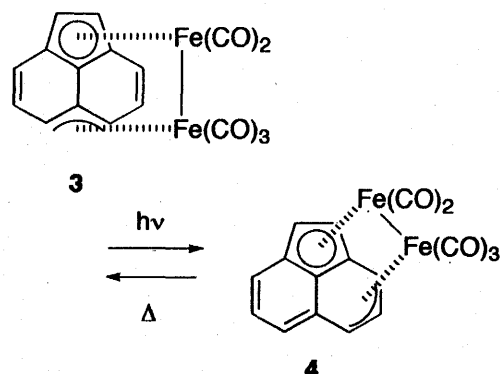
受理日 1997年10月1日

本論文を名誉教授田代昌士先生に献呈する。

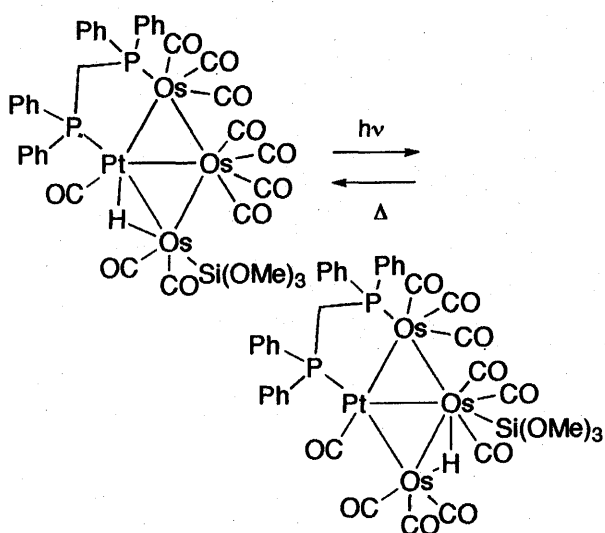
\*豊橋技術科学大学大学院材料システム工学専攻  
(平成9年度機能物質科学研究所特別研究学生)



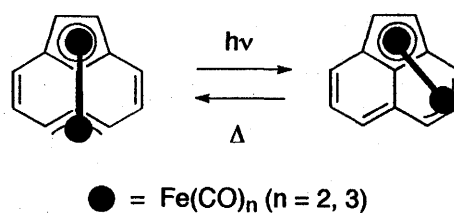
Scheme 1



4



Scheme 2



Scheme 3

クトルの捕捉に関する研究が、簡単な構造を持つ複核金属カルボニル錯体を用いて活発に行なわれているが<sup>(4)</sup>、Vollhardt のように、光エネルギー蓄積デバイスと考えられるような、可逆的な異性化反応の例としては、Scheme 2 に示すようなヒドロシランの酸化的付加反応を含むクラスターの報告があるのみである。<sup>(5)</sup>

われわれは、有機金属クラスターの合成とその機能開発を研究テーマとしてとりあげているが、その研究途中で、Scheme 3 に示すようなアセナフチレンを配位子とする鉄複核錯体 3 が、光照射により異性体 4 に異性化すること、ならびに、この異性体 4 は光遮断下熱過程で、3 へ逆異性化する反応を見出した。<sup>(6)</sup>この異性化反応は、共役π電子配位子上で金属種が移動する、ハプトトロピック転位と呼ばれる現象で、熱過程による異性化についての研究例は多いが、光が関与した異性化についての報告はわれわれの知るかぎり、この例が初めてである。また、この反応が、光照射により 2 kcal/mol 熱力学的に不安定な異性体を生成し、熱過程でもとの安定な錯体に戻ることから、エネルギー的には些少であるが、エネルギー

蓄積系の範疇に入る反応である。また、反応前後の鉄原子の位置を考えると、Scheme 3 に模式的に示すように、5員環に配位した鉄原子を中心に、もうひとつの鉄原子が時計の振り子のように、アセナフチレンのπ電子上を行き来する反応であり、一種の光スイッチのような挙動と考えることが可能である。

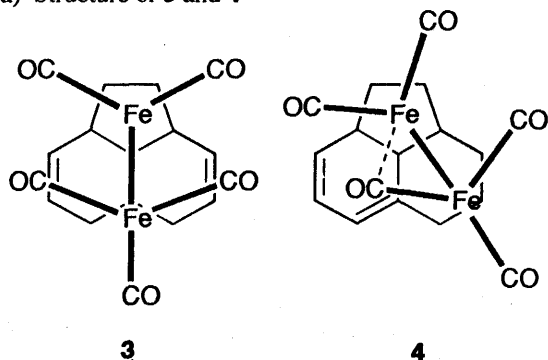
本報告では、このアセナフチレン鉄複核錯体の光異性化について、ならびに、その延長としての、グアイアズレン類縁体の反応について、われわれの研究成果をまとめ、その将来性について議論する。

## 2. 結果と考察

### 2.1 アセナフチレン鉄複核錯体の光異性化

錯体 3 の合成は、アメリカの研究者により 1960 年代から 70 年代初頭にかけて検討された。3 は  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  とアセナフチレンを溶媒中で加熱することにより、あるいは、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  とアセナフチレンを溶媒中で光照射することにより生成する褐色結晶で、その結晶構造解析から、Figure 1(a) に示すような  $C_s$  対称をもつ構造が明らかとなっている。この錯体の異性体としての 4 は、この結晶構造を報告した論文で、生成する可能性を指摘されているが、この時点では存在を示唆する証拠は得られていなかった。われわれは、この錯体の  $^1\text{H NMR}$  を測定中に太陽光に NMR 管をさらすと、3 とは異なる物質に由来すると考えられるピークが出現することに気がついた。そこ

(a) Structure of 3 and 4



(b) Molecular structure of 4

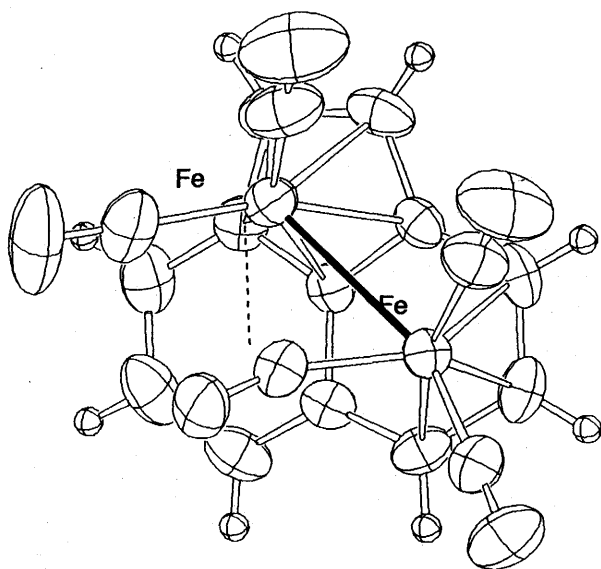


Figure 1. Structures of diiron complexes.

で、積極的にこの溶液を光照射したところ、Figure 2 に示すように照射時間に比例して、3 に由来するピークが減少し、ほぼ1時間以内に新しい化合物に由来するピークへと変化することが明らかとなった。3 はその対称構造を反映して、 $^1\text{H NMR}$  においては、アセナフチレン配位子に帰属されるプロトンは4種類観察される。一方、新しい化合物は8種類のプロトンからなり、非対称な構造をもつ異性体ではないか、と推定された。この反応の波長依存性を、長波長パスフィルターを用いて行ったところ、520 nm 以下の光をカットしても反応が進行するのに対し、680 nm 以下の光をカットすると反応がおこらないことが明らかとなった。

光を照射して3を異性化させた溶液を冷却することにより褐色の単結晶が得られたため、この結晶構造解析をおこなったところ、Figure 1 (b) に示すように、異性体4であることが明らかとなった。異性体4の構造的特徴としては、3と同様に、1つの鉄原子がアセナフチレンの5員環の炭素とほぼ等距離で存在し、 $\eta$ -シクロペンタジ

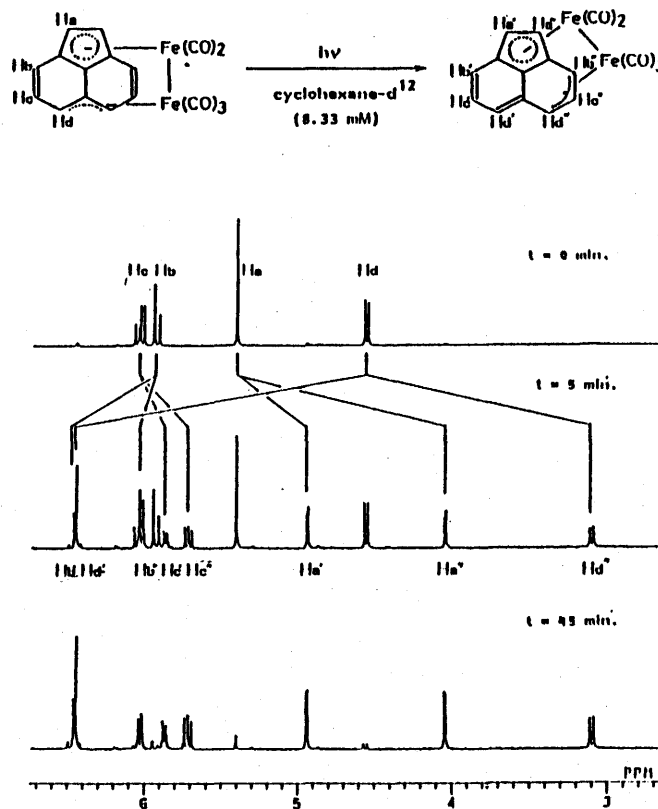
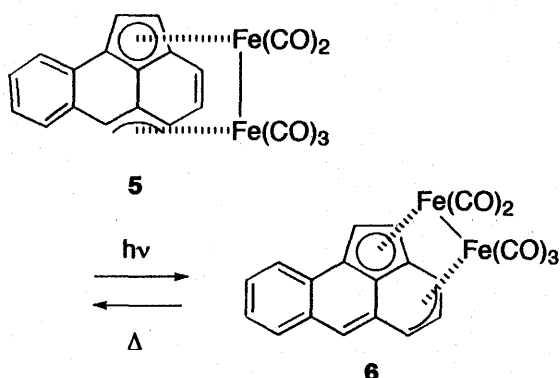


Figure 2. Change of  $^1\text{H NMR}$  spectrum by photo-irradiation of 3.

エンル型の配位である。一方、他の鉄原子はアセナフチレンの6員環内の3つの炭素に $\pi$ -アリル型の配位をしている。この配位様式は、錯体3と同様であるが、 $\pi$ -アリル配位子を形成するアセナフチレン上の炭素が異なっている。3と4との構造的な相違点は、上の $\eta$ -シクロペンタジエンル、 $\pi$ -アリル配位を安定にとるために、4の鉄-鉄結合が3に比較して長くならざるを得ないことである。これを補うためか、3においては $\pi$ -アリル配位子を持つ鉄原子に配位している3つのCO配位子がいずれも末端配位子であるのに対し、4においては、そのうちの1つがセミ架橋している。このセミ架橋配位子は、結晶中での構造の特徴であり、固体状態のIRでこの構造に由来する特性吸収が観察されるが、溶液中での $^{13}\text{C NMR}$ では、低温(-80 $^{\circ}\text{C}$ )においても観察されない。溶液中では、この鉄原子上の3つのCO配位子は早く交換していると考えられる。

錯体4は、結晶状態ではX線結晶構造解析が可能なくらい安定に存在するが、溶液中では光を遮断すると容易に異性化して3に戻る。この変化をUVスペクトルで追跡したところ、等吸収点を持つきれいなチャートが得られた。そこで、この4から3への反応の反応速度を $^1\text{H NMR}$ を用いて追跡したところ、4の濃度に対して1次反



Scheme 4

応であると仮定した場合に良好な直線が得られた。狭い温度幅での測定 (15, 22, 30℃) であるが、その熱力学的パラメーターは、298 K において  $\Delta H^\ddagger_{298} = 21 \text{ kcal/mol}$ 、 $\Delta S^\ddagger_{298} = -6 \text{ cal/mol}\cdot\text{deg}$  と見積もられた。また、それぞれの温度に保って光遮断下で長時間放置したのちに  $^1\text{H}$  NMR を詳細に検討すると、3 の溶液中に微量の 4 が存在し、温度が上がるとその割合が増加することが明らかとなった。その存在比より、3 が 4 よりも、約 2 kcal/mol の熱力学的に安定であることが示唆された。

以上述べてきたように、アセナフチレンの配位した鉄複核錯体には、2つの異性体が存在し、その異性体間で熱過程、光過程双方での相互変換が起こる。この2つの異性体の熱力学的平衡比と、光定常状態での異性体比が大きく異なり、熱力学的には 3 が有利であるのに対し、照射下では 4 の生成が圧倒的に有利である。この例ほど異性体比の逆転が顕著ではないが、アセナフチレン誘導体であるアセアンスリレンを配位子とする鉄複核錯体でも、熱平衡状態での異性体比と光定常状態での異性体比が異なる現象が観察された。<sup>(9)</sup> (Scheme 4)

アセアンスリレンと  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  と反応させることにより、アセアンスリレンを配位子とする鉄複核錯体が単独の異性体として得られた。この結晶構造解析の結果から、得られた異性体 5 がアセナフチレン誘導体 3 と同様な構造であることが明らかとなった。この錯体を、高圧水銀灯で光照射すると、新しい異性体 6 が生成した。この光異性化を  $^1\text{H}$  NMR で追跡すると、室温約 2 時間で 5 と 6 の比が 2:1 になったところで定常状態となった。6 は分取 TLC により少量であるが単離することができ、その  $^1\text{H}$  NMR から 6 の構造が示唆された。6 から 5 への熱異性化は、光遮へい下でベンゼン中で 80℃ に加熱することにより、完全に進行した。

この事実は、様々なアセナフチレン誘導体を用いて、3 や 5 に類似した鉄複核錯体を合成すれば、同様な光異性化が達成できる可能性を示唆している。また、その配位

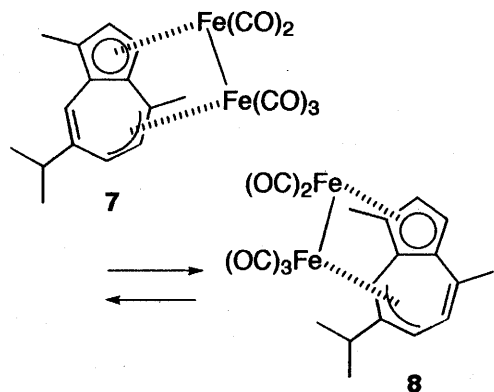
子の構造により、熱平衡状態での異性体比と光定常状態での異性体比が、アセナフチレン錯体とアセアンスリレン錯体の差で見られたように異なることが予想される。配位子と異性体比の相関は、この化学全般を理解する上で重要な課題であるが、残念ながら、アセナフチレン誘導体が必ずしも短いステップでの合成が容易ではないことと、とくにアセナフチレンの 5, 6 位に置換基を導入すると、鉄錯体を合成することが難しい問題点がある。これまでに、アセフェナンスリレン、5,6-ジメチルアセナフチレンの複核鉄錯体の合成を試みたが、現在のところ錯体ができていない。他の誘導体合成を含めたさらに詳しい研究を今後検討する予定である。

## 2. 2 グアイアズレン鉄 2 核錯体の光異性化

錯体 3 - 6 の配位状態を簡単に考えると、2つの鉄原子が、アセナフチレン上に存在する共役した  $\pi$  電子 (12 電子) を、1つの鉄原子は  $\eta$ -シクロペンタジエニル型配位 (5 電子配位) をとるように、一方、他の鉄原子は  $\pi$ -アリル型 (3 電子配位) をとるように分け合って錯体を形成しているものと考えられる。構造上、 $\eta$ -シクロペンタジエニル型配位をとるためには 5 員環が必要であり、アセナフチレンの構造中では 1 か所しかないが、シクロペンタジエニル配位に消費されない残りの 7 つの  $\pi$  電子は、 $\pi$ -アリル型配位に利用することが可能である。錯体 3 と 4 の配位様式は、配位していない  $\pi$  電子が炭素-炭素 2 重結合を形成して安定化するように  $\pi$ -アリル型配位をとった場合の 2 つの異性体であり、これら 2 つが安定に存在することは容易に理解できる。一方、この 2 つの異性体間の相互変換は、アセナフチレン自体が共役化合物であることから、3 の  $\pi$ -アリル型配位から、4 の  $\pi$ -アリル型配位へ、鉄原子が  $\pi$  電子の上を滑るように移動すれば達成される。いいかえれば、共役した 8 個以上の  $\pi$  電子をもち、骨格中に 5 員環を含む化合物が存在すれば、その鉄複核錯体はアセナフチレン錯体同様の反応を示すはずである。

アズレンはこのような条件を満たす化合物の一つであり、Cotton らにより 1970 年代初めにその鉄 2 核錯体の合成がおこなわれている。<sup>(10)</sup> そのうち、とくにグアイアズレンを配位子とする鉄複核錯体については、グアイアズレンが無置換アズレンと異なり、 $C_s$  対称をもたないため、鉄複核錯体を合成すると、2つの異性体 7, 8 が生成する。(Figure 3) この 2 つは、カラムクロマトグラフィーにより分離することが可能で、それぞれを単離後に結晶構造解析した報告がある。<sup>(10)</sup> この 2 つの異性体間の、熱過程での相互変換は Cotton らの文献中에서도起こっているのではないかと指摘されていたが、詳細は明らかではなかった。

われわれは、この 2 つの異性体を単離し、Cotton らの研究当時には明らかでなかった、NMR での錯体の詳細な



$$h\nu \text{ 7 : 8} = 35 : 65$$

$$\Delta \text{ 7 : 8} = 55 : 45$$

Scheme 5

解析をおこなった。また、異性体間の相互変換の追跡を、アセナフチレン鉄複核錯体の場合と同様に、熱過程および光過程双方で検討した。その結果、Scheme 5 に示すように、両方の過程で異性化が進行することを明らかにした。

<sup>1</sup>H NMR で測定した時間による異性体比の変化を Figure 4 に示す。熱反応は 70 から 100 °C の温度範囲ですみやかに進行した。反応は本質的に可逆であり、その平衡比は [7]:[8]=55:45 であり、異性体間の熱力学的エネルギー差は 0.1 kcal/mol 程度と小さい。対向反応と仮定して解析した熱力学的パラメーターは、373 K において  $\Delta H_{373}^\ddagger = 23 \text{ kcal/mol}$ 、 $\Delta S_{373}^\ddagger = -15 \text{ cal/mol}\cdot\text{deg}$  と見積もられた。光反応も同様に、干渉フィルターを用いた 3 つの波長の光で 2 つの単離した異性体を用いて追跡した。反応は、400, 500, 600 nm の光でいずれも進行し、最終的な異性体比は [7]:[8]=35:65 に収束した。

鉄とルテニウムは周期表で同族であり、同様な構造を持つ錯体が合成可能である。しかし、この両者は一般的に物性や反応性の上では、かなりの差があり、光異性化における差に興味もたれる。アセナフチレンを配位子として用いた場合、ルテニウムを金属中心とする類縁体を合成しようとする、3核錯体が選択的に生成し、複核錯体を合成することができない。ところが、グアイアズレン配位子を用いた場合にはルテニウム類縁体を作ることができる。得られた錯体は、鉄錯体と異なりオレンジ色のオイルである。2つの異性体は低温でカラムクロマトグラフィーを行うことにより、分離が可能であるが、-20°C 以上では容易に熱異性化がおこる。熱力学的な平衡比は、鉄錯体と同様に 55:45 である。不安定であるため詳細な検討が遅れているが、熱反応の進行しない -40 °C における光異性化はすみやかに進行し、55:45 で定常状態に達する。鉄とルテニウムの差を知る手掛かりとして興味深い。

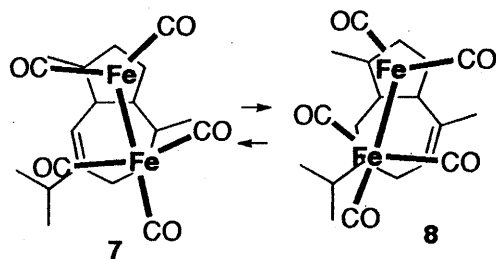


Figure 3. Structure of 7 and 8

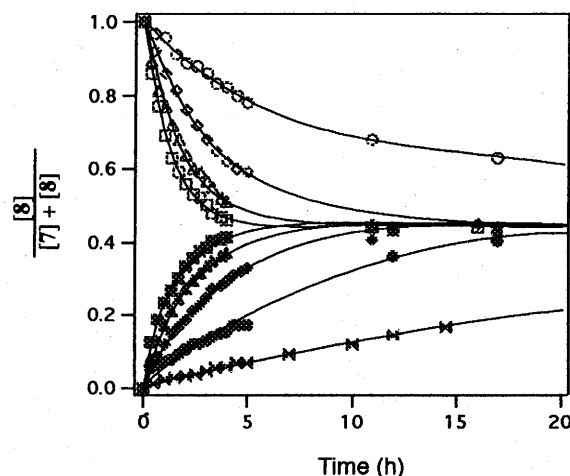


Figure 4. Time-conversion plots of thermal interconversion between 1a and 1b  $T=355\text{K}$  (●,○), 367K (◆,◇), 373K (▲,△), 378K (■,□), 343K (◐,◑).

以上述べてきた結果は、グアイアズレンが配位した鉄複核錯体においても、アセナフチレン錯体同様に、光、熱両過程での 2 つの異性体間の相互変換がおこること、ならびに、その最終的な異性体比は、アセナフチレン錯体ほど顕著ではないが、熱過程、光過程において異なることを示している。この熱力学的な平衡比がアセナフチレン錯体と比較して小さいことは、アセナフチレンの 2 つの異性体間の構造に、 $\pi$ -アリル配位の構造、鉄-鉄結合の距離、セミ架橋 CO 配位子の存在など大きな差があるのに対し、グアイアズレン上の 2 つの置換基であるメチル基とイソプロピル基の電子的な影響に差がないこと、2 つの異性体の構造において、メチル基、イソプロピル基ともに立体的な影響の差が大きくないこと、 $\pi$ -アリル基の配位様式や鉄-鉄結合距離に顕著な差が見られないことが結晶構造から示唆されることから妥当である。一方、光過程においては、励起状態の構造と、励起状態からの反応経路が明かでないため、その差を議論することは難しいが、おそらく、基底状態に見られるような鉄-鉄結合の結合状態や  $\pi$ -アリル基の配位様式の差が励起状態でも存在し、光定常状態での異性体比を決定しているものと考えられる。

### 3. 結 言

2つの異性体をもつ有機金属錯体において、その相互変換が、光過程、熱過程双方でおこり、かつ、その最終的な異性体比（熱力学的な平衡比と光定常状態での異性体比）が大きく異なる化合物は、緒言で述べたようにVollhardtらにより、潜在的な光エネルギー蓄積デバイスであると提案されている。また、その異性体の色が大きく異なる場合のフォトクロミックな性質にも興味もたれる。

本報告で示したアセナフチレン、グアイアズレン鉄複核錯体の反応は、このような光反応性が、環状共役 $\pi$ 電子系を配位子とする複核有機金属錯体において、ハプトトロピック転位という形で発現することを示した初めての例である。とくにアセナフチレン錯体においては、熱過程と光過程で2つの異性体が選択的に生成し、光過程で生成した熱力学的に準安定な異性体が結晶状態では十分な安定性を持ち、溶媒に溶かすことにより熱過程で安定な化合物へ戻る。これは、光エネルギーを安定な形で蓄積するという光エネルギー蓄積デバイスの1つの条件を満たしている。また、アセナスリレン錯体、グアイアズレン錯体で、異性体比についてはアセナフチレンに及ばないが、やはり、熱過程と光過程における異性体比が異なることを見出した。これらの錯体は、共役 $\pi$ 電子配位子であるアセナフチレン類やアズレン類に様々な置換基を導入することにより、その性質を制御することが可能であると予想される。また、グアイアズレンの例で示したように、鉄のかわりにルテニウムあるいはオスミウムを使用する、カルボニル配位子のかわりに、イソニトリル、ホスファイトといった配位子を利用することにより、さらにバラエティーに富んだ錯体合成が可能であり、今後、その錯体構造と異性化反応の相関が、これまで踏み込んで研究をおこなっていなかった固体状態での光異性化、熱異性化の研究も含めて、明らかになるように研究を進めていきたいと考えている。これらの中から、光エネルギー蓄積デバイスとしての適性をもつ錯体の合成も可能であろう。

また、本稿では反応機構について触れなかったが、この反応の機構、とくに、励起状態の錯体の構造には興味もたれる。緒言で述べたように、簡単な複核カルボニル錯体の光化学が、最近、最新の装置を使用して検討されつつあり、金属-金属結合のホモリスによる金属中心ラジカルの生成、一酸化炭素配位子の解離による配位不飽和種の生成などの1次反応経路が明らかになっている。また、拡張ヒュッケル計算の結果<sup>(11)</sup>は、この2反応以外に、光励起による金属と共役 $\pi$ 電子配位子の炭素との間の結合の活性化がおこることを示唆している。これらにより生じた活性種は、単にハプトトロピック転位を起こす形で基底状態に戻る以外に、積極的に他の分子と

反応することにより、その分子を配位活性化し、化学変換を起こす可能性も秘めており、これを利用すれば新しい触媒反応の構築も可能である。

光の有効利用は21世紀の課題であるとされる。無限の可能性をもつ光機能性分子には、これまで共役 $\pi$ 系が大きな寄与を果しており、本研究所からも田代名誉教授の研究室を初め、多くの優れた研究が報告されてきた。その共役 $\pi$ 系の機能をさらに引き出すことを目的に、最近では「共役 $\pi$ 系の3次元化」という提案がおこなわれている。その3次元化のひとつの手法として、共役 $\pi$ 系を遷移金属に配位させることによる機能の追求は、本報告のハプトトロピック転位を初めとして、今後さらに発展が期待されるテーマである。

### 文 献

- (1) 代表的な成書：山田瑛、戸嶋直樹、金子正夫編、「光エネルギー変換」(1983)学会出版センター。  
Wayne, R. P., "Principles and Applications of Photochemistry" (1988) Oxford Science Publications.
- (2) (a) Vollhardt, K. P. C., Weidman, T. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 1676. (b) Boese, R., Cammack, J. K., Matzger, A. J., Pflug, K., Tolman, W. B., Vollhardt, K. P. C., Weidman, T. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, (1997) 6757. (c) *Chem. Eng. News*, July **28** (1997) 31.
- (3) For reviews, Meyer, R. J., Caspar, J. V., *Chem. Rev.* **85** (1985) 187. Geoffroy, G. L., Wrighton, M. S. "Organometallic Photochemistry" (1979) Academic Press.
- (4) Vitale, M., Lee, K. K., Hemann, C. F., Hille, R., Gustafson, T. L., Burnsten, B. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 2286, and references cited there in.
- (5) R. D. Adams, Cortopassi, J. E., Aust, J., Myrick, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 8877.
- (6) (a) Nagashima, H., Fukahori, T., Itoh, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 786. (b) Nagashima, H., Fukahori, T., Nobata, M., Suzuki, A., Nakazawa, M., Itoh, K. *Organometallics*, **13** (1994) 3427.
- (7) King, R. B., Stone, F. G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960) 4577.
- (8) Churchill, M. R., Wormald, J., *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 2239.
- (9) 永島英夫、道野善行、伊藤健児、未発表。
- (10) Cotton, F. A., Hanson, B. E., Kolb, J. R., Lahuerta, P., Stanley, G. G., Stults, B. R., White, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 3673.
- (11) 永島英夫、深堀隆彦、伊藤健児、未発表。