イリジウム触媒を用いる 有機合成における最近の進歩

武内 亮*
毛塚 智子

Recent Advances in Iridium-catalyzed Organic Synthesis

Ryo Takeuchi* and Satoko Kezuka

Transition metal complexes play an important role in modern organic synthesis, because they can realize useful transformations that would be either difficult or impossible by conventional organic chemistry. Organic synthesis with iridium was far behind that with rhodium, ruthenium and palladium in the early 1990 s. However, many useful reactions catalyzed by iridium have been reported today. This review focuses on enantioselective hydrogenation of unfunctionalized alkenes, allylic substitution, cycloaddition, cycloisomerization, carbonylation and aldol reaction.

Key words: iridium, enantioselective hydrogenation, allylic substitution, cycloaddition, cycloisomerization, carbonylation, aldol reaction

はじめに

遷移金属錯体触媒を用いる反応は、通常の酸塩基触媒では進行しない反応を温和な条件下選択的に進行させる。錯体触媒反応の触媒サイクルは、いくつかの素過程よりなりたっており、触媒反応の設計のためには、これら素過程の理解が不可欠である。触媒反応の中間体は、短寿命かつ不安定なものが多く、これらを単離して同定するのは困難な場合も多いので、モデル錯体を用いて研究されることが多い。一般に、第三遷移系列に属する金属は、第一ないし第二遷移系列に属する金属と比較して炭素-金属結合が安定である。そのため、イリジウム錯体は触媒反応における素過程のモデル錯体として研究されてきた。例えば、Vaskaらは $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ を用いて酸化的付加の研究を行った¹⁾。これらの研究成果は有機金属化学や触媒的有機合成の発展に大きく貢献したが、イリジウムは錯体として安定であるので、触媒反応を行うのが困難であるという認識をもたらした。1977年になって、Crabtreeらは $[\text{Ir}(\text{cod})\text{PyPCy}_3]\text{PF}_6$ 触媒を用いるアルケンの水素化反応を報告し、イリジウムが触媒反応に利用可能であることを初めて明らかにした。さらに、三置換ないし四置換のアルケンを用いた場合、イリジウム触媒がロジウム触媒と比較して効果的に作用す

ることを見出した²⁾。この報告を契機としてイリジウム触媒を使った水素化反応が研究されるようになり、近年では不斉水素化反応が数多く報告され、特に官能基のない三置換、四置換アルケンの不斉水素化反応ではめざましい成果が得られている。

一方、イリジウム触媒を用いる炭素-炭素および炭素-ヘテロ原子結合生成反応の研究は、1990年代始めにはほとんど報告例がなかった。しかし、この10数年間に数多くの研究成果が報告され、イリジウム錯体が炭素-炭素および炭素-ヘテロ原子結合生成反応に有用であることが明らかとなってきた。本総説では、近年進展のめざましい官能基のない三置換、四置換アルケンの不斉水素化反応と筆者らの研究³⁾を含めた炭素-炭素および炭素-ヘテロ原子結合生成反応について、アリル位置換反応・アルキンの付加環化反応・カルボニル化反応・アルドール反応を中心に紹介する。はじめに、最近報告されたイリジウム触媒反応に関する総説と総合論文⁴⁾を引用する。

1. 官能基のない三置換および四置換アルケンの不斉水素化反応

アルケンの不斉水素化反応は、光学活性化合物を得る最も有用な方法として精力的に研究されている。これまでにアルケン部位近傍に官能基やヘテロ原子を有する基質については、高い不斉収率が達成されてきたが、官能基やヘテロ原子のない三置換および四置換アルケンの不斉水素化反応は極めて困難であった⁵⁾。Crabtreeは官能基のない三置換および四置換アルケンの水素化反応に

* 青山学院大学理工学部化学・生命科学科
()

* Department of Chemistry and Biological Science, College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University ()

[Ir(cod)PyPCy₃]PF₆が高い触媒活性を有することを報告し、イリジウム触媒の潜在的可能性を示した^{2a)}。Pfaltzは、ホスフィン-オキサゾリン配位子を用いた官能基のない三置換アルケン1の不斉水素化を行い、不斉収率98%で生成物が得られることを報告している(スキーム1)⁶⁾。三置換アルケン1に比べて四置換アルケン2の不斉水素化では、不斉収率は低下し81%であった。用いられているカチオン性イリジウム錯体は空气中で安定であり、取り扱いが容易である。このカチオン性イリジウム錯体の対アニオンを検討すると、BARF⁻やB(C₆F₅)₄⁻を用いた時は、PF₆⁻やSbF₆⁻を用いた時より触媒活性が向上することが明らかとなった⁷⁾。理論計算によるこれらの不斉水素化の反応機構の研究が報告されている⁸⁾。さらに、ホスホナイト-オキサゾリン配位子3が官能基のない三置換アルケンの不斉水素化に有効であることが報告された⁹⁾。これまで不斉水素化が行われたアルケンは二重結合に芳香環が置換していたが、Pfaltzは、ピリジン-ホスフィナイト配位子を用いてすべてア

ルキル基が置換した三置換アルケン4の不斉水素化に成功した¹⁰⁾。

2. アリル位置置換反応

2.1 アリル位アルキル化

辻・Trostらにより開発されたパラジウム触媒を用いるアリル位アルキル化は有機合成に不可欠の手法になっている。末端一置換アリルエステルを用いて反応を行った場合には、置換基の無いアリル炭素上で選択的にアルキル化が進行する。筆者らは、[Ir(cod)Cl]₂/トリフェニルホスファイト触媒を用いる末端一置換アリルエステル5のアリル位アルキル化を行い、イリジウム触媒がパラジウム触媒とは異なり、分岐体生成物を高選択的に与えることを1997年に初めて見出した(スキーム2)¹¹⁾。この反応は、アリル基上の置換基が芳香族の場合だけでなく、脂肪族の場合にも高選択的に分岐体を与えた。また、第2級アリルエステル6を用いて反応を行った場合にも高選択的に分岐体生成物が得られた。アリルエステル7のアリル位アルキル化を用いると、四級炭素の構築が可能である。さらに、アルケニル基やアルキニル基を有する酢酸アリルとマロン酸エステルのエノラートの反応も進行した。アリルエステル8および9から、分岐体生成物10が単一の生成物として高収率で得られた(スキーム3)。アリルエステル13からは[Ir(cod)Cl]₂/P(OEt)₃触媒によって分岐体生成物が高選択的に得られた。アレンを有するエステル14からもアルキル化は進行し、アレンのα位に4級炭素を構築することができた。

筆者らのこれらの研究結果を契機として、近年様々な配位子を用いる不斉アリル位アルキル化が精力的に研究

Scheme 3

されている。Helmchen らは、1997 年に光学活性ホスフィン-オキサゾリン配位子 15 を用いて不斉アリル位アルキル化を行った(スキーム 4)^{12a)}。選択性向上のためにはホスフィン上の芳香族置換基の選択が重要であり、パラ位にトリフルオロメチル基を有する場合、分岐体生成物が不斉収率 91% で得られた。さらに、ホスフィン-オキサゾリン配位子が配位した π -アリルイリジウム中間体を単離し、X 線結晶構造解析を行った^{12b)}。また、彼らは 1999 年に、これまで銅触媒による共役付加反応に用いられていた光学活性ホスホラアミダイト 16 が、不斉アリル位アルキル化の配位子として有効であることをはじめて報告した^{13a,b)}。第一級アリルエステルを用いた場合には収率 54%、不斉収率 43% に留まったが、第二級アリルエステルの不斉アリル位アルキル化では、分岐体生成物が不斉収率 69% で得られた。この反応系に基質と当量の塩化リチウムを添加したところ、不斉収率が 86% まで向上した(スキーム 5)^{13c)}。第一級アリルエステルの不斉アリル位アルキル化には、立体的にかさ高いアミン部分を有するホスホラアミダイト配位子 17 が

有効であった。ホスホラアミダイトのアミン部分をジメチルアミノ基から、かさ高い光学活性ビス(α -メチルベンジル)アミノ基に換えて反応を行ったところ、第一級アリルエステルのアリル位アルキル化の不斉収率が 86% に向上した(スキーム 6)。Alexakis らは、光学活性ジベンジルアミン部位の芳香環のオルト位にメトキシ基やメチル基を有するホスホラアミダイト 18, 19 を合成して反応を行い、塩化リチウムの添加を必要とするが、不斉収率を飛躍的に向上させた(スキーム 7)¹⁴⁾。特に注目すべき点は、アリル基上の置換基としてアルキル基を有するアリルエステルから不斉収率 96% で分岐体が得られることである。富士らは、1999 年に BINOL とフェノールから合成した光学活性ホスファイト配位子を用いて反応を行い、高収率かつ高エナンチオ選択的に分岐体生成物を得た。この反応では、アルキル亜鉛とマロン酸エステルの反応によって生成する亜鉛エノラートを用いると高い不斉収率が得られる¹⁵⁾。

Scheme 4

Scheme 5

Scheme 6

	Yield	b/l	ee
X=CO ₂ Me R=Ph	87%	99/1	98%
X=CO ₂ Me R=n-Pr	82%	80/20	96%
X=Ac R=Ph	79%	99/1	97%
X=Ac R=n-Pr	87%	87/13	97%

Scheme 7

最近になって、マロン酸エステル以外の炭素求核剤を用いる反応も報告されてきた。竹本らは、*t*-ブチルジフェニルイミノグリシンを用いて不斉アリル位アルキル化を行った(スキーム 8)¹⁶⁾。得られた分岐体生成物はアミノ酸誘導体であるため、種々の変換により有用な化合物への変換が可能である。

Scheme 8

Hartwig らによってシリルエノールエーテルによる不斉アリル位アルキル化が報告された(スキーム 9)¹⁷⁾。反応性と選択性の向上のためには 2 種類のフッ化物の添加が必要であり、触媒量のフッ化セシウムと 1.5 当量のフッ化亜鉛の組み合わせが良い結果を与えた。

Scheme 9

Helmchen らによって脂肪族ニトロ化合物による不斉アリル位アルキル化が報告された(スキーム 10)。ニトロエタンやニトロイソプロパンは良好に反応するが、ニ

トロメタンを用いると複雑な混合物が得られ良い結果は得られない。この反応を用いて抗鬱剤である (1*S*, 2*R*)-*trans*-2-フェニルシクロペンタンアミンが合成された¹⁸⁾。

これまでのべてきたように、第 1 級アリルエステル 5 の不斉アリル位アルキル化では高い不斉収率が得られているが、第 2 級アリルエステル 6 の不斉アリル位アルキル化では、中程度の不斉収率しか得られていなかった。第 2 級アリルエステル 6 は、アルデヒドとビニルグリニャール試薬との反応によって容易に得られるため、6 の不斉アリル位アルキル化は有機合成上有用である。Hartwig らは、パラジウム触媒によるアリルエステルの異性化を組み合わせることにより、第 2 級アリルエステルから高い不斉収率で分岐体生成物を得た(スキーム 11)¹⁹⁾。

TBD=1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene

Scheme 10

Scheme 11

不斉アリル位アルキル化と閉環メタセシスを組み合わせることによって、光学活性な 2,4-二置換シクロペンテンが合成されている²⁰⁾。

アリルエステルの酸化的付加によって生じる π -アリルイリジウム中間体は親電子剤として作用する。イリジウム触媒によるアルデヒドやケトンの求核的アリル化が報告された²¹⁾。触媒量の $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ と量論量の SnCl_2 存在下ベンズアルデヒドからホモアリルアルコールが高収率で得られた。この反応は σ -アリルイリジウム中間体を経由して進行すると考えられる(スキーム 12)。

Scheme 12

2.2 アリル位アミノ化

筆者らは、 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{P}(\text{OPh})_3$ 触媒がアリル位アミノ化にも有効であることを 2000 年に見出した²²⁾。すなわち、アリル炭酸エステルと一級アミンや二級アミンとの反応が円滑に進行し、分岐体のアリルアミンが高選択的に得られることを報告した(スキーム 13)。溶媒の選択が重要であり、エタノールやメタノールなどのアルコール系溶媒を用いた場合に高い反応性と選択性で反応が進行した。また、第三級アリルエステル 21 から、 α, α -二置換アリルアミンが得られた。一方、*Z* 体のアリル炭酸エステル 22 を用いて反応を行った場合には、*Z* 体のアリルアミンが高選択的に得られた(スキーム 14)。パラジウム触媒によるアリル位アミノ化では、*Z* 体のアリルエステルの酸化的付加によって生成するアンチ体の π -アリルパラジウム中間体が、 π - σ - π 相互変換によりシン体へ異性化するため、*E* 体が主生成物として得られる²³⁾。本反応はパラジウム触媒と異なり *Z* 体のアリルエステルから *Z* 体のアリルアミンが高選択的に得られた。

Scheme 13

Scheme 14

最近になって、不斉アリル位アミノ化が相次いで報告された。この反応では合成中間体として有用な光学活性アリルアミンを与える。また、光学活性な三級アミンはイミンの不斉水素化では得られないため、その効率的な合成法として重要である。Hartwig らは、Feringa らが銅触媒を用いる共役付加反応の配位子として開発したホスホラアミダイト配位子 17 を用いてアミノ化を行い、高い不斉収率で分岐体のアリルアミンを得た(スキーム 15)^{24a)}。この反応で高い反応性と選択性を同時に達成す

るためには溶媒の選択が重要であった。すなわち、DMF やエタノール、メタノールなど極性の高い溶媒を用いた場合、反応は速やかに進行するもののエナンチオ選択性は低かった。これに対して THF を用いた場合、反応性と選択性のいずれも満足する結果となった。彼らはその反応機構を詳細に検討し、アミン存在下でホスホラアミダイト配位子のシクロメタル化が進行して、より反応性の高い錯体 23 が触媒活性種として生成していることを明らかにした(スキーム 16)^{24b)}。また、この錯体 23 を触媒に用いた芳香族アミンの不斉アリル化も報告されている^{24c)}。配位子 17 に代えてさらにかさ高い配位子 24 を用い、 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ とシクロメタル化をさせた後に触媒反応を行うと、反応性と選択性がさらに向上した^{24d)}。Hartwig らは配位子 17 に含まれる 3 つの不斉点の役割を調べ、新たな配位子の創製を目指した。その結果、窒素に置換する片方のフェネチル基はシクロメタル化をおこしてエナンチオ選択性を制御するが、もう一方のフェネチル基はキラルである必要はなく、中程度のかさ高さをもつアキラルな置換基に置き換えられることがわかった。これらの知見をもとに合成した配位子をエナンチオ選択的アリル位アミノ化に用いたところ、配位子

Scheme 15

Scheme 16

17 と同程度の高い反応性と高いエナンチオ選択性を示すことを明らかにした^{24e,f}。Alexakis らもホスホラアミダイト配位子 18 を用いた不斉アリル位アミノ化を報告している²⁵。

炭酸ジエニルとベンジルアミンの不斉アリル位アミノ化も進行し、不斉収率 97% で分岐体生成物が得られた^{26a}。また、この反応は光学活性な複素環の合成に応用することも可能であり、光学活性な 2,5-二置換ピロリジンや 2,6-二置換ピペリジンが高い選択性で得られた(スキーム 17)^{26b,c}。

TBD=1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene

Scheme 17

さらに、アミン以外の窒素求核剤を用いる試みも行われている。Helmchen らはスルホンアミドを用いて不斉アリル位アミノ化を行った。あらかじめアミンによる錯体の活性化(シクロメタル化)を 2 時間行い、それに引き続きスルホンアミドとの反応を行ったところ、高収率かつ高選択的に分岐体を得られた(スキーム 18)²⁷。竹本らは光学活性な Ph-Pybox 配位子を用いるヒドロキシアミンの不斉アリル位アミノ化を報告した²⁸。高い選択性発現のためには塩基の選択が重要であり、水酸化セシウム・炭酸セシウム・水酸化バリウムなどの弱塩基が有効であった。ヒドラジンやヒドラゾンも窒素求核剤として用いることができる²⁹。配位子としてピリジン、塩基としてジエチル亜鉛が有効であった。

TBD=1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene

Scheme 18

o-ニトロベンゼンスルホンアミドやフタルイミドをアンモニア等価体として用いる不斉アリル位アミノ化が報告された。アミノ化反応の後に、脱保護を行うことによりアリルアミンが得られる(スキーム 19)³⁰。

2.3 アリル位エーテル化

遷移金属錯体触媒を用いるアリル位エーテル化は、ア

Scheme 19

リルエーテルの合成法として有用である。パラジウム触媒を用いる場合には直鎖体のアキラルなアリルエーテルが得られるが、イリジウム触媒を用いる場合には、アルキル化やアミノ化と同様に不斉炭素を有する分岐体のアリルエーテルが選択的に得られた。

Hartwig らは 2003 年、[Ir(cod)Cl]₂/(aR, R, R)-17 触媒を用いる炭酸アリルとフェノキシドの不斉アリル位エーテル化を初めて報告した(スキーム 20)^{31a}。ナトリウムフェノキシドとの反応では、不斉収率 92% でアリルエーテルが得られた。様々な置換基を有するフェノキシドを用いた場合も高選択的に光学活性なアリルエーテルが得られた。また、芳香族アリロキシドと比べて脂肪族アルコキシドを用いるアリル位エーテル化は困難であったが、かさ高い *t*-ブチル炭酸アリルを用いることにより、エステル交換反応を抑え、トランスメタル化によって系中で生成する銅アルコキシドを用いると良い結果が得られた(スキーム 21)^{31b}。さらに、配位子を 18 から 24 に換えて反応を行ったところ、収率が向上した。

Scheme 20

Yield 92% b/l=99/1 94%ee

Scheme 21

コキシドを用いる反応である。これに対し、アルコールと触媒量の亜鉛アルコキシドを用いるアリル位エーテル化反応が報告された(スキーム 21)³²⁾。この反応では、トリプトファンの窒素原子と酸素原子が亜鉛に配位して亜鉛アルコキシドを活性化するとともに、ピリジンがイリジウムの配位子として作用する。

竹本らはヒドロキシアミンのアリル化を行った(スキーム 22)^{33a,b)}。N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシアミンは酸素求核剤として作用する。トリフルオロメチルベンゼン-水溶液中 [Ir(cod)Cl]₂/Ph-Pybox 触媒を用いて不斉アリル位エーテル化を行ったところ、分岐体の不斉収率 87% で得られた。また、ジエチル亜鉛を塩基として用いオキシムとの反応を行ったところ、分岐体のオキシムエーテルが得られた^{33c)}。

最近、Carreira らは光学活性なジエン配位子 25 を用いるアリル位エーテル化を行い、速度論的光学分割が効率的に進行することを見出した(スキーム 23)³⁴⁾。[Ir(coe)Cl]₂/25 触媒を用いて炭酸アリルとフェノールのアリル位エーテル化を行ったところ、炭酸アリルの回収率は 30–46% であり、その不斉収率は 80% 以上に達した。

Scheme 22

Scheme 23

3. アルキンの反応

3.1 アルキンの付加環化

アルキンの環化三量化は原子効率が高く、ベンゼン誘導体の合成法として有用である。特に、 α, ω -ジインとモノインの付加環化反応は、コバルト、ニッケル、ロジウム、パラジウム、ルテニウム触媒を用いる研究が盛んに行われている。Collman らは 1968 年に、IrCl(N₂)-(PPh₃)₂ 錯体一分子とジメチルアセチレンジカルボン酸 (DMAD) 二分子からイリダシクロペンタジエンが得られることを初めて見出した³⁵⁾。さらに、このイリダシク

ロペンタジエンが DMAD の環化三量化の触媒として作用することを見出した。しかし、この報告以降イリジウム触媒を用いる付加環化反応の研究はほとんど進展がみられなかった。

筆者らは [Ir(cod)Cl]₂/dppe 錯体が α, ω -ジインとモノインの付加環化反応の触媒として有効であり、インダン誘導体を高収率で与えることを初めて見出した(スキーム 24)³⁶⁾。この反応は、ハロゲンやアルコール、エーテル、アミン、アルケン、ニトリルなど様々な官能基を有するモノインとの反応も進行する。1,6-オクタジインと 1-アルキンとの付加環化反応では、オルト体とメタ体の 2 つの生成物が得られる。このような位置選択的付加環化反応は、ロジウム^{37a)}、ルテニウム触媒^{37b,c)}を用いて報告されているが、同じ基質から反応条件等の選択により、それぞれの生成物を高選択的に得た報告はない。筆者らは適切な配位子を選択することにより、オルト体とメタ体の選択的合成が可能であることを見出した。[Ir(cod)Cl]₂/dppe 錯体を用いるとメタ体が、[Ir(cod)Cl]₂/dppf 錯体を用いるとオルト体が、それぞれ選択的に得られた。これまでアルキンの付加環化の触媒として CpCo(CO)₂, CpRh(ethylene)₂, Cp*Ru(cod)Cl のような Cp または Cp* の配位した錯体を用いられてきた。これらの錯体においてシクロペンタジエン配位子の修飾により触媒活性の向上や選択性の制御を行うことは、シクロペンタジエン環への置換基の導入が多段階の工程を要することを考えると極めて困難である。キラル配位子を含む多くのホスフィン配位子は市販されているので、本研究で見出された [Ir(cod)Cl]₂ は、これまでの触媒と比べて、触媒活性の向上や選択性の制御が容易に行えるという特徴を持っている。イリジウム触媒を用いる α, ω -ジインとモノインのエナント選択的 [2+2+2]

Scheme 24

付加環化反応が柴田らによって報告された。MeDUPHOS や EtDUPHOS を用いて軸不斉を有する化合物の高エナンチオかつ高ジアステロ選択的合成を行った(スキーム 25)³⁸⁾。

モノインの環化三量化は多置換ベンゼンの効率的合成法として有用である。Farnetti らは、 $[\text{IrH}(\text{cod})(\text{dppe})]$ 触媒を用いるフェニルアセチレンの位置選択的な環化付加反応を行い、1,2,4-トリフェニルベンゼンを 99% の選択性で得た³⁹⁾。筆者らはイリジウム触媒を用いる 2 つの異なるモノインの交差[2+2+2]付加環化反応を報告した(スキーム 26)⁴⁰⁾。この反応では配位子により選択性が異なる。すなわち、dppe を配位子として用いる DMAD ともう一分子のモノインの付加環化反応では DMAD 二分子とモノイン一分子からなるベンゼン誘導体が得られるのに対し、1,2-ビス(ジペンタフルオロフェニルホスフィノ)エタン(F-dppe)を配位子として用いる場合には、DMAD 一分子とモノイン二分子からなるベンゼン誘導体が得られる。

3.2 エンインの付加環化

遷移金属錯体触媒を用いる α, ω -エンインの反応の研究は、近年精力的に研究されている。その反応形式は多彩であり、得られる環状化合物を起点とするさらなる合成変換が可能であるため、効率的な炭素骨格形成法の 1 つである。

エンインとモノインの付加環化反応の研究は、パラジウム触媒を用いる DMAD との反応が報告されている⁴¹⁾。

しかし、電子供与性の置換基を有するモノインとの反応は、筆者らが研究を開始した時点で報告されていなかった。 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{dppe}$ は 1,6-エンインと 3-ヘキシンの環化付加の触媒としても効果的に作用し、双環状シクロヘキサジエンを高収率で与えた(スキーム 27)⁴²⁾。この反応は双環状シクロヘキサジエン骨格の最も直接的な合成法である。アリル位にフェニル基を有する 1,6-エンインと 3-ヘキシンの反応も進行し、環化付加体を高いジアステロ選択性で与えた。柴田らは、イリジウム触媒を用いるジエンインの分子内 Diels-Alder 反応が進行することを報告した⁴³⁾。配位子として (S,S)-BDPP を用いるとエナンチオ選択的な [4+2] 付加環化反応も進行した。

Scheme 27

3.3 エンインの環化異性化

鎖状化合物から環状化合物を構築する方法の開発は、有機合成上有用である。エンインの環化異性化は様々な環状化合物の合成を行うことができるため、近年精力的に研究が行われている。茶谷、村井らはイリジウム触媒を用いるエンインの環化異性化を初めて報告した(スキーム 28)⁴⁴⁾。すなわち、 $[\text{IrCl}(\text{CO})_3]_n$ 触媒存在下、末端アセチレンを有するエンイン 26 の環化異性化(骨格組み替え反応)が進行した。また、 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{AcOH}$ 錯体触媒を用いると内部アルキンを含むエンイン 27 の環化異性化が進行し、E 体の 1,3-ジエンが得られた。山本、西山らは、イリジウム触媒による 1,6-エンインから 1,3-ジエンへの環化異性化を組み込んだドミノ反応によるピロール合成を報告した⁴⁵⁾。筆者らは $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{dppf}$ を用いるエンイン 28 の環化異性化を行い、高選択的に Z 体の 1,3-ジエンを得た(スキーム 29)⁴²⁾。この反応では、配位子のかさ高さのために中間体 29 が中間体

Scheme 28

Scheme 29

30へと異性化し、*Z*体の1,3-ジエンが得られるものと考えられる。柴田らは、イオン性液体中で1,6-エンインの不斉環化異性化を行った^{46a)}。イミダゾリウム塩溶媒を用いるこの反応では、トルエン中で反応を行った場合と比べて1,4-ジエンの収率が向上した。また彼らは、光学活性なカチオン性イリジウム触媒による窒素架橋した1,6-エンインの骨格組み替え反応を行い、光学活性な二環状のシクロプロパン誘導体を得られることを報告している^{46b)}。

3.4 アルキンの二量化

末端アルキンの二量化は、さらに変換可能な共役エンインを効率的に与える。一般的にはhead-to-tail型の生成物が得られる。Crabtreeらは1992年にイリジウム触媒を用いてアルキンの二量化を行い、*Z*体のhead-to-head型生成物が得られることを報告した⁴⁷⁾。さらに、宮浦、山本らは、用いる配位子が生成物の選択性に影響を与えることを見出した⁴⁸⁾。すなわち、[Ir(cod)Cl]₂/PPh₃触媒は*E*体のhead-to-head型生成物を与えたのに対し、[Ir(cod)Cl]₂/P(*n*-Pr)₃触媒は*Z*体のhead-to-head型生成物を与えた(スキーム30)。また、収率向上のためにはトリエチルアミンの添加が必要であった。*t*-ブチルアセチレンの二量化ではブタトリエンが得られた。石井らは、[Ir(cod)Cl]₂/rac-BINAP触媒を用いて

Scheme 30

1-アルキンとエステル基が置換した内部アルキンの位置選択的交差二量化を報告した⁴⁹⁾。

3.5 アルキニル化

アルジミンに対する末端アルキンの付加反応は、プロパルギルアミンの合成法として有用である。これまで、アルキニル化を行うためには金属アセチリドの発生に当量以上の金属塩が必要であったが、最近、触媒反応が可能となった。Carreiraらは、[Ir(cod)Cl]₂触媒を用いるトリメチルシリルアセチレンのアルジミンへの付加反応を行い、高収率でプロパルギルアミンを得た(スキーム31)⁵⁰⁾。詳細な反応機構は明らかではないが、末端アルキンのCsp-H結合活性化が含まれると考えられる。石井らによってアルデヒドとアミンから系中で生成したアルジミンとシリルアルキンの付加反応も報告されている⁵¹⁾。

Scheme 31

3.6 芳香族化合物とアルキンのカップリング

三浦、野村らはイリジウム触媒を用いる内部アルキンと1-ナフトールのカップリングを行い、ナフトールの8位に*E*-アルケンを有する生成物が得られることを見出した(スキーム32)^{52a)}。また、*N*-ナフトルスルホンアミドの8位でも同様の反応が進行することを報告した^{52b)}。これらの反応はペリ位のC-H結合のイリジウム錯体への酸化的付加により進行すると考えられる。芳香族酸塩化合物と内部アルキンとの反応によって置換ナフタレンが得られる^{52c)}。この反応は、脱カルボニル化を伴って生成したアリールイリジウム種と内部アルキンとの反応により、イリダシクロペンタジエンが生成し、もう一分子の内部アルキンと反応し生成物を与えるものと考えられる(スキーム32)。

Scheme 32

4. カルボニル化反応

4.1 Pauson-Khand 型反応

Pauson-Khand 反応は、シクロペンテノンの1段階合成法として有用である。特に α, ω -エンインの Pauson-Khand 反応は、天然物の合成中間体として重要な双環状シクロペンテノンを与える。近年コバルト・チタン・ルテニウム・ロジウムなど様々な遷移金属錯体を用いる触媒反応が報告されている⁵³⁾。最近になって、イリジウム触媒を用いる不斉 Pauson-Khand 反応が柴田らにより報告された⁵⁴⁾。すなわち、一酸化炭素雰囲気下で $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2/(\text{S})\text{-tolBINAP}$ 触媒を用いるエンイン **31** の反応を行ったところ、光学活性な双環状エノンが不斉収率 96% で得られた(スキーム 33)。また、 α, ω -ジエン **32** のカルボニル化反応は収率 84% でシクロペンタジエノンを与えた^{55a, b)}。アルキン上に芳香環やトリメチルフェニル基などのかさ高い置換基を有する場合には対応するシクロペンタジエノンを与えるが、メチル基の場合にはジエンの二量体を含む複雑な混合物を与えた。アレンインを用いた場合には内側の炭素-炭素二重結合とのカルボニル化反応が優先して起こり、アルキリデン部位を有する双環状シクロペンテノンを与えた^{55c)}。

これらの反応は、一酸化炭素加圧下で行う必要がないことが特徴である。そのため、イリジウム触媒を用いるシクロペンテノンやシクロペンタジエノンの合成には特別な装置が不要であり、実験室で簡単に行うことができる。

Scheme 33

4.2 シリルカルボニル化

茶谷、村井らは、イリジウム触媒によるアルケンのシリルカルボニル化反応が進行し、アシルシランのシリルエノールエーテル **33** が得られることを見出した(スキーム 34)^{56a)}。最近になって、 $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OTMS})]_2$ 触媒を用いるビニルトリメチルシランのシリルカルボニル化反応も報告された^{56b)}。アセチレンヒドラゾン **34** のシリルカルボニル化反応も報告された(スキーム 34)⁵⁷⁾。この反応は一分子の一酸化炭素取り込みと、引き続きメチレン

Scheme 34

への還元により含窒素 7 員環化合物 **35** を与えた。

4.3 アレニルシクロプロパンの [5+1] 付加環化

村上、伊藤らは、一酸化炭素加圧下アレニルシクロプロパンの炭素-炭素結合開裂を伴う [5+1] 付加環化反応を行い、シクロヘキセノンが高収率で得られることを報告した(スキーム 35)⁵⁸⁾。この反応では、アレン部位のイリジウム錯体への配位を足がかりとするシクロプロパン環の炭素-炭素結合開裂により、6 員環のメタラサイクルが形成し、その後、一酸化炭素の挿入と還元的脱離が進行する。

Scheme 35

4.4 アリルリン酸エステルのカルボニル化

筆者らは、 π -アリルイリジウム中間体のカルボニル化反応を報告した。一酸化炭素加圧下、 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{AsPh}_3$ 錯体触媒を用いるアリルリン酸エステルのカルボニル化が進行し、高選択的に β, γ -不飽和エステルを与えることを見出した(スキーム 36)⁵⁹⁾。

Scheme 36

4.5 Cativa™ 法による酢酸合成

酢酸は多くの用途をもち、全世界での生産能力は 830 万トン(2000 年)に達する。その 55% がロジウム触媒を用いるメタノールのカルボニル化反応により製造されている。1996 年、BP Chemicals 社はイリジウム触媒を用

いるメタノールのカルボニル化による酢酸合成を発表した。イリジウム金属がロジウム金属に比べて安価であること、さらに水濃度が極端に低い場合でもイリジウム触媒が安定であること、プロピオン酸などの副生成物が少ないことなどから、イリジウム法はロジウム法に比べて優れている。特に低濃度の水でも触媒が安定なため、反応層の水濃度を下げることができ、精製プロセスが簡略化できる^{60a)}。また反応機構に関する詳細な研究も行われており、ロジウム錯体触媒を用いた場合と比べてヨウ化メチルの酸化的付加が早く、酸化的付加が律速段階にならないことが明らかにされている^{60b)}。

5. アルドール反応とその関連反応

松田、伊藤らは、カチオン性イリジウム触媒を用いるシリルエノールエーテルとアルデヒドやアセタールの交差アルドール反応を報告した(スキーム 37)^{61a)}。この反応では、カチオン性イリジウム錯体と二分子のシリルエノールエーテルから生成するイリジウムジシリル錯体が活性種である。さらに、 α, β -エノンに対するシリルエノールエーテルの Michael 型付加反応も報告されている(スキーム 37)^{61b)}。また、シリルエノールエーテルを炭素求核剤に用いたプロパルギル位置換反応も報告されている(スキーム 37)^{61c)}。

Scheme 37

Morken らは、 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{Indane-Pybox}$ 触媒を用いる還元アルドール反応を報告した(スキーム 38)^{62a)}。本反応は、ヒドロシランの酸化的付加の後に、アクリル酸メチルとの反応によって生じるイリジウムエノラートを活性種とし、ジアステレオかつエナンチオ選択的に進行する。また、ヒドロシラン存在下アクリル酸ペンタフルオロフェニルとイミンの反応による、*trans*- β -ラクタムの合成が報告されていた(スキーム 39)^{62b)}。高い選択性で生成物が得られたことから、この反応はケテンを経

Scheme 38

Scheme 39

由した[2+2]環化ではなく、還元的アルドール反応と同様に、ヒドロシランの酸化的付加の後に、アクリル酸ペンタフルオロフェニルとの反応によって生じるイリジウムエノラートとイミンとの反応が進行し、環化が起こったと考えられる。

6. その他の反応

イリジウム触媒による中性条件下での Thorpe-Ziegler 反応が報告されている⁶³⁾。従来、強塩基を用いて行われてきたが、イリジウム触媒により中性条件下で進行することが明らかにされた。この反応では、シアノ基の α

Scheme 40

Scheme 41

位での C-H 結合のイリジウム錯体への酸化的付加の過程が含まれている (スキーム 40)。

ビニルエーテルは、様々な高分子のモノマーとして重要な化合物である。イリジウム触媒存在下酢酸ビニルとアルコールの反応により、ビニルエーテルが得られる⁶⁴⁾。第3級アルコールであるアダマンタノールからも高収率でビニルエーテルが得られる (スキーム 41)。

おわりに

以上、この総説ではイリジウム触媒を用いる有機合成の最近の進歩について述べた。これら以外に、イリジウム触媒の水素移動能を利用したアルコールをアルキル化剤に用いる合成反応なども精力的に研究されているが、残念ながら印刷枚数の関係で割愛させて頂いた。この総説を契機として多くの若い研究者がこの分野に興味をもたれば望外の喜びである。今後の発展に期待したい。

(2007 年 2 月 26 日受理)

文 献

- 1) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 335 (1968)
- 2) (a) R. H. Crabtree, H. Felkin, G. E. Morris, *J. Organomet. Chem.*, **141**, 205 (1977); (b) R. Crabtree, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 331 (1979)
- 3) R. Takeuchi, *Synlett*, 2002, 1954
- 4) (a) R. Takeuchi, S. Kezuka, *Synthesis*, 2006, 3349; (b) T. Shibata, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **64**, 913 (2006); (c) K. Fujita, R. Yamaguchi, *Synlett*, 2005, 560; (d) Y. Ishii, S. Sakaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 909 (2004); (e) K. Fujita, R. Yamaguchi, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **61**, 715 (2003); (f) C. S. Chin, G. Won, D. Chong, M. Kim, H. Lee, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 218 (2002); (g) R. Takeuchi, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **57**, 608 (1999)
- 5) X. Cui, K. Burgess, *Chem. Rev.*, **105**, 3272 (2005)
- 6) (a) A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 2897 (1998); (b) A. Pfaltz, J. Blankenstein, R. Hilgraf, E. Hörmann, S. McIntyre, F. Menges, M. Schönleber, S. P. Smidt, B. Wüstenberg, N. Zimmermann, *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 33 (2003)
- 7) S. P. Smidt, N. Zimmermann, M. Studer, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.*, **10**, 4685 (2004)
- 8) P. Brandt, C. Hedberg, P. G. Andersson, *Chem. Eur. J.*, **9**, 339 (2003)
- 9) J. Blankenstein, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 4445 (2001)
- 10) S. Bell, B. Wüstenberg, S. Kaiser, F. Menges, T. Netscher, A. Pfaltz, *Science*, **311**, 642 (2006)
- 11) (a) R. Takeuchi, M. Kashio, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 263 (1997); (b) *idem*, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8647 (1998); (c) R. Takeuchi, K. Tanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1975 (2000); (d) R. Takeuchi, *Polyhedron*, **19**, 557 (2000); (e) S. Kezuka, K. Kanemoto, R. Takeuchi, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 6403 (2004)
- 12) (a) J. P. Janssen, G. Helmchen, *Tetrahedron. Lett.*, **38**, 8025 (1997); (b) C. García-Yebra, J. P. Janssen, F. Rominger, G. Helmchen, *Organometallics*, **23**, 5459 (2004)
- 13) (a) B. Bartels, G. Helmchen, *Chem. Commun.*, 1999, 741; (b) B. Bartels, C. García-Yebra, F. Rominger, G. Helmchen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 2569; (c) B. Bartels, C. García-Yebra, G. Helmchen, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, 1097
- 14) (a) A. Alexakis, D. Polet, *Org. Lett.*, **6**, 3529 (2004); (b) D. Polet, A. Alexakis, *ibid.*, **7**, 1621 (2005); (c) D. Polet, A. Alexakis, K. Tissot-Croset, C. Corminboeuf, K. Ditrach, *Chem. Eur. J.*, **12**, 3596 (2006)
- 15) (a) N. Kinoshita, K. H. Marx, K. Tanaka, K. Tsubaki, T. Kawabata, N. Yoshikai, E. Nakamura, K. Fuji, *J. Org. Chem.*, **69**, 7960 (2004); (b) K. Fuji, N. Kinoshita, K. Tanaka, T. Kawabata, *Chem. Commun.*, 1999, 2289
- 16) (a) T. Kanayama, K. Yoshida, H. Miyabe, T. Kimachi, Y. Takemoto, *J. Org. Chem.*, **68**, 6197 (2003); (b) T. Kanayama, K. Yoshida, H. Miyabe, Y. Takemoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2054 (2003)
- 17) T. Graening, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17192 (2005)
- 18) A. Dahnz, G. Helmchen, *Synlett*, 2006, 697
- 19) S. Shekhar, B. Trantow, A. Leitner, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11770 (2006)
- 20) M. Schelweis, P. Dübon, G. Helmchen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2466 (2006)
- 21) Y. Masuyama, T. Chiyo, Y. Kurusu, *Synlett*, 2005, 2251
- 22) (a) R. Takeuchi, N. Ue, K. Tanabe, K. Yamashita, N. Shiga, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9525 (2001); (b) R. Takeuchi, N. Shiga, *Org. Lett.*, **1**, 265 (1999)
- 23) B. M. Trost, E. Keinan, *J. Org. Chem.*, **44**, 3451 (1979)
- 24) (a) T. Ohmura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 15164 (2002); (b) C. A. Kiener, C. Shu, C. Incarvito, J. F. Hartwig, *ibid.*, **125**, 14272 (2003); (c) C. Shu, A. Leitner, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4797 (2004); (d) A. Leitner, C. Shu, J. F. Hartwig, *Org. Lett.*, **7**, 1093 (2005); (e) A. Leitner, S. Shekhar, M. J. Pouy, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15506 (2005); (f) A. Leitner, C. Shu, J. F. Hartwig, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **101**, 5830 (2004)
- 25) K. Tissot-Croset, D. Polet, A. Alexakis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2426 (2004)
- 26) (a) G. Lipowsky, G. Helmchen, *Chem. Commun.*, 2004, 116; (b) C. Welter, A. Dahnz, B. Brunner, S. Streiff, P. Dübon, G. Helmchen, *Org. Lett.*, **7**, 1239 (2005); (c) C. Welter, O. Koch, G. Lipowsky, G. Helmchen, *Chem. Commun.*, 2004, 896
- 27) R. Weihofen, A. Dahnz, O. Tverskoy, G. Helmchen, *Chem. Commun.*, 2005, 3541
- 28) H. Miyabe, A. Matsumura, K. Moriyama, Y. Takemoto, *Org. Lett.*, **6**, 4631 (2004)
- 29) R. Matunas, A. J. Lai, C. Lee, *Tetrahedron*, **61**, 6298 (2005)
- 30) R. Weihofen, O. Tverskoy, G. Helmchen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5546 (2006)
- 31) (a) F. Lopez, T. Ohmura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3426 (2003); (b) C. Shu, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4794 (2004)
- 32) J. P. Roberts, C. Lee, *Org. Lett.*, **7**, 2679 (2005)
- 33) (a) H. Miyabe, K. Yoshida, M. Yamauchi, Y. Takemoto, *J. Org. Chem.*, **70**, 2148 (2005); (b) H. Miyabe, K. Yoshida, A. Matsumura, M. Yamauchi, Y. Takemoto, *Synlett*, 2003, 567; (c) H. Miyabe, A. Matsumura, K. Yoshida, M. Yamauchi, Y. Takemoto, *ibid.*, 2004, 2123
- 34) C. Fischer, C. Defieber, T. Suzuki, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1628 (2004)
- 35) J. P. Collman, J. W. Kang, W. F. Little, M. F. Sullivan, *Inorg.*

- Chem.*, 7, 1298 (1968)
- 36) (a) R. Takeuchi, S. Tanaka, Y. Nakaya, *Tetrahedron Lett.*, 42, 2991 (2001); (b) S. Kezuka, S. Tanaka, T. Ohe, Y. Nakaya, R. Takeuchi, *J. Org. Chem.*, 71, 543 (2006)
- 37) (a) F. E. McDonald, H. Y. Zhu, C. R. Holmquist, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 6605 (1995); (b) Y. Yamamoto, T. Arakawa, R. Ogawa, K. Itoh, *ibid.*, 125, 12143 (2003); (c) Y. Yamamoto, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, 63, 112 (2005)
- 38) T. Shibata, T. Fujimoto, K. Yokota, K. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 8382 (2004)
- 39) E. Farnetti, N. Marsich, *J. Organomet. Chem.*, 689, 14 (2004)
- 40) R. Takeuchi, Y. Nakaya, *Org. Lett.*, 5, 3659 (2003)
- 41) B. M. Trost, G. J. Tanoury, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 4753 (1987)
- 42) S. Kezuka, T. Okado, E. Niou, R. Takeuchi, *Org. Lett.*, 7, 1711 (2005)
- 43) T. Shibata, K. Takasaku, N. Hirata, K. Takagi, *Synlett*, 2002, 1681
- 44) N. Chatani, H. Inoue, T. Morimoto, T. Muto, S. Murai, *J. Org. Chem.*, 66, 4433 (2001)
- 45) Y. Yamamoto, H. Hayashi, T. Saigoku, H. Nishiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 10804 (2005)
- 46) (a) T. Shibata, M. Yamasaki, S. Kadowaki, K. Takagi, *Synlett*, 2004, 2812; (b) T. Shibata, Y. Kobayashi, S. Maekawa, N. Toshida, K. Takagi, *Tetrahedron*, 38, 9018 (2005)
- 47) C. -H. Jun, Z. Lu, R. H. Crabtree, *Tetrahedron Lett.*, 33, 7119 (1992)
- 48) T. Ohmura, S. Yorozyu, Y. Yamamoto, N. Miyaura, *Organometallics*, 19, 365 (2000)
- 49) T. Hirabayashi, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *Adv. Synth. Catal.*, 347, 872 (2005)
- 50) (a) C. Fischer, E. M. Carreira, *Org. Lett.*, 3, 4319 (2001); (b) *idem*, *Synthesis*, 2004, 1497
- 51) (a) S. Sakaguchi, T. Mizuta, M. Furuwan, T. Kubo, Y. Ishii, *Chem. Commun.*, 2004, 1638; (b) S. Sakaguchi, T. Kubo, Y. Ishii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2534 (2001)
- 52) (a) T. Satoh, Y. Nishinaka, M. Miura, M. Nomura, *Chem. Lett.*, 1999, 615; (b) Y. Nishinaka, T. Satoh, M. Miura, H. Morisaka, M. Nomura, H. Matsui, C. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 74, 1727 (2001); (c) T. Yasukawa, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 12680 (2002)
- 53) (a) T. Shibata, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, 61, 834 (2003); (b) S. E. Gibson, A. Stevenazzi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 1800 (2003)
- 54) (a) T. Shibata, K. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 9852 (2000); (b) T. Shibata, N. Toshida, M. Yamasaki, S. Maekawa, K. Takagi, *Tetrahedron*, 61, 9974 (2005)
- 55) (a) T. Shibata, K. Yamashita, E. Katayama, K. Takagi, *Tetrahedron*, 58, 8661 (2002); (b) T. Shibata, K. Yamashita, H. Ishida, K. Takagi, *Org. Lett.*, 3, 1217 (2001); (c) T. Shibata, S. Kadowaki, M. Hirase, K. Takagi, *Synlett*, 2003, 573
- 56) (a) N. Chatani, S. Ikeda, K. Ohe, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 9710 (1992); (b) I. Kownacki, B. Marciniec, K. Szubert, M. Kubicki, *Organometallics*, 24, 6179 (2005)
- 57) N. Chatani, S. Yamaguchi, Y. Fukumoto, S. Murai, *Organometallics*, 14, 4418 (1995)
- 58) M. Murakami, K. Itami, M. Ubukata, I. Tsuji, Y. Ito, *J. Org. Chem.*, 63, 4 (1998)
- 59) R. Takeuchi, Y. Akiyama, *J. Organomet. Chem.*, 651, 137 (2002)
- 60) (a) G. J. Sunley, D. J. Watson, *Catal. Today*, 58, 293 (2000); (b) A. Haynes, P. M. Maitlis, G. E. Morris, G. J. Sunley, H. Adams, P. W. Badger, C. M. Browsers, D. B. Cook, P. I. P. Elliot, T. Ghaffar, H. Green, T. R. Griffin, M. Payne, J. M. Pearson, M. J. Taylor, P. W. Vickers, R. J. Watt, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2847 (2004)
- 61) (a) I. Matsuda, Y. Hasegawa, T. Makino, K. Itoh, *Tetrahedron Lett.*, 41, 1405 (2000); (b) I. Matsuda, T. Makino, Y. Hasegawa, K. Itoh, *ibid.*, 41, 1409 (2000); (c) I. Matsuda, K. Komori, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 9072 (2002)
- 62) (a) C. -X. Zhao, M. O. Duffey, S. J. Taylor, J. P. Morken, *Org. Lett.*, 3, 1829 (2001); (b) J. A. Townes, M. A. Evans, J. Queffelec, S. J. Taylor, J. P. Morken, *ibid.*, 4, 2537 (2002)
- 63) (a) H. Takaya, T. Naota, S.-I. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 4244 (1998); (b) S.-I. Murahashi, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.*, 33, 225 (2000)
- 64) Y. Okamoto, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 1590 (2002)

PROFILE

武内 亮 青山学院大学理工学部化学・生命科学科・教授 工学博士
〔経歴〕1981年京都大学工学部石油化学科卒業、1986年京都大学大学院工学研究科石油化学専攻博士単位取得修了、1986年三井東圧化学株式会社総合研究所、1988年横浜市立大学文理学部化学課程助手、1995年横浜市立大学理学部助教授、2003年より現職。
〔専門〕有機合成化学。〔連絡先〕e-mail: [redacted]

毛塚智子 東海大学工学部応用化学科・助教 博士(理学)
〔経歴〕1999年慶應義塾大学理工学部化学科卒業、2003年慶應義塾大学大学院理工学研究科博士課程中退。2003年青山学院大学工学部化学科助手、2006年より現職。〔専門〕有機合成化学。〔連絡先〕[redacted] e-mail: [redacted]