新規物質創製変換 新規構造をもつ二次元および三次元 π 共役系の創製

化学研究所 小松 紘一



小松 紘一 (こまつ こういち)

昭和17年生。昭和41年京都大学工学部燃料化学科卒業(昭和38年米国 DavidsonCollege 留学)。昭和46年同大学大学院工学研究科博士課程修了。同大学助手、講師、助教授を経て、 平成7年京都大学化学研究所教授、現在に至る。この間、昭和51~52年、米国ウイス コンシン大学博士研究員。その後一貫して、σ-π相互作用により安定化した炭素カチ オン種の合成と物性開発ならびにフラーレンの有機化学に従事。平成10年日本化学会学 術賞、平成14年 A.v.Humboldt 賞を受賞。王立化学会フェロー。

本研究では、新しい機能を有する有機材料の開発を目指して、特異な構造、物性をもつπ共役 系有機化合物の設計と合成を行っている。具体的には、(1)初めての水素および重水素分子を内 包したフラーレンの有機化学的合成、(2)特異な電子状態をもつナフタレンの合成、(3)アダマン タンを基本骨格とする三脚型分子の合成と機能性単分子膜の作成、および(4)オリゴ(チエニル フラン)の合成とFET特性の検討を行なった。

(1) 水素内包フラーレンの有機化学的合成

前年度の成果に基づき、水素分子を100%内包し8員環開口部をもつ C_{60} 誘導体 $H_2@1$ から、 熱反応によって、開口部の置換基および余分の炭素と窒素を脱離させることによって、これまで 未知であった水素内包フラーレン、 $H_2@C_{60}$ を数百 mg スケールで合成することに成功した。さ らにこの有機合成手法を適用し、重水素内包フラーレン $D_2@C_{60}$ を合成した。現在これらの固体 物性について検討中である。この手法をより大きな内部空間をもつ C_{70} に適用し、1分子の他に 2分子の水素が内包されること、また、これらの水素分子が開口 C_{70} 2中では、活性化エネルギー8.0 kcal/mol で互いに速い位置交換を起こしていることを確認した。さらに開口部を閉じて $H_2@C_{70}$ および $(H_2)_2@C_{70}$ を合成し、それぞれを単離した。これらの成果は内包フラーレンの科学に新し い展開をもたらすものとして注目を集めている。



(2) 高歪み σ 骨格の縮環による特異なナフタレンの合成

歪んだσ結合に高い p-性をもつビシクロ [2.1.1] ヘキセン (BCH) の縮環したベンゼン3の一電 子酸化反応によって、これを BCH 骨格の縮環したナフタレン4に変換した。このナフタレンでは、 3とは逆に、結合交替は BCH 骨格の縮環した6員環 A で小さく、もう一方の6員環では大きく なり、芳香族性もこれを反映し、これまでに例のない異常な電子構造をもつことを、X 線結晶解 析および理論計算により確認した。6員環 A は BCH ユニットの歪みのために、一重項酸素に対 して環 A よりも高い反応性を示し、大環状化合物5を与えた。



(3) アダマンタンをコアとする三脚型トリチオールの合成と機能性単分子膜の作製

アダマンタンの3個の橋頭位炭素にメチレンチオール基を結合させ、第4の橋頭位炭素にベン ゼン環と三重結合を介してフェロセンを連結した新規三脚形分子を合成し、その金(111)面への 3点吸着により単分子膜を作製した。電気化学的な機能評価により、フェロセン分子が隣接分子 間相互作用のない孤立状態を保ちながら高い面密度で配置している事が示され、単分子電子デバ イスを強固に電極接合する手法として、三脚形分子の有効性が示された。



(4) オリゴ (チエニルフラン) の合成と有機電解効果トラジスタ (OFET) 特性の検討

オリゴチオフェンは導電性高分子のモデルであり、また高い FET 特性を示すことが知られて いるが、難溶性など加工性に問題がある。これらの解決を目標として、チオフェンとフランが交 互に結合した標題化合物 6 を新たに合成し、その電子的および構造的性質を検討した。その結 果、これらのオリゴマーはオリゴチオフェンに比べ、一般有機溶媒に 10²⁻³ 倍高い溶解度、高い HOMO のエネルギー準位、および結晶中でより密な充填構造を示し、FET の有機層としての加 工性および電子輸送性に優れていることが明らかとなった。真空蒸着およびスピンコートにより FET デバイスを作成して測定を行ったところ、6 (n=2, R=Et) はオリゴチオフェン 6 量体の場合 (0.03cm²/Vs) に匹敵する FET 移動度 0.036cm²/Vs を示した。



Figure Current-voltage characteristics.

Research on creation of two-dimensional and three-dimensional π -conjugated systems having novel structures

Koichi Komatsu

Born in 1942. He received his Ph.D. degree from Kyoto University. He was a postdoctoral fellow in USA (1975-1976), a research associate (1971-1984), a lecturor (1984-1989), and an associate professor at the Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering, and at the Institute for Chemical Research, both in Kyoto University (1989-1995), and a Professor at the same Institute (1995-). He was also a visiting professor at University of Heidelberg (2003). He is a Fellow of Royal Society of Chemistry (1997-). He received The Divisional Award of the Chemical Society of Japan and Alexander von Humboldt Research Award. He has been working in the filed of structural organic chemistry to create novel π -conjugated systems having σ - π conjugation or three-dimensional π -conjugation.

(1) First organic synthesis of endohedral fullerenes encapsulating molecular hydrogen: Using the concept of molecular surgery, i.e., opening an orifice on the surface of fullerene C_{60} , introduction of a small molecule, and closure of the orifice, the organic synthesis of endohedral fullerene, $H_2@C_{60}$ has been accomplished. This method has been applied to the synthesis of $D_2@C_{60}$. When applied to C_{70} this method can give endohedral C_{70} containing one or two molecule(s) of hydrogen.

(2) Synthesis of naphthalene with unusual electronic structure by annelation with strained bicycloalkene: By the use of one-electron oxidation of benzene annelated with three bicyclo[2.1.1]hexene (BCH) units, an entirely new naphthalene was realized, which has two BCH units in one of the 6-membered rings. The X-ray crystallography and theoretical calculations indicated that the bond-alternation is minimized in the BCH-annelated ring and maximized in the other ring. The accordingly increased and decreased degrees of aromaticity were also verified by comparison of the HOMA and NICS values.

(3) Synthesis of a new tripod molecule with an adamantane core and preparation of its SAM: A new tripod molecule was synthesized by joining methylenethiol groups to three bridgehead carbons of an adamantane core and by connecting ferrocene to the fourth bridgehead through a benzene ring and a C-C triple bond. Its monolayer was prepared on Au(111) surface. Electrochemical analysis indicated a lateral packing of the molecule at a high surface density with negligible intramolecular interaction. Thus, a tight junction of a functional molecule with a metal electrode was attained.

(4) Synthesis of oligo(thienylfuran)s and their application to an FET component: In order to improve the electronic properties as well as the solubility and processability of oligothiophenes, a series of oligomers having alternately connected thiophene and furan rings have been synthesized. As expected, the elevation of the HOMO was proven by electrochemistry, and the increased solubility as well as dense packing in the solid structure was attained. The FET properties were found to be comparable to those of oligothiophenes.

Selected Publications

Presentation & Lectures

- 1. K. Komatsu, "Toward the Rational Organic Synthesis of Endohedral Fullerenes Encapsulating Small Atom(s) and Molecule(s)". International Symposium on "Frontier in Modern Materials Design, Synthesis and Measurements", 2005.3.11-15, Awaji, Japan (Plenary).
- 2. K. Komatsu, "Organic Synthesis of Endohedral Fullerene Encapsulating Molecular Hydrogen, $H_2@C_{60}$ ". The 19th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials

Euroconference (IWEPNM), 2005. 3.12-19, Kirchberg, Austria (Invited).

- 3. K. Komatsu, "Fullerene-Based New Materials Incorporating Molecular Hydrogen". The Royal Society of Chemistry 7th International Conference on Materials Chemistry, 2005. 7.5-8, Edinburgh, UK (Plenary).
- 4. K, Komatsu, "Novel Aromatics Blended with a σ -Flavor". The 11th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2005. 8.14-19, St. John's, Canada (Plenary; The Nozoe Lecture).

• Articles

- 1. "Generation and Aromaticity of 2-Silaimidazolium Ion, a New pi-Conjugated Silylium Ion", S. Ishida, T. Nishinaga, R. West, K. Komatsu, *Chem. Commun.*, 778-780 (2005)
- 2. "Encapsulation of Molecular Hydrogen in Fullerene C₆₀ by Organic Synthesis", K. Komatsu, M. Murata, and Y. Murata, *Science*, **307**, 238-240 (2005)
- 3. "Helium Entry and Escape through a Chemically Opened Window in a Fullerene", C. M. Stanisky, R. J. Cross, M. Saunders, M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 299-302 (2005)
- 4. "Generation and Properties of a Novel Alkylated C₇₀ Cation", T. Kitagawa, Y. Lee, N. Masaoka, K. Komatsu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 1398-1401 (2005)
- 5. "Floating Single Hydrogen Molecule in an Open-Cage Fullerene", H. Sawa, Y. Wakabayashi, Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1981-1983 (2005)
- 6. "Synthesis and Structural, Electronic, and Optical Properties of Oligo(thienylfuran)s in Comparison with Oligothiophenes and Oligofurans", Y, Miyata, T. Nishinaga, K. Komatsu, J. Org. Chem., 70, 1147-1153 (2005)
- 7. "The First Isolation of 1,3-Diaza-2-sila-4-cyclopentene Radical Cation Salt: The X-ray Structure and Electronic Properties", S. Ishida, T. Nishinaga, K. Komatsu, *Chem. Lett.*, **34**, 486-487 (2005)
- 8. "A Naphthalene with Unusual Bond Alternation Made by Annelation with Bicyclo[2.1.1]hexene Units: Aromaticity and Reactivity", T. Uto, T. Nishinaga, A. Matsuura, R. Inoue, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10162-10163 (2005)
- "Synthesis and Structure of a New Silver(I) Salt of the Tetrakis (pentafluorophenyl) borate Anion with Novel Tris η¹-benzene Coordination", K. Ogawa, T. Kitagawa, S. Ishida, K. Komatsu, *Organometallics*, 24, 4842-4844 (2005)
- "Dependence of Molecular Recognition of Fullerene Derivative on the Adlayer Structure of Zinc Octaethylporphyrin Formed on Au(100) Surface", S. Yoshimoto, Y. Honda, Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, O. Ito, K. Itaya, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8547-8550 (2005)
- "MALDI-Fourier Transform Mass Spectrometric and Theoretical Studies of Donor-Acceptor and Donor-Bridge-Acceptor Fullerenes", V. E. Frankevich, M. Dashtiev, R. Zenobi, T. Kitagawa, Y. Lee, Y. Murata, T. Yamazaki, Y. Gao, K. Komatsu, J. M. Oliva, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 1036-1042 (2005)
- 12. "Study of Photoinduced Electron Transfer between [60]Fullerene and Proton-sponge by Laser Flash Photolysis: Addition Effects of Organic Acid", R. Horie, Y. Araki, O. Ito, Y. Lee, T, Kitagawa, K. Komatu, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 6140-6146 (2005)
- "Calix [5] arene-based Receptor for Dumbbell-Shaped C₁₂₀", T. Haino, J. Seyama, C. Fukunaga, Y. Murata, K. Komatsu, Y. Fukazawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 768-770 (2005)
- 14. "Rigid Molecular Tripod with an Adamantane Framework and Thiol Legs. Synthesis and Observation of an Ordered Monolayer on Au(111)", T. Kitagawa, Y. Idomoto, H. Matsubara, D. Hobara, T. Kakiuchi, T. Okazaki, K. Komatsu, *J. Org. Chem.*, **71**, in press (2006)
- 15. "Organic and Organometallic Derivatives of Dihydrogen-Encapsulated [60]Fullerene", Y. Matsuo, H. Isobe, T. Tanaka, Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, in press (2005)
- "A New Route to an Endohedral Fullerene by way of σ-Framework Transformations", K. Komatsu, Y. Murata, *Chem. Lett. (Highlight Review)*, 34, 886-891 (2005)
- 17. "The Mechanochemical Solid-State Reaction of Fullerenes", K. Komatsu, *Top. Curr. Chem. (Organic Solid State Reactions; Toda, F., Ed)*, Wiley-VCH, Weinheim, **254**, 185-206 (2005)
- 18. "Synthesis and Properties of Cationic π -Conjugated Systems Stabilized by Bicyclo [2.2.2] octene Units", K. Komatsu, T. Nishinaga, *Synlett*, 187-202 (2005)
- 19. "Persistent pi Radical Cations: Self-association and Its Steric Control in Condensed Phase", T. Nishinaga, K. Komatsu, *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 561-569 (2005)
- 20. "Fullerene Reactivity Fullerene Cations and Open-Cage Fullerenes", T. Kitagawa, Y. Murata, K. Komatsu, *Top. Curr. Chem. (Carbon-Rich Compounds: From Molecules to Mateerials; M. M. Haley and R. R. Tykwinski, Eds)*, Wiley-VCH, Weinheim, in press (2006)

新規物質創製変換

特異な構造を有する σ, π 共役化合物の合成 ならびに新規炭素 – 炭素結合形成反応の開発

化学研究所 玉尾 皓平



玉尾 皓平 (たまお こうへい)

昭和17年生。昭和45年京都大学工学研究科合成化学専攻博士課程修了,昭和48-49年 アメリカで博士研究員,昭和45年京都大学工学研究科合成化学科助手,昭和61年同助 教授を経て,平成5年京都大学化学研究所教授。日本化学会賞・朝日賞・アメリカ化学 会F.S.Kipping賞等受賞,平成16年度紫綬褒章受章。平成12-14年京都大学化学研究所長, 平成12-17年度文部科学省特別推進(COE)「京都大学元素科学研究拠点」研究リーダー。 平成16年-17年京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター長。平成17年3月 京都大学退職。同4月より独立行政法人理化学研究所フロンティア研究システム長。現 在,ケイ素化学協会会長,日本化学会副会長,日本学術会議会員も務めている。

(1) 完全 all-anti オリゴシラン

オリゴシランの σ 共役はケイ素主鎖の立体配座に大きく依存する。これまでの研究から、SiSiSiSi二面角が180°である anti 配座が σ 共役の拡張に最も効果的であることが明白になっている。今回、双環トリシランを構成単位として用いることにより、理想的 σ 共役系である完全 all-anti オリゴシラン1および2の合成に成功し、その構造解析、光物性測定をおこなった。

X線結晶構造解析により、トリシランユニット単量体であ るペンタシランにおける SiSiSiSi 二面角はほぼ完全に 180° であることを確認した。また、Figure 1 に示すように、トリ シランユニット二量体であるオクタシラン 2 も結晶中でケイ 素主鎖は理想的な all-anti 構造を有することが明らかになっ た。

Figure 2 に示すようにペンタシラン1は、立体配座制御がなされていない n-Si₅Me₁₂ に比べて強い UV 吸収を示すことから、剛直な双環構造によって溶液中においてもケイ素主鎖が完全all-anti 配座に制御されていることが強く示唆される。また、2のUV 吸収スペクトルにおいて、 σ - σ * 遷移に帰属される吸収極大はn-SisMe₁₈のものと比較して著しい長波長シフトと吸収強度の増大が見られた。このことから、2のケイ素主鎖配座は溶液中においてもall-anti が支配的であると考えられ、双環トリシランは完全all-anti ポリシラン合成のための優れた構成単位になると期待される。



Figure 1 ORTEP drawing of **2**: (A) top view, (B) side view.





(2) ジシラトリプチセンオリゴマーの合成、構造、性質

9,10-ジシラトリプチセンは強固なトリプチセン骨格により2つの橋頭位ケイ素が空間的に接近している。このような9,10-ジシラトリプチセンをいくつか連結することで、ケイ素原子が一直線に配列した「ケイ素アレイ」が合成できると考えられる。このような高周期典型元素を直線

状に配置した化合物は、その構造、物性に興味が 持たれる。そこでわれわれはジシラトリプチセン オリゴマーを合成し、構造解析、物性測定をおこ なった。

溶解度向上のため架橋ベンゼン環上に*i*-PrO基 を導入した9,10-ジブロモ9,10-ジシラトリプチ センを原料として、クロロトリメチルシラン存在 下、リチウムナフタレニド(LiNaph)を用いた還 元的カップリング反応により、ジシラトリプチセ ンユニットが1から5までのオリゴマ-3-7を得 た(Scheme 1)。オリゴマーはGPCにより単離し、 NMR、質量分析等により同定した。二量体4につ いてはX線結晶構造解析に成功し、その結果予想 通りケイ素分子は一直線に配列していることが明 らかとなった。

ー連の化合物のUV吸収では鎖長依存性は見 られなかったが(Figure 3a)、MCDスペクトル (Figure 3b)ではわずかながらではあるが有意な鎖 長依存性が見られ、電子の非局在化が起こってい ることを示唆する結果が得られた。また、蛍光ス ペクトルでも無極性溶媒中では発光極大波長の鎖 長依存性が見られた。光物性の詳細ならびに応用 については引き続き検討中である。







Figure 3 (a) UV absorption and (b) MCD spectra of disilatriptycene oligomers **3–7**.

(3) ダブルオルトリチオ化を用いた分子変換

芳香環の最も直接的な修飾法のひとつであるオルトメタル化は、一般に一つの配位性官能基を 用いてひとつの金属を導入する反応である。これに対して当研究室では、ホスホリルアミドなら びにベンゾフェノンの二つの芳香環上にリチウムを同時に導入するダブルオルトリチオ化反応を 開発し、これを利用した多環式化合物の合成検討をおこなった。

Scheme 2 に示すようにジフェニルホスホリルアミド8 に 3 当量の *t*-BuLi を THF 中 −78 °C で 30 分反応させたのち、重水素化アルコールを用いてクエンチすると、2 つの芳香環上のオルト位 が重水素化された生成物 8-D が単離収率 84% で得られた。生成物 8-D は ¹H NMR によりダブル オルトリチオ化が完全に進行していることを確認した。

ジリチオ体9を酸化剤である Fe (acac)₃ と反応させると、分子内酸化的カップリン グ反応によりオキソジベンゾホスホール10 が単離収率70%で得られた。また、ジリチ オ体9とジエチルジフルオロシランおよび (2,4,6-トリイソプロピルフェニル)ジメト キシボランとの反応では、分子内環化反応 により対応するジヒドロホスファシラアン トラセン誘導体11a、11b がともに単離収 率63%で得られた。

また、Scheme 3 に示すようにベンゾフェ ノン 12 を基質として用いた反応では、ト



Scheme 2

リメチルエチレンジアミンを補助基とした中間体 13 を経由することによりダブルオルト リチオ化が定量的に進行することを見いだした。

ジリチオ体 14 も様々な求電子試剤等との 反応が進行し、対応するジメチル体、ジブロ モ体 15 を与えた。また、分子内酸化的カッ プリングによりフルオレノン 16 を、炭酸ジ フェニルとの反応によりベンゾキノン 17 を それぞれ低収率ながらも与えることを確認し た。



Scheme 3

Synthesis of σ - and π -Conjugation Molecules with Unique Structure and Development of Novel C-C Bond Formation Reaction

Kohei Tamao

Born in 1942. He received his B. Eng., M. Eng., and Ph.D. of Eng. from Kyoto University under the direction of Professor Makoto Kumada in 1961, 1967, and 1971, respectively. He became an Assistant Professor of Kumada lab. at Kyoto University in 1970, an Associate Professor at Kyoto University in 1987, and a Full Professor in 1993 at Institute for Chemical Research, Kyoto University. He worked with J. J. Eisch, State University of New York at Binghamton, for one year from 1973 as a postdoctoral fellow. Professor Tamao received the Chemical Society of Japan Award for Distinguished Young Chemists in 1977, the Chemical Society of Japan Award in 1999, and the Asahi Award and the F. S. Kipping Award in 2002. He also received The Medal of Honor with Purple Ribbon on 29 April, 2004.

He served a head of roughly 100 research members of the research project entitled "The Chemistry of Inter-element Linkage", Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas, supported by Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan (1997-1999). He also served a research leader of the Kyoto University COE (Center of Excellence) "Elements Science" project (10 members), supported by Ministry of Education, Science, Sports and Culture, Japan (2000-2004). He retired from Kyoto University in March 2005 and has been serving a President of Frontier Research System at RIKEN since April 2005.

(1) Perfect all-anti Oligosilanes: Recent studies on a discrete conformer of oligosilanes have revealed that the anti conformation (SiSiSiSi dihedral angle $\omega = 180^{\circ}$) is most effective for the extension of σ -conjugation. We have synthesized the perfect all-anti oligosilanes comprising the bis(tetramethylene)-tethered bicyclic trisilane unit and studied their properties. X-ray crystallography of the dimer reveals that both intra- and inter-unit conformations are controlled precisely to anti with $\omega = 180^{\circ}$. The absorption spectra of these all-anti oligosilanes show stronger and red-shifted absorption band assignable to the σ - σ * transition, as compared to the corresponding permethylated oligosilanes *n*-Si_nMe_{2n+2}. These observation supports their rigid all-anti conformation even in solution at room temperature and suggest that the bis(tetramethylene)-tethered bicyclic trisilane is an excellent construction unit to prepare all-anti polysilane which is supposed to be the ideal σ -conjugated system.

(2) Synthesis, Structure, and Properties of 9,10-Disilatriptycene Oligomers: 9,10- Disilatriptycenes have a rigid framework with short interatomic distance between their two bridgehead silicon atoms (2.98 Å). Oligomerization of such a unit is expected to afford a 1-D silicon array. Since such a main group element array is unprecedented to the best of our knowledge, we tried to prepare disilatriptycene oligomers. The oligomers were successively obtained by the reductive coupling reaction of 9,10-dibromo-9,10-disilatriptycene with LiNaph and isolated in a pure form by preparative GPC. X-ray crystallography of the dimer demonstrates that the six silicon atoms align, where the Si–Si sigma bonds and the through space Si $\cdot \cdot$ Si contacts occur alternately. Although UV absorption maximum wavelength of the oligomers were constant regardless of the length of the arrays, MCD and emission spectra show the array length dependence, suggesting the electron delocalization over the array.

(3) Development of Concise Functionalization of Aromatic Ring and Oxidative C-C Bond Formation Based on Double ortho-Lithiation: Direct metalation on the aromatic ring is a versatile method for the preparation of functionalized aromatic compounds from the viewpoint of synthetic efficiency. Most of the preceding reports are on single-metalation, by which one aromatic ring is metalated with the assistance of the directing group. In contrast, there are a few examples regarding double orthometalation, where two aromatic rings are metalated simultaneously by the assistance of two directing groups. We have recently developed the methods for double ortho-lithiation of a diphenylphosphorylamide and benzophenone.

Quantitative double ortho-lithiation of phosphorylamides was accomplished through treatment with 3 equivalent of *tert*-butyllithium. In this reaction, the amino moiety as well as the oxygen of phosphoryl group is considered to act properly as directing group, allowing the efficient double ortho-lithiation. For double ortho-lithiation of benzophenone, it is essential to introduce a trimethylethylenediamino moiety as an auxiliary directing group. Subsequent treatment of the resulting aminal with *tert*-butyllithium afforded the double ortho-lithiated species. These double ortho-lithiated species underwent the reaction with electrophiles, the intramolecular oxidative coupling to afford the five-membered ring compounds, and the intramolecular cyclization with the difunctional electrophiles to give the six-membered ring compounds.

Publications

- Conformation Dependence of Photophysical Properties of σ-π Conjugation as Demonstrated by *cis*and *trans*-1,2-Diaryl-1,2-disilacyclohexane Cyclic Systems, H. Tsuji, Y. Shibano, T. Takahashi, M. Kumada, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1334-1344 (2005).
- Substituent-control of Two Modes of Intramolecular Reactions of Allyloxy-silyllithiums and Propargyloxy-silyllithiums, A. Kawachi, H. Maeda, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78, 1520-1527 (2005).
- 3. 2-Methoxy-4-nitrobenzenediazonium Salt as a Practical Diazonium-transfer Agent for Primary Arylamines via Tautomerism of 1,3-Diaryltriazenes: Deaminative Iodination and Arylation of Arylamines without Direct Diazotization, T. Saeki, E.-C. Son, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1654-1658 (2005).
- 4. A Key Role of Orbital Interaction in the Main Group Element-containing pi-Electron Systems, S. Yamaguchi, K. Tamao, *Chem. Lett.*, **34**, 207 (2005).
- 5. Nickel- and Palladium-catalyzed Cross-coupling Reaction of Polyfluorinated Arenes and Alkenes with Grignard Reagents, T. Saeki, Y. Takashima, K. Tamao, *Synlett*, 1771-1774 (2005).
- 6. Functional Group Compatible Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions between Aryllithium and Aryl Halide Mediated by a Five-Membered Cyclic Silyl Ether, E.-C. Son, H. Tsuji, T. Saeki, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn., in press.*

新規物質創製変換 反応性有機遷移金属錯体の創製と触媒機能

化学研究所 小澤 文幸



小澤 文幸 (おざわ ふみゆき)

昭和 29 年生。昭和 55 年東京工業大学大学院博士課程中退(就職のため)、昭和 55 年東京工業大学資源化学研究所助手、平成元年北海道大学触媒化学研究センター助 教授、平成 6 年大阪市立大学工学部助教授、平成 7 年同教授を経て、平成 15 年より 現職(化学研究所附属元素科学国際科学研究センター)。この間、昭和 62–63 年カリ フォルニア工科大学博士研究員。触媒学会奨励賞(平成4年度)・BCSJ賞(平成16年)。 専門は有機金属化学、分子触媒化学。一貫して反応性有機遷移金属錯体の創製、触 媒反応機構の解明ならびに新錯体触媒の開発に取り組んでいる。

(1) sp² 混成リン配位子の創製と錯体触媒へ の応用:錯体触媒反応の速度や選択性は反応 中間体である有機遷移金属錯体の性質に依存 する。また、有機遷移金属錯体の性質は支持 配位子の種類によって大きく変化する。従っ て、多種多様な触媒反応に応じて高活性・高 選択的な錯体触媒をそれぞれ獲得するために は、支持配位子の選択についても多様である





ことが望まれる。有機金属化学に利用される支持配位子はσ供与性配位子とπ受容性配位子とに 大別される。前者の例としては、ピリジンなどの窒素系配位子やホスフィン、シクロペンタジエ ニル基誘導体などが挙げられる。いずれも置換基の導入などの方法によって電子状態と立体構造 の制御が可能である。そのため、種々の遷移金属と組み合わせて様々な触媒反応に利用され、ま た不斉触媒に見られるように、分子触媒の概念に立脚した高度な錯体触媒の構築が可能となって いる。一方、π受容性を特徴とする配位子としては一酸化炭素や電子求引性置換基をもつオレフィ ンなどが挙げられるが、これらは有機遷移金属錯体に対してしばしば反応性を示し、また置換基 の導入による立体構造と電子状態の制御が基本的に不可能である。我々は、以上の観点から、新 たなπ受容性支持配位子の確立をめざし、従来有機金属化学にほとんど利用されることのなかっ たホスファアルケン系配位子[ジホスフィニデンシクロブテン(DPCB)]を用いて、パラジウム および白金を中心金属とする一連のメチル、ヒドリド、およびπ-アリル錯体を合成するとともに、 それらを触媒前駆体あるいは中間体とする種々の触媒反応[エチレン重合反応、アリルアルコー ルの直接変換反応、アリルエーテルの脱アリル化反応、ハロゲン化アリールのクロスカップリン グ反応など]について検討した。



Figure 2 DPCB-coordinated complexes of palladium and platinum.

sp² 混成リンを配位原子とする DPCB は一酸化炭素と比べて 2 eV 以上低いエネルギー準位の

π*軌道をもち、遷移金属に対してきわめて効果的なπ受容性配位子として作用する。そのため、 DPCB 配位子をもつヒドリドパラジウム錯体は強いプロトン酸性を示し、アリルー酸素結合やア リルー窒素結合をルイス酸などの活性化剤を用いることなく、室温、瞬時に活性化切断すること ができる。



Figure 3 Proposed mechanism for C–O and C–N bond cleavage of allylic compounds (Y = OH, OR, NH₂, NHR).

(2) 末端アルキンの(Z) - 選択的ヒドロシリル化触媒の開発とall-cis ポリ(フェニレンビニレン) の構造制御合成への応用: Ar 基として C₆H₄OMe をもつ DPCB-OMe 配位子を用いて、末端アル キンの(Z) - 選択的ヒドロシリル化反応に対して高い触媒活性と立体選択性を示す新触媒(7)を開

発した。この触媒は、ジエチニルアレー ンの二重ヒドロシリル化反応に高い選 択性を示し、対応する (Z, Z) - ビス (2-シリルエテニル)アレール類を 97%以 上の立体選択性で合成できた。また、 得られたアルケニルシランは、NBS との反応により、(Z, Z) 構造をもつ臭 化物に高収率で変換された。

以上の方法で合成された (Z, Z) - ビ ス (2-ブロモエテニル) ベンゼンを原 料に用いて、ベンゼンジボロン酸との 鈴木-宮浦型クロスカップリングによ り、主鎖のビニレン単位が全てシス 構造に規制された all-cis ポリ (フェニ レンビニレン) (PPV) を合成すること に成功した。同種のポリマーは、発光 材料や電子輸送材料への応用が期待さ れ、これまで Wittig 反応などを利用 してその合成が試みられてきたが、最



Figure 4 Synthesis of (Z,Z)-bis(2-bromoethenyl) arenes via (Z)-selective hydrosilylation of diethynylarenes catalyzed by 7.

高でも 65% 程度の立体規則性しか報告されていなかったものである。

all-cis PPV をスピンキャスト法によってフィルムとしたのち、紫外線を照射することによって PPV の高分子化が起こり、不溶性のポリマーに変化することがわかった。この知見をもとに、発 光性の微細パターンをきわめて簡便に発生する方法を開発した。



Figure 5 Fluorescent images of micropatterned poly(p-phenylene vinylene) (A) and poly (m-phenylene vinylene) (B).

(3) ビニリデンルテニウム錯体触媒によるアセ チレンの二量化反応:かさ高いホスフィン配位 子をもつビニリデン錯体(8)を触媒に用いて、 種々のアリールアセチレンとシリルアセチレン との二量化反応が90%以上の選択率で進行する ことを見いだした。また、触媒8を用いてジエ チニルフルオレンの付加重合反応が収率よく進 行することを明らかにした。





Creation and Catalytic Applications of Reactive Organotransition Metal Complexes

Fumiyuki Ozawa

Born in 1954. Fumiyuki Ozawa did his graduate studies at Tokyo Instituted of Technology under the supervision of Professor Akio Yamamoto and received Ph.D. of Engineering in 1984. He was appointed in 1980 as an Assistant Professor at Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology. He spent the year 1987–1988 as a postdoctoral fellow at California Institute of Technology with Professor Robert H. Grubbs, and moved in 1989 to Hokkaido University as an Associate Professor to study with Professor Tamio Hayashi. He was promoted to a full Professor in Osaka City University in 1995, and joined the International Research Center for Elements Science, which was established in 2003 as a division of Institute for Chemical Research, Kyoto University. He received the Promotion Award from the Catalysis Society of Japan in 1992 and the BCSJ award from the Chemical Society of Japan in 2004. His research is focused on fundamental aspects of organometallic catalysis and development of new catalytic reactions for organic and polymer syntheses.

(1) Development of sp²-hybridized phosphorus ligands and their applications to homogeneous catalysis: Chemical properties of organotransition metal complexes may be finely tuned by supporting ligands both from electronic and steric points of view. In this context, diversity of ligand choice is a highly desirable situation for designing the most appropriate catalysts for individual reactions. From the electronic point of view, ligands are roughly classified into two categories, σ -donors and π -acceptors. The former type has a wide variety of selections. On the other hand, the supporting ligands that possess strong π -accepting ability are still limited. We have found that 1,2-diaryl-3,4-diphosphinidenecyclobutenes (DPCB-Y) bearing sp²-hybridized phosphorus atoms serve as extremely strong π -acceptors toward transition metals. Several organopalladium and -platinum complexes bearing DPCB-Y ligands are prepared and their catalytic properties are examined. The DPCB-Y-coordinated complexes cause highly efficient organic transformations with hitherto unknown reactivities and selectivities. Detailed catalytic mechanisms are examined for dehydrogenative silylation of ketones and direct conversion of allylic alcohols into *N*- and *C*-allylation products.

(2) Highly (*Z*)-selective hydrosilylation of terminal alkynes. Application to the synthesis of allcis PPVs: Dichlororuthenium complex bearing a diphosphinidenecyclobutene ligand (DPCB-OMe) catalyzes highly stereoselective hydrosilylation of diethynylarenes with HSiMe₂Ph to give (*Z*,*Z*)-bis (2-silylethenyl)arenes. Treatment of the hydrosilylation products with NBS causes bromodesilylation in a stereospecific manner, giving (*Z*,*Z*)-bis(2-bromoethenyl)arenes in high geometrical purity (>98%). (*Z*,*Z*)-Bis(2-bromoethenyl)benzenes thus obtained are applied to the synthesis of geometrically pure all-cis poly (phenylene vinylene)s (PPVs), which are synthesized by Suzuki–Miyaura-type polycondensation with 2,5-dioctyloxy-1,4-benzenediboronic acid. The all-cis PPVs undergo oneway photoisomerization to the corresponding *trans*-PPVs both in solution and in the solid. This phenomenon is applied to direct microscale patterning of PPVs onto a quartz substrate.

(3) Cross-dimerization of alkynes catalyzed by vinylideneruthenium complexes: The vinylideneruthenium (II) complexes bearing bulky and basic tertiary phosphine ligands, RuCl₂ (=C=CHPh) L₂ (L = PPrⁱ₃, PCy₃), serve as good catalyst precursors for (Z)-selective cross-dimerization between arylacetylenes and silylacetylenes in the presence of N-methylpyrrolidine.

Publications

- Polyaddition of 2,7-Diethynyl-9,9-dioctylfluorene Using Regio- and Stereoselective Alkyne Dimerization Catalysts: H. Katayama, M. Nakayama, T. Nakano, C. Wada, K. Akamatsu, and F. Ozawa, *Macromolecules*, 37, 13-17 (2004).
- 2. Synthesis, Structures, and Reactions of Methylplatinum(II) and -palladium(II) Complexes Bearing Diphosphinidenecyclobutene Ligands (DPCB-Y): F. Ozawa, S. Kawagishi, T. Ishiyama, and M. Yoshifuji, *Organometallics*, **23**, 1325-1332 (2004).
- Catalytic C–O Bond Cleavage of Allylic Alcohols using Diphosphinidenecyclobutene-coordinated Palladium Complexes. Mechanistic Study: F. Ozawa, T. Ishiyama, S. Yamamoto, S. Kawagishi, H. Murakami, and M. Yoshifuji, *Organometallics*, 23, 1698-1707 (2004).
- Facile and Selective Deallylation of Allylic Compounds using Diphosphinidenecyclobutenecoordinated Palladium Catalysts: H. Murakami, T. Minami, and F. Ozawa, J. Org. Chem., 69, 4482-4486 (2004).
- 5. Insertion of Phenylacetylene into Pt(GeMe₃)(SnMe₃)(PMe₂Ph)₂: T. Sagawa, R. Tanaka, and F. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1287-1295 (2004).
- 6. Synthesis and Catalytic Properties of Diphosphinidenecyclobutene-coordinated Palladium and Platinum Complexes: F. Ozawa and M. Yoshifuji, C. R. Chimie, 7, 747-754 (2004).
- 7. Vinylideneruthenium complexes in catalysis: H. Katayama and F. Ozawa, *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 1703-1715 (2004).
- Application of a Diphosphinidenecyclobutene Ligand in the Solvent Free Copper-catalysed Amination Reactions of Aryl Halides: A. S. Gajare, K. Toyota, M. Yoshifuji, and F. Ozawa, *Chem. Commun.*, 2004, 1994-1995.
- 9. Solvent Free Amination Reactions of Aryl Bromides at Room Temperature Catalyzed by a (π -Allyl) palladium Complex Bearing a Diphosphinidenecyclobutene Ligand: A. S. Gajare, K. Toyota, M. Yoshifuji, and F. Ozawa, *J. Org. Chem.*, **69**, 6504-6506 (2004).
- 10. Low-Coordinated Diphosphinidenecyclobutene Ligands: A New Entry for Stille Cross-Coupling of Aryl Bromides: A. S. Gajare, R. S. Jensen, K. Toyota, M. Yoshifuji, and F. Ozawa, *Synlett*, **2005**, 144-148.
- 11. Stereocontrolled Synthesis and Optical Properties of All-cis Poly(phenylene vinylene)s (PPVs): A Method for Direct Patterning of PPVs: H. Katayama, M. Nagao, T. Nishimura, Y. Matsui, K. Umeda, K. Akamatsu, T. Tsuruoka, H. Nawafune, and F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4350-4353 (2005).
- 12. Insertion of Phenylacetylene into Pt(SnMe₃)₂(PMe₂Ph)₂: T. Sagawa, K. Ohtsuki, T. Ishiyama, and F. Ozawa, *Organometallics*, **24**, 1670-1677 (2005).
- 13. C-Si Reductive Elimination from cis-Vinyl(silyl)platinum (II) Complexes: F. Ozawa, T. Tani, and H. Katayama, *Organometallics*, **24**, 2511-2515 (2005).
- 14. (*Z*)-Selective Cross-dimerization of Arylacetylenes with Silylacetylenes Catalyzed by Vinylidene-ruthenium Complexes, H. Katayama, H. Yari, M. Tanaka, and F. Ozawa, *Chem. Commun.*, **2005**, 4336-4338.
- 15. Low-Coordinated Diphosphinidenecyclobutene Ligands: A New Entry for Palladium-Catalyzed Cyanation of Aryl Bromides, R. S. Jensen, A. S. Gajare, K. Toyota, M. Yoshifuji, and F. Ozawa, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 8645-8647 (2005).
- Highly (Z)-Selective Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by a Diphosphinidenecyclobutenecoordinated Ruthenium Complex: Application to the Synthesis of (Z,Z)-Bis(2-bromoethenyl)arenes, M. Nagao, K. Asano, K. Umeda, H. Katayama, and F. Ozawa, J. Org. Chem., 70, 10511-10514.

新規物質創製変換 リビングラジカル重合による新しい機能材料の創製

化学研究所 福田 猛



福田 猛 (ふくだ たけし)

昭和18年生。昭和42年京都大学工学部高分子化学科卒業。同大学大学院工学研究 科高分子化学専攻修士課程および博士課程修了。京大工博。昭和48-50年英国マン チェスター大学博士研究員。京都大学化学研究所教務職員,同助手、助教授を経て現、 同教授。専門は高分子化学,特にラジカル重合の反応速度論と高分子材料の物理化 学的研究。近年、表面開始リビングラジカル重合による新機能表面の開発研究を展開。 平成5年度高分子学会賞。平成17-20年度文部科学省特別推進研究「濃厚ポリマーブ ラシの科学と技術」の研究代表者。

(1) 高分子フィルム表面への高密度ポリマーブラシ の付与:ポリマーブラシの応用展開を図る上で、汎 用性と加工性に富む高分子材料表面への高密度ブラ シの付与は重要な課題である。本研究では、(官能基 をもたない)ポリ(テトラフルオロエチレン- co -ヘキサフルオロプロピレン)(FEP)フィルムの表面 からポリメタクリル酸ヒドロキシエチル(PHEMA) の高密度ブラシを成長させることに成功した。

酸素プラズマ処理により、ラジカル重合開始基と して作用する過酸化基を十分な密度で FEP フィル ムに導入し、次いで、FEP の非溶剤中、比較的低い 温度(40°C)で可逆的付加 – 解離連鎖移動(RAFT) 機構による表面開始リビングラジカルグラフト重合 を行った。接触角および ESCA 測定により、FEP と PHEMA の混合層の厚みが約 10nmt 程度と薄いこ と、つまり、PHEMA ブラシが FEP フィルムのほぼ 表面から位置選択的に成長していることを確認した (図 1)。グラフト密度は、約 0.3chains/nm²であっ た。この密度は、固い表面をもつ無機材料で達成さ れる値とほぼ等しく、常法による値より約 1 桁高い。 基質高分子の非溶剤ではあるが高分子表面を"濡ら す"溶剤系の選択がこの成功の鍵であるといえる。





(2) 濃厚ポリマーブラシのサイズ排除効果によるタンパク吸着の抑制:シリコン基板上に調製した PHEMA ブラシへのタンパクの吸着挙動を、グラフト密度とタンパクサイズの関数として、水晶振動子微量天秤(QCM)と蛍光顕微鏡法で調べた(図2参照)。グラフト密度 σ (chains/nm²)は 0.007(希薄または準希薄領域)から 0.7(濃厚領域)まで、タンパクサイズは有効直径で2から 13 nm の範囲で調べた。最も低密度のブラシ(σ =0.007)は、調べた4種のタンパクの全てを吸着した。一方、最も高密度のブラシ(σ =0.7)はそれらのいずれとも吸着を示さなかった。中密度のブラシ(σ =0.06)はこれらの中間的な挙動、つまり、サイズの小さい2タンパクを吸着したが、大きい方の2タンパクは吸着しなかった。PHEMAのキャスト膜が著しいタンパク吸着を示し、その吸着量が膜厚にほぼ比例して増大する事実は、タンパク吸着が PHEMA 膜の表面ではなく、

主に内部で起こることを示す。したがって、 PHEMA ブラシに関する上記の実験結果は、 「ブラシ膜のサイズ排除効果」という概念を支 持する。これは、グラフト鎖が高度に伸張配 向し、グラフト点の位置の相関がグラフト膜 の表面でも保持されるために、最近接グラフ ト点間の平均距離に比べてサイズが十分大き い分子あるいは物質が、グラフト層から「物理 的に」排除されるとする、濃厚ブラシに特有 な効果である。この観点からすれば、最も低 密度のブラシの挙動は、キャスト膜と変わる ところがないと考えられるが、既述のとおり、 実際そのとおりであった。



Figure 2 Protein (BSA) adsorption on PHEMA semi-dilute and concentrated brushes as a function of time.

(3) 濃厚ブラシを付与したシリカ微粒子の分散液が示す新規なコロイド結晶:ポリメタクリル酸 メチル (PMMA)の濃厚ブラシを付与した単分散性球状シリカ微粒子 (SiP)の PMMA 良溶媒分散 液がコロイド結晶を形成することを見出した。微粒子濃度の増加に伴い、分散液は、(無秩序)流 体相から、狭い濃度範囲の結晶/流体2相共存領域を経て、結晶相に転移した。結晶構造は面心 立方格子で、その格子サイズは、濃厚ブラシの高伸張・非貫入性相互作用を反映し、伸びきり鎖 長に比肩しうるほど大きい。この種のコロイド結晶は、既知の2系 (剛体球ポテンシャルに基づ くハード系および静電的ポテンシャルに基づくソフト系)に比して相互作用ポテンシャルにおい て新規であり、仮にセミ・ソフト系コロイド結晶とよぶ。本系は、格子パラメータの制御・操作 の多様性においても新しい。



Figure 3 Photographs of PMMA-SiP suspensions in the mixed solvent (1,2-dichloroethane / chlorobenzene/o-dichlorobenzene = 53/20/27 volume ratio) illuminated from behind by white light; 7 days after sample preparation. The number-average molecular weight of the PMMA grafts is 158,000, and the diameter of the SiP core is 130 nm. (A) Samples with different PMMA – SiP volume fractions (ϕ). The ϕ value increases from 0.0785 (leftmost) to 0.111 (rightmost). In samples 2-8, Bragg-diffracting crystalline and (random) fluid phases coexist with the volume fraction of crystalline phase increasing with increasing ϕ . Sample 9 (ϕ = 0.111) crystallizes heterogeneously and sample 1 (ϕ = 0.0785) remained unchanged (fluid phase). (B) Close-up of sample 8. The crystals are 0.1 to 1 mm in size, and show different colors depending on their orientation.

Creation of New Functional Materials by Use of Living Radical Polymerization

Takeshi Fukuda

Born in 1943. Graduated from Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University in 1967, and received a Ph. D. from Kyoto University in 1973. Postdoctoral fellow at Manchester University, UK (1973-1975). Has been, since 1973, instructor, assistant professor, associate professor and full professor at the Institute for Chemical Research, Kyoto University. Major field: polymer chemistry, in particular, fundamentals and applications of conventional and living radical polymerizations and physicochemical studies of polymer materials. Extensively developing new functional surfaces on the basis of surface-initiated living radical polymerization. Received the Award of the Society of Polymer Science, Japan (1993). Research leader of Specially Promoted Research" Science and Technology of Concentrated Polymer Brushes" supported by Ministry of Education, Science, Sports and Culture, Japan (2005-2009).

(1) Fabrication of high-density polymer brushes on polymer substrates: A well-defined, highdensity poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) brush was fabricated on the surface of poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) (FEP) film by surface-initiated living radical polymerization (LRP). First, a sufficient amount of peroxides as initiating moieties were successfully introduced on the film surface without causing etching by the O₂-olasma treatment. Subsequently, the polymerization mediated by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) was carried out at a mild temperature in a nonsolvent for FEP to minimize the swelling of the FEP film surface and avoid the growth of chains from deep inside of the film. The contact angle and ESCA measurements indicated the boundary intermixing layer between FEP and PHEMA layers was reasonably thin (≤ 10 nm), meaning that the PHEMA brush was grown nearly regioselectively from the film surface (Fig. 1). The graft density was estimated to be about 0.3 chains/nm², which is nearly the same as the one achievable by the RAFT technique on inorganic substrates with a hard surface and about an order of magnitude higher than the one achievable by conventional techniques.

(2) Protein repellency of well-defined, concentrated poly(2-hydroxyethyl methacrylate) **brushes by size-exclusion effect:** The adsorption of proteins on poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) brushes was systematically studied by quartz crystal microbalance (QCM) and fluorescence microscopy as a function of graft density and protein size (cf. Fig. 2). The graft density σ (chains/nm²) ranged from 0.007 (dilute or semi-dilute brush regime) to 0.7 (concentrated brush regime), and the protein size ranged from 2 to 13 nm in an effective diameter. The lowest-density brush ($\sigma = 0.007$) adsorbed all the tested four proteins, while the highest-density brush ($\sigma = 0.7$) adsorbed none of them. The middle-density brush ($\sigma = 0.06$) showed an intermediate behavior, adsorbing the smallest two proteins but effectively repelling the largest two. PHEMA cast films adsorbed a probe protein with the adsorbed amount increasing approximately proportionally to the film thickness, indicating that the adsorption mainly occurred in the bulk of the film. The noted results for the brushes support the idea of size-exclusion effect, an effect characteristic of concentrated polymer brushes, in which the graft chains are highly extended and highly oriented so that large molecules, sufficiently large compared with the distance between the nearest-neighbor graft points, are physically excluded from the entire brush layer. In this regard, the behavior of the lowest-density brush should be essentially similar to that of the cast film, as was in fact observed.

(3) A new family of colloidal crystals formed by suspensions of silica particles coated with a concentrated polymer brush: A colloidal crystal was newly identified for a liquid suspension of the hybrid particles having a spherical silica core and a shell of well-defined poly (methyl methacrylate) concentrated brush. With increasing particle concentration, the suspension progressed from a

(disordered) fluid to a fully crystallized system, going through a narrow crystal/fluid coexisting regime (Fig. 3). The crystal had a face-centered-cubic structure with a surprisingly large nearest-neighbor interparticle distance, suggesting that the graft chains, highly extended due to the concentrated brush effect, exerted an interparticle steric potential of that long range. This type of colloidal crystal is new with respect to the origin of long-range interparticle potential and the controllability of many of the system parameters.

Selected Publications

Presentation & Lectures

- T. Fukuda, "Surface-initiated Living Radical Polymerization and Concentrated Polymer Brushes: Their Unique and Striking Properties", 230th ACS Fall 2005 National Meeting & Exposition, 2005. 8.28-9.1, Washington DC, USA (Invited).
- 2. T. Fukuda, "Surfaces with a Concentrated Polymer Brush: Their Unique and Striking Features", Pacifichem 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Society, 2005.12.15-20, Honolulu, USA (Invited).

Articles & Reviews

- 1. "Highly Versatile Organostibine Mediators for Living Radical Polymerization", S. Yamago, B. Ray, K. Iida, J. Yoshida, T. Tada, K. Yoshizawa, Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 13908-13909 (2004).
- 2. Synthesis of Well-Defined Polymers with Protected Silanol Groups by Atom Transfer Radical Polymerization and Their Use for the Fabrication of Polymeric Nanoparticles", K. Koh, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Eur. Polym. J.*, **40**, 2665-2670 (2004).
- 3. "Kinetic Study on Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Process for Block and Random Copolymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate", K. Kubo, A. Goto, K. Sato, Y. Kwak, T. Fukuda, *Polymer*, **46**, 9762-9768 (2005).
- 4. "Mechanism and Kinetics of Organostibine-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene", Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda, S. Yamago, B. Ray, *Z. Chem. Phys.* **219**, 283-294, (2005).
- "Synthesis of Monodisperse Silica Particles Coated with Well-Defined, High-Density Polymer Brushes by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization", K. Ohno, T. Morinaga, K. Koh, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, 38, 2137-2142 (2005).
- 6. "Fabrication of High-Density Polymer Brush on Polymer Substrate by Surface-Initiated Living Radical Polymerization", C. Yoshikawa, A. Goto, Y. Tsujii, T. Fukuda, K. Yamamoto, A. Kishida, *Macromolecules*, **38**, 4604-4610 (2005).
- "Precision Synthesis of a Fluorinated Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Terminated Polymer and Surface Characterization of Its Blend Film with Poly (methyl mehtacrylate)", K. Koh, S. Sugiyama, T. Morinaga, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, M. Yamahiro, T. Iijima, H. Oikawa, K. Watanabe, T. Miyashita, *Macromolecules*, **38**, 1264-1270 (2005).
- 8. "Comparison of the Gelation Dynamics for Polystyrenes Prepared by Conventional and Living Radical Polymerizations: A Time-Resolved Dynamic Light Scattering Study", T. Norisuye, T. Morinaga, Q. Tang-Cong-Miyata, A. Goto, T. Fukuda, M. Shibayama, *Polymer*, **46**, 1982-1994 (2005).
- 9. "Fabrication and Electrochemical Properties of High-density Graft Films with Ferrocene Moieties on ITO substrates", T. Sakakiyama, H. Ohkita, M. Ohoka, S. Ito, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Chem. Lett.*, **34**. 1366-1367 (2005).
- "Critically Evaluated Termination Rate Coefficients for Free-Radical Polymerization: Experimental Methods", C. Barner-Kowollik, M. Buback, M. Egorov, T. Fukuda, A. Goto, O. F. Olja, G. T. Russell, P. Vana, B.Yamada, P. B. Zetterlund, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 605-643 (2005).
- 11. "Self-Regulated Structures in Nanocomposites by Directed Nanoparticle Assembly", H.-J. Chung, K. Ohno, T. Fukuda, R. J. Composto, *Nano Lett.*, **5**, 1878-1882 (2005).
- 12. "Growing Polymer Brushes from Solid Surfaces", T. Fukuda, Koubunshi, 54, 483-488 (2005).
- 13. "Rate Retardation in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)-Based Living Radical Polymerization: Precision Analysis in Styrene/Dithiobenzoate System", A. Goto, Y. Kwak, T. Fukuda, *Ann. Rep. Res. Inst. Chem. Fib. (Kasen-Kouenshu)*, **62**, 67-72 (2005).
- 14. "Photofunctional Ultrthin Films Prepared by High-Density Graft Polymerization", S. Ito, J. Kuno, K. Yamashita, M. Ohoka, H. Ohkita, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **30**, 687-690 (2005).
- 15. "Nanocomposite Materials Nanocomposites of Metals, Ceramics, and Polymers –", A. Inoue Ed., Frontier Publishers, Tokyo, 2005, Y. Tsujii, T. Fukuda ("Graft Polymerization from Inorganic Surfaces").

新規物質創製変換 遷移金属錯体を用いた新規触媒的不斉合成反応の開発

理学研究科 化学専攻 林 民生



林 民生(はやし たみお)

1948年生まれ。1975年工学博士(京都大学)。京都大学工学部助手、北海道大学触 媒化学研究センター教授を経て、1994年京都大学大学院理学研究科教授就任。この間、 1976 - 1977年コロラド州立大学化学科博士研究員.遷移金属錯体触媒反応、特に触 媒的不斉合成反応の開発に従事。1983年有機合成化学奨励賞、1991年日本 IBM 科 学賞、2003年日本化学会賞、2004年 Thomson Scientific Research Front Award 受賞。 2005年 Molecular Chirality Award 受賞

新規不斉配位子の開発と新規触媒的不斉合成反応の開発に重点を置き、触媒的不斉合成の研究 に取り組んだ。どちらの開発においても良好な成果を得た。例えばロジウム錯体触媒を用いた不 斉1,4 - 付加反応に、従来用いてきた有機ボロン酸に加えて、有機チタン試薬や有機亜鉛試薬も 使用できることを見出した。またイミンへの不斉付加による光学活性なジアリールメチルアミン の不斉合成にも成功した。さらに前例の全くない新規不斉配位子として、ノルボルナジエン(nbd) やジシクロオクタジエン(bod) 骨格をもつ不斉ジエン配位子を合成し、これらのロジウム錯体が 触媒的不斉付加反応で、従来の不斉ホスフィン配位子より高い触媒活性と高いエナンチオ選択性 を示すことを明らかにした。今年度の報告書ではこの不斉ジエン配位子について、これらを用い たイミンの不斉アリール化によるジアリールメチルアミン類の触媒的不斉合成を中心に解説す る。

触媒的不斉合成の研究を行う上で最も重要な課題の一つとして触媒活性と立体選択性の向上が ある。そのためには適切な反応温度や溶媒など反応条件の選択も重要であるが、最も決定的な要 素は触媒金属を取り巻く不斉配位子にある。中心金属の周りに反応基質の立体認識に必要な不斉 環境を構築しまた反応を速やかに進行させるための適切な電子的効果を触媒金属に与える不斉配 位子の設計・合成が重要課題となる。われわれは全く前例のない新規な不斉配位子としてキラル な構造をもつジエンに着目し、実際にその光学活性体を合成した。bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene ((R,R)-nbd*)、bicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene ((R,R)-bod*), bicyclo[3.3.1]nonadiene ((R,R)-bnd*)など の骨格をもつ C_2 対称な 2 環状ジエンである。これらのキラルジエンはいずれも 1 価のロジウム に配位して安定な錯体を形成する。代表的なロジウム錯体のX線結晶構造を下に示す。



光学活性なジアリールメチルアミン類は重要な生理活性化合物であり、その不斉合成が活発に 研究されている。芳香族アルデヒドとスルホンアミドとからなるイミンへの有機金属試薬の不斉 付加反応がキラルホスフィンーロジウム錯体により触媒されることが知られているが、触媒活性 や立体選択性、基質の汎用性を同時に満足する反応系はなかった。トシルイミン1とフェニル ボロキシン (PhBO)₃ 2 との反応によるアミン3の不斉合成について様々な反応条件、キラル配位 子を調べた結果、この触媒反応においてはキラルジエン配位子がキラルホスフィン配位子よりは るかに高いエナンチオ選択性を示すことが分かった。また触媒活性もジエン配位子錯体が高い。 Scheme 1 に不斉配位子の比較結果の一部を示す。ジエン配位子の中で特に (*R,R*)-Ph-bod*の立体 区別能力は高く、様々な置換基をもつジアリールメチルアミンを96% ee 以上のエナンチオ選択 性で与えた。



芳香族アルデヒドとトシルアミドとからなるイミン1の (PhBO)₃ を用いたフェニル化反応に よるアミン3の不斉合成に (*R*,*R*)-Ph-bod* を不斉配位子とするロジウム触媒が有効であることを 上述したが、残念ながらこのアミン3にはトシル保護基の除去が極めて困難であるという弱点 があった。アミンの保護基を除去が容易なノシル基をもつイミン4では (*R*,*R*)-Ph-bod* を用いた 同じ条件下でエナンチオ選択性は 89% ee まで低下した。Binap などの従来の不斉ホスフィン配 位子ではさらに触媒活性、立体選択性ともに低い。ノシル基保護イミン4の不斉フェニル化には bicyclo[3.3.1]nonadiene 骨格のキラルジエン配位子 (*R*,*R*)-Ph-bnd* が最も高いエナンチオ選択性 (98% ee) を示すことが分かった (Scheme 2)。アミン5 に限らず、様々な置換基をもつジアリー ルメチルアミンを 95% ee 以上の選択性で与えた。



さらに高い立体選択性を目指して、他の置換基や他の基本骨格をもつキラルジエンも合成中で ある。また他の遷移金属錯体触媒反応への応用でも良好な結果が得られている。シクロオクタジ エンやノルボルナジエンが後周期遷移金属錯体の良好な配位子となることは良く知られていた が、これらに不斉構造を導入して触媒的不斉合成のキラル配位子として用いた例は全くなく、こ こに報告したキラルジエン配位子は、触媒的不斉合成に新しい概念を導入したものとして高く評 価されている。

Development of New Catalytic Asymmetric Reactions Catalyzed by Transition Metals

Tamio Hayashi

Born in 1948. He received his Ph.D. degree in 1975 from Kyoto University under the direction of Professor Makoto Kumada. Then he was appointed as a Research Associate in Faculty of Engineering, Kyoto University. He spent the year 1976-1977 as a postdoctoral fellow at Colorado State University with Professor Louis S. Hegedus. He was promoted to Full Professor in 1989 in the Catalysis Research Center, Hokkaido University. Since 1994, he has been Full Professor in the Faculty of Science, Kyoto University. His awards include the Award for Young Chemists of the Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan in 1983, the IBM (Japan) Prize in 1991, The Chemical Society of Japan Award in 2003, Thomson Scientific Research Front Award in 2004, and Molecular Chirality Award in 2005. He has been interested in the development of new reactions catalyzed by transition metal complexes, especially in catalytic asymmetric reactions.

One of the significant subjects for developing catalytic asymmetric reactions is the design and preparation of a chiral ligand which will fit in with a given reaction efficiently in catalytic activity and enantioselectivity. A number of chiral molecules containing phosphorus and/or nitrogen atoms have been prepared and used for transition metal-catalyzed asymmetric reactions. Recently we have been developing chiral dienes as chiral ligands for the asymmetric catalysis. The C_2 -symmetric chiral dienes, whose backbone is based on bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene (nbd*) or bicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene (bod*) skeleton, are prepared and used successfully for the rhodium-catalyzed asymmetric carbon-carbon bond forming reactions. High enantioselectivity as well as high catalytic activity was observed in the asymmetric addition of organoboron reagents to α , β -unsaturated ketones, esters, and *N*-sulfonylimines.

Selected Publications

Presentation & Lectures

- T. Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions", 9th International Symposium on Natural Product Chemistry (ISNPC-9), 2004.1.10-13, Karachi, Pakistan (Plenary)
- 2. T. Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions", Forum on Asymmetric Synthesis and Technologies (FAST 2004), 2004.3.17-19, Cambridge, UK (Plenary)
- 3. T. Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions", Pfizer Lecture at Harvard University, 2004.5.3, Cambridge, USA (Invited)
- 4. T. Hayashi, "A New Type of Chiral Ligands for Transition Metal-Catalyzed Asymmetric Synthesis", The XXIst International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 21), the University of British Columbia, 2004.7.25-30, Vancouver, Canada (Plenary)
- T. Hayashi, "Chiral Diene Ligands for Transition Metal-Catalyzed Asymmetric Reactions", 2004 International Symposium on Chiral Synthesis and Drug Design (2004 ISCSDD), Nankai University, 2004.8.15-19, Tianjin, China (Plenary)
- 6. T. Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions", The 8th SFB Symposium, Sonderforschungsbereich 380 "Asymmetric Synthesis with Chemical and Biological Methods", the Research Center Juelich, 2004.10.7-8, Juelich, Germany (Invited)
- 7. T. Hayashi, "Chiral Diene Ligands for Transition Metal-Catalyzed Asymmetric Reactions", International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals (C&FC 2004), The Hong Kong Polytechnic Universisty, 2004.12.12-15, Hong Kong, China (Plenary)
- 8. T. Hayashi, "Chiral Diene Ligands for Transition Metal-Catalyzed Asymmetric Reactions", International Symposium on Dynamic Complexes, Nagoya University, Nagoya, Japan, 2005.1.9-10 (Invited)
- 9. T. Hayashi, "Chiral Diene Ligands for Transition Metal-Catalyzed Asymmetric Reactions", Royal Society of Chemistry, 19th International Symposium on Synthesis in Organic Chemistry, Oxford

University, Oxford, UK, 2005.7.18-21 (Invited)

10. T. Hayashi, "Chiral Diene Ligands for Catalytic Asymmetric Reactions", the 20th Annual W. S. Johnson Symposium in Organic Chemistry, Stanford University, Stanford, CA, USA, 2005.10.7-8 (Invited)

Articles & Reviews

- "Catalytic Asymmetric Arylative Cyclization of Alkynals: Phosphine-Free Rhodium/Diene Complexes as Efficient Catalysts", R. Shintani, K. Okamoto, Y. Otomaru, K. Ueyama, T. Hayashi, J. Am. Chem. Soc., 127, 54-55 (2005).
- 2. "*C*₂-Symmetric Bicyclo[3.3.1]nonadienes as a Chiral Ligand for Rhodium-Catalyzed Asymmetric Arylation of *N*-(4-Nitrobenzenesulfonyl) arylimines", Y. Otomaru, N. Tokunaga, R. Shintani, T. Hayashi, *Org. Lett.*, **7**, 307-310 (2005).
- 3. "Iron-Catalyzed Oxidative Homo-Coupling of Aryl Grignard Reagents", T. Nagano, T. Hayashi, *Org. Lett.*, **7**, 491-493 (2005).
- 4. "Preparation of C₂-Symmetric Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene Ligands and Their Use for Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Arylboronic Acids", Y. Otomaru, K. Okamoto, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Org. Chem.*, **70**, 2503-2508 (2005).
- "Rhodium-Catalyzed Isomerization of α-Arylpropargyl Alcohols to Indanones: Involvement of an Unexpected Reaction Cascade", R. Shintani, K. Okamoto, T. Hayashi, J. Am. Chem. Soc., 127, 2872-2873 (2005).
- "C₂-Symmetric Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene and Bicyclo[3.3.2]deca-2,6-diene. New Chiral Diene Ligands Based on 1,5-Cyclooctadiene Framework", Y. Otomaru, A. Kina, R. Shintani, T. Hayashi, *Tetrahedron Asymmetry*, 16, 1673-1679 (2005).
- "Highly Chemo- and Enantioselective Arylative Cyclization of Alkyne-Tethered Electron-Deficient Olefins Catalyzed by Rhodium Complex with Chiral Dienes", R. Shintani, A. Tsurusaki, K. Okamoto, T. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 3909-3911 (2005).
- 8. "Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,6-Addition of Arylzinc Reagents to Dienones", T. Hayashi, S. Yamamoto, N. Tokunaga, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4224-4227 (2005).
- "Rhodium/Diene-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Arylboronic Acids to α, β-Unsaturated Weinreb Amides", R. Shintani, T. Kimura, T. Hayashi, *Chem. Commun.*, 3213-3214 (2005).
- 10. "Rhodium-Catalyzed Addition of Arylzinc Reagents to Aryl Alkynyl Ketones: Synthesis of β , β -Disubstituted Indanones", R. Shintani, T. Hayashi, *Org. Lett.*, **7**, 2071-2073 (2005).
- 11. "Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Arylboronic Acids to Coumarins: Asymmetric Synthesis of (*R*)-Tolterodine", G. Chen, N. Tokubaga, T. Hayashi, *Org. Lett.*, **7**, 2285-2288 (2005).
- 12. "Chiral Phosphine-Olefin Bidentate Ligands in Asymmetric Catalysis: Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Arylboronic Acids to Maleimides", R. Shintani, W.-L. Duan, T. Nagano, A. Okada, T. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4611-4614 (2005).
- 13. "Silver-Catalyzed Alkyl-Alkyl Homo-Coupling of Grignard Reagents", T. Nagano, T. Hayashi, *Chem. Lett.*, **34**, 1152-1153 (2005).
- 14. "Rhodium-Catalyzed Synthesis of Indenols by Regioselective Coupling of Alkynes with ortho-Carbonylated Arylboronic Acids", R. Shintani, K. Okamoto, T. Hayashi, *Chem. Lett.*, **34**, 1294-1295 (2005).
- 15. "Asymmetric 1,4-Addition of Arylboronic Acids to α,β -Unsaturated Aldehydes Catalyzed by a Chiral Diene-Rhodium Complex", T. Hayashi, N. Tokunaga, K. Okamoto, R. Shintani, *Chem. Lett.*, **34**, 1480-1481 (2005).
- "Carbon–Carbon Bond-Forming Enantioselective Synthesis of Chiral Organosilicon Compounds by Rhodium/Chiral Diene-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition Reaction", R. Shintani, K. Okamoto, T. Hayashi, Org. Lett., 7, 4757-4759 (2005).
- 17. "Palladium/Chiral Phosphine-Olefin Complexes: X-ray Crystallographic Analysis and the Use in Catalytic Asymmetric Allylic Alkylation", R. Shintani, W.-L. Duan, K. Okamoto, T. Hayashi, *Tetrahedron Asymmetry*, **16**, 3400-3405 (2005).
- "Asymmetric Synthesis of 2-Aryl-2,3-dihydro-4-quinolones by Rhodium-Catalyzed 1,4-Addition of Arylzinc Reagents in the Presence of Chlorotrimethylsilane", R. Shintani, T. Yamagami, T. Kimura, T. Hayashi, Org. Lett., 7, 5317-5319 (2005).

新規物質創製変換 精密酸塩基触媒を用いる触媒的不斉合成反応の開発

理学研究科 化学専攻 丸岡 啓二



丸岡 啓二(まるおか けいじ)

1953年三重県生。1976年京都大学工学部工業化学科卒業。1980年ハワイ大学大学院化学科 終了、Ph. D.。1980年名古屋大学工学部助手。1985年、同講師、1990年、同助教授。1995年、 北海道大学大学院理学研究科教授。2000年、京都大学大学院理学研究科教授、現在に至る。 新しい概念に基づく新規有機合成反応の開発に従事。1985年日本化学会進歩賞、2000年井 上学術賞、2002年市村学術賞、2003年有機合成化学協会賞、2004年名古屋メダル受賞。有 機合成化学の広範囲に興味を持っており、最近では二点配位型ルイス酸の化学、半球型有機 金属分子を用いる新しい分子認識化学、キラル有機分子触媒としての環境調和型キラル相間 移動触媒やキラルアミン触媒を用いる実践的不斉合成手法の開拓に取り組んでいる。

近年、地球規模で広がる環境への負荷をできるだけ軽減し、いわゆる環境に優しい化学合成、 環境に優しい分子・反応の設計を目指してより良い環境を作るための取り組みが進んでいる。必要 な物を望むだけ作ることを主に目指してきた有機合成化学の分野でも、21世紀になると、資源を 無駄遣いし環境汚染を広げてきた 20世紀の化学から質の転換が求められている。こういった観点 から、[1] 概念的に新しい二点配位型キラルルイス酸触媒の合理的なデザインと触媒的不斉合成手 法の開拓;[2] 金属を使わない環境調和型の不斉有機分子触媒としてキラル相間移動触媒やキラル アミン触媒の開発に取り組んでおり、それらの実践的不斉合成への応用に関する成果を報告する。

(1) 二点配位型キラルルイス酸触媒のデザイン

既に本研究室では有機アルミニウムの化学で、MAO 並びにビス(ジメチルアルミノキサン)の 共通項である Al-O-Al ユニットの重要性を認識しており、この知見をもとに Ti-O-Ti ユニットを有 するμ-オキソ構造が実際に高い反応性を示すのかどうかについて検討した。そこで、塩化チタン トリイソプロポキシドと酸化銀を混ぜることによって、所望のビス(トリイソプロポキシチタン) オキシドをほぼ純粋に調製することができた。続いて光学活性ビナフトールを加えることにより 配位子交換が円滑に起こり、μ-オキソチタン構造を有する光学活性ビス(チタン)オキシド1を合 成できた。このように調製した光学活性ビス(チタン)オキシド(*S*, *S*)-1を触媒として、ニトロンと アクロレインの不斉 1,3-双極子環化反応を行うと高い選択性が得られた。ところが、触媒(*S*, *S*)-1 の半分の構造を持つと考えられる、一点配位型の光学活性ビナフトキシチタンジイソプロポキシ ド(*S*)-2を同様の条件下で不斉 1,3-双極子環化反応に用いると、低収率となり選択性も低下して しまった。反応温度を-40℃まで下げると、選択性は93% ee にまで向上した。従来のキラルルイ ス酸では、アシルオキサゾリジノンのようなキレート配位が可能な基質でのみ良い結果が得られ ており、アクロレインのような単純な不飽和アルデヒドには適用できなかったが、触媒(*S*, *S*)-1を



用いることにより、はじめてエナンチオ選択的1,3-双極子環化反応が可能になった。

(2) 環境調和型キラル相間移動触媒のデザイン

相間移動反応は、水溶液中、常温、常圧、開放系で行なえるため、極めて工業化しやすい反応 システムである。しかも、金属を使わないテトラアルキルアンモニウム塩 (R4N⁺X) を触媒とし て用いるため、地球環境にやさしい無公害型反応プロセスとなる。本研究室では、最近、触媒的 不斉合成のための極めて高い活性を有するキラル相間移動触媒 (S)-3 の合成に成功した。この触 媒 (S)-3 は、光学活性ビナフチルジカルボン酸から7段階で、総収率 67%で容易に調製できる。 この触媒 (S)-3 は、従来型の触媒と異なり、通常の相間移動条件下、わずか 0.05 モル%の量でグ リシン誘導体の不斉モノアルキル化が円滑に進行し、高エナンチオ選択的にα-アルキルアミノ 酸が得られた。また、アラニン誘導体の不斉アルキル化も同様の条件下で進行し、α,α-ジアル キルアミノ酸の実用的不斉合成が可能になった。一方、より実用的な見地から、触媒の調製に必 要な出発物質が容易にしかも安価に入手できることは重要である。最近、入手容易な光学活性へ キサメトキシビフェニルジカルボン酸から新たに高活性を有するキラル相間移動触媒 (S)-4 の調 製に成功し、この触媒は (S)-3 と同様の触媒活性を発現することを見いだした。



Development of Catalytic Asymmetric Reactions with Fine Acid Base Catalysts

Keiji Maruoka

Keiji Maruoka was born in 1953 in Mie, Japan. He graduated from Kyoto University (1976) and received his Ph.D. (1980) from University of Hawaii. He became an assistant professor of Nagoya University (1980) and promoted to a lecturer (1985) and an associate professor (1990) there. He moved to Hokkaido University as a full professor (1995-2001), and currently is a professor of chemistry in Kyoto University since 2000. He was awarded the Japan Chemical Society Award for Young Chemist (1985), the Inoue Prize for Science (2000), the Ichimura Prize for Science (2001), the Japan Synthetic Organic Chemistry Award (2003) and Nagoya Medal (2004). He is an associate editor of Chemistry Letters, and is a member of the international advisory editorial board of Organic & Biomolecular Chemistry. He has a wide range of research interests in synthetic organic chemistry. His current research interests include bidentate Lewis acids in organic synthesis, molecular recognition with bowl-shaped molecules, and practical asymmetric synthesis with chiral C₂-symmetric spiro-type phase-transfer catalysts and chiral amine catalysts as chiral organocatalysts. Apart from enzymes as biocatalysts, a broad repertoire of chiral reagents, auxiliaries, and catalysts can be developed in recent years. In this respect, the design of new catalysts and new reactions in an environmentally benign manner is increasingly important in the 21st century for the construction of new and useful molecules. Accordingly, we have developed new catalytic asymmetric reactions based on (1) the rational design of conceptually new, chiral bidentate Lewis acids in catalytic asymmetric synthesis; (2) the design of environmentally benign chiral phase-transfer catalysts and chiral binephthyl-modified amine catalysts as chiral organocatalysts.

(1) Design of Chiral Bidentate Lewis Acids in Catalytic Asymmetric Synthesis

Enantioselective activation of carbonyl groups with certain chiral Lewis acids is a wellestablished method for enhancing their reactivity and selectivity toward asymmetric nucleophilic addition. Previous asymmetric strategies with such chiral Lewis acids utilize a single coordination complex between aldehyde and chiral monodentate Lewis acids which inevitably causes free rotation at the M-O bond, lowering the enantioselectivity of the asymmetric reactions, and it seems difficult to overcome this intrinsic problem by the approaches currently known, in order to attain uniformly high asymmetric induction. In this context, we are interested in the possibility of forming double coordination complex with chiral bidentate Lewis acids, thereby allowing more precise enantioface discrimination as well as more effective activation of aldehyde carbonyl. Accordingly, we have developed a new catalytic, practical enantioselective 1,3-dipolar cycloaddition reaction of nitrones and acrolein using a newly designed, chiral bidentate Ti (IV) complex. Several characteristic features and further scope of the asymmetric 1,3-dipolar cycloaddition reaction including the catalyst design was elucidated in this research.

(2) Design of Environmentally Benign Chiral Phase-Transfer Catalysts

Phase transfer catalysis (PTC) has been recognized as a convenient and highly useful synthetic tool in both academia and industry because of several advantages of PTC (operational simplicity, mild reaction conditions with aqueous media, environmental consciousness, suitability for largescale reactions, etc.), which meet the current requirement for practical organic synthesis. For example, exploitation of efficient methods for the preparation of both natural and unnatural α -alkyl- and α , α dialkyl- α -amino acids, especially in enantiomerically pure form by asymmetric PTC, has become of great importance due to the high synthetic utility. Accordingly, several phase transfer catalysts have been developed that lead to products with excellent enantioselectivity in high yields. However, despite numerous studies, truly efficient catalytic systems with high enantioselection at very low catalyst loading (e.g., <0.1 mol%) are still rare in asymmetric carbon-carbon bond formation, and major progress in terms of catalyst loading is still most desirable for practical asymmetric synthesis. Since our recently developed, chiral spiro-type (R,R)- or (S,S)-3,4,5-trifluorophenyl-NAS bromide shows exceedingly high enantioselectivity in asymmetric alkylation of α -amino acid derivatives, our next target is focused on the design of a very active phase transfer catalyst. Considering the highly lipophilic nature of 3,4,5-trifluorophenyl-NAS bromide and generation of a metal enolate in an interfacial layer, such lipophilic 3,4,5-trifluorophenyl-NAS bromide must move to the interfacial layer to induce a facile exchange reaction with a metal enolate. Based on this assumption, our strategy is to replace a rigid binaphthyl moiety in 3,4,5-trifluorophenyl-NAS bromide by flexible straight-chain alkyl groups to furnish a new catalyst of type 3, which substantially accelerates the enolate exchange with 3 due to the increasing polarity of dialkylammonium moiety. We have found that such a designer chiral quaternary ammonium salt 3 behaves as a very powerful chiral phase transfer catalyst for the highly practical, enantioselective alkylation of protected glycine and α -alkyl- α -amino acid derivatives.

Selected Publications

Presentation & Lectures

- 1. K. Maruoka, "Catalytic Asymmetric Synthesis with Designer Chiral Organocatalysts", Laboratorio de Radicales Libres, Instituto de Quimica Organica General (CSIC), 2005.4.15, Madrid, Spain (Invited)
- 2. K. Maruoka, "Design of C₂-Symmetric Chiral Phase-Transfer Catalysts as Chiral Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis", 40th EUCHEM CONFERENCE ON STEREOCHEMISTRY, 2005.4.16-4.22, Burgenstock, Switzerland (Invited)
- 3. K. Maruoka, "Design of Chiral Phase Transfer Catalysts as Truly Efficient Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis", Firmenich Conference, 2005.7.15, Jeneva, Switzerland (Invited)
- 4. K. Maruoka, "Design of Chiral Phase Transfer Catalysts as Truly Efficient Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis" Max-Plank Institute Seminar, 2005.7.25, Muelheim, Germany (Invited)
- K. Maruoka, "Design of Powerful Chiral Phase Transfer Catalysts for Asymmetric Carbon-Carbon Bond Formation", 10th International Chemical Conference in Taipei (ICCT 10), 2005.10.28-10.30, Hsinchu, Taiwan (Invited)

\cdot Articles

- 1. "Asymmetric Synthesis of Functionalized Aza-Cyclic Amino Acids with Quaternary Stereocenters by a Phase Transfer Catalyzed Alkylation Strategy", T. Ooi, T. Miki, K. Maruoka, *Org. Lett.*, **7**, 191-193 (2005)
- 2. "Dramatic Rate Enhancement of Asymmetric Phase-Transfer-Catalyzed Alkylations", S. Shirakawa, K. Yamamoto, M. Kitamura, T. Ooi, K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 625-628 (2005)
- 3. "Powerful Chiral Phase Transfer Catalysts for the Asymmetric Synthesis of α-Alkyl- and α,α-Dialkylα-amino Acids", M. Kitamura, S. Shirakawa, K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1549-1551 (2005)
- 4. "Enantioselective Acylation of Secondary Alcohols Catalyzed by Chiral *N*-Heterocuclic Carbenes", T. Kano, K. Sasaki, K. Maruoka, *Org. Lett.*, **7**, 1347-1349 (2005)
- "Highly Enantioselective Phase-Transfer-Catalyzed Alkylation of Protected α-Amino Acid Amides toward Practical Asymmetric Synthesis of Vicinal Diamines, α-Amino Ketones, and α-Amino Alcohols", T. Ooi, M. Takeuchi, D. Kato, Y. Uematsu, E. Tayama, D. Sakai, K. Maruoka, J. Am. Chem. Soc., 127, 5073-5083 (2005)
- "Design of an Axially Chiral Amino Acid with a Binaphthyl Backbone as an Organocatalyst for a Direct Asymmetric Aldol Reaction", T. Kano, J. Takai, O. Tokuda, K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 3055-3057 (2005)
- 7. "Chiral Designer Phase Transfer Catalysts for Practical Asymmetric Synthesis", K. Maruoka, *Pure Appl. Chem.*, **77**, 1285-1296 (2005)
- 8. "Design of Next Generation Chiral Acid-Base Catalysts and Application to Fine Organic Synthesis", K. Maruoka, J. Synth. Org. Chem., *Jpn.*, 63, 686-695 (2005)
- "Importance of Chiral Phase-Transfer Catalysts with Dual Functions in Obtaining High Enantioselectivity in the Michael Reaction of Malonates and Chalcone Derivatives", T. Ooi, D. Ohara, K. Fukumoto, K. Maruoka, Org. Lett., 7, 3195-3197 (2005)
- 10. "Convenient Preparation of Highly Active Phase-Transfer Catalyst for Catalytic Asymmetric Synthesis of α -Alkyl- and α , α -Dialkyl- α -amino Acids: Application to the Short Asymmetric Synthesis of BIRT-377", Z. Han, Y. Yamaguchi, M. Kitamura, K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 8555-8558 (2005)
- "N-Spiro Chiral Quaternary Ammonium Bromide Catalyzed Diastereo- and Enantioselective Conjugate Addition of Nitroalkanes to Cyclic α, β-Unsaturated Ketones Under Phase Transfer Conditions", T. Ooi, S. Takada, S. Fujioka, K. Maruoka, Org. Lett., 7, 5143-5146 (2005)
- 12. "Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction of Nitrones and Acrolein with a Bis-Titanium Catalyst as Chiral Lewis Acid", T. Kano, T. Hashimoto, K. Maruoka, J. Am. Chem. Soc., **127**, 11926-11927 (2005)
- "anti-Selective Direct Asymmetric Mannich Reactions Catalyzed by Axially Chiral Amino Sulfonamide as an Organocatalyst", T. Kano, Y. Yamaguchi, O. Tokuda, K. Maruoka, J. Am. Chem. Soc., 127, 16408-16409 (2005)

新規物質創製変換

環拡張ポルフィリン金属錯体を基本骨格とする高機能 性分子素材の設計と合成

理学研究科 化学専攻 大須賀 篤弘



大須賀 篤弘 (おおすか あつひろ)

1954 年愛知生。1977 年京都大学理学部化学卒業、1979 年同大学院理学研究科修士 課程修了。1982 年理学博士 (京都大学)。1979 年愛媛大学理学部助手。1984 年京都 大学理学部助手、1987 年同助教授を経て、1996 年京都大学理学研究科教授、現在に 至る。1988 年日本化学会進歩賞。1999 年光化学協会賞。2001 年より科学技術振興 機構・戦略的基礎研究推進事業 (CREST) の研究代表者。ポルフィリン関連化合物の 新規開発・新しいポルフィリン多量体の合成・光合成モデルの開発と研究などを展 開している。

(1)環拡張ポルフィリンの合成: ポルフィリンは4個のピロールと 4個のメチン炭素からなる[18π] 系芳香族化合物であるが、環拡張 ポルフィリンとは5個以上のピ ロールが結合してπ共役でつな がった環状化合物である。これら は従来のポルフィリンには見られ ないような巨大で柔軟な環構造を とるため、大きなキャビティーを 持ち、また共役サーキットが大き く広がっていることから多くの酸 化還元状態を持つ。そのため、構



Fig. 1 Structures of meso-aryl expanded porphyrins.

造化学・錯体化学・電気化学などあらゆる観点に置いて興味が尽きることが無く、環拡張ポルフィ リン特有の性質や反応性について研究がなされている。

我々はペンタフルオロベンズアルデヒドとピロールを通常のポルフィリン合成よりも 10 倍濃 い条件 (67mM) で反応させると、一連の環拡張ポルフィリンが得られることを見出した (Figure 1)。ここで得られた環拡張ポルフィリンは、これまでは、安定に存在するのかどうかさえ明らか ではなかったピロールとメチン炭素が交互に結合した真のポルフィリンのホモローグといえる世 界で初めての化合物群であり、研究を始めた当初は関連化学が全く未開拓であった。その独創性・ 学問的意義は大きく、国際的な関心も次第に高まっている。

本研究では、環拡張ポルフィリンの最も重要かつ特徴的な性質の一つである遷移金属複核錯体 を合成し、その触媒機能や光化学特性について精査する。

(2) ヘキサフィリン金属錯体: ピロールと架橋メチン炭素が交互に6つ環状に連なったヘキサフィリンは、2 つのピロール環が外側を向いて長方形型平面構造を取り、共役サーキット上にπ電子を26 個および28 個持つ酸化状態が異なる2種類が安定に存在する。

[26π] ヘキサフィリンに 10 族元素である Ni (II)、Pd (II)、Pt (II) を反応させたところ、主 生成物として、母核の構造が大きく歪み、28π系に還元された単核錯体が得られた (Inorg. Chem. 2005)。また、ヘキサフィリンに銅塩を作用させると2 個の銅イオンを取り込んだ3 種類の錯 体が生成することを発見した。この場合、銅イオン間のスピン-スピン相互作用を測定した結 果、このうち2 つは反強磁性を示すことがわかり、他の1 つは Cu (II) と Cu (I) の混合原子価状



Fig. 2 X-ray crystal structures of **1** and **2**. *meso*- Pentafluorophenyl substituents are omitted for clarity.

態であることを明らかにした (*JACS*, 2004)。さらに Au (III) イオンを作用させた場合には 単核錯体 (1) および二核錯体 (2) が得られ、X 線結晶構造解 析により、これらが金属 – 炭 素結合を形成して平面構造を 維持していることを見いだし た (Figure 2)。得られた金錯体 は 26π の芳香族性を有してい

たが、水素化ホウ素ナトリウムで還元すると金イオンがはずれることなくヘキサフィリン骨格の みで還元が起こり 28πの反芳香族性を有する金錯体へと定量的に変換できることを見いだした (*JACS*, 2005)。

大きく共役系の広がったリジッドな骨格を持つヘキサフィリンの光化学特性も非常に興味深 く、非線形光学効果の一つである二光子吸収断面積がフリーベース体で10000 GM という巨大な 値を示すことがわかった (*JACS*, 2005)。今後、同様の測定を金属錯体に関しても行う予定である。

(3) オクタフィリン金属錯体: ピロール 8 個からなる [36π] オクタフィリンは銅 2 価イオン 2 つ と錯体を形成した。この錯体の溶液を加熱すると、2 つのポルフィリンに分裂することを見出 し、我々はこの現象を分子細胞分裂と名付けて報告した (*JACS*, 2004)。これに対してパーフルオ ロオクタフィリンに銅錯化を試みたところ、一つのピロール環の開環を伴う二核錯体が得られた (*Angew. Chem.* 2005)。

(4) デカフィリン金属錯体:複核錯体を形成する環拡張ポルフィリンの、金属を並べるプラット ホームとしての性質も徐々に明らかになっている。ピロール環 10 個からなる [46π] デカフィリ ンに対して酢酸銅を作用させたところ、2 種類の銅 3 核錯体が得られた。これらはいずれも配位 子がねじれた構造をとっており、meso 体および dl 体 (3) であることをX線結晶構造解析によっ て明らかにした (Figure 3)。銅イオンはそれぞれ十分な距離で離れているが、配位子を介した磁 気的相互作用が観測され、meso 体と dl 体でその影響が異なることを見いだした (投稿準備中)。 中央の銅イオンは 2 価であると考えているが、これが正しければ、きわめて珍しい 2 配位の銅 2 価錯体の単離ということになり、現在慎重に解析を進めている。



Fig. 3 X-ray crystal structures of 3. meso-Pentafluorophenyl substituents are omitted for clarity.

最近、数多くの多彩な環拡張ポルフィリ ンが合成されているが、それぞれが固有の 化学を持つと予想される。これまで事実上、 研究は全く予想を超えて進展しており、お そらくこれから数年間も思わぬ展開を見せ ると思われ、今後の展開が楽しみである。

Design and Synthesis of Excellent Functional Materials Based on Expanded Porphyrin Metal Complexes

Atsuhiro Osuka

Atsuhiro Osuka was born in Gamagori, Aichi in 1954. He received his PhD degree from Kyoto University in 1982 on the photochemistry of epoxyquinones. In 1979, he started an academic career at the Department of Chemistry of Ehime University as an assistant professor. In 1984, he moved to the Department of Chemistry of Kyoto University, where he became a professor of chemistry in 1996. He was awarded the CSJS Award for Young Chemists in 1988 and the Japanese Photochemistry Association Award in 1999. His research interests cover many aspects of synthetic approaches toward the artificial photosynthesis and development of porphyrin-related compounds with novel structures and functions. He was selected as a project leader of Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST) of JST in 2001.

In recent years, increasing attention has been focused on the study of so-called expanded porphyrins that consist of five or more conjugated pyrrolic subunits. Our own activity in this area has been triggered by our unexpected finding that a series of *meso*-aryl-substituted expanded porphyrins can be prepared in a simple one-pot reaction of a 2,6-substituted aryl aldehyde with pyrrole under modified Rothemund-Lindsey conditions. *meso*-Aryl-substituted expanded porphyrins can be regarded as real homologues of *meso*-tetraaryl porphyrins. This new class of molecules exhibits interesting spectral, electrochemical, and coordination properties.

(1) *meso*-Aryl Expanded Porphyrins: A series of *meso*-aryl expanded porphyrins were prepared from the acid catalyzed one-pot synthesis of pyrrole and pentafluorobenzaldehyde (Figure 1). Expanded porphyrins are interesting from the viewpoint of the annulene chemistry, since the number of π electrons in the conjugated circuit usually determines the aromaticity of the macrocycles.

(2) Metal Complexes of *meso*-Pentafluorophenyl Hexaphyrin: *meso*-Hexakis (pentafluorophenyl)substituted [26]hexaphyrin(1.1.1.1.1) is an attractive aromatic molecule in light of its planar and rectangular shape and strong aromaticity with a 26π conjugated circuit. Nickel(II), palladium(II), and platinum(II) complexes of [26]hexaphyrin have been prepared and structurally characterized. In mono-metalated complexes, the metal ion is commonly bound with three pyrrolic nitrogen atoms and one pyrrolic β -carbon. These results reveal novel coordination abilities of the hexaphyrin that lead to a metal-carbon bond at either pyrrolic C_{β} position.

Hexaphyrins can also serve as an effective ligand for two copper ions with unexpected but rather common large structural changes to provide gable biscopper complexes that exhibit varying antiferromagnetic couplings.

Furthermore, Au(III) metalation of hexaphyrin led to the formation of all in-plane Au(III) complexes 1 and 2 *via* the C-H bond activation of the inner β -protons. Two-electron reduction of the aromatic complexes 1 and 2 provided the antiaromatic complexes that exhibit distinct paratropic ring currents. The complex 1 serves as a nice platform for construction of a mixed bis-metal complex.

The two-photon absorption cross-section values at 1200 nm for [26]hexaphyrins show ca. 9890 GM which is $>10^2$ larger than those of porphyrins.

(3) Metal Complexes of *meso*-Aryl Octaphyrin: The Cu(II) metalation of [36]octaphyrin (1.1.1.1.1.1.1) gave rise to the facile splitting reaction into two porphyrin copper complexes triggered by increased distortion in the bis-metal complex, which provided a rare example of "molecular mitosis" for expanded porphyrins.

The dimetalation of perfluorinated [36]octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1) with copper(II) ions leads to unusual hydrolytic ring opening of one pyrrole ring to give the keto–imine form.

(4) Metal Complexes of *meso*-Aryl Decaphyrin: The facile metalations of [46]decaphyrin with copper acetate quantitatively provide two kinds of twisted tricopper complexes, *meso*- and *dl*-forms. Complexes exhibit different magnetic behaviors in the solid state despite the similar coordination environments and Cu-Cu distances. The central copper ion is, to the best of our knowledge, the first example of bidentate copper(II).

The structures and properties of multi-metal complexes of expanded porphyrins are diverse and depend on the individual properties of the metal ion and the ligand, and they hail great potential for expanded porphyrins, which are actively pursued in our laboratory.

Selected Publications

• Lectures

- 1. Naoki Aratani and Atsuhiro Osuka, "Cyclic Architectures of Electronic Interacting Porphyrin Arrays", The 207th Meeting of The Electrochemical Society, Québec City Convention Centre, Canada, May 2005. (Invited Lecture)
- Articles
- "Anthracene-Bridged Z-shape [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1) Dimer from Regioselective Diels-Alder Reaction of Hexaphyrin with Bis-o-xylylene equivalent", H. Hata, H. Shinokubo, and A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 932 (2005).
- "A Doubly *N*-Fused Benzohexaphyrin and Its Rearrangement to a Fluorescent Macrocycle Containing Two Indolo[2,1-a]isoquinolin-5-one Subunits Upon DDQ Oxidation", Y. Inokuma, T. Matsunari, N. Ono, H. Uno and A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 1856 (2005).
- 3. "*N*-Fused Pentaphyrins and Their Rhodium Complexes: Oxidation-induced Rhodium Rearrangement", S. Mori, J.-Y. Shin, S. Shimizu, F. Ishikawa, H. Furuta, and A. Osuka, *Chem. Eur. J.*, **11**, 2417 (2005).
- 4. "*meso*-Aryl Substited [26]Hexaphyrin(1.1.0.1.1.0) (rubyrin) and [38]Nonaphyrin(1.1.0.1.1.0.1.1.0) from Oxidative Coupling of a Tripyrrane", S. Shimizu, R. Taniguchi, and A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 2225 (2005).
- 5. "Dicopper and Disilver Complexes of Octaphyrin(1.1.1.1.1.1): Reversible Hydrolytic Cleavage of the Pyrrolic Ring to a Keto-Imine", S. Shimizu, Y. Tanaka, K. Youfu, and A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3726 (2005).
- 6. "Group 10 Metal Complexes of *meso*-Aryl Substituted [26]Hexaphyrins with a Metal-Carbon Bond", S. Mori, R. Taniguchi, S. Shimizu, and A. Osuka, *Inorg. Chem.*, **44**, 4127 (2005).
- 7. "Aromatic and Antiaromatic Gold(III) Hexaphyrins with Multiple Gold-Carbon Bonds", S. Mori and A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8030 (2005).
- "Enlarged π-Electronic Network of a *meso-meso*, β-β, β-β Triply Linked Dibenzoporphyrin Dimer that Exhibits a Large Two-Photon Absorption Cross Section", Y. Inokuma, N. Ono, H. Uno, D. Y. Kim, S. B. Noh, D. Kim, and A. Osuka, *Chem. Commun.*, 3782 (2005).
- 9. "Reversible Caterpillar-motion-like Isomerization in a *N*, *N*'-Dimethyl Hexaphyrin(1.1.1.1.1) Induced by Two-electron Oxidation or Reduction", M. Suzuki and A. Osuka, *Chem. Commun.*, 3685 (2005).
- "Comparative Photophysics of [26] and [28]Hexaphyrins (1.1.1.1.1): Large Two-Photon Cross Section of Aromatic [26] Hexaphyrins (1.1.1.1.1)", T.-K. Ahn, J. H. Kwon, D. Y. Kim, D. W. Cho, D. H. Jeong, S. K. Kim, M. Suzuki, S. Shimizu, A. Osuka, and D. Kim, J. Am. Chem. Soc., 127, 12856 (2005).
- 11. "Phosphonium Ylides from Nucleophilic Addition of Triphenylphosphine to [26]Hexaphyrin (1.1.1.1.1)", K. Youfu and A. Osuka, *Org. Lett.*, 7, 4381 (2005).
- 12. "Syntheses of 2-Arylated Corroles, a Directly Linked Corrole-Porphyrin Hybrid, a 1,4-Phenylenebridged Corrole Dimer, and 2-Hydroxycorrole via Regioselective Ir-Catalyzed Direct Borylation of Corrole", S. Hiroto, I. Hisaki, H. Shinokubo, and A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6763 (2005).
- 13. "Internally 1,4-Phenylene-bridged *meso*-Aryl Substituted Expanded Porphyrins; Decaphyrin and Octaphyrin Cases", V. G. Anand, S. Saito, S. Shimizu, and A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 7244 (2005).
- 14. "Tribenzosubporphyines: Synthesis and Characterizations", Y. Inokuma, J. H. Kwon, T. K. Ahn, M.-C. Yoon, D. Kim, and A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 961 (2006).
- 15. A New Entry to Doubly N-Confused [26]Hexaphyrins(1.1.1.1.1) from Normal [26]Hexaphyrins (1.1.1.1.1) via Unprecendented Double Pyrrolic Rearrangement", M. Suzuki, M.-C. Yoon, D. Y. Kim, J. H. Kwon, H. Furuta, D. Kim, and A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **12**, in press (2006).

新規物質創製変換 新規含高周期典型元素化学種の創製

化学研究所 時任 宣博



時任 宣博(ときとう のりひろ)

1957 年生まれ。1979 年東京大学理学部化学科卒業。1985 年同大大学院博士課程修了。理学博士(東 京大学)。筑波大学化学系助手、東京大学理学部助手、同大大学院理学系研究科助教授、九州大学有 機化学基礎研究センター教授などを経て、2000 年京都大学化学研究所教授、現在に至る。この間、 2001 年4月より2年間分子科学研究所客員教授を併任。2005 年4月より京都大学化学研究所副所長。 Associate Editor of "*the Journal of Physical Organic Chemistry*", Editorial Board of "*Journal of the Sulfur Chemistry*"。専門:有機元素化学。速度論的安定化を利用することにより、新規な結合様式を有する 化合物を創製し、その構造・性質の解明を行っている。1992 年度有機合成化学奨励賞、1998 年第12 回日本 IBM 科学賞、2003 年日本化学会第20 回学術賞、2003 年 Humboldt Research Award などを受賞。

新規な結合様式を有する化学種を創製し、その性質を解明すること は、新規反応や新規機能性物質の開発に繋がる極めて重要な研究であ る。我々は、かさ高い置換基を導入して高反応性の部分を保護するこ と(立体保護)により高反応性化学種を安定な化合物として合成・単離 し、その構造・反応性等の性質を明らかにすることを目的として研究 を行なっている。これまでに我々は、立体保護基として独自に 2,4,6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル基(Tbt 基)および



Tbt: R = H; Bbt: R = SiMe₃

2,6-ビス[ビス(トリメチルシリル)メチル]-4-[トリス(トリメチルシリル)メチル]フェニル基 (Bbt 基)を開発し、これらの置換基を用いることにより様々な新規含高周期典型元素化学種を合 成することに成功している。本年度は、Tbt 基を利用した安定な含スズ芳香族化学種の合成、お よび Tbt 基を有するポリチオエーテル配位子を用いたパラジウム錯体の合成について検討を行っ たので、以下報告する。

(1) 初めての安定な含スズ芳香族化学種、2-スタンナナフタレンの合成:含高周期 14 族元素芳香 族化合物の化学は、有機化学において最も重要な概念の一つである芳香族性を理解する上で重要 である。我々はこれまでに、Tbt 基を用いることにより速度論的に安定化された含ケイ素および 含ゲルマニウム芳香族化合物を合成・単離し、その分子構造、分光学的性質および反応性からこ れらの化合物がかなりの芳香族性を有することを明らかにしてきた。

本研究では、立体保護基として Tbt 基と *t*-Bu 基を併せ用いることにより、初めての含スズ芳香 族化合物である 2-スタンナナフタレン 1 の合成に成功した。2-スタンナナフタレン 1 は-40°Cに おけるブロモスタンナン 2 の LDA による脱臭化水素反応により合成した。¹H-および ¹³C-NMR 測定から 1 の 2-スタンナナフタレン環に環電流効果が存在することが、またX線結晶構造解析か



ら1の2-スタンナナフタレン環が平面であることが明らかになった。

さらに、1と $[Cr(CH_3CN)_3(CO)_3]$ との配位子交換反応により n^6 -2-スタンナナフタレン–クロム 一錯体3を初めて安定な化合物として合成・単離することに成功し、2-スタンナナフタレン環が n⁶-アレーン配位子として作用することを明らかにした。

(2) かさ高い置換基を有する新規ポリチオエーテル配位子の開発とその応用:チアクラウンエー テル配位子に関しては、これまで数多くの研究が行われており、これらの配位子が様々な金属の 様々な酸化状態を安定化することが知られている。一方、非環状ポリチオエーテル配位子は、よ り柔軟な構造を持ち、様々な酸化状態の金属中心の安定化に有効であることが期待されるにもか かわらず、研究例が少なくその配位子としての性質は十分には明らかにされていない。そこで今 回、両末端に Tbt 基を導入した新規なポリチオエーテル配位子 4、5の合成および 4、5 を用いた 遷移金属錯体の合成について検討を行った。

本研究で用いたテトラチオエーテル配位子4は、TbtSHを出発原料として、Cu₂Oを用いたチ オフェノールとヨウ化アレーンとのカップリング反応を繰り返し行うことにより合成した。また 配位子5は、同様のカップリング反応により合成した TbtS(o-phenylene)S(o-phenylene)SHの酸 化反応により合成した。



4とNa2PdCl4との反応を行ったところ、ジクロロパラジウム錯体6が安定な橙色結晶として得ら れた。興味深いことに、パラジウム錯体6のX線結晶構造解析から、配位子の末端の2個の硫黄原 子とパラジウム原子間の距離は 3.1755 (8) Å と短く、これらの原子間に弱い相互作用が存在するこ とが示唆された。6配位パラジウム(II) 錯体に関してはチアクラウンエーテル配位子が配位したカ チオン性錯体が報告されているが、中性錯体についての報告例は少なく、この結果は非常に興味深い。

さらに、ジスルフィド配位子5と3当量の「Pd(PPh₃)₄]との反応を行ったところ、パラジウム3核 錯体7が得られた。また、5と1当量の[Pd(PPh₃)₄] との反応においては、0価パラジウムが配位子5の S-S結合に挿入して生成したと考えられる8が得 られ、過剰量の PPh₃ 共存下での 8 と 2 当量の [Pd (PPh₃)₄]との反応により7が得られた。このことか ら、5と3当量の $[Pd(PPh_3)_4]$ との反応においては、 まず0価パラジウムのS-S結合への挿入反応が進行 した後に、0価パラジウムの C-S 結合への挿入反応 が進行したものと考えられる。



Fig. 1 Molecular Structure of 7



Synthesis of Novel Species Containing Heavier Main Group Elements

Norihiro Tokitoh

Norihiro Tokitoh, born in 1957, received his Ph. D. at The University of Tokyo in 1985. He became Research Associate (1986) and Assistant Professor (1987) at Tsukuba Univ., and then Assistant Professor (1989) and Associate Professor (1994) at The University of Tokyo. He was promoted to Professor of Chemistry at the Institute for Fundamental Research of Organic Chemistry, Kyushu University in 1998, and moved to Kyoto University as Professor of Organoelement Chemistry Laboratory at the Institute for Chemical Research in 2000. He was Visiting Professor of Coordination Chemistry Laboratories at the Institute for Molecular Sciences during the period of 2001-2003. He is now Vice-Director of Institute for Chemical Research, Kyoto University from April 2005. He received the Progress Award in Synthetic Organic Chemistry of Japan in 1992, the Japan IBM Science Award in 1998, the CSJ (Chemical Society of Japan) Award for Creative Work in 2003, Humboldt Research Award in 2003 and so on. His main research fields are organoheteroatom and organometallic chemistry, and his current research interests are focused on the kinetic stabilization of highly reactive, low-coordinate compounds of heavier main group elements.

It is very important to synthesize compounds having novel structures and elucidate their properties, since such studies may lead to the developments of novel reactions and novel functional materials. We are studying the synthesis and isolation of highly reactive species as stable compounds by introducing bulky substituents to protect the reactive cites (steric protection) and the elucidation of their properties. We have already developed effective protection groups, 2,4,6-tris[bis(trimethylsilyl)-methyl]phenyl (Tbt) and 2,6-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]phenyl (Bbt), which are successfully applied to the synthesis of a variety of novel compounds containing heavier main group elements. In this project, we examined the syntheses of novel metallaaromatic compounds containing a tin atom (2-stannanaphthalene) and palladium complexes with new polythioether ligands tethered with two Tbt groups.

(1) Synthesis of the First Stable Stannaaromatic Compounds, 2-Stannanaphthalene: The chemistry of aromatic compounds containing a heavier group 14 element is important to understand the concept of "aromaticity", which has been one of the fascinating topics in organic chemistry. We have succeeded in the synthesis and isolation of kinetically stabilized sila- and germaaromatic compounds by taking advantage of an efficient steric protection group, Tbt group, and revealed their considerable aromaticity based on their molecular structures, spectroscopic properties, and reactivities. In this project, we succeeded in the synthesis of the first stable neutral stannaaromatic compound, 2-stannanaphthalene 1, which is kinetically stabilized by the combination of a Tbt group on the tin atom and a *t*-Bu group on the adjacent carbon atom. 2-Stannanaphthalene 1 was synthesized by the dehydrobromination of the corresponding bromostannane 2 with LDA in hexane at -40 °C. The ¹H and ¹³C NMR chemical shifts indicate the ring current effect on the 2-stannanaphthalene ring of 1. The X-ray crystallographic analysis of 1 revealed the planar geometry of the 2-stannanaphthalene 1 was found to behave as an η^6 -arene ligand in the ligand exchange reaction with [Cr(CH₃CN)₃(CO)₃] giving the first stable η^6 -2-stannanaphthalene chromium complex 3.

(2) Synthesis and Applications of New Polythioether Ligands Tethered with Bulky Substituents: The chemistry of cyclic polythioether ligands has been extensively studied, and it has been revealed that they can stabilize the metals with unusual valency, such as a trivalent palladium. Acyclic polythioether ligands are also expected to show similar properties, however, the chemistry of acyclic polythioether ligands has been less explored. In this project, new polythioether ligands 4

and **5** tethered with two Tbt groups were synthesized. Reactions of **4** with Na₂PdCl₄ gave distorted octahedral palladium complex **6**. The X-ray structural analysis of **6** showed weak interactions between the terminal sulfur atoms and the central palladium atom (S···Pd distances: 3.1755 (8) Å). In addition, ligand **5** reacted with 3 molar amounts of [Pd(PPh₃)₄] to give trinuclear complex **6** in 58% yield. Since treatment of **5** with an equimolar amount of [Pd(PPh₃)₄] afforded complex **7** in quantitative yield, the formation of **6** can be explained in terms of the initial insertion of the Pd (0) atom to the S–S bond of **5** and the successive insertion of the two Pd (0) atoms to the C–S bonds.

Publications

- Systematic Studies on Redox Behavior of Homonuclear Double-bond Compounds of Heavier Group 15 Elements, T. Sasamori, E. Mieda, N. Nagahora, N. Takeda, N. Takagi, S. Nagase, and N. Tokitoh, *Chem. Lett.*, 34, 166-167 (2005).
- 2. Reactions of a Germacyclopropabenzene with Elemental Chalcogens: Syntheses and Structures of a Series of Stable 2*H*-Benzo[c][1,2]chalcogenagermetes, T. Sasamori, T. Sasaki, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Organometallics*, **24**, 612-618 (2005).
- 3. Reactivities of Germacyclopropabenzene toward Some Transition Metal Carbonyl Complexes, T. Tajima, T. Sasaki, T. Sasamori, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Appl. Organomet. Chem.*, **19**, 570-577 (2005).
- Syntheses of Polythioethers Tethered with Bulky Aryl Groups and Their Complexation with Late-Transition Metals, N. Tokitoh, D. Shimizu, N. Takeda, and T. Sasamori, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 180, 1241-1245 (2005).
- 5. Telluradistibirane and Telluradibismirane: Three-Membered Heterocycles of Heavier Main Group Elements, T. Sasamori, E. Mieda, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3717-3720 (2005).
- 6. Synthesis of Kinetically Stabilized 1-Silanaphthalenes and Their Properties, A. Shinohara, N. Takeda, T. Sasamori, and N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 977-987 (2005).
- Synthesis and Structure of a Stable 1,3-Dihydrotriphosphane and Its Thermal Decomposition Leading to the Formation of the Corresponding Phosphine and Diphosphene, N. Nagahora, T. Sasamori, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Organometallics*, 24, 3074-3080 (2005).
- 8. Structure and Properties of an Overcrowded 1,2-Dibromodigermene, T. Sasamori, Y. Sugiyama, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Organometallics*, **24**, 3309-3314 (2005).
- 9. Chlorodinitrophenylhydrazine, a Useful Crystalline Agent for Absolute Configuration Determination of Various Chiral Ketones, Y. Kawai, M. Hayashi, and N. Tokitoh, *Tetrahedron*, **61**, 5049-5055 (2005).
- 10. Dichloro[1,2-bis(phenylsulfanyl)benzene]palladium(II), N. Takeda, D. Shimizu, T. Sasamori, and N. Tokitoh, *Acta Cryst. E*, **61**, m1408-m1410 (2005).
- 11. Generation of 9-Stannaphenanthrene and Its Reactivities, Y. Mizuhata, N. Takeda, T. Sasamori, and N. Tokitoh, *Chem. Lett.*, **34**, 1088-1089 (2005).
- 12. Generation and Reactions of Overcrowded Diaryldilithiostannane and Diaryldipotassiostannane, T. Tajima, N. Takeda, T. Sasamori, and N. Tokitoh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 4291-4300.
- Synthesis and Structure of a Distorted Octahedral Palladium(II) Complex Coordinated with a New Tetrathioether Ligand Tethered with Bulky Substituents, N. Takeda, D. Shimizu, and N. Tokitoh, *Inorg. Chem.*, 44, 8561-8568 (2005).
- 14. Synthesis and Properties of a Stable 6-Stannapentafulvene, Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Chem. Commun.*, **2005**, 5876-5878.
- 15. Synthesis and Properties of η^{6} -Silabenzene–M(CO)₃ Complexes (M= Cr and Mo), A. Shinohara, N. Takeda, T. Sasamori, T. Matsumoto, and N. Tokitoh, *Organometallics*, **24**, 6141-6146 (2005).
- 16. Dramatic Effect of *N*-Substituents in Viologens on Single Electron Transfer from Tributylphosphine, S. Yasui, K. Itoh, A. Ohno, and N. Tokitoh, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 4188-4192.
- 17. Synthesis of Bis(germacyclopropa)benzenes and Structures of Their Annelated Benzene Rings, T. Tajima, T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, K. Yoshida, and M. Nakahara, *Organometallics*, **25**, 230-235 (2006).
- 18. Unusual Carbon–Sulfur Bond Cleavage in the Reaction of a New Type of Bulky Hexathioether with a Zerovalent Palladium Complex, D. Shimizu, N. Takeda, N. Tokitoh, *Chem. Commun.*, **2006**, 177-179.

新規物質創製変換 ナノ構造を制御した人工光合成系の構築

工学研究科 分子工学専攻 今堀 博



今堀 博(いまほり ひろし)

昭和36年生。平成2年京都大学理学研究科博士課程修了、平成2-4年米国ソーク生物学研究所博士研究員、平成4年大阪大学産業科学研究所助手及び平成11年大阪大 学大学院工学研究科助教授を経て、平成14年京都大学工学研究科教授、平成13-17 年科学技術振興機構さきがけ研究「変換と制御」代表者(兼任)。平成14年ポルフィ リン・フタロシアニン国際学会奨励賞、平成16年光化学協会賞受賞、フラーレン・ ナノチューブ・ナノ微粒子などのナノ材料を用いた人工光合成の実現に取り組んで いる。

(1) 分子太陽電池を目指したポルフィリン修飾金ナノ微粒子とフラーレンのホスト・ゲスト相互 作用の制御:我々はポルフィリン修飾金ナノ微粒子とフラーレンを SnO₂ 半導体電極上へ逐次組 織化することにより、新規な有機太陽電池を構築することに既に成功している(ルートA)。す なわち、まずポルフィリンアルカンチオールを金ナノ微粒子上に集積化することで大きさ 10 nm 程度のポルフィリン修飾金ナノ微粒子を形成する(第1次組織化)。ポルフィリン修飾金ナノ微 粒子はポルフィリン間に十分な隙間があり、かつポルフィリンはフラーレンとπ-π相互作用に より、錯体形成を行うことが知られている。その結果、ポルフィリン修飾金ナノ微粒子とフラー レンの混合トルエン溶液を貧溶媒であるアセトニトリルに急速に注入すると、ポルフィリン修飾 金ナノ微粒子はポルフィリン間にフラーレンを取り込みながら(第2次組織化)、数100nmのコ ロイドをトルエン/アセトニトリル混合溶液中で形成する(第3次組織化)。さらにこのトルエ ン/アセトニトリル混合溶液に酸化スズ微粒子修飾 ITO 電極と未修飾 ITO 電極を挿入し、一定 時間高い電圧を電極間に印加することで、酸化スズ微粒子修飾 ITO 電極上にポルフィリン修飾 金ナノ微粒子・フラーレンコロイドは電析される(第4次組織化)。この電極を用いて、色素増 感型の光電変換系を構築すると、そのエネルギー変換効率は最高で1.5%に達する。本系ではポ ルフィリンとフラーレンのホスト・ゲスト相互作用を制御することで、さらなる効率の向上が見 込める。そこで、ポルフィリン修飾金ナノ微粒子上に C₆₀ (ゲスト) を取り込むバケツ型の大きな 空孔 (ホスト)を導入することで、光電変換効率を向上させることを試みた (ルート B)。バケツ 型の大きな取り込み空間を有するポルフィリン修飾金ナノ微粒子は、取り込み比に関して、より 多くの C₆₀ 分子を取り込むことができ、その結果、楔型の小さな取り込み空間を持つ参照系と比 較して、光電変換特性が約1.5倍向上することがわかった。その光電流発生機構は次のように考

えられる。光照射によるポルフィリン・ C₆₀ 錯体内での超高速電子移動 (< 100 fs)の後、電子は過剰量の C₆₀ 間をホッ ピングして、酸化スズの伝導帯に注入 される。一方、ホールはポルフィリン 間をマイグレーションして、Γ/I₅ から 電子をもらうことで光電変換特性が発 現していると考えられる。また、金ナ ノ微粒子の代わりに、安価で、ポルフィ リンの消光が抑制されるシリカマイク ロ微粒子を用いた系の開発にも成功し た。さらにドナー・アクセプター分子



を、水素結合によって SnO₂ 半導体電極上へ組織化した色素増感・バルクヘテロ接合太陽電池も 構築した。今後の実用化には IPCE 値が最高で 80-100%程度必要であり、電荷分離した電子とホー ルの輸送ナノ経路を巧みに構築することにより電荷再結合を抑制し、高い変換効率が得られると 期待している。そのためには、複雑、高価な装置などを必要としない電気泳動電着や水素結合を 用いた自己組織化は有望であると考えられる。

(2) 溶液中および ITO 電極上におけるポルフィリン・フラーレン連結系の光誘起電子移動: 亜鉛 ポルフィリン・フリーベースポルフィリン・C₆₀ 連結分子 (ZnP-H₂P-C₆₀)の光誘起電子移動過程を

時間分解 ESR 法により詳細に検討した。C₆₀ か らフリーベースポルフィリンラジカルカチオン への電荷最結合の電子カップリングを短寿命の 初期電荷分離状態 (ZnP-H₂P⁺-C₆₀)の一重項・三 重項状態の電子エネルギー差により決定した。 電荷最結合の電子カップリングは初期の電荷分 離の電子カップリングよりも 40%小さかった。 これはフリーベースポルフィリンの³(blu、b_{3g})

と³(au、b_{3g})の電子状態間の配置間相互作用に由来する、対称性が崩れた電子構造が寄与して いると考えられる。一方、ITO 電極上において、分子配列が異なるふたつの電極 (ITO/H₂P-C₆₀、 ITO/C₆₀-H₂P)を作製した。これらの電極上に絶縁層として、LB 膜を累積し、過渡光起電力を測

定した。その電子移動の方向は分子配列にかか わらず、ポルフィリンから ITO 電極方向であ り、過渡光起電力の強度は ITO/C₆₀-H₂P 系の方 が、ITO/H₂P-C₆₀ 系よりも 25 倍大きかった。一 方、定常状態における光電流応答実験では、ト リエタノールアミンを用いた場合、ITO/C₆₀-H₂P 系の方が、ITO/H₂P-C₆₀ 系よりも約 30% 程度大 きな光電流発生の内部量子収率が得られた。こ の場合、光電流発生は自己組織化単分子膜と電 解質溶液の界面での電子移動によって制御され ていると考えられる。





Creation of Nanostructured Artificial Photosynthesis

Hiroshi Imahori

Born in 1961. He received his Ph.D. degree from Kyoto University (1990). He was a postdoctoral fellow in the Salk Institute for Biological Studies, USA (1990-1992), a research associate in the Institute of Scientific and Industrial Research (1992-1999), an associate professor in Graduate School of Engineering, Osaka University (1999-2002). Now he has been a professor in the Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University (2002-). He got the Young Investigator Award from the Society of Porphyrins and Phthalocyanines (2002) and the Japanese Photochemistry Association Prize (2001). He has been devoted in the development of artificial photosynthetic systems based on porphyrins, fullerenes, nanotubes, and nanoparticles. (1) Host-Guest Interaction in Supramolecular Incorporation of Fullerenes into Tailored Holes on Porphyrin-Modified Gold Nanoparticles for Molecular Photovoltaics: Novel gold nanoparticles modified with a mixed self-assembled monolayer of porphyrin alkanethiol and short alkanethiol were prepared (1st step) to examine the size and shape effects of surface holes (host) on the surface of the porphyrin-modified gold nanoparticles. The porphyrin-modified gold nanoparticles with a size of ~10 nm incorporated C₆₀ molecules (guest) into the large, bucket-shaped holes, leading to the formation of a supramolecular complex of porphyrin- C_{60} composites (2nd step). The large composite clusters with a size of 200-400 nm were grown from the supramolecular complex of porphyrin-C₆₀ composites in mixed solvents (3rd step) and deposited electrophoretically onto nanostructured SnO₂ electrodes (4th step). The difference in the porphyrin–C₆₀ ratio was found to affect the structures and photoelectrochemical properties of the composite clusters in the mixed solvents as well as on the SnO₂ electrodes. A photoelectrochemical device with the SnO_2 electrodes modified with the porphyrin- C_{60} composites exhibited an enhancement in the photoelectrochemical performance relative to the reference system with the small, wedged-shaped surface holes on the gold nanoparticle. Time-resolved transient absorption spectroscopy with fluorescence lifetime measurements suggested the occurrence of ultrafast electron transfer from the porphyrin excited singlet states to C_{60} or the formation of a partial charge-transfer state in the composite clusters of supramolecular complexes between porphyrin and C₆₀, leading to the efficient photocurrent generation in the system. The elucidation of the relationship between the host-guest interaction and the photoelectrochemical function in the present system will provide valuable information on the design of molecular devices and machines including molecular photovoltaics.

(2) Photoinduced Electron Transfer in Zinc Poprhyrin-Free Base Porphyrin-Fullerene Triad and Self-Assembled Monolayers of Porphyrin-Fullerene Dyads on ITO: Photoinduced primary chargeseparation and charge-recombination are characterized by a combination of time-resolved optical and EPR measurements of a fullerene-porphyrin-linked triad that undergoes fast, stepwise chargeseparation processes. The electronic coupling for the energy-wasting charge recombination is evaluated from the singlet-triplet electronic energy gap in the short-lived, primary charge-separated state. The electronic coupling is found to be smaller by 40% than that for the primary charge-separation. This inhibition of the electronic interaction for the charge-recombination to excited triplet state largely results from a symmetry-broken electronic structure modulated by con-figuration interaction between ³(blu, b_{3g}) and ³(au, b_{3g}) electronic states of the free-base porphyrin. Two porphyrin-fullerene dyads were synthesized to form self-assembled monolayers (SAMs) on indium tin oxide (ITO) electrode, with either ITO-porphyrin-fullerene or ITO-fullerene-porphyrin orientations. The dyads contain two linkers for connecting the porphyrin and fullerene moieties and enforcing them essentially to similar geometries of the donor-acceptor pair, and two linkers to ensure the attachment of the dyads to the ITO surface with two favorable opposite orientations. The transient photovoltage responses (Maxwell displacement charge) were measured for the dyad films covered by insulating LB films, thus ensuring that the dyads interact only with the ITO electrode. The direction of the electron transfer was from the photoexcited dyad to ITO independent of the dyad orientation. The response amplitude for the ITOfullerene-porphyrin structure, where the primary intramolecular electron-transfer direction coincides with the direction of the final electron transfer from the dyad to ITO, was 25 times as large as that for the opposite ITO-porphyrin-fullerene orientation of the dyad. Static photocurrent measurements in a liquid electrochemical cell, however, show only a minor orientation effect, indicating that the photocurrent generation is controlled by the processes at the SAM-liquid interface.

Publications

- 1. Photovoltaic Cells Using Composite Nanoclusters of Porphyrins and Fullerenes with Gold Nanoparticles, T. Hasobe, H. Imahori, P. V. Kamat, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, A. Fujimoto, T. Hirakawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1216-1228 (2005)
- 2. Effects of Fullerene Substituents on Structure and Photoelectrochemical Properties of Fullerene Nanoclusters Electrophoretically Deposited on Nanostructured SnO₂ Electrodes, H. Hotta, S. Kang, T. Umeyama, Y. Matano, K. Yoshida, S. Isoda, H. Imahori, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5700-5706 (2005)
- Molecular Photoelectrochemical Devices: Supramolecular Incorporation of C₆₀ Molecules into Tailored Holes on Porphyrin-Modified Gold Nanoclusters, H. Imahori, A. Fujimoto, S. Kang, H. Hotta, K. Yoshida, T. Umeyama, Y. Matano, S. Isoda, *Adv. Mater.*, **17**, 1727-1730 (2005)
- Photoinduced Electron Transfer in Langmuir-Blodgett Monolayers of Porphyrin-Fullerene Dyads, T. Vuorinen, K. Kaunisto, N. V. Tkachenko, A. Efimov, A. S. Alekseev, K. Hosomizu, H. Imahori, H. Lemmetyinen, *Langmuir*, 21, 5383-5390 (2005)
- Photoinduced Electron Transfer in Self-Assembled Monolayers of Porphyrin-Fullerene Dyads on ITO, V. Chukharev, T. Vuorinen, A. Efimov, N. V. Tkachenko, M. Kimura, S. Fukuzumi, H. Imahori, H. Lemmetyinen, *Langmuir*, 21, 6385-6391 (2005)
- Primary Charge-Recombination in an Artificial Photosynthetic Reaction Center, Y. Kobori, S. Yamauchi, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, H. Imahori, S. Fukuzumi, J. R. Norris, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 102, 10017-10022 (2005)
- Hydrogen Bonding Effects on the Surface Structure and Photoelectrochemical Properties of Nanostructured SnO₂ Electrodes Modified with Porphyrin and Fullerene Composites, H. Imahori, J.-C. Liu, H. Hotta, A. Kira, T. Umeyama, Y. Matano, G. Li, S. Ye, M. Isosomppi, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J Phys. Chem. B*, **109**, 18465-18474 (2005)
- 8. Morphological and Spectroscopic Properties of Thin Films of Self-Assembling Amphiphilic Porphyrins on Hydrophilic Surface as Revealed by Scanning Near-Field Optical Microscopy, T. Nagahara, K. Imura, H. Okamoto, A. Oguro, H. Imahori, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 19839-19844 (2005)
- Photoinduced Electron Transfer in Multilayer Self-Assembled Structures of Porphyrins and Porphyrin –Fullerene Dyads on ITO, M. Isosomppi, N. V. Tkachenko, A. Efimov, K. Kaunisto, K. Hosomizu, H. Imahori, H. Lemmetyinen, *J. Mater. Chem.*, 15, 4546-4554 (2005)
- Host-Guest Interaction in Supramolecular Incorporation of C₆₀ Molecules into Tailored Holes on Porphyrin-Modified Gold Nanoparticles for Molecular Photovoltaics, H. Imahori, A. Fujimoto, S. Kang, H. Hotta, K. Yoshida, T. Umeyama, Y. Matano, S. Isoda, M. Isosomppi, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *Chem. Eur. J.*, **11**, 7265-7275 (2005)
- Efficient Photocurrent Generation by SnO₂ Electrode Modified Electrophoretically with Composite Clusters of Porphyrin-Modified Silica Microparticle and Fullerene, H. Imahori, K. Mitamura, T. Umeyama, K. Hosomizu, Y. Matano, K. Yoshida, S. Isoda, *Chem. Commun.*, 406-408 (2006)
- 12. Synthesis of Dendritic Branches With Peripheral Fullerene Subunits, U. Hahn, K. Hosomizu, H. Imahori, J-F. Nierengarten, Eur. J. Org. Chem., 85-91 (2006)
- Structure and Photoelectrochemical Properties of Nanostructured SnO₂ Electrodes Deposited Electrophoretically with the Composite Clusters of Porphyrin-Modified Gold Nanoparticle with a Long Spacer and Fullerene, H. Imahori, A. Fujimoto, S. Kang, H. Hotta, K. Yoshida, T. Umeyama, Y. Matano, S. Isoda, *Tetrahedron*, in press.
- 14. Self-Assembly for Photoinduced Energy and Electron Transfer, H. Imahori, T. Umeyama, in "*Bottom-up Nanofabrication*", ed. K. Ariga, Academic Press, in press.
- 15. Self-Organization of Porphyrins and Fullerenes for Molecular Photoelectrochemical Devices, H. Imahori, T. Umeyama, *Photosynthesis* Research, in press.