触媒的 Pauson-Khand(型)反応の新展開

柴田 高範*

Catalytic Pauson-Khand-(Type) Reactions

Takanori Shibata*

The Pauson-Khand(-type) reaction is a [2+2+1] cycloaddition of an alkyne, alkene and carbon monoxide, which gives synthetically useful cyclopentenones. The carbonylative coupling is mediated or catalyzed by various transition metal complexes. This review summarizes the recent advances in the catalytic Pauson-Khand(-type) reaction.

Key words: Pauson-Khand reaction, catalysis, carbonylation, asymmetric catalysts, alkynes, alkenes, allenes

はじめに

アルキン, アルケン, 一酸化炭素の[2+2+1]付加環化反応は, シクロペンテノンを与える。この反応が, 遷移金属錯体であるコバルトカルボニル錯体により促進されることが, 1973年にI. U. KhandとP. L. Pausonのグループより発表された(Pauson-Khand反応)(式1)¹⁾。初期の研究では, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ とアルキンより, 一酸化炭素の遊離を伴いながら調製される $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{alkyne})$ 錯体と, エチレンやノルボルネンなどの活性アルケンとの分子間反応が報告された。しかしながら, 非対称アルキンならびにアルケンの反応の場合, 4つの位置異性体が生成する可能性があり, また活性オレフィン以外は一般に収率が低かった。

Pauson-Khand反応は, 分子内反応へ展開されることにより, その合成的付加価値を高めた。すなわち, エンインを基質とすると, 位置選択性の問題が回避され, 3つの炭素-炭素結合の生成により二環性シクロペンテノンが得られる(式2)。実際に分子内 Pauson-Khand 反応

は, 1980年代より天然物の全合成の鍵反応として利用されている²⁾。

そして用いる金属錯体の触媒化は, Pauson-Khand 反応にさらなる飛躍をもたらした。触媒化へのアプローチは, (1)コバルトカルボニル錯体の修飾, (2)コバルト以外の遷移金属錯体の利用, の2つがある。明確な定義はないが, 本稿では前者を「Pauson-Khand 反応」, 後者を「Pauson-Khand 型反応」とする。背景の説明上, 等量反応も紹介するが, 触媒反応に焦点を絞り, 最近5年間の発表を中心に概説する³⁾。

1. 触媒的 Pauson-Khand 反応: コバルトカルボニル錯体の修飾

確定されていないが, Pauson-Khand 反応のメカニズムとして下記のようなスキームが一般に受け入れられている(スキーム1)。いずれの段階においても, コバルト錯体は二核錯体として機能し, $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ が再生される

Scheme 1

* 早稲田大学理工学部化学科 ()

* Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Waseda University ()

ことから、一酸化炭素を供給すれば理論上触媒量のコバルトカルボニル錯体で反応が進行すると考えられる。

実際に Pauson らは、初期の研究においてすでに、触媒量のアセチレンコバルト錯体を用いて、アセチレンとノルボルナジエンとの Pauson-Khand 反応を報告している。しかし、大過剰のアルキンが必要とするため、反応は一酸化炭素とアセチレン混合ガス雰囲気下で行う(式 3)¹⁾。

その後 1990 年に、一酸化炭素加圧下で反応を行うことにより、アルキルアセチレンによる触媒的 Pauson-Khand 反応が報告されたが、活性アルケンであるエチレンとの反応例のみであった(式 4)⁴⁾。

触媒化が困難な理由として、Pauson-Khand 反応が進行する加熱条件下では、反応により再生された Co₂(CO)₈ がアルキンと反応する前に、Co₄(CO)₁₂ などの安定な多核錯体になることが考えられた。

1.1 配位子の添加

コバルトカルボニル錯体を用いる転位反応により、Pauson-Khand 反応の触媒化へのヒントがもたらされた。アルキルシクロプロパノールのコバルトカルボニル錯体は、加熱するとシクロペンテンオンへ変換されるが、かさ高いホスファイトを配位子として添加すると、触媒的に反応が進行する(式 5)⁵⁾。

上記は、コバルトカルボニル錯体を触媒的に利用した反応であり、実際にエンインをコバルトカルボニル-ホスファイト錯体存在下加熱すると、触媒的に環化カルボニル化反応が進行し、ビスシクロ[3.3.0]骨格をもつエノンが収率よく得られた(式 6)⁶⁾。一酸化炭素加圧下、種々のエンインより対応する二環性化合物が得られることから、本反応は初めての触媒的分子内 Pauson-Khand 反応と位置づけられる。

その後ホスフィンスルフィドの添加も、触媒化を可能にすることが報告された⁷⁾。中でもトリブチルホスフィンスルフィドが効果的であり、一酸化炭素常圧下で反応が進行する(式 7)。また、活性なアルケンに限られるが、触媒的分子間反応も高収率で進行する(式 8)。

1.2 高純度のコバルト錯体の使用

Co₂(CO)₈ は、低原子価遷移金属錯体として、比較的稳定で取り扱いやすい錯体であるが、嫌酸素条件下で扱わないと、徐々に酸化され活性が低下する。実際に、Co₂(CO)₈ の純度が Pauson-Khand 反応に与える影響は大きく、使用する直前に脱気したヘキサンより再結晶、あるいは室温、減圧下で昇華精製した Co₂(CO)₈ を用いると、配位子などの添加剤なしに触媒的に反応が進行する。光源として Q-beam (Brinkmann 社製の高輝度 Q ビームスポットライト) を用いて照射すると、二環性シクロペンテンオンが高収率で得られる⁸⁾。さらに、厳格な温度制御をすれば、照射も不要であり、60 °C、12 時間の加熱で Co₂(CO)₈ による触媒化が達成される⁹⁾。また、触媒量の 1,2-ジメトキシエタンあるいは水を添加すれば、触媒反応が進行する(式 9)¹⁰⁾。

1.3 反応系中でのコバルトカルボニル錯体の調製

触媒化への別のアプローチとして、活性な低原子価コバルトカルボニル錯体を、反応系中で調製し、引き続き反応を行う方法がある。例えば、Co(indenyl)(cod) は、窒素雰囲気下、低温において長期間保存可能であり、分子内、分子間いずれの Pauson-Khand 反応の触媒となる(式 10)¹¹⁾。

また、触媒前駆体として安定かつ安価な二価コバルト錯体を用い、還元条件下、低原子価コバルト錯体を系中で調製する方法もある。ノルボルナジエンを用いる例に限られるが、分子間 Pauson-Khand 反応が触媒的に進行する(式 11)。また分子内反応にも利用できるが、アルキン末端に置換基をもたないエンインの例のみである¹²⁾。

Co₂(CO)₈ による触媒化が困難な理由のひとつとして、加熱により、安定で触媒活性のない多核コバルト錯体 Co₄(CO)₁₂ に変換されることが挙げられる。そこで逆に Co₄(CO)₁₂ を触媒前駆体として用い、一酸化炭素加圧、かつ高温条件下で Co₂(CO)₈ へ変換し利用する手法が報告されている¹³⁾。0.5 mol % の触媒量で分子間 Pauson-Khand 反応が進行し、一酸化炭素圧を上げると反応時間が短縮され、5 気圧以下では反応が進行しない(式 12)。

コバルト三核錯体 Co₃(CO)₉(μ³-CR) も触媒として用いることができる。この錯体は、Co₂(CO)₆-alkyne 錯体の炭素橋頭部のひとつを Co(CO)₃ で置換した構造をもち、Co₂(CO)₈ とトリハロアルカンより容易に調製できる。しかも、Co₂(CO)₈ と比べ酸化条件下で安定であり、空気中でも秤量可能な取り扱いやすい錯体である。Pauson-Khand 反応は、1 mol% の触媒により、一酸化炭素加圧下、高収率で進行する(式 13)¹⁴⁾。

いくつかのアプローチにより、コバルト錯体による触媒的 Pauson-Khand 反応が達成された。分子内反応では、エンインとして、種々のアリルプロパルギルマロン酸エステルやアリルプロパルギルアミン誘導体などが用いられ、アリルプロパルギルエーテルの例は少ない。アルキン末端に置換基を持たないエンインの反応性は高いが、アルキル基やアリール基をアルキン末端に有するエ

ンインの反応性は低く、反応温度の上昇、触媒量の増加を必要とし、またエントリーにそれらの結果の掲載がない論文も多い。一方分子間反応では、活性なアルケンであるノルボルネンあるいはノルボルナジエンを用いる反応のみが報告されている。

2. 触媒的 Pauson-Khand 型反応: コバルト以外の遷移金属錯体の探索

エンインよりメタラシクロペンテンを得る先駆的な研究として、前周期遷移金属であるジルコニウムを用いる反応がある。還元的に調製した 0 価ジルコニウムとエンインより得られるジルコナシクロペンテンは、一酸化炭素雰囲気下において、容易に二環性シクロペンテノンへ変換される(式 14)¹⁵⁾。本反応を足がかりとして、メタラシクロペンテンを反応中間体とする触媒的 Pauson-Khand 型反応が展開された。

2.1 チタン錯体

シリルニトリル(R₃SiCN)存在下、エンインに対し、ドナー性の高いホスフィン配位子をもつ低原子価チタン-Cp 錯体を作用させると、触媒的に環化反応が進行する。ニトリルが系中で平衡的に一酸化炭素と等電子構造をもつイソニトリル(R₃SiNC)へ異性化し、挿入することによりイミノシクロペンテンが得られる。生成物は加水分解により容易にシクロペンテノンへ誘導でき、エンインより触媒的に二環性エノンを合成する先駆的な例と言える(式 15)¹⁶⁾。

ここで、チタンカルボニル錯体を用いると、一酸化炭素約 1 気圧下において触媒的 Pauson-Khand 型反応が進行する。本反応は広い基質一般性を有し、アルキンとアルケンを結ぶ架橋部としてマロン酸エステルのみならず、酸素、窒素などのヘテロ元素をもつエンイン、アルキン末端の置換基として、アリール基、アルキル基、水

素などを有するエンインにおいても高収率で対応する二環性シクロペンテノンを与える(式16)。1,2-二置換オレフィンをもちエンインを用いても反応は進行するが、アルケン部位の *E*, *Z* 体による立体特異性はない(式17)¹⁷⁾。

2.2 ルテニウム錯体

後周期遷移金属錯体として、ルテニウムカルボニル錯体が高い触媒活性をもつことが報告された¹⁸⁾。反応条件として、一酸化炭素加圧、高温を必要とするが、市販かつ比較的安定なルテニウム三核錯体が触媒として機能する(式18)。

最近、2-ピリジルシリル置換のアルケンを用いることにより、ルテニウム触媒による効率的な分子間反応が達成された。本反応では、ピリジン環内の窒素原子の金属への配位により、アルケン部位の位置選択的な反応が可能である上、これまでのルテニウム触媒を用いる反応とは異なり、一酸化炭素常圧下で反応が進行する。反応処理後脱シリル化されるため、ビニルシランはエチレン等価体として機能している(式19)¹⁹⁾。シリル基から種々の官能基へ合成変換できれば、本反応の付加価値はさらに向上する。

2.3 ロジウム錯体

ロジウムカルボニル錯体も、有効な触媒である。特に $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ は触媒活性が高く、一酸化炭素常圧下において、わずか 1 mol% の添加で Pauson-Khand 型反応が進行する。また、通常ジブチルエーテル溶媒中 130 °C で反応を行うが、一酸化炭素分圧を下げると、60 °C においても触媒反応が進行する。また、チタン触媒の場合と異なり、*trans* 体あるいは *cis* 体の 1,2-二置換オレフィンをもちエンインを用いた場合、ほぼ立体特異的に反応が進行する。さらに 1,7-エンインの場合も触媒反応が進行し、ビシクロ[4.3.0]骨格をもつエノンが収率よく得られる(スキーム2)²⁰⁾。

Scheme 2

ロジウム錯体の場合、ホスフィン配位子の添加は、触媒活性を低下させる^{20b)}。従って、Wilkinson 錯体を用いても反応は進行しないが、銀塩の添加によりカチオン性錯体とすれば、触媒活性をもつ。ただし、二座配位子 DPPP を有するロジウム二核錯体は、銀塩の添加なしに触媒として機能する(式20)²¹⁾。

取り扱いが容易、かつ一酸化炭素常圧下で高い触媒活性をもつロジウム錯体は、有望な触媒であるが、その高い価格が問題である。最近、ゾル・ゲル法によりロジウム錯体を捕捉した再利用可能な不均一触媒(entrapped Rh)が報告されたが、前述した均一系ロジウム触媒の場

合と異なり一酸化炭素加圧条件が必要であり、今後活性の向上が望まれる²²⁾。

3. 不斉 Pauson-Khand(型)反応

一酸化炭素加圧条件は、ドナー性配位子である一酸化炭素が過剰に存在することを意味する。従って、不斉配位子をもつ錯体を触媒として用いても、CO と不斉配位子の交換が避けられず、また CO 置換された錯体がより高い活性を有することが多いので、高いエナンチオ選択性を実現するのが困難とされてきた²³⁾。そこで中心金属と不斉配位子を σ 結合でつないだ不斉触媒により、不斉カルボニル化反応が検討された。その結果、Ti-キラル Cp 型錯体により、初めての触媒的不斉 Pauson-Khand 型反応が見出された²⁴⁾。反応は、5–20 mol% の触媒で、一酸化炭素約 1 気圧下において進行し、種々のエンインより 90% 前後の不斉収率で光学活性二環性エノンが得られる(式 21)。ただし不斉配位子の合成に数ステップを要し、また不斉触媒が不安定であるため、その調製を嫌気条件(glove box 中)で行う必要がある。

ロジウムとキラルホスフィンの組み合わせによっても、高エナンチオ選択性を実現できる。ロジウムカルボニル錯体に不斉配位子として BINAP を加え、銀塩によりカチオン性錯体とすることにより、活性な不斉触媒が調製できる(式 22)²⁵⁾。

一方、イリジウム錯体とキラルホスフィンの場合、銀塩の添加によるカチオン化は不要である。市販かつ空气中で秤量可能な [IrCl(cod)]₂ とキラルホスフィン配位子 tolBINAP よりトルエン中で調製する不斉触媒を用いれば、一酸化炭素常圧下において、高い不斉収率(最高 98% ee)を達成できる(式 23)²⁶⁾。活性アルケンとの分子間反応の場合も、収率は低いが高エナンチオ選択的に反応が進行することから、触媒の修飾により、分子間反応への展開が期待できる(式 24)。

Co₂(CO)₈ と BINAP より調製される触媒によっても、触媒的不斉 Pauson-Khand 型反応は進行するが、アルキン末端に置換基を持たないエンインの場合にのみ、高い選択性を実現できる(式 25)²⁷⁾。

最近、Co₂(CO)₈ とキラルホスファイトの組み合わせによる新しい不斉触媒が報告された。BINAP の場合と異なり、アルキン末端に置換基を持つエンインが高い選択性を示す(式 26)²⁸⁾。不斉収率はチタン触媒やイリジウム触媒の反応より劣るが、ホスフィンと比べ、ホスファイトは修飾が容易であり、不斉 Pauson-Khand 反応における新たな不斉配位子群として期待できる。

チタン、ロジウム、イリジウム、コバルト触媒により、高エナンチオ選択的不斉カルボニル化反応が達成された。しかしながら、1,2-二置換オレフィンをもつエンインの反応や、分子間反応の例がなく、高い選択性かつ高い活性をもつ触媒の開発が望まれる。

4. アレンインによる分子内 Pauson-Khand(型)反応

アルケンとしてアレンを用いた分子内 Pauson-Khand

(型)反応では、二重結合の反応部位により、2つの反応スキーム(path A, B)が考えられる(スキーム3)。アレニンによる初めての分子内反応は、鉄カルボニル錯体を用いる等量反応であるが、架橋部分の炭素鎖に拘わらず、path A による生成物が得られる(式27)²⁹⁾。

Scheme 3

触媒反応としては、前述したチタン触媒^{17b)}あるいはロジウム触媒^{20b)}の論文において一例だけ記載され、いずれも path A で反応が進行している。四炭素の架橋部によりつながれたスルフォニルアレニンとアルキンの場合も、path A で反応が進行し、7員環が選択的に生成する(式28)³⁰⁾。

ケイ素により架橋されたアレニンも、ロジウム触媒の場合、アレンの外側の二重結合が反応し、二環性ジェノンを与える(式29)³¹⁾。ところが、等量のモリブデンカルボニル錯体を用いると、path B で反応が進行し、エキソメチレン基をもつエノンが得られる(式30)³²⁾。

イリジウム錯体を用い、かつアレニン末端に2つのメチル基をもつアレニンを用いると、一酸化炭素分圧0.2気圧において、高選択的に path B で反応が触媒的に進行する(式31)。対応するロジウム触媒(RhCl(CO)(PPh₃)₂)では収率が低い上、path A 由来の環化体が主

生成物となる³³⁾。

5. ヘテロ Pauson-Khand 型反応

アルケンの代わりにアルデヒドやイミンを用いるヘテロ Pauson-Khand 型反応が、ルテニウム触媒により達成されている。イン-アルデヒドをルテニウムカルボニル錯体存在下、一酸化炭素加圧条件で加熱すると、二環性の α, β -不飽和- γ -ラクトンが得られる³⁴⁾。また、イン-イミンでもほぼ同条件下、触媒的環化カルボニル化反応が進行し、 α, β -不飽和- γ -ラクタムを与える³⁵⁾。これらの反応では、アルデヒドあるいはイミンのC-H結合の酸化的付加によるルテニウムヒドリド錯体の生成が触媒サイクルの起点となる反応機構が示唆されている(スキーム4)。

Scheme 4

ヘテロ Pauson-Khand 型反応では、合成上有用なヘテロ元素を含むカルボニル化合物が得られることから、不斉反応への展開が望まれる。

6. タンデム型反応

アリル化合物とプロパルギル化合物から、one-pot で二環性シクロペンテノンを得る連続反応が相次いで報告された。例えば、パラジウム触媒によりプロパルギルマ

ロン酸エステルのアリル化が進行し、得られたエンイン化合物が、ロジウム触媒による Pauson-Khand 型反応の基質となる。反応を段階的に進行させたり、触媒を順次加える必要がなく、パラジウムとロジウム錯体を混合しても収率よくタンデム反応が進行する(スキーム 5)³⁶⁾。

Scheme 5

一方、プロパルギルマロン酸エステルの塩と炭酸アリルの組み合わせでは、パラジウム触媒を添加する必要がなく、ロジウム触媒のみで2つの反応が進行する。アセトニトリル溶媒中、一酸化炭素雰囲気下においてロジウム触媒によるアリル化を行い、引き続き加熱すれば環化カルボニル化反応が進行する(スキーム 6)³⁷⁾。

Scheme 6

均一触媒と不均一触媒を組み合わせることで、不斉反応も可能である。キラルパラジウム触媒により、プロパルギルマロン酸エステルの不斉アリル化を行い、同じ容器に charcoal 担持型コバルト錯体を添加し、一酸化炭素加圧下において反応させると、高不斉収率で二環性エノンが得られる(スキーム 7)³⁸⁾。

Scheme 7

7. アルデヒドを CO 源とする Pauson-Khand 型反応

遷移金属触媒によるアルデヒドや酸ハライドなどのカルボニル化合物の脱カルボニル化反応は、有機金属化学における基本的な反応のひとつであり、その研究はメカニズム考察を含め 1960 年代より報告例がある。そして、天然物合成のワンステップとして組み込む、遷移金属触媒による炭素-炭素結合開裂の鍵段階とする、など脱カルボニル化を利用する例は多くあるが、それにより生成する一酸化炭素を合成的に活用した反応はほとんどない。

最近、脱カルボニル化反応と Pauson-Khand 型反応のいずれにおいてもロジウム錯体が有効な触媒として機能することを利用し、アルデヒドを一酸化炭素源とする Pauson-Khand 型反応が報告された。本反応の成否は、カルボニル化の触媒サイクルに対する効率的な一酸化炭素の供給にある(スキーム 8)。

Scheme 8

実際に、CO ドナーとしてのアルデヒドの選択により、カルボニル化反応の収率は大きく変化し、脱カルボニル化速度が速いアルデヒドを一酸化炭素源として用いることにより、ロジウム触媒による分子内 Pauson-Khand 型反応が達成された。例えば、電子不足アルデヒドであるペンタフルオロベンズアルデヒドを用いると、キシレン溶媒中、高収率でカルボニル化反応が進行する(式 32)³⁹⁾。一方、 α,β -不飽和アルデヒドを CO ドナーとして用いると、無溶媒条件においても分子内 Pauson-Khand 型反応が効率的に進行する。エンインに対し過剰量のアルデヒドを添加した場合、反応は短時間で終了し、ほぼ定量的に二環性エノンが得られる。アルデヒドをほぼ等量(1.2 eq)にまで減じても、80%以上の収率を達成できる(式 33)^{40a)}。

本反応は光学活性リン配位子を用いると不斉触媒反応へ展開でき、 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ と *tolBINAP* より系中で調製される触媒により、高エナンチオ選択的 Pauson-Khand 型反応が進行する。一酸化炭素常圧下、カチオン性ロジウム錯体を用いる不斉触媒反応は報告されているが²⁵⁾、銀塩を添加しない中性ロジウム錯体を用いる場合、アルデヒドを一酸化炭素源として利用し、かつ無溶媒条件下で反応を行うことが、高収率かつ高不斉収率を実現するために重要である。溶媒としてキシレンを使用する、あるいは CO 源として通常用いる一酸化炭素ガスを使用すると、収率、不斉収率ともに低下する(式 34)^{40b)}。

上記のようにペンタフルオロベンズアルデヒド、あるいはシンナムアルデヒドを CO 源として利用した場合、副生成物として脱カルボニル化体であるペンタフルオロベンゼン、スチレンが等量以上生成する。従って、反応の原子効率、経済効率を考慮した場合、アルデヒドとして安価なホルムアルデヒドの利用が望ましい。最近、水溶性ホスフィン配位子を添加すると、界面活性剤共存下、水溶媒中で Pauson-Khand 型反応が進行し、ホルムアルデヒドも効率的な一酸化炭素源として機能し得ることが報告された(式 35)⁴¹⁾。

おわりに

Pauson-Khand 反応が報告されてから、30 年が過ぎた。等量のコバルトカルボニル錯体を用いる反応が種々の基質で検討され、その広い一般性から天然物合成の鍵反応としても利用されるようになった。約 10 年前に触媒反応が見出されて以降、研究はさらに活発になり、コバルト錯体のみならず、チタン、ルテニウム、ロジウム、イリジウム錯体が有効な触媒となることが相次いで発表された。さらに、不斉反応への展開、ヘテロ元素を含んだ反応の開発は、Pauson-Khand 型反応の守備範囲を大きく広げたとと言える。しかしながら、これらの触媒反応が天然物合成へ利用された例はほとんどない。その

理由は、上記触媒のいずれを用いても、アリルプロパルギルマロン酸エステルやアリルプロパルギルエーテルなど、Pauson-Khand 型反応で多用される標準的なエンインでは、高収率が達成されるが、アルキン、アルケンあるいは架橋部に官能基をもつ基質、架橋部の炭素鎖が 5 つ以上で中員環を含む縮環化合物を与えるエンインなどの結果は悪いか、あるいはコメントしている論文が少ないからであろう。不斉反応の場合、利用可能な基質の範囲はさらに狭まる。今後、Pauson-Khand 型反応の合成的付加価値をさらに向上させるためには、複雑な炭素骨格構築を視野に入れ、種々の基質に適用可能な活性な触媒(高い触媒効率、高い選択性)の開発が望まれる。

(2003 年 5 月 22 日受理)

文 献

- 1) I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1973, 977
- 2) 例えば C. Exon, P. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 2477 (1983)
- 3) 最近の Pauson-Khand (型) 反応に関する総説: (a) N. Jeong, *Transition Metals In Organic Synthesis*, Eds. M. Beller, C. Bolm, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, Vol 1, p 560; (b) Y. K. Chung, *Coord. Chem. Rev.*, 188, 297 (1999); (c) B. E. Hanson, *Comments on Inorg. Chem.*, 23, 289 (2002)
- 4) V. Rautenstrauch, P. Mégard, J. Conesa, W. Küster, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29, 1413 (1990)
- 5) (a) N. Iwasawa, T. Matsuo, *Chem. Lett.*, 1993, 997; (b) N. Iwasawa, T. Matsuo, M. Iwamoto, T. Ikeno, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 3903 (1998)
- 6) N. Jeong, S. H. Hwang, Y. Lee, Y. K. Chung, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 3159 (1994)
- 7) M. Hayashi, Y. Hashimoto, Y. Yamamoto, J. Usuki, K. Saigo, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39, 631 (2000)
- 8) B. L. Pagenkopf, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 2285 (1996)
- 9) D. B. Belanger, D. J. R. O'Mahony, T. Livinghouse, *Tetrahedron Lett.*, 39, 7637 (1998)
- 10) T. Sugihara, M. Yamaguchi, *Synlett*, 1998, 1384
- 11) B. Y. Lee, Y. K. Chung, Y. Lee, S. H. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 8793 (1994)
- 12) N. Y. Lee, Y. K. Chung, *Tetrahedron Lett.*, 37, 3145 (1996)
- 13) J. W. Kim, Y. K. Chung, *Synthesis*, 1998, 142
- 14) T. Sugihara, M. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 10782 (1998)
- 15) E. -I. Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tour, J. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 2568 (1985)
- 16) S. C. Berk, R. B. Grossman, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 8593 (1994)
- 17) (a) F. A. Hicks, N. M. Kablaoui, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 9450 (1996); (b) *idem, ibid.*, 121, 5881 (1999)
- 18) (a) T. Morimoto, N. Chatani, Y. Fukumoto, S. Murai, *J. Org. Chem.*, 62, 3762 (1997); (b) T. Kondo, N. Suzuki, T. Okada, T. Mitsudo, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 6187 (1997)
- 19) K. Itami, K. Mitsudo, J. Yoshida, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 3481 (2002)
- 20) (a) Y. Koga, T. Kobayashi, K. Narasaka, *Chem. Lett.*, 1998, 249; (b) T. Kobayashi, Y. Koga, K. Narasaka, *J. Organomet. Chem.*, 624, 73 (2001)
- 21) N. Jeong, S. Lee, B. K. Sung, *Organometallics*, 17, 3642 (1998)

- 22) K. H. Park, S. U. Son, Y. K. Chung, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 2827 (2003)
- 23) キラルロジウム触媒による不斉カルボニル化反応: M. Murakami, K. Itami, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2950 (1997)
- 24) (a) F. A. Hicks, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11688 (1996); (b) *idem, ibid.*, **121**, 7026 (1999); (c) S. J. Sturla, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, **64**, 5447 (1999)
- 25) N. Jeong, B. K. Sung, Y. K. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6771 (2000)
- 26) T. Shibata, K. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9852 (2000)
- 27) (a) K. Hiroi, T. Watanabe, R. Kawagishi, I. Abe, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 891 (2000); (b) *idem, Tetrahedron: Asymmetry*, **11**, 797 (2000)
- 28) S. J. Sturla, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, **67**, 3398 (2002)
- 29) (a) K. Narasaka, T. Shibata, *Chem. Lett.*, **1994**, 315; (b) T. Shibata, Y. Koga, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 911 (1995)
- 30) (a) C. Mukai, I. Nomura, K. Yamanishi, M. Hanaoka, *Org. Lett.*, **4**, 1755 (2002); C. Mukai, I. Nomura, S. Kitagaki, *J. Org. Chem.*, **68**, 1376 (2003)
- 31) K. M. Brummond, H. Chen, K. D. Fisher, A. D. Kerekes, B. Rickards, P. C. Sill, S. J. Geib, *Org. Lett.*, **4**, 1931 (2002)
- 32) (a) J. L. Kent, H. Wan, K. M. Brummond, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 2407 (1995); (b) K. M. Brummond, H. Wan, J. L. Kent, *J. Org. Chem.*, **63**, 6535 (1998); (c) K. M. Brummond, A. D. Kerekes, H. Wan, *ibid.*, **67**, 5156 (2002)
- 33) T. Shibata, S. Kadowaki, M. Hirase, K. Takagi, *Synlett*, **2003**, 573
- 34) N. Chatani, T. Morimoto, Y. Fukumoto, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5335 (1998)
- 35) N. Chatani, T. Morimoto, A. Kamitani, Y. Fukumoto, S. Murai, *J. Organomet. Chem.*, **579**, 177 (1999)
- 36) N. Jeong, S. D. Seo, J. Y. Shin, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10220 (2000)
- 37) P. A. Evans, J. E. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4609 (2001)
- 38) S. U. Son, K. H. Park, H. Seo, Y. K. Chung, S.-G. Lee, *Chem. Commun.*, **2001**, 2440
- 39) T. Morimoto, K. Fuji, K. Tsutsumi, K. Kakiuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3806 (2002)
- 40) (a) T. Shibata, N. Toshida, K. Takagi, *Org. Lett.*, **4**, 1619 (2002); (b) *idem, J. Org. Chem.*, **68**, 7446 (2002)
- 41) K. Fuji, T. Morimoto, K. Tsutsumi, K. Kakiuchi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 2409 (2003)

PROFILE

柴田高範 早稲田大学理工学部化学科・助教授 博士(理学)

〔経歴〕1994年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了, 同年北里大学理学部助手, 1995年東京理科大学理学部助手, 1999年岡山大学理学部助教授, 2003年より現職, 2001年ハーバード大学博士研究員(Corey教授)。1997年有機合成化学協会研究企画賞。〔専門〕有機合成化学, 有機金属化学。〔連絡先〕e-mail: [REDACTED]

書 評

環境問題の「ほんとう」を考える

山下正和 著

化学同人 四六判・224ページ 定価1,500円(税別)

いわゆる「環境ホルモン」は正しくは内分泌攪乱化学物質と称すべきであることは、本誌の読者は十分承知していると思う。マスコミの造語とされ、生物に及ぼす影響としてわかりやすいため一般市民に広く喧伝されるようになり、公害問題が沈静化した後「化学」が悪者から解放されたかと思いきや、ビスフェノールAからできているポリカーボネート製のCDで音楽を手軽に楽しむ利便を享受しながらも再び「化学物質」は全て害毒のような印象を与えている。環境問題に関して化学物質を糾弾する感情的な書籍が氾濫するなかで、最近では冷静な視点から真の問題点を見つめ直す著書が目立ち始めている。

本書は化学者の視点から、地球温暖化、環境ホルモン、オゾン層減少、ゴミ、食料、水、エネルギー、森林破壊などの諸問題を再検討し、基本的な議論をそれぞれ

丁寧に紹介している。特に、地球上の生命活動から発生するあらゆる廃棄物が水を介し熱として地球外に排出されるのは、熱力学第二法則(エントロピー増大の法則)から当然のことと説く最終章は、化学者ならではの視点であり、不可逆的に熱とエントロピーを宇宙に捨てて定常状態をかりうじて保っている、水の惑星・宇宙船地球号の微妙なバランスに気づかせてくれる。環境問題が地球上の水のエントロピーの廃棄能力を超えたエントロピーを地上で発生させた結果であることを著者は指摘している。書名のごとく、環境問題の「ほんとう」を考えてみる入門書としては是非一読したい。また冷静な視点から環境問題を捕えた最近の著書として『ダイオキシン 神話の終焉 渡辺正・林俊郎著 日本評論社刊』を併せて読むことをお勧めしたい。(山田 徹)