

新規物質創製変換 新規構造をもつ二次元および三次元 共役系の創製

化学研究所 小松 紘一

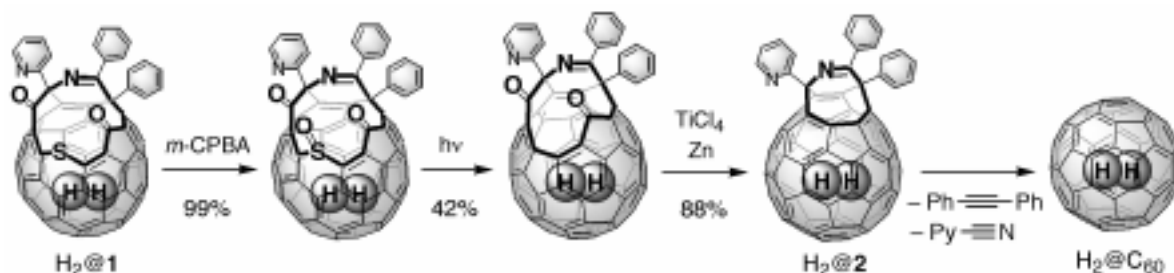


小松 紘一（こまつこういち）

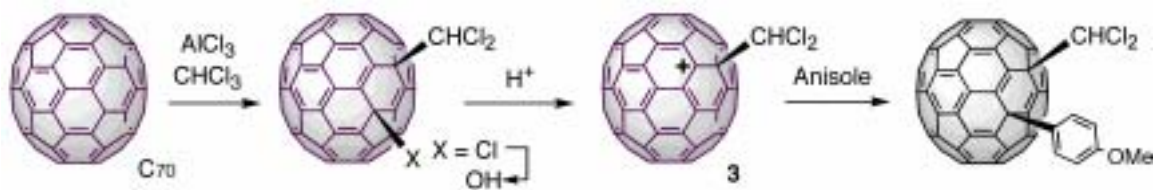
昭和 17 年生。昭和 41 年京都大学工学部燃料化学科卒業（昭和 38 年米国 Davidson College 留学）。昭和 46 年同大学大学院工学研究科博士課程修了。同大学助手、講師、助教授を経て、平成 7 年京都大学化学研究所教授、現在に至る。この間、昭和 51～52 年、米国ウイスコンシン大学博士研究員。その後一貫して、分子間相互作用により安定化した炭素カチオン種の合成と物性開発ならびにフラーレンの有機化学に従事。平成 10 年日本化学会学術賞、平成 14 年 A.v.Humboldt 賞を受賞。王立化学会フェロー。

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 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) 初めての水素分子を内包したフラーレン ($H_2@C_{60}$) の有機化学的合成、(2) アルキル C_{70} カチオンの合成、(3) 剛直な炭素骨格で囲まれたスピンの局在化した Cp ラジカルおよび (4) 新しい 共役系ケイ素カチオン (2-シライミダゾリウムイオン) の合成を行なったので以下に、その成果を紹介する。

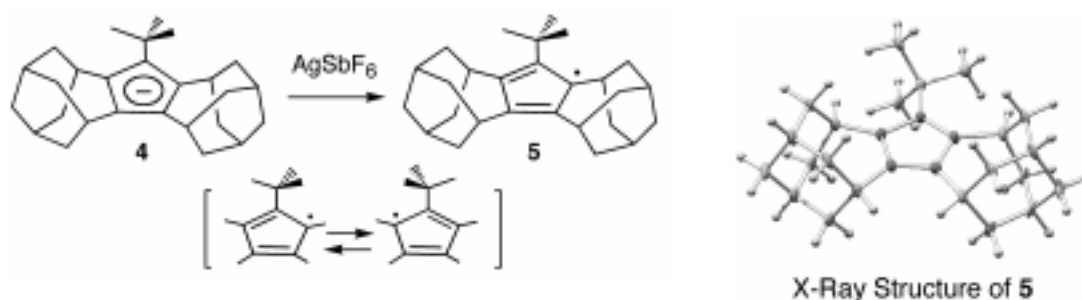
(1) 水素内包フラーレンの有機化学的合成：前年度の成果として我々は、開口フラーレン誘導体に水素分子を 100% 内包させ、化合物 $H_2@1$ を得た。引き続き、下記のようなスキームに従って、この開口部を縮小し、8 員環開口部をもつ誘導体 $H_2@2$ とした。なお、この過程において内包された水素の放出は全く見られない。最終的には開口部の置換基と余分の炭素と窒素をジフェニルアセチレンおよびシアノピリジンとして脱離させることによって、これまでに知られていない水素内包フラーレン、 $H_2@C_{60}$ を合成する段階に着手している。すでに予備実験を行ない、これまでのように物理的手段に頼ることなく完全に有機化学的手法によって $H_2@C_{60}$ を合成できることを確かめており、こ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期待される。



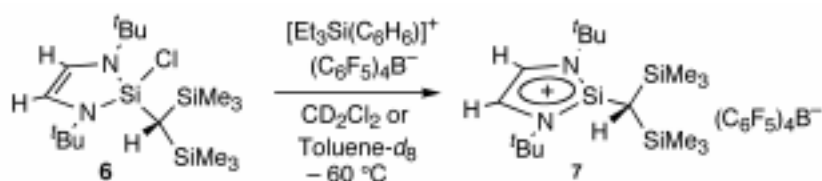
(2) アルキル C_{70} カチオンの合成：一般にフラーレン類は electronegative な分子であり、誘導体のアニオンは安定であるがカチオンは不安定で、その合成例も我々の報告を含め数例に限られている。我々は厳密に反応条件を制御することによってフラーレンに対する Friedel-Crafts 型の求電子付加が起こることを見出し、対称性の高い C_{60} のみならず C_{70} に関しても、この付加反応生成物から出発して溶液中、室温でも安定なアルキル C_{70} カチオン **3** が位置選択的に生じることを見出した。カチオン中心は比較的平面性の高い C_{70} の「ベルト」部の炭素であり、その熱力学的安定性は対応するアルキル C_{60} カチオンと同程度でほぼ *t*-ブチルカチオンに近いことが明らかとなった。



(3) 剛直な炭素骨格によりスピンの局在化したシクロペンタジエニル (Cp) ラジカル的合成: 2 個のホモアダマンテン骨格の縮環した Cp アニオン 4 を 1 電子酸化することによって安定な Cp ラジカル 5 を黄色結晶として合成・単離し、X 線結晶構造解析によってこれがスピンの局在化した構造をもつ安定な Cp ラジカル初めての例であることを見出した。溶液中ではラジカル 5 は degenerate なアリルラジカルの速い平衡にあることが ESR 測定によって示された。



(4) 新しい 共役系ケイ素カチオン、2-シライミダゾリウムイオンの合成: ケイ素カチオンは永年に亘る研究の結果、過去 8 年の間にようやく数例が合成され、特に炭素 共役系に組み込まれた例は当研究室における結果に限られている。今回は炭素類縁体が安定な 2-シライミダゾリウムイオン 7 に着目し、低温ジクロロメタン溶液中で、対応する塩化物 6 からトリエチルケイ素カチオンで塩素を引き抜くことによって、目的とするカチオン 7 をフリーのイオンとして発生させ NMR より観測することに成功した。また、理論計算および ^1H NMR スペクトルの結果からこのカチオン 7 は 6 電子系としての芳香族性をもつことが示された。



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 lecturer (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 field 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 C₆₀, introduction of molecular hydrogen, and closure of the orifice, the organic synthesis of endohedral fullerene, H₂@C₆₀ is being conducted. This method is expected to supply a macroscopic amount of the endohedral fullerenes. The same methodology can be applicable to C₇₀, giving rise to an open-cage C₇₀ derivative containing one to two molecule(s) of hydrogen.

(2) Synthesis of the first alkyl-C₇₀ cation: Under the strictly controlled conditions, fullerene C₇₀ was found to undergo Friedel-Crafts reaction with dichloromethane and AlCl₃ to give CH₂Cl-C₇₀-Cl having the two addends selectively attached at 7- and 23-positions. The chloride was converted to the corresponding alcohol, which quantitatively afforded the 7-CH₂Cl-C₇₀⁺ cation in triflic acid. The cation was trapped by anisole to give 7-CH₂Cl-C₇₀-23-p-C₆H₄OMe. The present result indicates that the formation of the cationic center at the relatively flat "belt" position of C₇₀ is thermodynamically more favorable than the release of pyramidalization at the "pole" position of the same molecule.

(3) Synthesis of the first spin-localized cyclopentadienyl (Cp) radical: A new cyclopentadiene fused with two homoadamantene units and substituted with a *t*-butyl group was synthesized, and was converted to the Cp anion. One-electron oxidation of this anion with Ag⁺SbF₆⁻ afforded the corresponding Cp radical as yellow crystals. The X-ray crystallography on this crystal indicated that a spin in the Cp ring is localized with a clear bond alternation in the Cp ring. In solution, this Cp radical was found to be in a fast degenerate equilibrium with its allylic conformer.

(4) Synthesis of a new π -conjugated silyl cation, the 2-silaimidazolium ion: As a silicon analogue to a stable organic cation, imidazolium ion, 2-silaimidazolium ion was generated in solution at low temperature. The ¹H, ¹³C, and ²⁹Si NMR data demonstrated that the cation is free from coordination by solvent or counter-anion, and is stabilized by Hückel aromaticity with 6 π -electron and by σ (C-Si)- π conjugation effects.

Selected Publications

Presentation & Lectures

1. K. Komatsu, Y. Murata, M. Murata, "Synthesis of Open-Cage Fullerene Derivatives and Encapsulation of Small Molecules", The 203rd Meeting of The Electrochemical Society, 2003.4.27-5.2, Paris, France (Invited)
2. K. Komatsu, "Fullerene Nanomaterials: From Bucky Dumbbell to Holey Fullerene Encapsulating Molecular Hydrogen in 100%", The 2nd International Symposium on Future-oriented Interdisciplinary Material Science", 2003.11.17-18, Tsukuba, Japan (Invited)
3. K. Komatsu, Y. Murata, M. Murata, "Organic Functionalization of C₆₀ Toward the Synthesis of Endohedral Fullerene Complexes", The 205th Meeting of The Electrochemical Society, 2004.5.9-14, San Antonio, USA (Invited)
4. K. Komatsu, "Radical Cations of Sulfur-Containing π -Conjugated Systems Stabilized by Rigid σ -Frameworks", International Symposium on Radical Ion Reactivity (ISRIR 2004), 2004.6.20-24, Awaji, Japan (Invited)

Articles

1. "Synthesis, Structure, and Properties of Novel Open-Cage Fullerenes Having Heteroatom(s) on the Rim of the Orifice", Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, *Chem. Eur. J.*, **9**, 1600-1609 (2003)
2. "100% Encapsulation of a Hydrogen Molecule into an Open-Cage Fullerene Derivative and Gas-Phase Generation of $H_2@C_{60}$ ", Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7152-7153 (2003)
3. "Synthesis, Structure, and Dynamic Behavior of Cyclopentadienyl-lithium, -sodium, and -potassium Annelated with Bicyclo[2.2.2]octene Units: A Systematic Study on Site Exchange of Alkali Metals on a Cyclopentadienyl Ring in Tetrahydrofuran", T. Nishinaga, D. Yamazaki, H. Stahr, A. Wakamiya, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7324-7335 (2003)
4. "Structure of the Hydration Product of the C_{60} -Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine Adduct", Y. Murata, M. Suzuki, Y. Rubin, K. Komatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1669-1672 (2003)
5. "Mechanochemical Synthesis of a Novel C_{60} Dimer Connected by a Germanium Bridge and a Single Bond", Y. Murata, A. Han, K. Komatsu, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 8199-8201 (2003)
6. "Acid-catalyzed Conversion of 7-Ethynyl- and 7-Vinyl-CHTs to Substituted Benzene Derivatives", S. Minegishi, J. Kamada, K. Takeuchi, K. Komatsu, T. Kitagawa, *Eur. J. Org. Chem.*, 3497-3504 (2003)
7. "Synthesis and Electropolymerization of Fullerene-Terthiophene Dyads", Y. Murata, M. Suzuki, K. Komatsu, *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 2624-2625 (2003)
8. "Synthesis and Properties of Novel Oligothiophenes Surrounded by Bicyclo[2.2.2]octene Frameworks", A. Wakamiya, D. Yamazaki, T. Nishinaga, T. Kitagawa, K. Komatsu, *J. Org. Chem.*, **68**, 8305-8314 (2003)
9. "Solvent-Free Reactions of Fullerenes with *N*-Alkylglycines and Aldehydes or without Aldehydes Under High-Speed Vibration Milling", G-W. Wang, T-H. Zhang, E. H. Hao, L-J. Jiao, Y. Murata, K. Komatsu, *Tetrahedron*, **59**, 55-60 (2003)
10. "Polymorphism and Stacking Disorder in Tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzene", H. Birkedal, H.-B. Bürgi, K. Komatsu, D. Schwarzenbach, *J. Mol. Struct.*, **647**, 233-242 (2003)
11. "Generation of Fullerenyl Cation $(EtO)_2P^+(OH)CH_2-C_{60}^+$ from $R-C_{60}-H$ and from $R-C_{60}C_{60}-R$ ($R=CH_2P(O)(OEt)_2$)", Y. Murata, F. Cheng, T. Kitagawa, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8874-8875 (2004)
12. "Solid State NMR of Molecular Hydrogen Trapped Inside an Open-Cage Fullerene", M. Carravetta, Y. Murata, M. Murata, I. Heinmaa, R. Stern, A. Samoson, Y. Rubin, K. Komatsu, M. H. Levitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4092-4093 (2004)
13. "Spin-Localized Cyclopentadienyl Radical Annelated with Homoadamantene Frameworks: Isolation, X-ray Crystal Structure, and ESR Characterization", T. Kitagawa, K. Ogawa, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9930-9931 (2004)
14. "Crystal Structures and Spectroscopic Characterization of Radical Cations and Dications of Oligothiophenes Stabilized by Annelation with Bicyclo[2.2.2]octene Units: Sterically Segregated Cationic Oligothiophenes", T. Nishinaga, A. Wakamiya, D. Yamazaki, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3163-3174 (2004)
15. "Synthesis and Properties of *p*-Benzoquinone-fused Hexadehydro[18]annulenes", T. Nishinaga, Y. Miyata, N. Nodera, and K. Komatsu, *Tetrahedron*, **60**, 3375-3382 (2004)
16. "Controlled Molecular Orientation in the Adlayer on Au(111) of Supramolecular Assembly Consisting of Open-Cage C_{60} Derivative and Zn(II) Octaethylporphyrin", S. Yoshimoto, E. Tsutsumi, Y. Honda, Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, O. Ito, K. Itaya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3044-3047 (2004)
17. "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.*, **126**, in press (2004)

共役系化合物の立体配座制御法
および新規炭素・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)

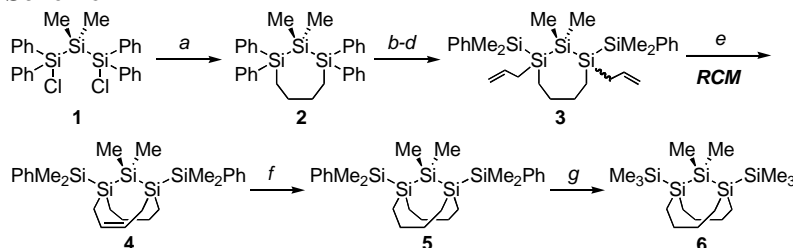
昭和 17 年生。昭和 45 年京都大学工学研究科合成化学専攻博士課程修了，昭和 48-49 年アメリカで博士研究員，昭和 45 年京都大学工学研究科合成化学学科助手，昭和 61 年同助教授を経て，平成 5 年京都大学化学研究所教授。日本化学会賞・朝日賞・アメリカ化学会 F.S.Kipping 賞等受賞，平成 16 年度紫綬褒章受章。平成 12-14 年京都大学化学研究所長，平成 12-17 年度文部科学省特別推進 (COE)「京都大学元素科学研究拠点」研究リーダー。平成 16 年より附属元素科学国際研究センター長およびケイ素化学協会会長。一貫して「元素の本質的特性に着目した物質創製」を基本概念とした元素科学研究をおこなっている。

(1) *all-anti* ペンタシラン： 共役系化合物ポリシランおよびオリゴシランは特異な光物性や電気的・電子的特性を示し，機能性材料としての応用が模索されている。近年われわれは，2 本のオリゴメチレン鎖を有するジシランユニット (Chart 1a) を構成単位とすることで，テトラシラン，ヘキサシラン等の立体配座制御に成功し，それらの光物性測定から，ケイ素鎖が *anti* 配座 (SiSiSiSi 二面角 $= 180^\circ$) で共役は最も効果的に延伸されるのに対して， θ が小さくなるにつれて共役の程度は劇的に減少するという共役の立体配座依存性を実験的に示した。

そこで次に，このようなジシランユニットを用いて共役が最大となる二面角が全て 180° である *all-anti* ポリシラン合成が期待されるのであるが，(1)有機溶媒への溶解性が低いため重合が進まず，低分子量オリゴマーしか得られない。(2)ユニットに異性体が存在するため，立体配座制御が困難である。(3)ユニット間二面角が理想値 180° に比べて小さいため，十分に共役しないなどの理由から，このユニットを用いた *all-anti* ポリシラン合成は困難であることが明らかとなった。そこでわれわれは新たに，2 本のオリゴメチレン鎖を有するトリシランユニット (Chart 1b) を設計し，まずは $R = \text{Me}$ ，両末端にトリメチルシリル基を有するペンタシランの合成に取り組んだ。

合成ルートを Scheme 1 に示す。Ru 触媒を用いた閉環メタセシス(RCM)を鍵とする反応により双環構造を構築することに成功し，目的とするペンタシラン 6 を良好な収率で得た。化合物 5 の X 線結晶構造解析の結果を Fig.1 に示す。ケイ素主鎖の二面角は $179.00(5)^\circ$ ， $179.11(5)^\circ$ と，われわれの知る限りにおいて最も完全な *all-anti* 構造に近いペンタシランであることが明らかとなった。

Scheme 1



Conditions. a: $\text{ClMg}(\text{CH}_2)_4\text{MgCl}$, 83%; b: $\text{HCl}(\text{g})$, AlCl_3 , 93%; c: (1) Et_2NH , Et_3N (2) allylmagnesium bromide, (3) $\text{HCl}(\text{g})$, 70% (3 steps); d: PhMe_2SiLi , 48%; e: $\text{IMesRuCl}_2(\text{PCy}_3)(=\text{CHPh})$, 74% based on *cis*-isomer; f: H_2 , $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, 95%; g: (1) TfOH , (2) MeMgBr , 79% (2 steps).

Chart 1

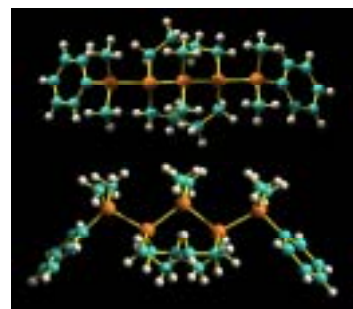
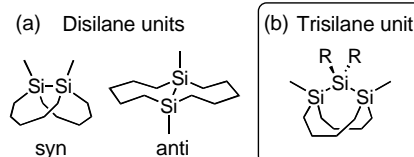


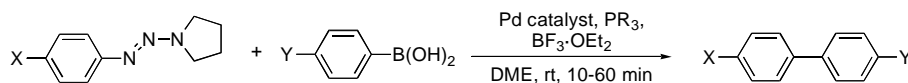
Fig 1. X-ray structure of 5.

次に、化合物 6 と参照化合物であるペルメチルペンタシラン $n\text{-Si}_5\text{Me}_{12}$ の 3-メチルペンタン中室温における UV 吸収および MCD (磁気円二色性) スペクトルを Fig. 2 に示す。 $n\text{-Si}_5\text{Me}_{12}$ は 250 nm に $\sigma\sigma^*$ 遷移に相当する吸収極大を示した。一方、今回合成したペンタシラン 6 は 253 nm に鋭い吸収を示した。モル吸光係数は $n\text{-Si}_5\text{Me}_{12}$ の約 2 倍になっており、ピークの半値幅も顕著に減少している。また、MCD スペクトルは溶液中でランダムな主鎖構造をもつ $n\text{-Si}_5\text{Me}_{12}$ は吸収極大に対応する有意なピークを示すのに対し、ペンタシラン 6 は UV 吸収に対応する MCD のピークは認められなかった。以上のような化合物 6 の UV 吸収および MCD スペクトルの挙動は、ケイ素主鎖の立体配座は溶液中でも σ 共役の延伸に有利な剛直な *all-anti* 構造をとっていることを示唆するものであると同時に、このようなユニットが立体配座制御に有用であることを示すものである。

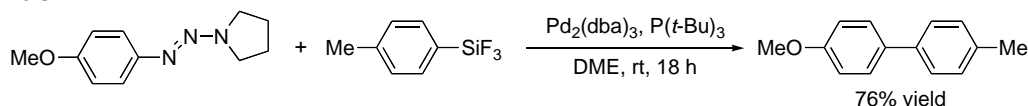
(2) 1-アリールトリアゼンを求電子剤に用いるクロスカップリング反応:

最近我々は、パラジウム触媒を用いる 1-アリールトリアゼンとアリールボロン酸とのクロスカップリング反応が、三フッ化ホウ素の添加により促進され、室温において短時間・高収率でビアリールが得られることを報告している (Scheme 2)。この反応は、三フッ化ホウ素とトリアゼンの末端の窒素原子とのルイス酸・塩基相互作用によりトリアゼン分子が活性化され進行しているものと考えられる。

Scheme 2



Scheme 3



今回、ボロン酸の代わりにアリールトリフルオロシランを用いるクロスカップリング反応の構築を試みたところ、ルイス酸性の高いアリールトリフルオロシランを用いた場合のみ反応が進行し、対応するビアリールが得られた。この反応においては、以前報告したアリールボロン酸との反応とは異なり、ルイス酸の添加は不要であり、最終的に収率 76% で目的生成物が得られた (Fig. 4)。反応機構としては、中心ケイ素が直接トリアゼンの末端の窒素原子と相互作用することによって炭素・窒素結合の 0 価パラジウム錯体に対する酸化的付加が促進され、さらに、五配位ケイ素アニオン種からのトランスメタル化と還元的脱離を経て進行していると考えられ、ルイス酸添加剤を必要としないことやルイス酸性の高いトリフルオロシランが基質として最適であることが説明できる (Fig. 3)。

次に、アルケニルトリフルオロシランとのクロスカップリング反応への適用を行った。*p*-

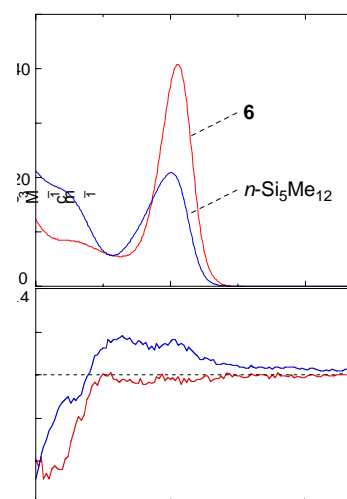


Fig 2. (a) UV and (b) MCD spectra of 6 (red) and $n\text{-Si}_5\text{Me}_{12}$ (blue).

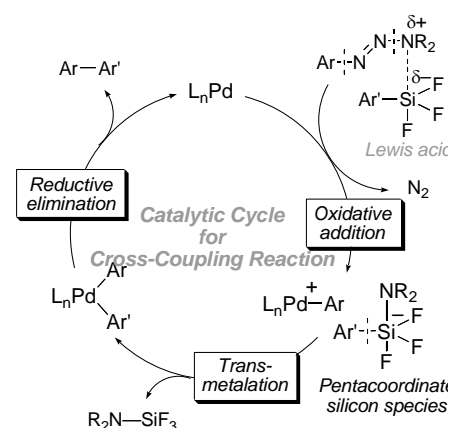
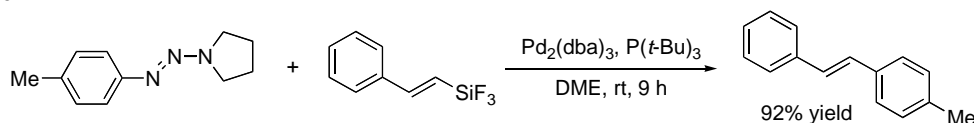


Fig. 3 Plausible reaction mechanism Cross-coupling reaction of 1-aryltriazene with aryltrifluorosilane.

トリルトリアゼンと(*E*)-スチリルトリフルオロシランとの反応では，同様の反応条件下9時間に対応するスチルベンが収率92%で得られた(Scheme 4)．

Scheme 4



最近，これらのカップリング反応において10モル量程度のメタノールを添加することにより，反応の促進効果が見られることが明らかとなった．この効果は， α,β -二置換アルケニル等のケイ素周りの立体障害が大きい場合に最も顕著であり．現在のところ，メタノールの酸素原子がケイ素に配位し，その結果酸性度の強められた水素原子が窒素原子と相互作用してトリアゼンを活性化していると考えている．

Development of Conformation Control of σ -Conjugated System and New Carbon-Carbon Bond Formation

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 is now the Director of the International Research Center for Elements Science, Institute for Chemical Research. 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 is currently 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 is serving as the Chairman of The Society of Silicon Chemistry, Japan.

His current research interests are elemento-organic chemistry, especially organosilicon chemistry, transition metal catalysis, and σ -conjugated electronic materials. He has published more than 220 original papers and 50 accounts and review articles.

(1) The *All-Anti* Pentasilane : Recent studies have been unveiling the conformation dependence of the oligosilane σ conjugation: the *anti* conformation (SiSiSiSiSi dihedral angle $\omega = 180^\circ$) effectively extends the conjugation. For the highly conjugated system, it is desirable to control the silicon backbone precisely to *anti*. However, the peralkylated poly- and oligosilanes possess many kinds of conformers with smaller dihedral angles as energy minima, while the *anti* conformation corresponds to a local maximum on the energy surface. To overcome this problem, we have designed a bis(tetramethylene)-tethered bicyclic trisilane and prepared a pentasilane **6** with *all-anti* conformation.

The X-ray crystallography was performed on the diphenyl-substituted pentasilane **5** as shown in Fig 1. The dihedral angles in the silicon backbone are $179.00(5)^\circ$ and $179.11(5)^\circ$. The conformation of this compound is the closest to the ideal *all-anti* among the synthesized oligosilanes so far. As shown in Fig. 2, the UV absorption band of **6** corresponding to the lowest-energy $\sigma\sigma^*$ transition is much narrower even at room temperature as compared with *n*-Si₅Me₁₂. The MCD spectrum of the pentasilane **6** shows the characteristic signal pattern to the *all-anti* conformation as well. These results demonstrate the effectiveness of the bicyclic trisilane unit for the conformation control in the silicon backbone.

(2) Cross-Coupling Reaction of 1-Aryltriazenes with Organotrifluorosilanes: We have recently reported that the cross-coupling reaction of 1-aryltriazenes with areneboronic acids readily proceeds in the presence of a palladium catalyst, a phosphine ligand, and a Lewis acid such as boron trifluoride (Scheme 2). The Lewis acid–base interaction between the boron trifluoride and the terminal nitrogen atom of the triazene might be essential to enhance the oxidative addition of the carbon–nitrogen bond to zero-valent palladium complex.

We next examined a similar cross-coupling reaction with organosilicon compounds, instead of the boronic acids. Among the organosilicon compounds examined, only the most Lewis acidic trifluorosilane afforded the desired biaryl product. In this reaction, the addition of the external Lewis acid turned out not to be necessary, and finally the biaryl product was obtained in 76% yield (Scheme 3).

The reaction system was extended to the cross-coupling reaction with alkenyl-trifluorosilanes. As a typical example, the reaction of 1-(*p*-tolyl)triazene with (*E*)-styryltrifluorosilane readily proceeds at room temperature to afford the corresponding stilbene in 92% yield (Scheme 4).

It is notable that the addition of methanol accelerates the coupling reaction in some cases. This effect is most remarkable for sterically hindered alkenyl silanes.

Selected Publications

· Presentation & Lectures

1. K. Tamao, “My Favorite Silicon and Boron”, Herbert C. Brown Lecture, 2004.4.3, Purdue University, USA (Invited).
2. K. Tamao, H. Tsuji, “Sigma-Conjugated Oligosilanes–Conformation Dependence of the Photophysical Properties”, 17th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC17), 2004.8.15-20, Shanghai, China (Invited)
3. K. Tamao, “Elemento-Organic Chemistry Directed Toward Materials Science”, The First International Symposium on Functional Innovation of Molecular Informatics, 2004.10.13-15, Kyushu University, Fukuoka, Japan (Invited).
4. T. Saeki, E.-C. Son, T. Matsunaga, K. Tamao, “Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Aryltriazene with Organometallic Reagents”, 51th Symposium on Organometallic Chemistry, 2004.10.22, Tokyo, Japan.
5. K. Tamao, “Elemento-Organic Chemistry Directed toward Materials Science”, The 2nd International Symposium of the 21COE Program, Center for Practical Nano-Chemistry, 2004.12.21-22, Waseda University, Tokyo, Japan (Invited).

· Articles

1. “Aluminum Chloride-Catalyzed Intramolecular Allyl-Migration Reaction of Allyl(chloromethyl)silanes and Trapping of the Intermediate with Allyltrimethylsilane”, H.-Y. Jung, Y.-W. Park, B.-R. Yoo, K. Tamao, I.-N. Jung, *Organometallics*, **23**, 4910-4914 (2004).
2. “All-anti Pentasilane: Conformation Control of Oligosilanes Based on Bis(tetramethylene)-tethered Trisilane Unit”, H. Tsuji, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, A. Toshimitsu, K. Tamao, *Organometallics*, **23**, 3375-3377 (2004).
3. “Preparation of Sulfur-Substituted Silyllithiums and Their Thermal Degradation to Silylenes”, A. Kawachi, Y. Oishi, T. Kataoka, K. Tamao, *Organometallics*, **23**, 2949-2955 (2004).
4. “First Br₄ four centre-six electron and Se₂Br₅ seven centre-ten electron bonds in nonionic bromine adducts of selenathrene”, W. Nakanishi, S. Hayashi, S. Yamaguchi, K. Tamao, *Chem. Commun.*, 140-141 (2004).
5. “Boron Trifluoride Induced Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of 1-Aryltriazenes with Areneboronic Acids”, T. Saeki, E.-C. Son, K. Tamao, *Org. Lett.*, **6**, 617 (2004).
6. “UV Absorption and mass Spectra of *n*-Alkylsilyl End-Capped anti,cisoid-Alternating Oligosilanes up to Docosasilane (Si₂₂)”, H. Mallesha, H. Tsuji, K. Tamao, *Organometallics*, **23**, 1639-1642 (2004).

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 年-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，同助教授を経て現在，京都大学化学研究所教授。平成 5 年度高分子学会賞。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。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を展開している。

(1) TERP および SBRP の活性化機構：

有機テルルラジカル重合(TERP)および有機アンチモンラジカル重合(SBRP)はともにリビングラジカル重合(LRP)の新しいメンバーである。すべてのタイプの LRP に共通する基礎的機構は、成長ラジカル種 P^{\bullet} とドーマント(休止)種 $P-X$ の平衡である。活性化反応速度、つまり、 $P-X$ の P^{\bullet} への変換頻度(平衡下でこれは P^{\bullet} から $P-X$ への変換頻度に等しい)が十分に高いことが分子量分布の狭い重合体を得る必須条件である。保護基 X としてそれぞれ $TeMe$ および $SbMe_2$ を用いる TERP および SBRP の活性化速度定数を GPC 法(図 1)で決定し、それぞれの系の活性化機構を調べた。

スチレンの TERP の活性化は、主に $P-X$ と P^{\bullet} 間の交換連鎖移動(DT)によるが、 $P-X$ の熱ホモリシスの寄与が、若干ではあるが存在することが判明した。従来より、TERP は熱ホモリシスにより駆動されると考えられ、このため重合は高温で行うのが有効であるとされてきたが、本研究により、通常のラジカル開始剤の使用に基づく低温重合法が確立された。交換連鎖移動定数 C_{ex} はアクリル酸メチル > スチレン > メタクリル酸メチルの順に増大した。また、SBRP の主要機構は DT のみであった。スチレン系では、SBRP の C_{ex} は TERP の約 2 倍であり、これは SBRP が同条件下で、より狭い分子量分布の重合体を与える実験事実と符合した。

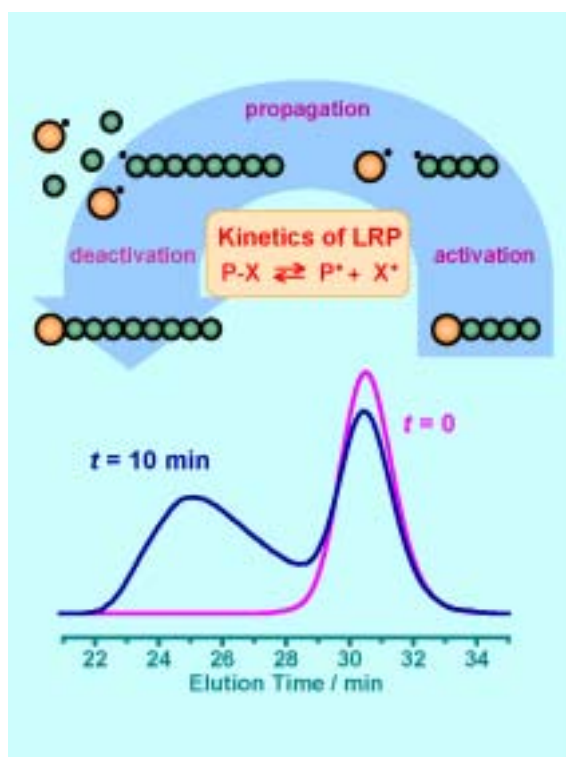


Figure 1. Schematic representation showing the activation, propagation, and deactivation processes in LRP (top) and the evolution of chain length and chain length distribution as followed by GPC (bottom). The activation rate constant was determined by following the decay of the dormant species concentration at the elution count of 30.5 min. This figure is the cover picture of J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., issue 19, **42** (2004)

(2) シルセスキオキサン(頭) / 有機高分子(尾)おたまじゃくし型複合高分子：

反応性が極めて高いシラノール酸トリナトリウム基を有する不完全縮合型 8 面体ポリシル

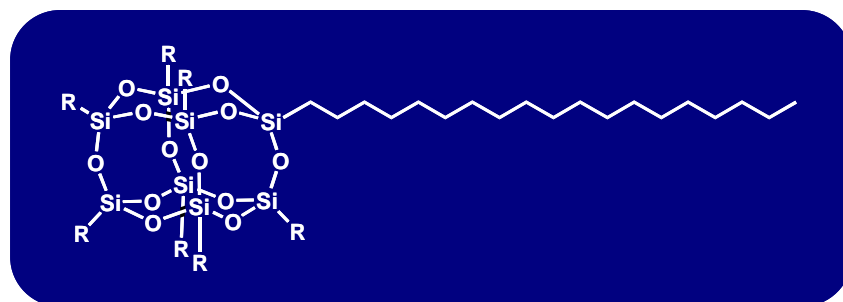


Figure 2. Tadpole-shaped hybrid polymer with an “inorganic head” of POSS and an “organic tail” of well-defined polymer.

セスキオキサンを用いて、2種の原子移動ラジカル重合(ATRP)開始剤を合成した。2-ブロモイソブチル基を有するもの(7Ph-T₈-BIE)とクロロスルフォニル基を有するもの(7Ph-T₈-CSPE)の2種である。これらの開始剤を用いて、スチレンとメタクリル酸メチルの ATRP を溶液で行った。いずれの系においても、モノマー濃度の変化は一次の速度則に従い、数平均分子量はモノマー転化率に比例し、かつ、理論値とよい一致を示し、また、狭い分子量分布の高分子が得られた(図 3)。これは重合がリビング的に進行し、多面体オリゴシルセスキオキサン(POSS)という“無機化合物の頭”と構造の明確な線状ポリマーという“有機化合物の尾”からなるおたまじゃくし型の複合高分子が生成したことを示す(図 2)。熱重量分析および DSC 分析によりこの複合高分子の熱分解温度とガラス転移温度はともに、分子量が約 20,000 以下の領域で、POSS 基をもたないモデルポリマーのそれらより顕著に高いことが判明した。

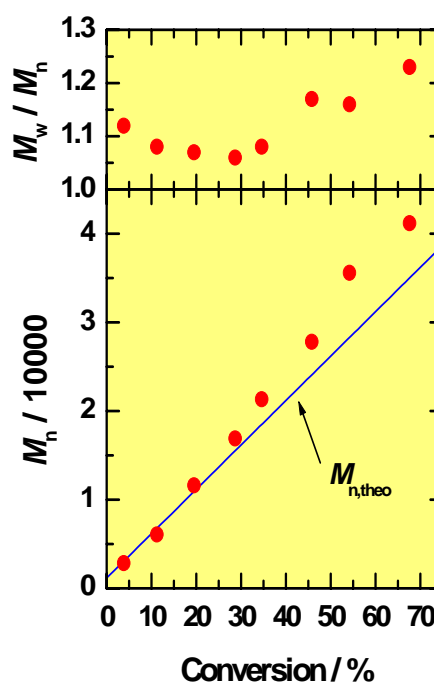


Figure 3. Evolution of number-average molecular weight (M_n) and polydispersity index (M_w/M_n) of POSS-PMMA as a function of monomer conversion for the solution polymerization of MMA (50 wt %) in anisole at 70 °C with 7Ph-T₈-CSPE. The full line in Figure 2 represents the theoretical prediction calculated as the molar ratio of polymerized monomer to the initiator.

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. Received the Award of the Society of Polymer Science, Japan (1993). 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.

(1) Kinetic Studies on Activation Processes for Organotellurium- and Organostibine-Mediated Living Radical Polymerizations:

Organotellurium- and organostibine-mediated LRP (TERP and SBRP, respectively) are new classes of LRP that can provide low-polydispersity polymers in a robust way. The basic concept of LRP is reversible capping of the propagating radical (P^\bullet) with a capping agent (X) to form a dormant species (P-X), and a prerequisite for achieving low polydispersity is a sufficiently high frequency of activation (decapping of X). In this regard, we determined the activation rate constants for TERP (X = TeMe) and SBRP (X = SbMe₂) by the gel permeation chromatography (GPC) method (Figure 1) and established their activation mechanisms. The activation for the TERP of styrene mainly occurred by the degenerative chain transfer (DT) between P-X and P^\bullet with a small contribution of the thermal homolysis of P-X. TERP had been believed to be driven by thermal homolysis and thus conducted at high temperatures, but the kinetic result suggested that, with the addition of conventional radical initiator to supply P^\bullet , TERP can be controlled at lower temperatures with a sufficiently high polymerization rate. This new protocol was confirmed to be effective. The C_{ex} significantly depended on polymers, increasing in the order of methyl methacrylate < styrene < methyl acrylate. For the SBRP of styrene, DT was the only important activation mechanism. The C_{ex} was about twice as large as that for the TERP of styrene, explaining why the SBRP has a better polydispersity controllability than the TERP.

(2) Living Radical Polymerization by Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Holding Initiators: Precision Synthesis of Tadpole-Shaped Organic/Inorganic Hybrid Polymers:

Incompletely condensed polyhedral oligomeric silsesquioxane with the highly reactive group of trisodium silanolate was used for the synthesis of two initiators for atom transfer radical polymerization, one with a 2-bromoisobutyl group (7Ph-T₈-BIE), and the other with a chlorosulfonyl group (7Ph-T₈-CSPE). These initiators were applied to solution polymerizations of styrene and methyl methacrylate (MMA) in the presence of a copper-complex. In both systems, polymerization proceeded in a living fashion, as indicated by the first-order kinetics of monomer consumption, the evolution of molecular weight in direct proportion to monomer conversion, the good agreement of molecular weight with the theoretical one, and the low polydispersity, thus providing tadpole-shaped polymers with an “inorganic head” of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) and an “organic tail” of well-defined polymer (Figures 2 and 3). Thermogravimetric and differential scanning calorimetric studies showed that both thermal degradation and glass transition temperatures of the organic/inorganic hybrid polymers with molecular weights up to about 20,000 were enhanced as compared to those of model polymers without the POSS moiety.

Selected Publications

· Presentation & Lectures

1. Y. Tsujii, T. Fukuda, “Structure and properties of high-density polymer brushes”, 225th ACS National Meeting 2003.3.23-27, New Orleans, USA (Invited).
2. T. Fukuda, “Formation of Branched Polymer Systems by Living Radical Polymerization”, International Symposium on Elastomers (ISE), 2003.4.2-3, Kyoto, Japan (Plenary).
3. T. Fukuda, “The Origins of Penultimate-Unit Effects in Free Radical Copolymerization”, International Symposium on New Aspects of Free Radical Polymerization, 2003.7.6-8, Madrid, Spain (Invited).
4. T. Fukuda, “Structure and Properties of High-Density Polymer Brushes Formed by Living Radical Polymerization”, The 40th World Polymer Congress (IUPAC Macro), 2004.7.4-9, Paris, France

(Invited).

5. A. Goto, T. Fukuda, "Rate Retardation in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization: Cross-Termination as the Cause for Rate Retardation", The 40th World Polymer Congress (IUPAC Macro), 2004.7.4-9, Paris, France.

Articles

1. "Quantitative Comparison of Theory and Experiment on Living Radical Polymerization Kinetics. 2. Atom Transfer Radical Polymerization", C. Yoshikawa, A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules*, **36**, 908-912 (2003).
2. "Mechanism-Based Invention of High-Speed Living Radical Polymerization Using Organotellurium Compounds and Azo-Initiators", A. Goto, Y. Kwak, T. Fukuda, S. Yamago, K. Iida, M. Nakajima, J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8720-8721 (2003).
3. "A Difference of Six Orders of Magnitude: A Reply to "The Magnitude of Fragmentation Rate Coefficient", A. R. Wang, S. Zhu, Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda, M. S. Monteiro, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 2833-2832 (2003).
4. "Precision Synthesis of Organic/Inorganic Hybrid Nanocapsule with Silanol-Functionalized Micelle Template", K. Koh, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Angew. Chem., Intern. Ed.*, **42**, 4194-4197 (2003).
5. "Living Radical Polymerization and Novel Block Copolymers", T. Fukuda, A. Goto, *Nihon Gomuikyokai-shi*, **76**, 289-293 (2003).
6. "Some Aspects of Nitroxide-Mediated Living Radical Polymerization of *N*-(*p*-Vinylbenzyl)phthalimide", K. Ohno, Y. Izu, Y. Tsujii, T. Fukuda, H. Kitano, *Eur. Polym. J.*, **40**, 81-88 (2004).
7. "Rate Retardation in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization: Further Evidence for Cross-Termination Producing 3-Arm Star", Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules*, **37**, 1219-1225 (2004).
8. "Structure and Properties of High-Density Polymer Brushes", Y. Tsujii, M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, K. Urayama, T. Fukuda, *Polymer Brushes* (R. C. Advincula, W. J. Britain, K. C. Caster, J. Ruehe, Eds., Wiley-VCH, Weinheim), Chap. 14, 273-286 (2004).
9. "Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate on Magnetic Nanoparticles", E. Marutani, S. Yamamoto, T. Ninjabgar, Y. Tsujii, T. Fukuda, M. Takano, *Polymer*, **45**, 2231-2235 (2004).
10. "Characterization of Low-Mass Model 3-Arm Stars Produced in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Process", Y. Kwak, A. Goto, K. Komatsu, Y. Sugiura, T. Fukuda, *Macromolecules*, **37**, 4434-4440 (2004).
11. "(Highlight Article) Fundamental Kinetic Aspects of Living Radical Polymerization and Use of GPC to Shed Light on Them", T. Fukuda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 4743-4755 (2004).
12. "Synthesis and Magnetic Properties of the γ -Fe₂O₃/Poly(methyl methacrylate)-Core/Shell Nanoparticles", T. Ninjabgar, S. Yamamoto, T. Fukuda, *Solid State Sci.*, **6**, 879-885 (2004).
13. "Kinetics of Living Radical Polymerization", A. Goto, T. Fukuda, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 329-385 (2004).
14. "The Power and Charm of Surface-Initiated Living Radical Polymerization", T. Fukuda, *Kagaku*, **59**, 78-79 (2004).
15. "Living Radical Polymerization by Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Holding Initiators: Precision Synthesis of Tadpole-Shaped Organic/Inorganic Hybrid Polymers", K. Ohno, S. Sugiyama, K. Koh, Y. Tsujii, T. Fukuda, M. Yamahiro, H. Oikawa, Y. Yamamoto, N. Ootake, K. Watanabe, *Macromolecules*, **37**, 8517-8522 (2004).

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



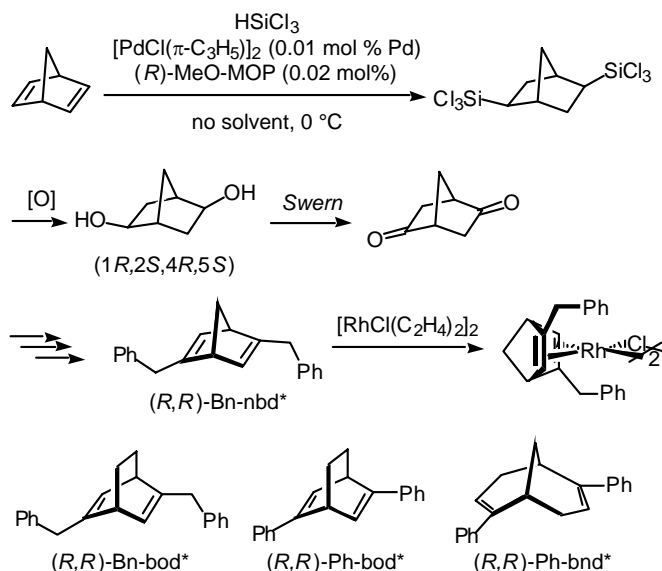
林 民生(はやし たみお)

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。

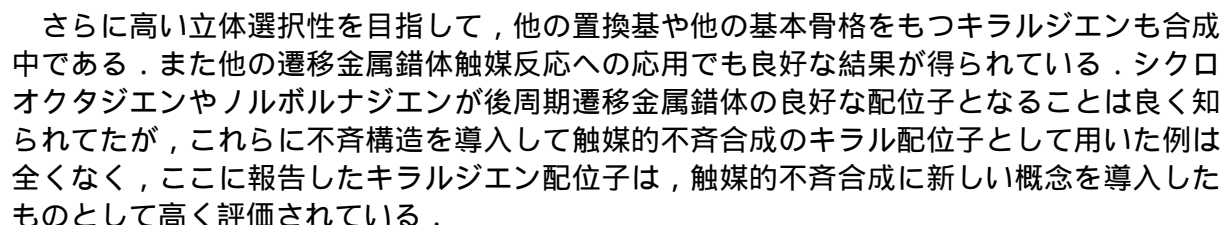
新規不斉配位子の開発と新規触媒的不斉合成反応の開発に重点を置き、触媒的不斉合成の研究に取り組んだ。どちらの開発においても良好な成果を得た。例えばロジウム錯体触媒を用いた不斉 1, 4-付加反応に、従来用いていた有機ボロン酸に加えて、有機チタン試薬や有機亜鉛試薬も使用できることを見出した。またイミンへの不斉付加による光学活性なジアリールメチルアミンの不斉合成にも成功した。さらに前例の全くない新規不斉配位子として、ノルボルナジエン (nbd) やジシクロオクタジエン (bod) 骨格をもつ不斉ジエン配位子を合成し、これらのロジウム錯体が触媒的不斉付加反応で、従来の不斉ホスフィン配位子より高い触媒活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效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。後周期遷移金属錯体を触媒とする不斉反応には、リン原子や窒素原子を金属への配位点とするものが数多く考案され用いられてきた。軸不斉ビナフチル骨格をもつ binap に代表されるキラルビスホスフィンやホスファイトなどをはじめとしてオキサゾリン骨格を含む窒素配位子など毎年 50 例以上の不斉配位子が報告され続けている。中にはこれまでの配位子とは異なるユニークな構造をもち新しい機能を示すものもあるが、大部分は従来の不斉配位子の延長上にあり、新規性に乏しい。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 (nbd*) , bicyclo[2.2.2]octa-2, 5-diene (bod*) などの骨格をもつ C_2 対称な 2 環状ジエンである。

これらの中、Bn-nbd* はノルボルネンのパラジウム触媒不斉ヒドロシリル



キラルジエン Bn-nbd* を配位子とするロジウム錯体はアリールまたはアルケニルボロン酸の 1, 4-付加反応において高い触媒活性と立体選択性を示した。ビスホスフィン配位子である binap を用いた場合と比べると立体選択性はやや劣るが、触媒活性は極めて高く、反応温度 20 °C でもまた触媒量を 0.3 mol % にまで減らしても収率良く 1, 4-付加反応が進行した。また Ph-bod* はロジウム触媒を用いたイミンへのアリールホウ素試薬の不斉付加反応の効果的な不斉配位子となる。この不斉アリール化反応にホスフィン配位子を用いることはできない。反応の化学収率、立体選択性ともに極めて低いからである。不斉ジエン配位子を用いて初めて触媒反応が進む典型的な例である。



Tamio Hayashi

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

1. Tamio Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions", The 12th International Symposium on Organometallic Chemistry directed towards Organic Synthesis (OMCOS-12), 2003.7.6-10, Toronto, Canada (Plenary)
2. T. Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions", The Ninth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-9), 2003.11.10-14, Kyoto, Japan (Invited)
3. T. Hayashi, "Chiral Diene Ligands for Transition Metal-Catalyzed Asymmetric Reactions", The Fourth International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-4), 2003.11.16-17, Tokyo, Japan (Invited)
4. 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)
5. 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)
6. T. Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions", Pfizer Lecture at Harvard University, 2004.5.3, Cambridge, USA (Invited)
7. T. Hayashi, "A New Type of Chiral Ligands for Transition Metal-Catalyzed Asymmetric Synthesis", The XX1st International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 21), the University of British Columbia, 2004.7.25-30, Vancouver, Canada (Plenary)
8. 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)
9. 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)

• Articles

1. "Generation of Chiral Boron Enolates by Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of 9-Aryl-9-borabicyclo[3.3.1]nonanes (B-Ar-9BBN) to α,β -Unsaturated Ketones", K. Yoshida, M. Ogasawara, T. Hayashi, *J. Org. Chem.*, **68**, 1901-1905 (2003).
2. "A New cine-Substitution of Alkenyl Sulfones with Aryltitanium Reagents Catalyzed by Rhodium: Mechanistic Studies and Catalytic Asymmetric Synthesis of Allylarenes", K. Yoshida, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2872-2873 (2003).
3. "Functionalization on Silica Gel with Allylsilanes. A New Method of Covalent Attachment of Organic Functional Groups on Silica Gel", T. Shimada, K. Aoki, Y. Shinoda, T. Nakamura, N. Tokunaga, S. Inagaki, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4688-4689 (2003).

4. "High Enantioselectivity in Rhodium-Catalyzed Allylic Alkylation of 1-Substituted 2-Propenyl Acetates", T. Hayashi, A. Okada, T. Suzuka, M. Kawatsura, *Org. Lett.*, **5**, 1713-1715 (2003).
5. "A New Synthetic Route to Enantiomerically Pure Axially Chiral 2,2'-Bipyridine *N,N'*-Dioxides. Highly Efficient Catalysts for Asymmetric Allylation of Aldehydes with Allyl(trichloro)silanes", T. Shimada, A. Kina, T. Hayashi, *J. Org. Chem.*, **68**, 6329-6337 (2003).
6. "A Chiral Chelating Diene as a New Type of Chiral Ligand for Transition Metal Catalysts: Its Preparation and Use for the Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition", T. Hayashi, K. Ueyama, N. Tokunaga, K. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11508-11509 (2003).
7. "Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,6-Addition of Aryltitanates to Enynones Giving Axially Chiral Allenes", T. Hayashi, N. Tokunaga, K. Inoue, *Org. Lett.*, **6**, 305-307 (2004).
8. "Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation with an Indenide", T. Hayashi, T. Suzuka, A. Okada, M. Kawatsura, *Tetrahedron Asymmetry*, **15**, 545-548 (2004).
9. "Mechanistic Studies on the Catalytic Cycle of Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Aryltitanate Reagents to α,β -Unsaturated Ketones", N. Tokunaga, K. Yoshida, T. Hayashi, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **101**, 5445-5449 (2004).
10. "Deuterium Labeling Studies Establishing Stereochemistry at the Oxypalladation Step in Wacker-Type Oxidative Cyclization of an *o*-Allylphenol", T. Hayashi, K. Yamasaki, M. Mimura, Y. Uozumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3036-3037 (2004).
11. "Iron-Catalyzed Grignard Cross-Coupling with Alkyl Halides Possessing β -Hydrogens", T. Nagano, T. Hayashi, *Org. Lett.*, **6**, 1297-1299 (2004).
12. "Asymmetric Synthesis of Axially Chiral Biaryls by Nickel-Catalyzed Grignard Cross-Coupling of Dibenzothiophenes", Y.-H. Cho, A. Kina, T. Shimada, T. Hayashi, *J. Org. Chem.*, **69**, 3811-3823 (2004).
13. "Immobilization of Chiral Phosphine Ligands on Silica Gel by Means of the Allylsilane Method and Their Use for Catalytic Asymmetric Reactions", K. Aoki, T. Shimada, T. Hayashi, *Tetrahedron Asymmetry*, **15**, 1771-1777 (2004).
14. "A New Entry of Nucleophiles in Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition Reactions: Addition of Organozinc Reagents for the Synthesis of 2-Aryl-4-Piperidones", R. Shintani, N. Tokunaga, H. Doi, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6240-6241 (2004).
15. "A New Approach to Axially Chiral Bipyridine *N,N'*-Dioxides Bearing Aromatic Substituents and their Use for Catalytic Asymmetric Allylation of Aldehydes with Allyl(trichloro)silane", A. Kina, T. Shimada, T. Hayashi, *Adv. Synth. Catal.*, **346**, 1169-1174 (2004).
16. "Preparation of an Amphiphilic Resin-Supported BINAP Ligand and Its Use for Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Phenylboronic Acid in Water", Y. Otomaru, T. Senda, T. Hayashi, *Org. Lett.*, **6**, 3357-3359 (2004).
17. "Chiral Norbornadienes as Efficient Ligands for the Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Arylboronic Acids to Fumaric and Maleic Compounds", R. Shintani, K. Ueyama, I. Yamada, T. Hayashi, *Org. Lett.*, **6**, 3425-3427 (2004).
18. "Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Alkenylsilanes Generated by Hydrosilylation of Alkynes: a One-Pot Procedure Where a Rhodium/(*S*)-Binap Complex Catalyzes the Two Successive Reactions", Y. Otomaru, T. Hayashi, *Tetrahedron Asymmetry*, **15**, 2647-2651 (2004).
19. "Asymmetric Synthesis of Diarylmethylamines by Rhodium-Catalyzed Asymmetric Addition of Aryltitanium Reagents to Imines", T. Hayashi, M. Kawai, N. Tokunaga, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6125-6128 (2004).
20. " C_2 -Symmetric Bicyclo[2.2.2]octadienes as Chiral Ligands: Their High Performance in Rhodium-Catalyzed Asymmetric Arylation of *N*-Tosylarylimines", N. Tokunaga, Y. Otomaru, K. Okamoto, K. Ueyama, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13584-13585 (2004).

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



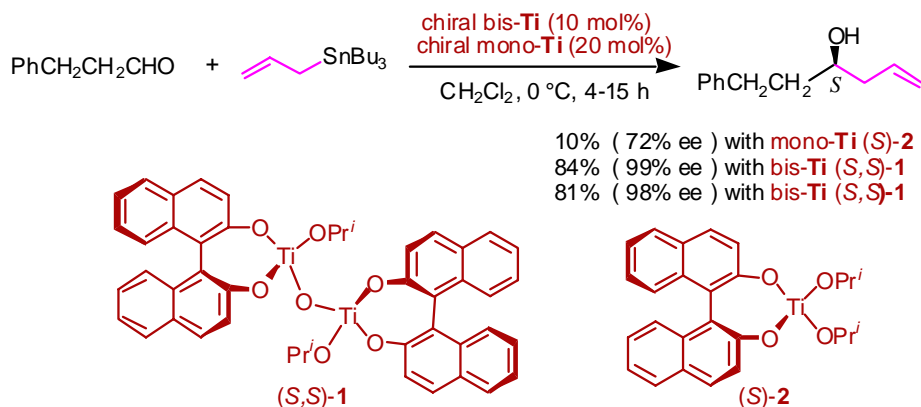
丸岡 啓二（まるおか けいじ）

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。1985年日本化学会進歩賞、2000年井上學術賞、2002年市村學術賞、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、最近では特に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を用いる実用的な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中心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；[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の開発に取り組んでおり、それらの実用的な不斉合成への応用に関する成果を報告する。

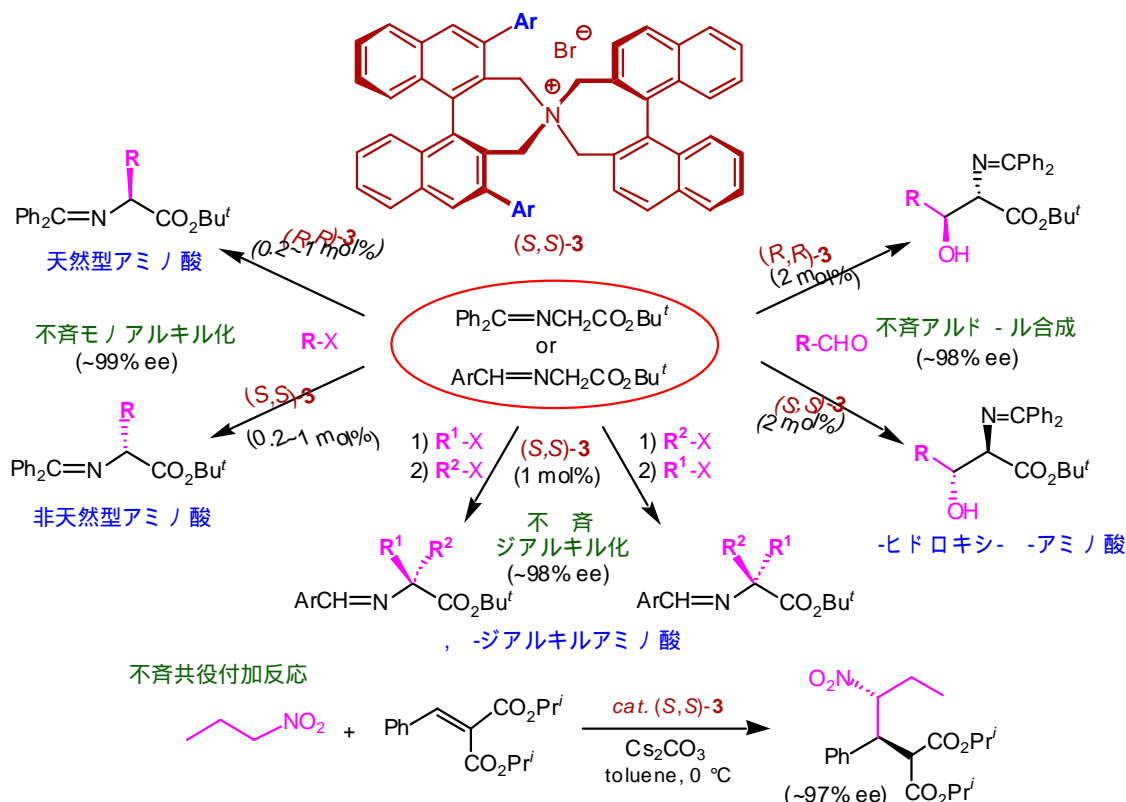
（１）二点配位型キラルルイス酸触媒のデザイン

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 -オキシ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。続いて光学活性ピ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 -オキシ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 を触媒としてヒドログリカルアルデヒドの不斉アリル化反応を行うと、極めて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ピ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アリル化反応に用いると、非常に低収率となり選択性も低下してしまった。光学活性ビス(チタン)オキシド(S,S)-1 は、アルデヒドカルボニル基に二点配位するため、アルデヒドのアルキル基の種類に全く依存せず、直鎖の飽和アルキル、枝分かれの飽和アルキル、不飽和アルキル、芳香族系のアルデヒドいずれを用いても均質に高いエナンチオ選択性が獲得できた。



(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($R_4N^+X^-$)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。しかしながら、従来、不斉合成のための効率良いキラル相間移動触媒の調製は容易ではなかった。唯一の成功例がシンコナルカロイド由来のキラル相間移動触媒であった。ところが、これらは常に触媒設計における制限や触媒自体がホフマン脱離による分解などの欠点を有していた。こういった問題の抜本的な解決を計るため、本研究室では次世代のキラル相間移動触媒 **3** の創製に取り組んだ。すなわち、市販の安価なキラル有機分子としての光学活性ピナフトールから独自の発想に基づいて第四級スピロアンモニウム型キラル相間移動触媒 **3** のデザインを行うことにより、各種アミノ酸合成をはじめとする実用的な不斉合成に適用することができた。



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 C_2 -symmetric

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 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 well-established 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 allylation of aldehydes with allyltributyltin using a newly designed, chiral bidentate Ti(IV) complex. Several characteristic features and further scope of the present asymmetric allylation including the catalyst design was elucidated in this research.

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

Phase-transfer catalysis is a very useful approach that typically involves simple experimental operations, mild reaction conditions, inexpensive and environmentally benign reagents and solvents, and the large-scale reactions. Since the pioneering work of O'Donnell *et al.* in 1989, asymmetric synthesis of α -amino acids by enantioselective alkylation of a prochiral protected glycine derivative using a chiral phase transfer catalyst has provided an attractive method for the preparation of both natural and unnatural amino acids. Recently, the Corey and Lygo groups independently reported an impressive departure from the previous results in terms of enantioselectivity and general applicability. However, almost all the elaborated chiral phase transfer catalysts reported so far have been restricted to *cinchona* alkaloid derivatives, which unfortunately constitutes a major difficulty in rationally designing and fine-tuning of catalysts to attain sufficient reactivity and selectivity for various chemical transformations under phase transfer catalyzed conditions. Accordingly, structurally rigid, chiral spiro ammonium salts of type **3** derived from commercially available (*S*)- or (*R*)-binaphthol have been designed as a new C₂-symmetric chiral phase transfer catalyst and successfully applied to the highly efficient, catalytic enantioselective synthesis under mild phase transfer conditions.

Selected Publications

· Presentation & Lectures

1. K. Maruoka, "Design of New, C₂-Symmetric Chiral Phase-Transfer Catalysts for Practical Asymmetric Synthesis", Asian-German Symposium in Organic Chemistry on New Synthetic Methods: Annual Meeting of German Chemical Society, 2003.10.7-10.10, Munich, Germany (Invited)
2. K. Maruoka, "Catalytic Asymmetric Synthesis with Binaphthyl-Modified Chiral Phase-Transfer Catalysts", 7th SFB-Symposium on Asymmetric Synthesis with Chemical and Biological Methods, 2003.10.16-10.17, Aachen, Germany (Invited)
3. K. Maruoka, "Design of C₂-Symmetric Chiral Phase-Transfer Catalysts for Catalytic Asymmetric Synthesis", The 2nd Takeda Science Foundation Symposium on PharmaSciences, 2003.12.1-12.3, Kyoto Japan (Invited)
4. K. Maruoka, "Catalytic Asymmetric Synthesis with Chiral Quaternary Ammonium Fluoride Catalysts",

The International Symposium on Organic Reactions 2003- Kaohsiung (ISOR-2003), 2003.12.19-12.21, Kaohsiung, Taiwan (Invited)

5. K. Maruoka, "Design of C₂-Symmetric Chiral Phase-Transfer Catalysts for Catalytic Asymmetric Synthesis", 10th Belgian Organic Synthesis Symposium (BOSS-10), 2004.7.12-7.16, Louvain-la-Neuve, Belgium (Invited)
6. K. Maruoka, "Chiral Designer Phase-Transfer Catalysts for Practical Asymmetric Synthesis", 15th International Conference on Organic Synthesis (ICOS-14), 2004.8.2-8.6, Nagoya, Japan (Invited)

· Articles

1. "Fluorotetraphenylbismuth: A New Reagent for Efficient Regioselective α -Phenylation of Carbonyl Compounds", T. Ooi, R. Goto, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10494-10495 (2003)
2. "Highly Enantioselective Michael Addition of Silyl Nitronates to α,β -Unsaturated Aldehydes Catalyzed by Designer Chiral Ammonium Bifluorides: An Efficient Access to Optically Active γ -Nitro Aldehydes and Their Enol Silyl Ethers", T. Ooi, K. Doda, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9022-9023 (2003)
3. "Design of N-Spiro C₂-Symmetric Chiral Quaternary Ammonium Bromides as Novel Chiral Phase-Transfer Catalysts: Synthesis and Application to Practical Asymmetric Synthesis of α -Amino Acids", T. Ooi, M. Kameda, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5139-5151 (2003)
4. "Asymmetric Skeletal Rearrangement of Symmetrically α,α -Disubstituted α -Amino Aldehydes: A New Entry to Optically Active α -Hydroxy Ketones", T. Ooi, A. Saito, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3220-3221 (2003)
5. "Designer Chiral Quaternary Ammonium Bifluorides as an Efficient Catalyst for Asymmetric Nitroaldol Reaction of Silyl Nitronates with Aromatic Aldehydes", T. Ooi, K. Doda, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2054-2055 (2003).
6. "Bis(((S)-binaphthoxy)(isopropoxy)titanium) Oxide as a μ -Oxo-Type Chiral Lewis Acid: Application to Catalytic Asymmetric Allylation of Aldehydes", H. Hanawa, T. Hashimoto, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1708-1709 (2003)
7. "Highly Stereoselective N-Terminal Functionalization of Small Peptides by Chiral Phase-Transfer Catalysis", T. Ooi, E. Tayama, K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 579-582 (2003)
8. "Enantioselective Amino Acid Synthesis by Chiral Phase-Transfer Catalysis", K. Maruoka, T. Ooi, *Chem. Rev.*, **103**, 3013-3028 (2003)
9. "Highly Enantioselective Conjugate Addition of Nitroalkanes to Alkylidenemalonates Using Efficient Phase-Transfer Catalysis of N-Spiro Chiral Ammonium Bromides", T. Ooi, S. Fujioka, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 11790-11791 (2004)
10. "(2,7-Disubstituted-1,8-biphenylenedioxy)bis(dimethylaluminum) as Bidentate Organoaluminum Lewis Acids: Elucidation and Synthetic Utility of the Double Electrophilic Activation Phenomenon", T. Ooi, M. Takahashi, M. Yamada, E. Tayama, K. Omoto, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1150-1160 (2004)
11. "Development of Highly Diastereo- and Enantioselective Direct Asymmetric Aldol Reaction of Glycinate Schiff Base with Aldehydes", T. Ooi, M. Kameda, M. Taniguchi, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9685-9694 (2004)
12. "Design of New Chiral Phase-Transfer Catalysts with Dual Functions for Highly Enantioselective Epoxidation of α,β -Unsaturated Ketones", T. Ooi, D. Ohara, M. Tamura, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6844-6855 (2004)
13. "Stereoselective Terminal Functionalization of Small Peptides for Catalytic Asymmetric Synthesis of Unnatural Peptides", K. Maruoka, E. Tayama, T. Ooi, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **101**, 5824-5829 (2004)



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。2001年より科学技術振興財団・戦略的基礎研究(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。

(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[18]芳香族化合物であるが、「環拡張ポルフィリン」とは、5個以上のピロールとメチン炭素が交互に結合した環状共役化合物であり、真のポルフィリンホモログの化合物群である。これまでは、「環拡張ポルフィリンが安定に存在するのかどうか？」さえ、明らかでなく、その関連化学は全く未開拓であった。最近、我々は、ピロールとペンタフルオロベンズアルデヒドからポルフィリン合成(Rothemund-Lindsey 反応)を行う際に、通常の10倍の濃度条件で行うと、様々なサイズの環拡張ポルフィリンの一群が得られることを見いだした(*J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7190 (2001))。ペンタフィリンは、一つのピロールが反転してフューズした構造を取ることも明らかにした(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 619 (2001))。

以上の発見の後、環拡張ポルフィリンの科学をさらに発展させるべく、様々な取り組みをした。まず、酸化触媒への利用も考慮し、パーフルオロ置換環拡張ポルフィリンの合成に成功した。これらパーフルオロ置換環拡張ポルフィリンは、通常の環拡張ポルフィリンと異なったコンフォメーションを取ることを単結晶構造解析で明らかにした。たとえば、ヘキサフィリンの8の字型の構造や、オクタフィリンの樽型構造を明らかにした(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 78 (2003))。

ペンタフルオロフェニル基を持つヘキサフィリンの4位のフッ素を選択的にアルコキシドで求核置換できることを見出し、ヘキサンに溶解するヘキサフィリンや水に溶けるヘキサフィリンを合成した(*Tetrahedron Lett.*, **44**, 4597 (2003))。

ピロールと pentafluorobenzaldehyde の反応では、いろいろな環拡張ポルフィリンが生成し、分離などが非常に大変であった。これを改善すべく、dipyrromethane と pentafluorobenzaldehyde の反応をメタンスルホン酸でおこなったところ、偶数個のピロールを持つ環拡張ポルフィリンを環サイズ選択的に合成に成功した。同様に、tripyrane からは、ヘキサフィリン、ノナフィリンを選択的に合成できることがわ

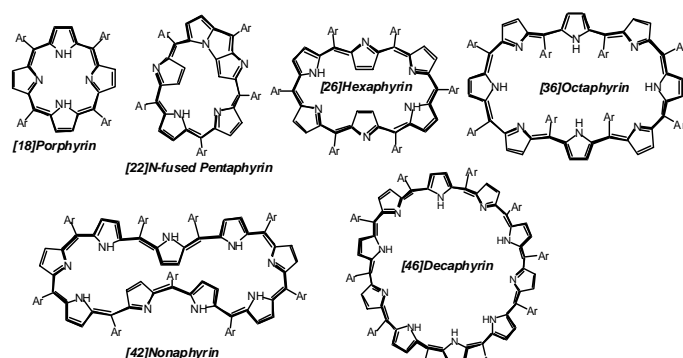


Figure 1. Structures of meso-aryl expanded porphyrins

かった(*Tetrahedron Lett.*, **44**, 2505 (2003))。また、これまでは、環拡張ポルフィリンの合成にあたっては、ホルミル基の両オルト位に電子不足の置換基がついた芳香族アルデヒドしか用いることができなかったが、dipyrromethane を前駆体として用いることにより、いろいろな芳香族置換基をメゾに導入できることがわかった(*Org. Lett.*, **5**, 3943 (2003))。また、パ

ラ位にポルフィリンを置換した 2,3,5,6-tetrafluorobenzaldehyde を用いてポルフィリン置換の環拡張ポルフィリンの合成にも成功している (*Org. Lett.*, **6**, 3663 (2004))。

(2) 環拡張ポルフィリンの金属錯体：

1) オクタフィリン銅(II)2核錯体の熱分裂反応

オクタフィリン銅(II)単核錯体とオクタフィリン銅(II)2核錯体の合成法を確立し、このオクタフィリン銅(II)2核錯体が2個のポルフィリン銅(II)錯体に熱分裂する反応を発見した(*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3046 (2004))。オクタフィリン銅(II)2核錯体とポルフィリン銅(II)錯体の X 線結晶構造解析に成功した(Figure 2)。後者では、銅イオンの配位が非常に平面性の高い square planar な構造であるのに対し、前者ではとても歪んだ構造であることがわかった。この歪みのため、熱分裂反応が引き起こされるものと考えられる。塩化メチレン中での還流では反応の完結に約1週間程度の時間がかかるが、トルエン中で還流すると反応は2時間で完結する。溶液中で、分裂反応の反応パラメータを決定したところ、 $H^\ddagger = 101 \text{ kJ/mol}$ 、 $S^\ddagger = -23.5 \text{ eu}$ となり、遷移状態でよりエントロピーが減少していると推定される。この分裂反応は溶媒の極性効果をほとんど受けないことから、無極性の遷移状態を取ることが推定された。

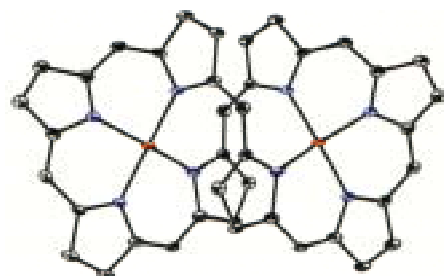


Figure 2. X-ray Crystal Structure of Octaphyrin Bis-copper Complex

以上の結果から、今のところ、2 + 2 環化付加反応を経るシクロブタンが生成し、続いて cycloreversion 反応により、ポルフィリン銅(II)錯体に解裂するものと考えられる(Figure 3)。我々はこれを分子細胞分裂と名付けた。

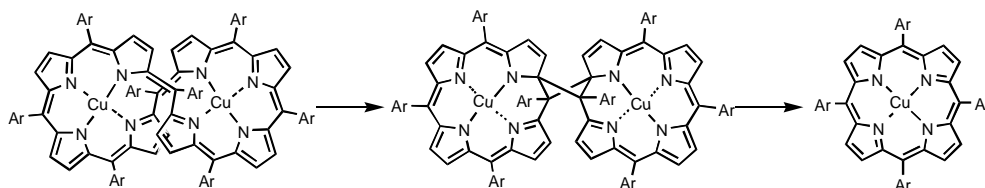


Figure 3. Reaction Scheme of Molecular Mitosis.

本反応では、分裂に伴い非常に大きな吸収スペクトルの変化があり、興味深い。

2) ヘキサフィリンに銅イオンを作用させると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。銅イオン間のスピン-スピン相互作用を測定した結果、いずれも反強磁性を示すことがわかった。このうち1つは銅2価と銅1価の混合原子価であることが明らかになった(*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12280 (2004))。ニッケル、亜鉛などもよく似た構造を持つ金属2核錯体を与えることがわかった。

3) ペンタフィリンにロジウムイオンを作用させると1個のロジウムイオンを取り込んだ錯体が2種類生成することを発見した。これらはそれぞれペンタフィリンの酸化体と還元体の錯体であり、還元型の錯体に酸化剤を加えるとロジウムの配位位置の移動を伴って酸化型錯体に移行することが明らかになった。(*Chem. Eur. J.* 投稿中)。

(3) 環拡張ポルフィリンの骨格変換：

ヘキサフィリンを銅塩存在下 DMF 中で加熱すると、側鎖のアリール基がヘキサフィリン骨格と縮合することが明らかになった(Figure 4. *Chem. Commun.*, in press (2004))。元々大きな π 共役系を獲得しているヘキサフィリンが更に共役面を広げることになり、色素材料としての応用が期待される。

また、ヘキサフィリンにベンゾジサルチンを反応させると、内側の C=C 結合が反応して2階建て構造の、非常にユニークなヘキサフィリン2量体が得られることがわかった(Figure 5. *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press (2004))。

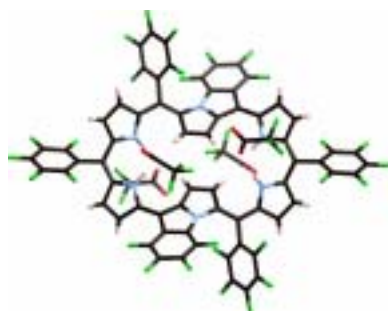


Figure 4. Doubly-Fused Hexaphyrin

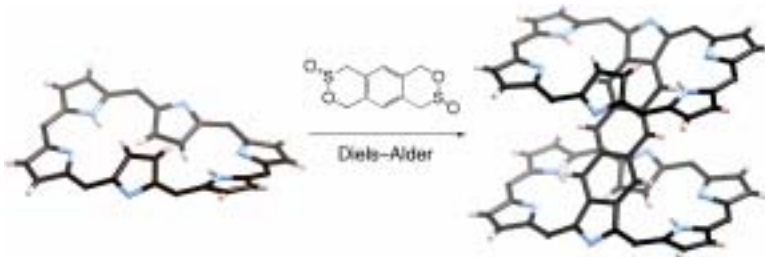


Figure 5. Double-decker Hexaphyrin.

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

Atsuhiko Osuka

Atsuhiko 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.

meso-Aryl expanded porphyrins that can be regarded as real homologues of *meso*-tetraaryl porphyrins were prepared by our synthetic protocol under the modified Rothemund-Lindsey conditions. This new class of molecules exhibits interesting spectral, electrochemical, and coordination properties.

(1) Synthesis of *meso*-Aryl Expanded Porphyrins : A series of *meso*-aryl expanded porphyrins were prepared from the acid catalyzed one-pot synthesis of pyrrole and pentafluorobenzaldehyde under the modified Rothemund-Lindsey conditions (Figure 1). 3,4-Difluoropyrrole was also employed in the synthesis of perfluorinated *meso*-aryl expanded porphyrins. Although these 1:1 condensation reactions of pyrrole and aryl aldehyde are simple and convenient, the simultaneous formation of every size of expanded porphyrins inevitably caused serious separation difficulties, which can be circumvented by improved synthesis using dipyrromethane or tripyrromethane as a starting material. Furthermore, a series of *meso*-porphyrinyl-substituted expanded porphyrins were prepared from the 1:1 acid-catalyzed condensation reaction of 4-porphyrinyl-2,3,5,6-tetrafluorobenzaldehyde and pyrrole.

(2) Expanded Porphyrin Metal Complexes: The Cu(II) metalation of octaphyrin-(1.1.1.1.1.1.1.1) gave rise to the facile splitting reaction triggered by increased distortion in the bis-metal complex, which provided a rare example of “molecular mitosis” for expanded porphyrins. The hexaphyrins can 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. *meso*-Aryl substituted pentaphyrins were isolated in the modified Rothemund-Lindsey porphyrin synthesis as [22]N-fused pentaphyrin ([22]NFP₅) and [24]N-fused pentaphyrin ([24]NFP₅), which were reversibly interconvertible *via* two-electron reduction with NaBH₄ or two-electron oxidation with DDQ. Metalation of [22]NFP₅ with a rhodium(I) salt led to isolation of two rhodium complexes, whose structures were unambiguously characterized by X-ray diffraction analyses and were assigned as conjugated 24- π and 22- π electronic systems, respectively. Upon treatment with DDQ, 24- π complex was oxidized to 22- π complex with an unprecedented pivot walk of the rhodium atom.

(3) Modified Hexaphyrins:

(1) Doubly N-fused hexaphyrins were synthesized from *meso*-aryl substituted hexaphyrins and X-ray crystallography revealed that syn- or anti-doubly N-fusion occurred, depending on the positions of *meso*-substituents. Doubly N-fused hexaphyrins thus formed take variable conformations depending upon the degree of protonation and the arrangement of N-fusion sites.

(2) The Diels–Alder reaction of hexaphyrin with *o*-xylylene occurs selectively at the inner C=C bond to provide novel aromatic ring-fused hexaphyrins. Furthermore, the use of benzodisultine as a bis-*o*-xylylene equivalent furnished the anthracene-bridged double-decker hexaphyrin.

Selected Publications

· Presentation & Lectures

1. Atsuhiko Osuka, "From *Meso-meso* Coupled Diporphyrins to Molecular Wires", Euro Conference on Molecular Rods, Wires and Switches, San Feliu de Guixols, Spain, September 2002. (Plenary Lecture)
2. Atsuhiko Osuka, "Synthetic Porphyrinoid Chemistry", The 9th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto, Japan, November 2003. (Invited Lecture)
3. Atsuhiko Osuka, "Synthetic Porphyrinoid Chemistry", B rgerstock Conference, B rgerstock, Switzerland, April 2004. (Invited)
4. Atsuhiko Osuka, "Synthetic Porphyrinoid Chemistry", ICPP-3 (Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans, USA, July 2004. (Plenary Lecture)
5. Atsuhiko Osuka, "Synthetic Porphyrinoid Chemistry", 17th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry, Shanghai, China, August 2004. (Plenary Lecture)

· Articles

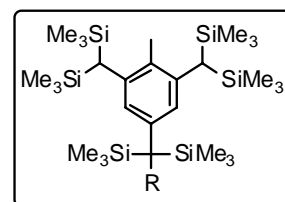
1. "Perfluorinated *meso*-Aryl Expanded Porphyrins" S. Shimizu, J.-Y. Shin, H. Furuta, R. Ismael, A. Osuka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 78-82 (2003)
2. "Improved Synthesis of *meso*-Aryl Substituted [26]Hexaphyrins", M. Suzuki, A. Osuka, *Org. Lett.*, **5**, 3943-3946 (2003)
3. "Thermal Splitting of Bis-Cu(II) Octaphyrin-(1.1.1.1.1.1.1.1) into Two Cu(II) Porphyrins", Y. Tanaka, W. Hoshino, S. Shimizu, K. Youfu, N. Aratani, N. Maruyama, S. Fujita, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3046-3047 (2004)
4. "Biscopper(II) Complexes of Hexaphyrin-(1.1.1.1.1.1): Gable Structures and Varying Antiferromagnetic Coupling" S. Shimizu, V. G. Anand, R. Taniguchi, K. Furukawa, T. Kato, T. Yokoyama, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12280-12281 (2004)
5. "*meso*-Porphynyl-substituted Porphyrin and Expanded Porphyrins" Y. Inokuma, A. Osuka, *Org. Lett.*, **6**, 3663-3666 (2004)
6. "Doubly N-fused *meso*-aryl substituted hexaphyrins(1.1.1.1.1.1)" M. Suzuki, R. Taniguchi, A. Osuka, *Chem. Commun.*, 2682 (2004)
7. "Anthracene-Bridged Z-shape [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) Dimer from Regioselective Diels-Alder Reaction of Hexaphyrin with Bis-*o*-xylylene equivalent." H. Hata, H. Shinokubo A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press (2005)



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。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 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 基により安定化された 9-シラアントラセンの光異性化反応、および Tbt 基を利用したフェロセニルジホスフェンの合成とその酸化還元挙動の解明について検討を行ったので、以下報告する。

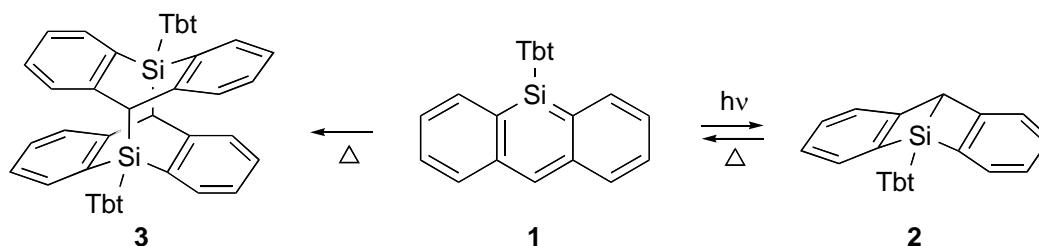


Tbt: R = H; Bbt: R = SiMe₃

（１）速度論的に安定化された 9-シラアントラセンの光異性化反応

芳香族化合物は、有機化学において非常に重要な位置を占めており、幅広い分野で活発な研究が行われている化合物である。一方、その構成元素を炭素と同じ 14 族の高周期元素 (Si, Ge, Sn, Pb) で置き換えた含高周期 14 族元素芳香族化合物は、非常に高反応性であり安定な化合物として合成・単離された例は殆どなく、その基本的な性質は未だ十分には解明されていない。特に中性の含高周期 14 族元素芳香族化合物の単離例は我々が研究を開始するまで全く報告されていなかった。すでに我々は、Tbt 基を用いることにより初めての安定な中性の含ケイ素芳香族化合物であるシラベンゼン、1-シラナフタレン、2-シラナフタレン、9-シラアントラセン **1** を安定な化合物として合成・単離することに成功している。本年度は、9-シラアントラセン **1** の光異性化反応について検討を行った。

1 の C₆D₆ 溶液に対して Xe ランプを用い 300-500 nm の光を照射したところ、反応溶液は橙色から無色へと変化し、各種 NMR により 9,10-デュワー-9-シラアントラセン **2** の生成が示唆された。さらに、**2** は -180 °C においても徐々に **1** へと異性化することが明らかとなった。また、**1** の溶液中または固相中での熱反応により [4+4] 二量体 **3** が生成することも見出した。



(2) 初めての安定なフェロセニルジホスフェンの合成とその酸化還元挙動の解明

近年、かさ高い置換基を用いた速度論的安定化の手法により、多くの高周期 15 族元素間二重結合化合物が合成され、その性質が明らかにされている。また最近、電気的に相互作用し得る 2 つの酸化還元部位を有する系をリン-リン二重結合を利用して構築する研究が分子エレクトロニクスの見地から興味を集めている。このような興味から Pietschring と Niecke はフェロセニルジホスフェン ($\text{Mes}^*\text{P}=\text{PFc}$; $\text{Mes} = 2,4,6\text{-tri-}t\text{-butylphenyl}$, $\text{Fc} = \text{ferrocenyl}$) を合成したが、この化合物は不安定であり、その詳細な構造や電気化学的特性は明らかにされていない。一方我々は、Tbt 基または Bbt 基を用いることにより、新規な高周期 15 族元素間二重結合化学種であるジスチベン ($\text{RSb}=\text{SBR}$)、ジビスムテン ($\text{RBi}=\text{BiR}$)、ホスファビスムテン ($\text{RP}=\text{BiR}$)、スチバビスムテン ($\text{RSb}=\text{BiR}$) を安定な化合物として合成することに成功している。そこで本年度は、Tbt 基の優れた立体保護能を利用したフェロセニルジホスフェンの安定化とその電気化学的性質の解明について検討を行った。

まず、クロロジホスファン (Tbt-P(H)-P(Cl)-Fc) の 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-ene による脱塩化水素反応により目的のフェロセニルジホスフェン **4** の合成を行い、その構造を各種 NMR および X 線結晶構造解析により明らかにした。 $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PFc}$ とは異なり、**4** は固体状態、溶液状態のいずれにおいても安定であった。また、サイクリックボルタンメトリー測定により、**4** は 2 つの可逆な酸化還元過程 ($E_{1/2} = -1.91, 0.34 \text{ V vs. SCE}$) を持つことが明らかとなった。DFT 計算により、LUMO は主に $\text{P}=\text{P}$ 二重結合の π^* 軌道から、HOMO は主に Fe(II) の d 軌道から形成されており、これらの電気化学的性質は矛盾なく説明できることが明らかとなった。

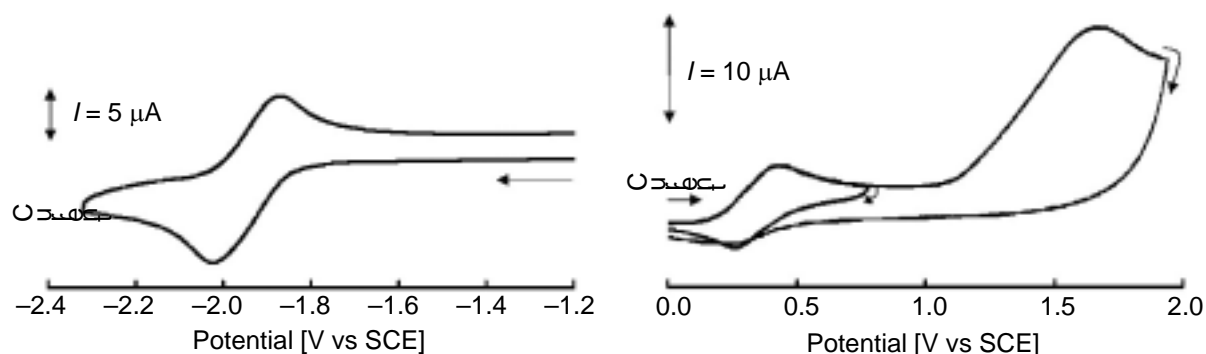
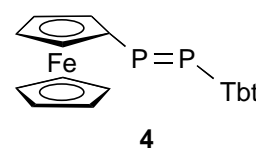


Figure. Cyclic Voltammograms of **4**

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 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 sites (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 heavier group 14 element (1-silanaphthalene and germabenzene) and platinum dichalcogenido complexes having novel three-membered ring and the elucidation of their properties.

(1) Photochemical and Thermal Reactions of a Kinetically Stabilized 9-Silaanthracene: In recent decades, there has been much interest in the chemistry of $[4n+2]\pi$ -electron ring systems containing heavier group 14 elements from the viewpoint of fundamental chemistry but also applied chemistry. Recently, we have succeeded in the synthesis and characterization of the first stable neutral sila-aromatics, *i.e.*, silabenzene, 1- and 2-silanaphthalenes, and 9-silaanthracene **1**, utilizing an efficient steric protection group, Tbt group. Now, we examined photochemical reaction of 9-silaanthracene **1**.

When a C_6D_6 solution of **4** in a sealed tube was irradiated with light of $\lambda = 300\text{--}500\text{ nm}$ through a UV cut filter at room temperature, the orange color of **1** disappeared and a new species, 9,10-Dewar-9-silaanthracene **2** was formed. **2** was found to undergo gradual thermal tautomerization into **1** even at $-180\text{ }^\circ\text{C}$ in hexane. On the other hand, heating of a C_6D_6 solution of **1** at $110\text{ }^\circ\text{C}$ in a sealed tube for 15 d or thermolysis of **1** in the solid state at $180\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h afforded the corresponding $[4+4]$ dimer **3**.

(2) Synthesis of the First Stable Ferrocenyldiphosphene and Elucidation of its Redox Behavior: In recent decades, a variety of doubly bonded compounds between heavier group 15 elements has been synthesized by taking advantage of kinetic stabilization using bulky substituents. Recently, much attention has been paid to redox-active species containing a diphosphene unit ($RP=PR$), which allow electric communication between the two redox centers, in the field of molecular electronics and switches. Although generation of a ferrocenyl diphosphene, $Mes^*P=PFc$ (Fc = ferrocenyl), has been reported by Pietschnig and Niecke, its structural characterization and detailed studies on the electrochemical properties have not been fully accomplished due to its instability in solution. On the other hand, we have reported the synthesis of novel doubly bonded systems between heavier group 15 elements, *i.e.*, distibene ($RSb=SbR$), dibismuthene ($RBi=BiR$), phosphabismuthene ($RP=BiR$), and stibabismuthene ($RSb=BiR$), by taking advantage of the efficient steric protection groups, Tbt and Bbt groups. Now, we present the synthesis and structure of a new ferrocenyl diphosphene $TbtP=PFc$ and its unique multi-switchable electrochemical properties.

Diphosphene **4** was efficiently synthesized by the dehydrochlorination reaction of $Tbt-P(H)-P(Cl)-Fc$ with 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene. In sharp contrast to $Mes^*P=PFc$, **4** is very stable in the solid state and even in solution. The molecular structure of **4** was confirmed by NMR spectra and X-ray crystallographic analysis, which evidenced the $P=P$ double-bond character of **7** in the solution and the solid state. The cyclic voltammograms of **4** showed the reversible reduction and oxidation couples at -1.91 and $+0.34\text{ V}$ vs. SCE, respectively. The electrochemical results for **4** were reasonably supported by the DFT calculations, which suggested that the LUMO and HOMO orbitals should be mainly π^* orbital of the diphosphene moiety and d orbitals of the iron(II) atom, respectively.

Selected Publications

· Presentation & Lectures

1. N. Tokitoh, N. Nakata, N. Takeda, "Synthesis, Structures and Reactivities of Kinetically Stabilized Germaaromatic Compounds", XI International Conference On the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (ICCOC-GTL-XI), 2004.6.27-7.2, Santa Fe, USA.
2. N. Tokitoh, D. Shimizu, N. Takeda, T. Sasamori, "Synthesis of Polythioethers Tethered with Bulky Aryl Groups and Their Complexation with Late-transition Metals", 21st International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-21), 2004.7.4-7.9, Madrid, Spain.
3. N. Tokitoh, "Syntheses and Properties of Transition Metal Complexes of Kinetically Stabilized

Metallaaromatic Species of Heavier Group 14 Elements”, The 36th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC36), 2004.7.18-7.23, Mexico, Mexico (Invited).

4. Tomoyuki Tajima, Nobuhiro Takeda, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, “Generation and Reactions of Overcrowded Dimetallastannane Derivatives”, THE 7th IUPAC International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-7), 2004.8.20-8.25, Shanghai, China.

· Articles

1. “Photochemical and Thermal Reactions of a Kinetically Stabilized 9-Silaanthracene: The First Spectroscopic Observation of a 9,10-Dewar-9-silaanthracene Isomer”, A. Shinohara, N. Takeda, and N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10804-10805 (2003).
2. “Digermenes and Digermanes” and 12 sections, N. Takeda, N. Tokitoh, R. Okazaki, In *Science of Syntheses, Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations*, (Eds. D. Bellus, S. V. Ley, R. Noyori, M. Regitz, E. Schaumann, I. Shinkai, E. J. Thomas, and B. M. Trost), Vol. 5. Organometallics, Compounds of Group 14 (Ge, Sn, Pb), (Ed. M. G. Moloney), George Thieme Verlag, Stuttgart, 27-54, 299-314, 637-651 (2003).
3. “Polysulfido Complexes of Main Group and Transition Metals”, N. Takeda, N. Tokitoh, R. Okazaki, In *Topics in Current Chemistry 231, "Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds II"*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 153-202 (2003).
4. “Reaction of an Overcrowded Distibene with Elemental Sulfur and Crystallographic Analysis of the Sulfurization Products”, T. Sasamori, E. Mieda, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Chem. Lett.*, **33**, 104-105 (2004).
5. “A Monomeric, Donor-free Lithium Complex with a New Overcrowded β -Diketiminato Ligand”, N. Takeda, H. Hamaki, and N. Tokitoh, *Chem. Lett.*, **33**, 134-135 (2004).
6. “Thermal Reactions of an Overcrowded Germacyclopropabenzene with Group 6 Metal Hexacarbonyl Complexes $[M(CO)_6]$ ($M = Cr, Mo$, and W): a Novel Mode of CO Insertion Leading to the Formation of Cyclic Germoxycarbene Metal Complexes”, T. Tajima, T. Sasaki, T. Sasamori, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Chem. Commun.*, **2004**, 402-403.
7. “New Progress in the Chemistry of Stable Metallaaromatic Compounds of Heavier Group 14 Elements”, N. Tokitoh, *Acc. Chem. Res.*, **37**, 86-94 (2004).
8. “Silylenes (and Germylenes, Stannylenes, Plumbylenes)”, N. Tokitoh and W. Ando, In *Reactive Intermediates Chemistry*, Ed by R. A. Moss, M. S. Platz, and M. Jones Jr., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 651-715 (2004).
9. “Generation of 1,6-Disilahexapentaene in the Reduction of an Overcrowded Bis(bromodiarlyl)butadiyne Leading to the Unexpected Formation of 2-Allenyl-1-benzosilole”, Y. Mizuhata, N. Takeda, T. Sasamori, and N. Tokitoh, *Chem. Lett.*, **33**, 420-421 (2004).
10. “Synthesis of Aromatic Species Containing a Heavier Group 14 Element by Taking Advantage of Kinetic Stabilization (Award Account)”, N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 429-441 (2004).
11. “Insertion of an Overcrowded Silylene into Hydro- and Haloboranes: A Novel Synthesis of Silylborane Derivatives and Their Properties”, T. Kajiwarra, N. Takeda, T. Sasamori, and N. Tokitoh, *Organometallics*, **23**, 4723-4734 (2004).
12. “Unprecedented Insertion Reaction of a Silylene into a B-B Bond and Generation of a Novel Borylsilyl Anion by Boron-Metal Exchange Reaction of the Resultant Diborylsilane”, T. Kajiwarra, N. Takeda, T. Sasamori, and N. Tokitoh, *Chem. Commun.*, **2004**, 2218-221.
13. “A Kinetically Stabilized Ferrocenyl Diphosphene: Synthesis, Structure, Properties, and Redox Behavior”, N. Nagahora, T. Sasamori, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.*, **10**, 6146-6151 (2004).
14. “Tin-Chalcogen Double-Bond Compounds, Stannanethione and Stannaneselone: Synthesis, Structure, and Reactivities”, M. Saito, N. Tokitoh, and R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15572-15582 (2004).

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



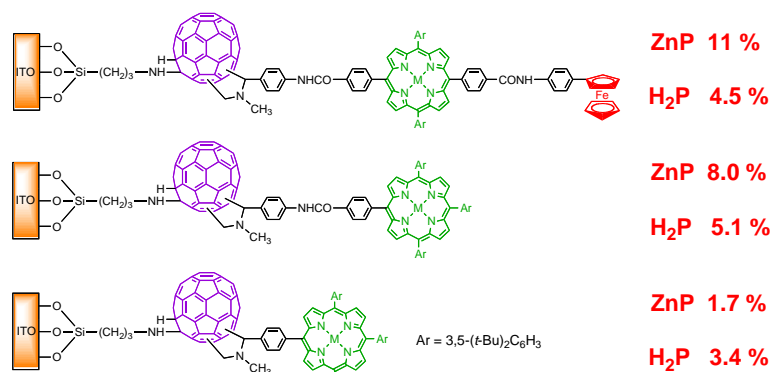
今堀 博(いまほりひろし)

昭和36年生。昭和60年京都大学理学部卒，平成2年京都大学大学院理学研究科博士課程修了，平成2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年より京都大学大学院工学研究科教授，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）ポルフィリン・フラーレン連結分子で化学修飾されたITO電極を用いた光電変換系：

我々はポルフィリン・フラーレン連結分子を自己組織化単分子膜法（SAM）により金電極上に単分子膜化することで、高効率光電変換系の構築に成功している。しかしながら、上記の系は単分子膜であるために光の吸収効率が低く、その結果として外部量子収率（IPCE 値）は満足のいくものでない。また、色素の励起状態が金電極によって消光されるという問題点も存在する。そこでポルフィリン励起状態の失活が抑制できるITO電極上に種々のスペーサーを有するポルフィリン・フラーレン連結分子を化学修飾し、その膜構造と光電変換特性との相関を検討した。その結果、ポルフィリン・フラーレン連結分子は比較的高密度にITO電極上に充填できることがわかった。また、その光電流発生時の内部量子収率は溶液中での連結分子の電荷分離寿命および電荷分離効率と密接な関係にあることを解明できた。光電流発生時の内部量子収率はフェロセン・亜鉛ポルフィリン・フラーレン系で最高11%に達し、ITO電極をドナー・アクセプター連結分子で化学修飾した系としては最も高い性能を示した。光電変換の内部量子収率の最高値が金電極の最高値（50%）よりも低い値にとどまった理由として、ITO電極上ではシラン化試剤が重合することで多層化しており、その結果電極との電子のやり取りを遅くしていると考えられる。

光電流発生時の量子収率の比較



ITO電極系は金電極系よりも光電流発生時の効率が低い

Working Electrode: SAMs, Counter Electrode: Pt Reference Electrode: Ag/AgCl (sat. KCl)
Ar-Saturated 0.1 M Na₂SO₄ aq Solution containing 50 mM Ascorbic Acid
Bias +0.15 V vs Ag/AgCl (sat. KCl); λ = 430 ± 5.0 nm (500 μW cm⁻²)

（２）ポルフィリン高次集積体作製と光電変換系への適用：電極上での光捕集特性を向上させる材料として、我々はポルフィリンが3次的に金属微粒子上に自己組織化したポルフィリン金ナノコロイドを初めて合成した。その結果、3次元SAM系であるポルフィリン金コロイドが金電極上の2次元ポルフィリンSAM系に比べて金属表面による励起状態の失活を抑制し、しかも光吸収能の増強効果を示すことを見出した。そこで、ポルフィリン修飾金コロ

イドとフラレンを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した。すなわち、まずポルフィリンアルカンチオールを金ナノコロイド上に集積化する（第1次組織化）。次に、ポルフィリン修飾金コロイドとフラ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コロイドはポルフィリン間にフラレンを取り込みながら（第2次組織化）、さらに大きな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コロイド/フラレンコロイドは電析される（第4次組織化）。この修飾電極を用いて、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%（0.5 M NaI, 0.01 M I₂ アセトニトリル溶液, $\lambda > 400$ nm, 11.2 mW cm⁻², $FF = 0.43$, $V_{OC} = 0.38$ V, $I_{SC} = 1.0$ mA cm⁻²）に達することがわかった。この変換効率はポルフィリン参照化合物とフラレンを同様の手法で組織化した光電変換系の値に比べて、約50倍高い。本系はバルクヘテロ型太陽電池と色素増感太陽電池の両者の特性を持ち、酸化スズ微粒子表面が多層膜で被覆されているという特徴を持つ。以上の結果から、逐次的にドナー、アクセプター分子を電極上に高次集積化できれば、高い光電変換特性が得られる可能性があることがわかった。

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, Osaka University (1992-1999), and 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 (2004). He has been devoted in the development of artificial photosynthetic systems based on porphyrins, fullerenes, and nanomaterials.

(1) Photocurrent Generation at ITO Electrodes Modified with Self-Assembled Monolayers of Porphyrin-Fullerene Linked Systems for Molecular Photovoltaic Devices : A systematic series of indium tin oxide (ITO) electrodes modified covalently with self-assembled monolayers (SAMs) of ferrocene-porphyrin-fullerene triads and porphyrin-fullerene dyads have been designed to gain valuable insight into the development of molecular photovoltaic devices. The structures of SAMs on ITO have been investigated by using UV-visible absorption spectroscopy, atomic force microscopy, and cyclic voltammetry. The photoelectrochemical and photophysical properties have also been examined by the photoelectrochemical measurements together with the fluorescence lifetimes and by time-resolved transient absorption studies. The highest quantum yield of photocurrent generation (11%) has been achieved using SAMs of ferrocene-zinc porphyrin-fullerene linked triad on ITO electrodes among the donor-acceptor linked systems, which are covalently attached to the surface of ITO electrodes. The quantum yields of photocurrent generation are well correlated with the charge-separation efficiency as well as the lifetime of the charge-separated state for the

porphyrin-fullerene linked systems in solutions. These results provide valuable information on the construction of photonic molecular devices and artificial photosynthetic systems on ITO electrodes.

(2) Photovoltaic Cells Based Composite Nanoclusters of Porphyrins and Fullerenes with Gold Nanoparticles and Dendritic Structures: Novel organic solar cells have been prepared using quaternary self-organization of porphyrin and fullerene moieties units by clusterization with gold nanoparticles or dendritic structures on nanostructured SnO₂ electrodes. In particular, porphyrin alkanethiolate monolayer-protected gold nanoparticles (H₂PC_nMPC: n is the number of methylene groups in the spacer) are prepared (primary organization) starting from the porphyrin-alkanethiol. These porphyrin-modified gold nanoparticles form complexes with fullerene molecules (secondary organization) and they are clusterized in acetonitrile/toluene mixed solvent (tertiary organization). Then, the highly colored composite clusters can be assembled as three-dimensional arrays onto nanostructured SnO₂ films to afford the OTE/SnO₂/(H₂PC_nMPC+C₆₀)_m electrode using an electrophoretic deposition method (quaternary organization). The film of the composite clusters with gold nanoparticle exhibits an incident photon-to-photocurrent efficiency (IPCE) as high as 54% and broad photocurrent action spectra. The power conversion efficiency of the OTE/SnO₂/(H₂PC₁₅MPC+C₆₀)_m composite electrode reaches as high as 1.5%, which is 45 times higher than that of the reference system consisting of the single components of porphyrin and fullerene.

Selected Publications

Presentation & Lectures

1. H. Imahori, "Porphyrins and Fullerenes as Nanostructured Artificial Photosynthetic Components", The 3th International Symposium on Radical Ion Reactivity (ISRIR 2004), 2004.6.20-24, Awajishima, Japan (Invited)
2. H. Imahori, "Self-Assembled Monolayers of Porphyrins on ITO Electrodes and Metal Nanoclusters as Artificial Photosynthetic Systems", 3rd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanine (ICPP3), 2004.7.11-16, New Orleans, USA (Invited)

Articles

1. "Effects of Metal Ions on Photoinduced Electron Transfer in Zinc Porphyrin-Naphthalenediimide Linked Systems", K. Okamoto, Y. Mori, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.*, **10**, 474-483 (2004)
2. "Structure and Photophysical Properties of Porphyrin-Modified Metal Nanoclusters with Different Chain Length", H. Imahori, Y. Kashiwagi, Y. Endo, T. Hanada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Araki, O. Ito, S. Fukuzumi, *Langmuir*, **20**, 73-81 (2004)
3. "Ultra-Long Lived Charge-Separated State in Zinc Chlorin-C₆₀ Dyad Produced by One-Step Photoinduced Electron Transfer", K. Ohkubo, J. Shao, Z. Ou, Karl M. Kadish, G. Li, R. K. Pandey, M. Fujitsuka, O. Ito, H. Imahori, S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 853-856 (2004)
4. "A Novel Molecular Tetrad that Allows the Highly Efficient Energy Storage (1.1 eV) for 1.6 s", D. M. Guldi, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Kashiwagi, H. Yamada, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 541-548 (2004)
5. "Substituent Effects of Porphyrin Monolayers on the Structure and Photoelectrochemical Properties of Self-Assembled Monolayers of Porphyrin on ITO Electrode", H. Imahori, K. Hosomizu, Y. Mori, T. Sato, T.K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, Y. Nishimura, I. Yamazaki, H. Ishii, H. Hotta, Y. Matano, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5018-5025 (2004)
6. "Porphyrin and Fullerene-Based Artificial Photosynthetic Materials for Photovoltaics", H. Imahori, Y. Kashiwagi, T. Hasobe, M. Kimura, T. Hanada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Araki, O. Ito, S. Fukuzumi, *Thin Solid Films*, **451-452**, 580-588 (2004)
7. "Porphyrin-Fullerene Linked Systems as Artificial Photosynthetic Mimics", H. Imahori, *Org. Biomol. Chem.*, **2**, 1425-1433 (2004)

8. "Giant Multiporphyrin Arrays as Artificial Light-Harvesting Antennas", H. Imahori, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6130-6143 (2004)
9. "Seconds Lasting Charge-Separated State Generated in Ferrocene-*meso,meso*-Linked Porphyrin Trimer-Fullerene Pentad with an Extremely High Quantum Yield", H. Imahori, Y. Sekiguchi, Y. Kashiwagi, T. Sato, Y. Araki, O. Ito, H. Yamada, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.*, **10**, 3184-3196 (2004)
10. "Porphyrin and Fullerene-Based Molecular Photovoltaics", H. Imahori and S. Fukuzumi, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 525-536 (2004)
11. "Supramolecular Photovoltaic Cells of Porphyrin Dendrimers and Fullerene", T. Hasobe, Y. Kashiwagi, M. Absalom, K. Hosomizu, M. J. Crossley, H. Imahori, P. V. Kamat, S. Fukuzumi, *Adv. Mater.*, **16**, 975-979 (2004)
12. "Supramolecular Photovoltaic Cells Based on Composite Molecular Nanoclusters: Dendritic Porphyrin and, Porphyrin Dimer and C₆₀, and Porphyrin-C₆₀ Dyad", T. Hasobe, P. V. Kamat, M. A. Absalom, Y. Kashiwagi, J. Sly, M. J. Crossley, K. Hosomizu, H. Imahori, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. B*, **118**, 12865-12872 (2004)
13. "A New Efficient Method for Direct α -Alkenylation of β -Dicarbonyl Compounds and Phenols Using Alkenyltriarylbi-muthonium Salts, Y. Matano H. Imahori", *J. Org. Chem.*, **69**, 5505-5508 (2004)
14. "Porphyrin and Fullerene-Based Photovoltaic Device", H. Imahori, M. Kimura, K. Hosomizu, S. Fukuzumi, *J. Photochem. Photobiol. A*, **166**, 57-62 (2004)
15. "Photoelectrochemical Properties of Supramolecular Composite of Fullerene Nanoclusters and 9-Mesityl-10-carboxymethylacridinium Ion on SnO₂", T. Hasobe, S. Hattori, H. Kotani, K. Ohkubo, K. Hosomizu, H. Imahori, P. V. Kamat, S. Fukuzumi, *Org. Lett.*, **6**, 3103-3106 (2004)
16. "Hydrogen Bonding Effect on Photocurrent Generation in Porphyrin-Fullerene Photoelectrochemical Devices", H. Imahori, J.-C. Liu, K. Hosomizu, T. Sato, Y. Mori, H. Hotta, Y. Matano, Y. Araki, O. Ito, N. Maruyama, S. Fujita, *Chem. Commun.*, **2004**, 2066-2067
17. "Supramolecular Porphyrin/Fullerene Interactions Studied by Spectral Methods", A. Laninski, A. Graja, I. Olejniczak, A. Bogucki, H. Imahori, *Chem. Phys.*, **305**, 277-284 (2004)
18. Vectorial Multistep Electron Transfer in Self-Assembled Monolayers of Ferrocene-Porphyrin-Fullerene Triads and Porphyrin-Fullerene Dyads on ITO Electrode, H. Imahori, M. Kimura, K. Hosomizu, T. Sato, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Araki, O. Ito, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.*, **10**, 5111-5122 (2004)
19. "Diverse Structures and Remarkable Oxidizing Ability of Triarylbi-muthane Oxides. A Comparative Study on the Structure and Reactivity of a Series of Triaryl-pnictogen Oxides", Y. Matano, H. Nomura, T. Hisanaga, H. Nakano, M. Shiro, H. Imahori, *Organometallics*, **23**, 5471-5480 (2004)
20. " π -complex Formation in Electron-Transfer Reactions of Porphyrins," S. Fukuzumi, T. hasobe, K. Ohkubo, M. J. Crossley, P. V. Kamat, H. Imahori, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **8**, 191-200 (2004)
21. "Supramolecular Assemblies for Electron Transfer", D. M. Guldi, H. Imahori, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **8**, 976-983 (2004)
22. "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.*, **126**, (2004), in press