

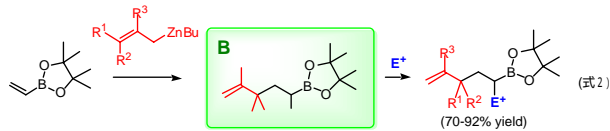
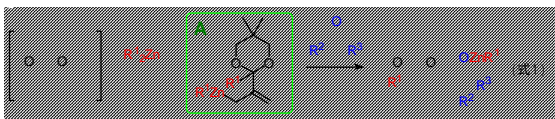
物理有機化学研究室

研究レビュー

現代合成化学の中心課題は、新物質創製と高効率高選択的合成プロセスの開拓である。本研究グループでは新規反応性中間体に関する基礎研究に一貫して取り組む中で、この二つの課題に関する研究を行っている。すなわち効率的な新反応を開発し、これをもって化学及び化学関連分野に強いインパクトを与える新物質の創製することを目的として研究を進めている。実験研究とともに大規模量子化学計算による反応機構の解明を併行して進めている。

(1) 新規炭素陰イオン活性種を利用した効率的炭素-炭素結合形成反応の開発

本グループの研究の根幹をなすテーマは、新しい炭素陰イオン活性種の創製とそれを用いた炭素-炭素共有結合形成の新手法の開拓である。既存の化学合成プロセスに変革をもたらすような新反応の発見を目指し、新規有機亜鉛活性種の創製とその有機合成反応への応用を検討している。最近、中性の開殻系の活性種であるトリメチレンメタンがイオン性化合物である有機亜鉛化合物と効率的に反応し活性なアリル亜鉛試薬 **A** を生成するという新現象を発見した(式1)、またビニルホウ酸化合物に対し有機亜鉛試薬が付加反応を起こし同一炭素上にホウ素と亜鉛の二つの金属をもつ有機金属活性種 **B** を収率よく与えることも見いだした(式2)。これらの反応で得られる新規炭素陰イオン活性種 **A** および **B** はいずれも第三の求電子試薬と反応することを明らかとし、新たな多成分連結反応を実現することが出来た。

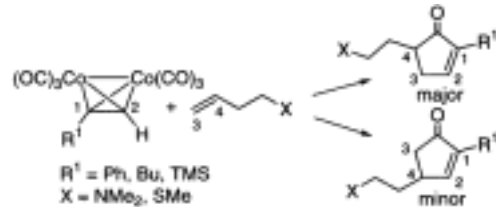


Synlett, 1030-1033 (2001)
Org. Lett., **3**, 3137-3140 (2001)

(2) 金属触媒反応の経路の理論研究

有機金属クラスターを触媒とする複雑な反応の反応機構の理解は効率的有機合成反応開拓の鍵である。2001年度の研究により我々は銅やコバルトなどの遷移金属を触媒とする複核金属反応系の量子化学計算によりその反応経路を明らか

かとした。例えば、コバルト触媒を用いた5員環ケトンの重要な合成法である Pauson-Khand 反応の経路の全貌を初めて明らかにし、その立体選択性、位置選択性の決定要因を解明した。さらに、有機銅試薬の付加反応について検討を行い、銅(I)原子、金属カチオンおよび溶媒の協同的作用の重要性を示した。



J. Am. Chem. Soc., **123**, 1703-1708 (2001)
Organometallics, **20**, 5675-5681 (2001)
Angew. Chem. Int. Ed., **40**, 1935-1938 (2001)

(3) フラーレン複合体の作りだす集合体

第3の炭素同素体として注目されているフラーレン、カーボンナノチューブ類を鍵化合物として、独自の化学変換反応による機能性分子の創製を行っている。その結果、近年特異な機能をもつフラーレン複合体の合成を水の中で達成している。本年は機能性フラーレン複合体の分子レベルでの作用機序の解明を目指した研究を進め、フラーレン複合体が水中で分子集合体を形成することが機能発現の鍵であることを明らかにした。さらにフラーレン複合体の適切な分子設計により形状・分子量を高度に制御した分子集合体「二分子膜ベシクル」を構築することに成功した。この研究は長鎖飽和炭化水素化合物に頼ることなくベシクル型分子集合体が形成できることを示した初めての例である。フラーレン複合体に基づいたこれら新しい物質は医薬分野、材料科学分野など周辺分野への展開が期待されるばかりでなく、その特異な分子構造から分子集合体の科学でも注目されている。



上：フラーレン複合体により凝縮されたDNA分子 (AFM像)
右：両親媒性フラーレン12000分子が形成する二分子膜ベシクル



Science, **291**, 1944-1947 (2001)
Angew. Chem. Int. Ed., **40**, 3364-3367 (2001)
Jpn. J. Appl. Phys., **40**, L1390-L1393 (2001)

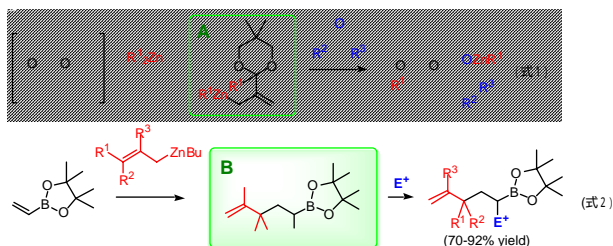
PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Review

The objective of this research group is the development of novel reactions that will generate novel strategies for creation of new functional materials. To this end, we are studying the behavior of molecules of complex electronic and structural properties such as organozinc compounds and organofunctionalized fullerenes.

(1) "Generation of novel organozinc species and its application to multi-component coupling reactions"

Generation of novel organometallic species provides an opportunity to find out new molecular transformations, which cannot be achieved by conventional synthetic reactions. We recently found a trimethylenemethane species (TMM), an open-shell reactive intermediate, undergoes facile addition of a polar organometallic reagent such as an organozinc reagent to generate a highly nucleophilic allylic zinc reagent **A**. This new finding led us to develop a novel three-component coupling reaction, in which a TMM precursor, a dialkylzinc compound and a carbonyl compound react to afford a functionalized acetal in a highly efficient manner (eq 1). A *gem*-Zn/B diorganometallic species **B** has been synthesized by the addition of an allylic zinc reagent to a vinyl boronate compound. This novel organometallic intermediate can also be utilized for a one-pot three-component coupling reaction, which provide a new access to organoborane compounds of a broad range of structural diversity.

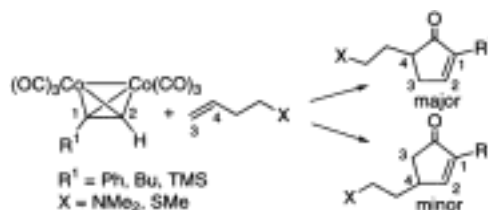


Synlett, 1030-1033 (2001)
Org. Lett., **3**, 3137-3140 (2001)

(2) "Theoretical studies of reaction pathways of transition metal-catalyzed reactions"

Understanding the reaction mechanism of organometallic cluster catalyzed synthetic reactions has been an important issue in recent organic chemistry. We carried out density functional studies of the Pauson-Khand reaction, which represents a one-step $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -catalyzed synthesis of a

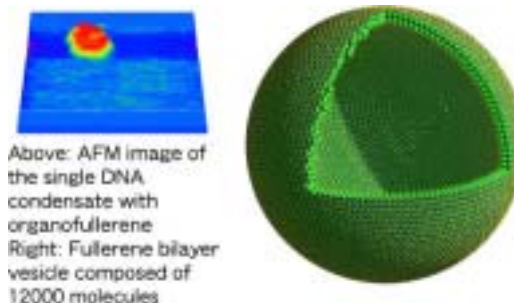
cyclopentenone ring derivative through [2+2+1] assembly of an alkene, and alkyne, and carbon monoxide. We successfully elucidated the reaction pathway and a stereo- and regio-chemistry determining step of this reaction. We also performed theoretical studies on a carbocupration reaction, and showed the importance of cooperative effects of a cationic bridging moiety and solvent. These studies provided guiding principles for designing synthetic reactions.



J. Am. Chem. Soc., **123**, 1703-1708 (2001)
Organometallics, **20**, 5675-5681 (2001)
Angew. Chem. Int. Ed., **40**, 1935-1938 (2001)

(3) "Molecular assembly of organofullerenes"

On the basis of recent developments in our laboratories, we designed and synthesized several functional fullerene molecules. We have shown that the water-miscible organofullerenes can be utilized as valuable functional materials. For instance, we discovered the formation of the molecular assemblies in water. With appropriate molecular design, the molecules form bilayer vesicles. The new materials based on the fullerene assembly, such as vesicles and membranes, will find applications in various interdisciplinary areas of research.



Above: AFM image of the single DNA condensate with organofullerene
Right: Fullerene bilayer vesicle composed of 12000 molecules

Science, **291**, 1944-1947 (2001)
Angew. Chem. Int. Ed., **40**, 3364-3367 (2001)
Jpn. J. Appl. Phys., **40**, L1390-L1393 (2001)

A. Original Papers

- 1) T. Shimada, H. Nakatani, K. Ueno, A. Koma, Y. Kuninobu, M. Sawamura, and E. Nakamura: "Epitaxial Growth and Electronic Structure of a C₆₀ Derivative Prepared by Solution Spray Technique", *J. Appl. Phys.*, **90**, 209-212 (2001).
- 2) M. Yamanaka and E. Nakamura: "Density Functional Studies on the Pauson-Khand Reaction", *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1703-1708 (2001).
- 3) E. Nakamura, M. Yamanaka, N. Yoshikai, and (S. Mori): "Kinetic Reactivity of "Higher Order Cuprate" in S_N2 Alkylation Reaction", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 1935-1938 (2001).
- 4) S. Zhou, C. Burger, B. Chu, M. Sawamura, N. Nagahama, M. Toganoh, (U. E. Hackler), H. Isobe, and E. Nakamura: "Spherical Bilayer Vesicles of Fullerene Based Surfactants in Water: A Laser Light Scattering Study" , *Science*, **291**, 1944-1947 (2001).
- 5) M. Nakamura, N. Yoshikai, M. Toganoh, and E. Nakamura: "[3 + 3] Cycloaddition Reaction of Dipolar Trimethylenemethane with Active Methylene Compound", *Synlett* (Noyori Special Issue), 1030-1033 (2001).
- 6) H. Ohara, (T. Itoh), M. Nakamura, and E. Nakamura: "2+2-Cycloaddition Reaction of Styrene Derivatives Using a Fe(III) Salt Catalyst", *Chem. Lett.*, 624-625 (2001).
- 7) H. Isobe, S. Sugiyama, K. -i. Fukui, Y. Iwasawa, and E. Nakamura: "Atomic Force Microscope Studies on Condensation of Plasmid DNA with Functionalized Fullerene", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 3364-3367 (2001).
- 8) M. Nakamura, K. Hara, T. Hatakeyama, and E. Nakamura: "Regioselective Allylzincation of Alkenylboronate", *Org. Lett.*, **3**, 3137-3140 (2001).
- 9) M. Yamanaka, and E. Nakamura, "Theoretical Studies on Solvent and Substituent Effects of Cuprate Conjugate Addition", *Organometallics*, **20**, 5675-5681 (2001).
- 10) H. Isobe, N. Tomita, (S. Jinno), (H. Okayama), and E. Nakamura: ", "Synthesis and Transfection Capability of Multi-functionalized Fullerene Polyamine", *Chem. Lett.*, 1214-1215 (2001).
- 11) (A. Fujii), (T. Umeda), H. Isobe, E. Nakamura and (K. Yoshino): ", "Doping Effects of Tetra(amino)fullerene Epoxide in Conducting Polymer Thin Film", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L1390-L1393 (2001).