二核パラジウム触媒による C-H 結合のアルキンへの付加反応

塚田 直史*

Addition of C-H Bonds to Alkynes Catalyzed by Dinuclear Palladium Complexes

Naofumi Tsukada*

A novel binucleating ligand, *N,N'*-bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]formamidine (Hdpfam) has been prepared and utilized for the synthesis of dinuclear palladium complexes $\text{Pd}_2\text{R}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-dpfam})$ ($\text{R} = \text{Ar}, \text{Me}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}$). Hydroxo-bridged complexes $\text{Pd}_2\text{R}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-dpfam})$ served as catalyst for the *cis*-addition of aromatic C-H bonds to alkynes in the presence of catalytic amounts of tri-*n*-butylborane. In contrast to the Friedel-Crafts type reaction, electron-poor arenes also can be used for the addition reaction. In the reaction of mono-substituted arenes, meta isomers were main products in all cases. The addition of olefinic C-H bonds of indene to alkynes was also achieved by using chloro-bridged complexes $\text{Pd}_2\text{R}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-dpfam})$ and $\text{LiAlH}(\text{O}i\text{Bu})_3$ as catalyst. The palladium complexes supported by dpfam catalyzed the cross-addition of triisopropylsilylacetylene to various internal and terminal unactivated alkynes, giving enynes in high yields.

Key words: dinuclear complex, palladium, alkyne, C-H activation, heteroarene, cross-addition

はじめに

遷移金属錯体は、配位子の電子的あるいは立体的性質を調整することによって金属中心の反応性を比較的容易に制御できることから、有機合成反応の触媒として広く利用されている。一方、一般的に反応活性種が単一の金属中心しか持たない錯体触媒に対し、固体触媒および一部の含金属酵素は複数の金属中心の協同作用により錯体触媒では達成できない高い触媒活性や高選択性を示すことが多い。また、錯体触媒では不可能な化学変換を行うこともある。しかし、反応基質に合わせた触媒のチューニングが困難であり有機合成反応にはあまり利用されていない。多金属中心の協同作用を設計可能な錯体触媒に取り込むことができれば、有機合成反応のための高活性・高選択性触媒が開発できるだけでなく、これまでに例のない新奇触媒反応の創出も期待される。このような着想のもとに様々な複核錯体が設計され、有機合成反応の触媒としての利用が試みられている^{1,2)}。

錯体化学の分野では、これまでに数多の複核錯体が知られており、また、現在でも次々と新しい複核錯体の合成やその反応性が報告されている。しかし、その複核錯

体の触媒としての利用について検討した研究は少ない。そのうえ、それらの研究においても、既知の触媒反応での触媒活性や選択性の向上に関するものが大半を占めており、複核錯体の独特な化学変換能力を利用した触媒反応に関する報告は極めて少ない^{1,2)}。例えば、二核構造を有する酢酸ロジウムによるジアゾ化合物の反応や³⁾、近年触媒反応化された二核コバルトカルボニル錯体による Pauson-Khand 反応等が一般的に知られているのみである⁴⁾。最近では、硫黄架橋二核ルテニウム錯体が、単核錯体では進行しないプロパルギルアルコール類の様々な変換反応に触媒として働くこと等が報告されている⁵⁾。

我々は上述の状況を踏まえ、二核錯体を用いた新奇触媒反応の探索を行うことにした。数多知られている既存の二核錯体を利用していく手法も考えられたが、触媒としての利用を念頭に合成されているものは少なく、その中で新しい触媒能を期待させる錯体を見つけることはできなかった。そこで、独自に二核錯体を設計することから研究を始めた。本稿では、新規二核パラジウム錯体の合成とそれを触媒に用いた様々な C-H 結合のアルキンへの付加反応に関する研究結果について紹介する。

1. 新規架橋配位子の設計

中心金属としては、カップリング反応をはじめとする様々な有機合成反応で触媒として利用されているパラジ

2006 年度有機合成化学奨励賞受賞

* 東北大学大学院工学研究科

()
* Graduate School of Engineering, Tohoku University ()
()

ウムを用いることにした。ところで、2つのビスジフェニルホスフィノメタン(dppm)で架橋された二核パラジウム錯体が古くから知られ、その合成法や反応性について詳細に研究されている。そこで、このdppm架橋錯体を参考にして新規二核パラジウム錯体のための架橋配位子を設計した。dppm架橋錯体は図1Aに示すように様々な構造が可能であるが、そのいずれにおいてもリン原子はパラジウムに対してトランスで配位している。そのため、パラジウム上で反応させたい基質(Y)も必然的にトランスに配位することになってしまう。しかし、酸化的付加、還元的脱離、転位挿入等の触媒反応において重要な素反応の多くは、基質がシスで配位することを必要とする。この問題は、直列した4個のドナー原子からなる架橋配位子によって解決される(図1B)。過去に、テトラホスフィン配位子1によって架橋された二核ロジウム錯体が合成されており、この錯体がヒドロホルミル化において優れた性質を示すことが報告されている^{1,7)}。しかし、我々はこの配位子は用いず、新たに配位子を設計した。2つの金属の間で電子が非局在化しやすいように、アミジンを中心骨格として選択し、架橋配位子Hdpfam 2を合成した⁸⁾。

Fig. 1

2. 二核錯体の合成

種々の前駆錯体との反応を検討した結果、Hdpfamと2倍モル量のPdRX(tmeda)を反応させるとHdpfamとハロゲンにより架橋されたA-frame型の二核パラジウム錯体3を高収率で得ることができた(スキーム1)。また、同様の手法で二核白金錯体も合成した。ハロゲンが配位した錯体は、触媒として使用した際に触媒活性が低いことが多いため、ハロゲンを別の配位子で置換した錯体への変換について検討した。まず、配位性溶媒中、テトラフルオロホウ酸銀等の銀塩と処理しカチオン性錯体の合成を試みたが、期待した錯体は得られなかった。次

に、塩基性条件下で水と処理すると、ヒドロキソ架橋錯体4が得られた(スキーム1)。アルコールとの反応によりアルコキシ架橋錯体を合成することはできなかったが、アミンとの反応によりアミド架橋錯体は同様に合成することができた。

Scheme 1

Hdpfamと同モル量のPdRX(tmeda)を反応させた場合、様々な錯体の混合物となってしまうが、前駆錯体を替えることによりdpfamを配位子として有する単核錯体5を合成することができた(スキーム2)。Hdpfamを同モル量のPdRMe(tmeda)で処理すると、メタン1分子の発生を伴い、PdR(dpfa)5が生成した。この錯体では、アミジンの片方の窒素原子と2つのリン原子がパラジウムに配位している。単離したこの錯体に同モル量の別の前駆錯体を加えると非対称な二核錯体6も合成することができた。二番目の前駆錯体に白金錯体を用いるとヘテロ二核錯体7が生成した。他にもパラジウム間に結合を有する様々な錯体を合成することに成功している。

Scheme 2

3. 芳香環 C-H 結合のアルキンへの付加反応

芳香環 C-H 結合の官能基化反応は、現在でも有機合成化学において魅力的な研究課題である⁹⁾。中でも、C-H 結合のアルケンやアルキンへの炭素-炭素多重結合

への付加反応は、原子効率の高い有用な反応である¹⁰⁾。近年、誘導基を持った芳香環のオルト位、ペリ位 C-H 結合の付加反応が報告されるようになったが^{9,10)}、単純な芳香環の反応に関しては、Friedel-Crafts 型反応を除き研究例が少ない¹¹⁻¹⁶⁾。我々は、上記の二核パラジウム錯体を触媒として用いて、様々な有機合成反応を検討している過程で、ヒドロキシ架橋二核パラジウム錯体 **4** が単純な芳香環 C-H 結合のアルキンへの付加反応の触媒として働くことを見出した¹⁷⁾。

二核パラジウム触媒 **4b** とトリブチルボランの存在下、3-ヘキシンをベンゼン中で加熱したところ、ベンゼンの C-H 結合が 3-ヘキシンに付加した生成物 **8** が得られた(表 1)。反応は高選択的にシス付加で進行し、トランス付加生成物は全く観察されなかった。同反応条件下で、Pd(OAc)₂, Pd(dba)₃·CHCl₃, **5a** 等の様々な単核錯体を触媒にして反応を行ったが、同様の生成物は全く得られなかった。他のジアルキルアセチレンでも同様のシス付加生成物が選択的に得られた。藤原、北村らは、パラジウムカルボキシレート触媒を用いたアレーンとアルキンの反応を報告しているが、その反応は活性化アルキンを用いた場合だけ効率的に反応が進行し、高選択的にトランス付加体を与える¹³⁾。我々が見出したヒドロアリール化反応は、この反応とは全く異なる反応経路を持つと考えられる。また、フェニル置換アセチレンでも反応は進行するが、非対称アルキンでの位置選択性はあまり高くなかった(式 1)。

Table 1 Pd-Catalyzed hydrophenylation of alkynes^a.

$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R} + \text{Ph}-\text{H} \xrightarrow[30 \text{ mol\% B}(n\text{-Bu})_3]{2\text{-}5 \text{ mol\% } \mathbf{4b}} \text{Ph}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})-\text{H}$				
Entry	R	4b (mol%)	Conditions	Isolated yield (%)
1	Et	2	100 °C, 4 h	86 (100) ^b
2	<i>n</i> -Pr	5	120 °C, 17 h	74
3	<i>n</i> -Bu	5	120 °C, 17 h	91
4	Ph	5	120 °C, 17 h	64

^a Alkyne (0.5 mmol), benzene (2 mL). ^b GC yield.

パラジウムカルボキシレート触媒とした反応は、主に電子リッチなアレーンで進行する¹³⁾。これに対し、二核パラジウム触媒を用いたヒドロアリール化反応では、

電子不足アレーンも用いることができた。様々な一置換ベンゼンの反応結果を表 2 に示す。トルエンやアニソールといった電子リッチなアレーンだけでなく、様々な電子不足アレーンでも反応は進行した。また、一部の例外を除き、ほとんどの反応でオルト体の生成は認められずメタ体とパラ体のみが生成した。メタ位とパラ位の反応点の比率が $m/p=2$ であることを反映し、いずれの反応でもメタ体が優先して生成した。生成物の m/p 比は正確に 2 とはならず置換基の影響を受けた。興味深いことに、Friedel-Crafts 反応等の求電子置換反応においてオルト・パラ選択性を示すアレーンの反応では逆にメタ体の生成率が上がり ($m/p=4.0\text{--}2.7$)、メタ選択性を示すアレーンの反応では逆にパラ体の生成が増加した ($m/p=2.0\text{--}1.6$)。これらの位置選択性も、パラジウムカルボキシレートを触媒としたヒドロアリール化反応とは全く異なるものであった。

Table 2 Pd-Catalyzed hydroarylation of 3-hexyne^a.

$\text{Et}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Et} + \text{R}-\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow[100\text{ }^{\circ}\text{C}, 4\text{ h}]{2\text{ mol\% } \mathbf{4b}, 30\text{ mol\% B}(n\text{-Bu})_3} \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{H})-\text{Et}$				
Entry	R	Isomer ratio of 11 (<i>m</i> : <i>p</i> : <i>o</i>)	<i>m</i> / <i>p</i> (+ <i>o</i>)	Yield (%)
1	Me	73:27:–	2.7	64
2	OMe	80:20:0	4.0	63
3	OAc	73:27:0	2.7	25 ^b
4	Cl	79:21:0	3.8	32, 75 ^b
5	F	80:10:10	4.0	67 ^b
6	CF ₃	67:33:0	2.0	12 ^b
7	CO ₂ Me	61:39:0	1.6	71

^a 3-Hexyne (0.5 mmol), arene (2 mL). ^b The reaction was performed for 42 h in the presence of 5 mol% of **4b**.

置換基の電子的影響をさらに理解するために、2つの一置換ベンゼンによる競争反応を行った(表 3)。トルエンとアニソールの競争反応ではほぼ同量の生成物を与えたが、トルエンと安息香酸メチルの競争反応では電子不足な安息香酸メチルの付加体が優先して生成した。クロロベンゼン単独ではトルエンより反応性が低いにもかかわらず、競争反応においてはトルエンの付加は抑制され、クロロベンゼンの付加体が優先した。この結果は、多段階で進行する触媒反応の初期段階において電子不足アレーンは電子リッチアレーンよりも速やかに反応するが、その後の素過程では電子求引性基の存在が不利に働くためと考えられる。

置換基のオルト位では全く反応が進行しない性質を利用すると、二置換アレーンの反応では選択的に単一生成物を得ることができる(式 2)。種々の 1,2-二置換ベンゼンを用い反応を行うと、反応は 4 位のみで進行し単一異性体 **12** を与えた。ナフタレンの反応でも高選択的に β

Table 3 Pd-Catalyzed hydroarylation of 3-hexyne in two arenes^a.

Entry	R	Yield (%)			11-Me/11-R
		11-Me	11-R	Total	
1	OMe	42	40	82	1.05
2	CO ₂ Me	28	64	92	0.44
3	Cl	14	32	46	0.44

^a 3-Hexyne (0.5 mmol), arene (1 + 1 mL). ^b

R	Yield
Me	59%
OMe	46%
CO ₂ Me	34%
Cl	18%

置換体 13 が得られた (式 3)。

トリブチルボランの役割を明らかにするために、二核パラジウム錯体 4 とトリブチルボランの反応について種々検討したが、安定な中間体を単離することはできなかった。しかし、パラジウムと同族である白金のヒドロキソ架橋二核錯体 15a とトリブチルボランの反応では、ヒドリド架橋錯体 16 が得られることを確認した (スキーム 3)。二核パラジウム錯体の場合も同様のヒドリド架橋錯体が生成しているが、熱的に不安定であることから単離できなかったと考えられる¹⁸⁾。白金のヒドリド架橋錯体 16 は、ハロゲン架橋錯体 15b を水素化ホウ素ナトリウムで処理することによっても得られることがわかっている⁹⁾。そこで、触媒の活性化剤としてトリブチルボランの代わりに金属水素錯化合物の利用を検討した。水

Scheme 3

素化ホウ素ナトリウムを用いた場合は低収率であったが、反応性の穏やかなヒドリド化剤を用いると収率は向上した (式 4)。

上記の結果から、二核パラジウム触媒によるヒドロアリール化反応は、ヒドリド架橋錯体を経由して進行すると思われる。ヒドリド架橋錯体上でアルキンが挿入する経路 (スキーム 4) やパラジウム一価錯体上でアルキンが挿入する経路 (スキーム 5) 等が考えられるが、詳細については現在のところ不明である。

Scheme 4 Plausible mechanism A.

4. ヘテロ芳香環 C-H 結合のアルキンへの付加反応

5 員環ヘテロ芳香環の C-H 結合もアルキンへ付加した¹⁹⁾。N-メチルピロールと 3-ヘキシンの反応では、2 位で反応した付加体 17 と 3 位で反応した付加体 18 の混合物が得られる (式 5) のに対し、N-ブトキシカルボニルピロールの反応では位置選択的に 3 位でのみ反応が進行した (式 6)。置換ベンゼンの反応と同様に置換基のか

Scheme 5 Plausible mechanism B.

さ高さが位置選択性に大きく影響していると考えられる。

チオフエンの反応は、位置選択的に2位で進行する。種々の置換基を有するチオフエンで反応が進行し、いずれの場合も2位のC-H結合が付加した生成物20のみが得られる(表4)。

Table 4 Pd-Catalyzed addition of thiophenes to alkynes^a.

Entry	R	R'	Yield (%)
1	Et	H	34
2	Et	Me	94
3	Et	COMe	52
4	Et	CO ₂ Me	11
5	Ph	H	79
6	Ph	Me	98
7	Ph	COMe	76
8	Ph	CO ₂ Me	80

^a Alkyne (0.5 mmol), thiophene (5.0 mmol).

5. アルケン C-H 結合のアルキンへの付加反応

インデンを上記の反応に用いると、ヒドロアリール化は全く起こらず、2位のC-H結合が付加したヒドロアルケニル化生成物21aのみが得られた(式7)²⁰⁾。アルケンC-H結合の炭素-炭素多重結合への付加反応に関しては、1995年以降^{21,22)}、誘導基を有するアルケンの反応が数グループから報告されているものの¹⁰⁾、誘導基を持たないアルケンの反応はほとんど知られていない²³⁾。

触媒としてヒドロキシ架橋錯体とトリブチルボランを用いた反応では低収率であったが、クロロ架橋錯体3bと水素化トリブトキシアルミニウムリチウムを触媒に用いると付加体21aの収率は改善された。ジヒドロナフタレンでも同様の反応が進行する。

上記反応の反応機構として、アルケンC-H結合の直接活性化を経る機構以外にも、アルケンへの付加-脱離を伴う機構²⁴⁾やメタラサイクルを経る機構²⁵⁾等の可能性も考えられる。しかし、様々な実験結果は、上記反応がC-H結合直接活性化を経て進行することを示した。例えば、1-メチルインデンの反応では、メチル基のために2位炭素での反応が制限され、3位での反応の比率が増加した(式8)。多くの既知のC-H結合活性化反応^{12,26,27)}と同様に、置換基の立体障害が反応性と位置選択性に大

大きく影響を与えた。また、2位を重水素化したインデンを反応に用いた場合、重水素効果により2位での反応が遅くなり、その結果、重水素化されていないインデンの反応では生成しなかった位置異性体 **24-d** も得られた(式9)。この重水素効果は、C-H結合の直接活性化を経る反応機構とよく一致する²⁸⁾。

6. 末端アルキン C-H 結合のアルキンへの付加反応

末端アルキン C-H 結合のアルキン三重結合への付加は、簡便で原子効率も高い優れたエンイン化合物の合成手法である。この付加反応の触媒として様々な金属を利用できることが知られ、多くの研究が行われてきた^{10a)}。しかし、そのほとんどは末端アルキンのホモ二量化に関するものであった。2つのアルキンの交差付加反応が、合成反応としてより価値が高いことは明らかであるが、その報告例は非常に限られていた³¹⁻³⁵⁾。特にパラジウム触媒を用いた反応に関しては、Trostにより活性化アルキンあるいはプロパルギルアルコール誘導体への付加が報告されているだけであった³⁴⁾。上記の芳香環 C-H 結合の付加反応の結果を踏まえ、2種アルキンの交差付加反応について検討した³⁵⁾。

二核パラジウム錯体 **4b** を触媒として用い様々な末端アルキンの 3-ヘキシンの付加反応を行ったところ、モノシリルアセチレンを用いた場合に交差付加体得られることがわかった。シリル基としてかさ高いトリイソプロピルシリル(TIPS)基を用いると、アルキンのホモ二量体の生成を抑えることができ、交差付加体 **25** を高選択的に高収率で得ることに成功した(表5)。3-ヘキシンの様な単純な内部アルキルアセチレンへの付加は、ルテニウム触媒を用いた反応が1例知られているのみである³⁴⁾。上記反応を単座および二座ホスフィン配位子を有するパラジウム触媒存在下で行うと、交差付加体も生成するものの TIPS アセチレンの二量体が主生成物として得られた。四座配位子 dpfam を有する単核錯体 **5b** を触媒に用いた反応でも二核錯体 **4b** の反応と同様の結果が得られることから、2つのパラジウムの協同作用はこの付加反応に必要がないと考えることもできる。しかし、単核錯体 **5a** をアルキン存在下、加熱すると不均化により二核錯体が生成することを確認しており、単核錯体 **5b** を用いた反応においても実際の反応活性種は二核錯体である可能性が高い。

ジアルキルアセチレンやジフェニルアセチレンとの反応でも高収率で付加体 **26** が得られた(表6)。1-フェニルプロピンとの反応は高位置選択的に進行し、1つの異性体のみを与えた。また、モノアルキルアセチレンへの付加反応においても、交差付加体 **27** が選択的に得られた(表7)。収率は低下するものの、アルコール、エステ

Table 5 Pd-Catalyzed addition of TIPS-acetylene to 3-hexyne.

Entry	Catalyst (mol%)	Yield (%)	
		25	Dimers ^a
1	4b (2)	82	3
2	5b (2)	78	6
3	Pd(PPh ₃) ₄ (4)	2	35
4	Pd(OAc) ₂ + TDMPP (4)	17	72
5	Pd(OAc) ₂ + dppe (4)	36	39
6	Pd(OAc) ₂ + dppf (4)	20	40

^a A mixture of homodimers of TIPS-acetylene

Table 6 Pd-Catalyzed addition of TIPS-acetylene to internal alkynes.

Entry	Alkyne		time (h)	Yield (%)
	R¹	R²		
1	Et	Et	20	86
2	<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Pr	67	90
3	Ph	Ph	24	82
4	CH ₂ OMe	CH ₂ OMe	38	63
5	Ph	Me	43	92

Table 7 Pd-Catalyzed addition of TIPS-acetylene to terminal alkynes.

Entry	R	time (h)	Yield (%)
1	<i>n</i> -hexyl	18	65
2	<i>n</i> -pentyl	17	61
3	<i>n</i> -heptyl	30	44
4	(CH ₂) ₄ OH	19	49
5	(CH ₂) ₃ CO ₂ Me	20	36
6	(CH ₂) ₃ CN	16	24

ル、ニトリル等の存在下でも付加反応は進行する。

おわりに

以上、我々がこれまで行ってきた二核パラジウム錯体の合成と触媒反応への利用について紹介した。有機合成反応への利用を念頭に独自に設計した二核パラジウム錯体が、単核パラジウム錯体では不可能な炭素-炭素結合生成反応の触媒として働くことを実証できた。これまで

は触媒反応そのものに重点を置いてきたため、詳細な反応機構についてはまだ十分な検討を行っていない。2つのパラジウムがどのように働いているかを明らかにし、新たな触媒創製にフィードバックすることが今後の課題である。本稿で紹介した反応は有機合成反応としての汎用性は低いが、二核錯体触媒を用いた反応は、将来有機合成化学に大きなインパクトを与えることができると信じている。

本稿では A-frame 型のパラジウム錯体とそれを利用した付加反応についてのみ紹介したが、現在では、他にも各種二核金属錯体を合成しており、また、それらが様々な触媒作用を示すことを見出している。別の機会に紹介できれば幸いである。

謝 辞 本稿で紹介した研究成果は、東北大学大学院工学研究科バイオ工学専攻で行われたものであり、日々ご助言を賜りました井上祥雄先生(東北大学教授)に心より感謝申し上げます。また、本研究成果は、三星智弘氏、村田佳寿子氏、瀬戸口洋幸氏、二宮智氏をはじめとする同大学学生諸氏の惜しみない努力の賜物であり、深く感謝いたします。最後に、本研究の一部は科学研究費補助金および有機合成化学協会帝人ファーマ研究企画賞により助成を受けて行われたものであり、ここに記して感謝の意を表します。(2007 年 7 月 25 日受理)

文 献

- (a) "Multimetallic Catalysis in Organic Synthesis" ed. by M. Shibasaki, Y. Yamamoto, Wiley-VCH, Weinheim, 2004; (b) "Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes" ed. by R. D. Adams, F. A. Cotton, Wiley-VCH, New York, 1998
- (a) G. J. Rowlands, *Tetrahedron*, **57**, 1865 (2001); (b) E. K. van den Beuken, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.*, **54**, 12985 (1998); (c) H. Steinhagen, G. Helmchen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **35**, 2339 (1996); (d) R. M. Bullock, C. P. Casey, *Acc. Chem. Res.*, **20**, 167 (1987)
- A. G. H. Wee, *Curr. Org. Synth.*, **3**, 499 (2006)
- T. Shibata, *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 2328 (2006)
- 最近の例: (a) Y. Yamauchi, G. Onodera, K. Sakata, M. Yuki, Y. Miyake, S. Uemura, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5175 (2007); (b) Y. Nishibayashi, A. Shinoda, Y. Miyake, H. Matsuzawa, M. Sato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4835 (2006); (c) Y. Inada, M. Yoshikawa, M. D. Milton, Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 881
- (a) G. K. Anderson, *Adv. Organomet. Chem.*, **35**, 1 (1993); (b) R. J. Puddephatt, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *Polyhedron*, **9**, 2767 (1990); (c) B. Chaudret, B. Delavaux, R. Poilblanc, *Coord. Chem. Rev.*, **86**, 191 (1988); (d) R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.*, **12**, 99 (1983); (e) A. L. Balch "Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes" ed. by L. H. Pignolet, Plenum Press, New York, 1983, p 167
- M. E. Broussard, B. Juma, S. G. Train, W.-J. Peng, S. A. Laneman, G. G. Stanley, *Science*, **260**, 1784 (1983)
- N. Tsukada, O. Tamura, Y. Inoue, *Organometallics*, **21**, 2521 (2002)
- (a) G. Dyker, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 1698 (1999); (b) Y. Guari, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1047; (c) F. Kakiuchi, S. Murai, "Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis" ed. by S. Murai, Springer, Berlin, 1999; Vol. 3, p 47; (d) M. Miura, M. Nomura, *Top. Curr. Chem.*, **219**, 211 (2002)
- (a) V. Ritleng, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Chem. Rev.*, **102**, 1731 (2002); (b) F. Kakiuchi, S. Murai, *Acc. Chem. Res.*, **35**, (10), 826 (2002)
- K. Sasaki, T. Sakakura, Y. Tokunaga, K. Wada, M. Tanaka, *Chem. Lett.*, **1998**, 685
- (a) T. Matsumoto, D. J. Taube, R. A. Periana, H. Taube, H. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7414 (2000); (b) T. Matsumoto, H. Yoshida, *Chem. Lett.*, **72**, 107 (2001); (c) T. Matsumoto, R. A. Periana, D. J. Taube, H. Yoshida, *J. Mol. Catal. A*, **180**, 1 (2002); (d) R. A. Periana, X. Y. Liu, G. Bhalla, *Chem. Commun.*, **2002**, 3000
- (a) C. Jia, D. Piao, J. Oyamada, W. Lu, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Science*, **287**, 1992 (2000); (b) C. Jia, W. Lu, J. Oyamada, T. Kitamura, K. Matsuda, M. Irie, Y. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7252 (2000)
- (a) P. Hong, B.-R. Cho, H. Yamazaki, *Chem. Lett.*, **1979**, 339; (b) *idem, ibid.*, **1980**, 507; (c) H. Yamazaki, P. Hong, *J. Mol. Catal.*, **21**, 133 (1983); (d) P. Hong, T. Mise, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 247 (1990)
- Y. Tokunaga, T. Sakakura, M. Tanaka, *J. Mol. Catal.*, **56**, 305 (1989)
- W. T. Boese, A. S. Goldman, *Organometallics*, **10**, 782 (1991)
- N. Tsukada, T. Mitsuboshi, H. Setoguchi, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12102 (2003)
- R. A. Stockland, Jr., G. K. Anderson, N. P. Rath, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7945 (1999)
- N. Tsukada, K. Murata, Y. Inoue, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 7515 (2005)
- N. Tsukada, H. Setoguchi, T. Mitsuboshi, Y. Inoue, *Chem. Lett.*, **35**, 1164 (2006)
- F. Kakiuchi, Y. Tanaka, T. Sato, N. Chatani, S. Murai, *Chem. Lett.*, **1995**, 79
- B. M. Trost, K. Imi, I. W. Davies, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5371 (1995)
- G. Bhalla, J. Oxgaard, W. A. Goddard, R. A. Periana, *Organometallics*, **24**, 5499 (2005)
- B. M. Trost, D. L. Romero, F. Rise, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4268 (1994)
- T. Mitsudo, S.-W. Zhang, M. Nagao, Y. Watanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 598
- (a) T. Ishiyama, K. Sato, Y. Nishio, N. Miyaura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5346 (2003); (b) G. A. Chotana, M. A. Rak, M. R. Smith, III, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10539 (2005)
- (a) S. Reinartz, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics*, **20**, 1709 (2001); (b) D. M. Tellers, C. M. Yung, B. A. Arndtsen, D. R. Adamson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1400 (2002); (c) A. N. Verdnikov, K. G. Caulton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4102 (2002)
- W. D. Jones, *Acc. Chem. Res.*, **36**, 140 (2003)
- M. Akita, H. Yasuda, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 480 (1984)
- J. Wang, M. Kapon, J. C. Berthet, M. Ephritikhine, M. S. Eisen, *Inorg. Chem. Acta*, **334**, 183 (2002)
- H. Katayama, H. Yari, M. Tanaka, F. Ozawa, *Chem. Commun.*, **2005**, 4336
- C. S. Yi, N. Liu, *Organometallics*, **17**, 3158 (1998)
- T. Katagiri, H. Tsurugi, A. Funayama, T. Sato, M. Miura, *Chem. Lett.*, **36**, 830 (2007)
- (a) B. M. Trost, C. Chan, G. Rühler, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3486 (1987); (b) B. M. Trost, C.-J. Li, *Synthesis*, **1994**, 1267; (c) B. M. Trost, A. E. Harms, *Tetrahedron Lett.*, **37**, (23), 3971 (1996); (d) B. M. Trost, M. C. McIntosh, *ibid.*, **38**, (18), 3207 (1997); (e) B. M. Trost, M. T. Sorum, C. Chan, A. E. Harms,

- G. Rhter, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 698 (1997)
35) N. Tsukada, S. Ninomiya, Y. Aoyama, Y. Inoue, *Org. Lett.*, 9, 2919 (2007)

PROFILE

塚田直史 東北大学大学院工学研究科・助教
博士(理学)

〔経歴〕1997年東北大学大学院理学研究科化学専攻博士課程後期3年の課程修了、同年より現職。この間、2004-05年文部科学省在外研究員(米国 Yale 大学, J. F. Hartwig 教授)、1999年井上研究奨励賞、2004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]
[redacted]

他機関賞のお知らせ

公益信託山村富美記念女性自然科学者研究助成基金 助成公募(平成20年度)

下記の助成を行うことになりました。希望者は申請書を事務局にお送り下さい。

対象：我が国の大学、国公立または非営利事業財団等の研究機関において、自然科学(化学およびそれに関連ある物理学・生物学)の基礎研究に従事する若手女性研究者(国籍を問わない)。

助成の種類：山村フェロー：博士号を取得している若手女性研究員(2百万円)3名程度。2年間助成。

申込締切日：2008年3月31日(月)

申請書：中央三井信託銀行のホームページからダウンロードして下さい。

http://www.chuomitsui.co.jp/koueki/k_topm.html

申込・問合せ先：〒105-8574 東京都港区芝3-33-1 中央三井信託銀行本店法人営業部 公益信託課山村基金
担当 (TEL 03-5232-8911, FAX 03-5232-8919)

公益信託林女性自然科学者研究助成基金 助成公募(平成20年度)

下記の助成を行うことになりました。希望者は申請書を事務局にお送り下さい。

対象：我が国の大学、国公立または非営利事業財団等の研究機関において、自然科学(化学およびそれに関連ある物理学・生物学)の基礎研究に従事する若手女性研究者(国籍を問わない)。

助成内容：①研究助成：15件程度、総額約2千万円。②林フェロー：博士号を目指す若手研究者(1百万円)5名程度。2年間助成。③国際研究交流助成(国際研究集会での研究発表、海外での共同研究のための渡航)年10件程度、総額150万円。

申込締切日：2008年3月31日(月) ③は受託者に問い合わせのこと。

申請書：中央三井信託銀行のホームページからダウンロードして下さい。

http://www.chuomitsui.co.jp/koueki/k_topm.html

申込・問合せ先：〒105-8574 東京都港区芝3-33-1 中央三井信託銀行本店法人営業部 公益信託課林基金
担当 (TEL 03-5232-8911, FAX 03-5232-8919)