

## 機能有機化学領域

教授：平尾俊一，講師：森内敏之，助教：雨夜 徹

URL: <http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~hiraken/>

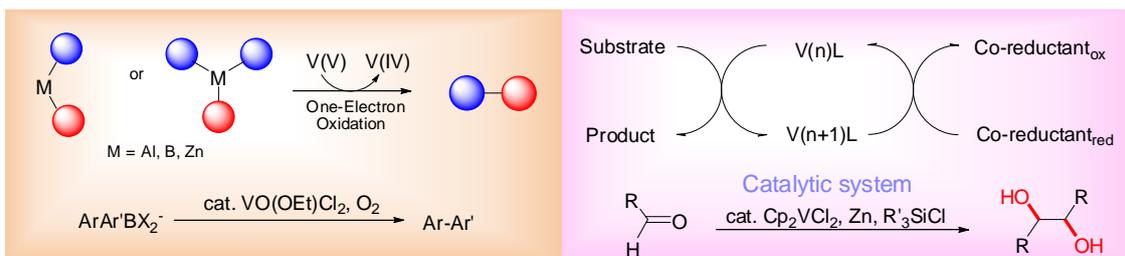
E-mail: [hirao@chem.eng.osaka-u.ac.jp](mailto:hirao@chem.eng.osaka-u.ac.jp)

概念的に新規でナノ空間制御されたレドックスシステムを構築し、動的機能を可能にしている。

### 電子移動型新規合成反応

遷移金属錯体の一電子レドックス機能を駆使することで、高選択的な一電子移動型反応系を構築している。高酸化状態にあるオキソバナジウム化合物を一電子酸化能力を有するルイス酸として位置づけ、有機ラジカルを中間体とする選択的分子変換反応を開発している。有機典型金属化合物の酸化では、選択的なりガンドカップリングを誘起している。酵素機能に基づいた環境にやさしいバナジウム触媒臭素化反応を見出している。

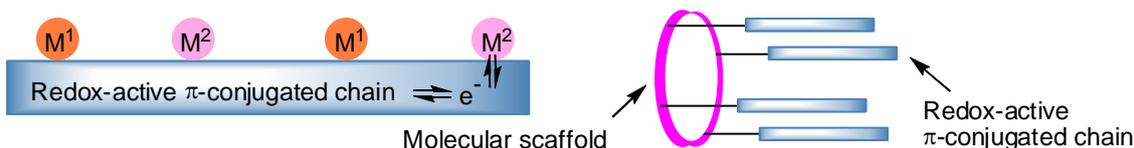
低原子価バナジウムまたはチタン化合物による一電子還元が関与する反応では、従来構築されていなかった触媒系を可能にしている。脱モノ臭素化やピナコールカップリングなどの官能基変換、炭素-炭素結合形成反応において、高立体選択性を発現している。



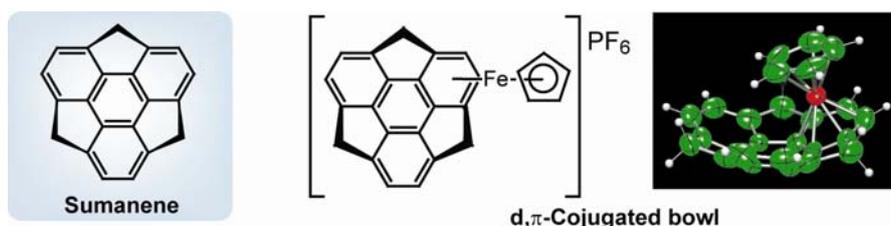
### ハイブリッド $\pi$ 共役システム

$\pi$ 共役系高(低)分子をレドックス活性配位子と位置づけ、遷移金属錯体と組み合わせたハイブリッドシステムを構築している。遷移金属触媒反応において、 $\pi$ 共役系高分子を有効なレドックス活性配位子として機能させている。機能性材料にも応用させている。 $\pi$ 共役鎖の錯形成を制御することで、環状  $d, \pi$ 共役錯体などのナノサイズ  $d, \pi$ 共役系クラスター錯体を合成している。不斉錯形成により不斉誘起させている。さらに、 $\pi$ 共役系分子からなる機能性金属ナノクラスターの効率的な合成法を見出している。

ポルフィリンのような環状分子に、複数の $\pi$ 共役鎖を規制導入させたレドックス活性三次元 $\pi$ 共役システムを創製している。また、ルテニウム錯体に $\pi$ 共役鎖を導入することで、レドックス機能の高度化を図っている。



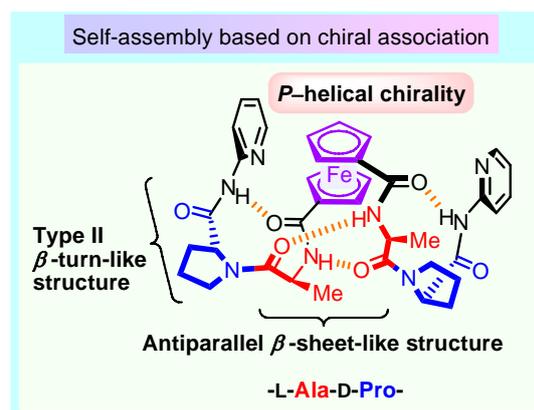
カーボンテクノロジーの鍵化合物で、カーボンナノチューブやフラーレンの構成ユニットである非平面 $\pi$ 共役系ボウル化合物であるスマネンを初めて有機合成の手法を用い合成している。スマネンへは官能基導入が容易であることを明らかにし、 $\pi$ 拡張 $\pi$ ボウルを誘導している。さらに、スマネンとシクロペンタジエニル鉄(II)カチオンとの反応で、 $\pi$ ボウル内側からの選択的な錯形成に初めて成功し、 $d, \pi$ 非平面 $\pi$ 共役錯体を創製している。



## 生物有機金属共役システム

フェロセン分子土台を用いることにより、ジペプチド鎖間の相互作用を制御し、二次立体構造制御や不斉自己組織化を誘起させるとともに、レドックス活性部位の立体化学的な規制導入を行っている。不斉組織化に基づいた選択的な分子認識場を構築している。また、生物有機金属化学や結晶工学の立場からも研究を展開している。

DNA のようならせんに対し、レドックス活性部位を導入することで、自己組織化に基づくらせん状レドックスシステムを可能にしている。



## 文献

- (1) A Synthesis of Sumanene, a Fullerene Fragment, Hidehiro Sakurai, Taro Daiko, and Toshikazu Hirao, *Science*, **301**, 1878 (2003).
- (2) *dl*-Selective Pinacol-type Coupling Using Zinc, Chlorosilane, and Catalytic Amounts of Cp<sub>2</sub>VCl<sub>2</sub>, Toshikazu Hirao, Akiya Ogawa, Motoki Asahara, Yasuaki Muguruma, and Hidehiro Sakurai, *Organic Synthesis*, **81**, 26-32 (2005).
- (3) Conjugated Complexes with Quinonediimine Derivatives, Toshiyuki Moriuchi and Toshikazu Hirao, In *Redox Systems under Nano-Space Control*, Toshikazu Hirao Eds. Springer, Heidelberg, 2006, pp3-54.
- (4) An Environmentally Harmonic Vanadium-Catalyzed Bromination Reaction, Toshiyuki Moriuchi, Mitsuki Yamaguchi, Kotaro Kikushima, and Toshikazu Hirao, *Tetrahedron Lett.*, **48** (15), 2667-2670 (2007).
- (5) Template Synthesis of Polyaniline/Pd Nanoparticle and its Catalytic Application, Toru Amaya, Daisuke Saio, and Toshikazu Hirao, *Tetrahedron Lett.*, **48** (15), 2729-2732 (2007).
- (6) Synthesis and Characterization of π-Conjugated Bowl-Shaped π-Conjugated Molecules, Toru Amaya, Koichi Mori, Hsyueh-Liang Wu, Satoshi Ishida, Jun-ichi Nakamura, Kazuhiro Murata, and Toshikazu Hirao, *Chem. Commun.*, (19), 1902-1904 (2007).
- (7) Synthetic Transformations via Vanadium-Induced Redox Reactions, Toshikazu Hirao, In *Vanadium Versatile Metal*, Kenneth Kustin, Debbie C. Crans, João Costa Pessoa Eds. ACS Symposium Series No. 974, American Chemical Society, Washington, DC, 2007 pp 2-27.
- (8) Catalytic Reductive Coupling of Carbonyl Compounds - The Pinacol Coupling Reaction and Beyond, Toshikazu Hirao, In *Catalytic Reductive C-C Bond Formation*, Michael J. Krische Eds. Topics in Current Chemistry, Vol. 411, Springer, Heidelberg, 2007 pp 53-75 .
- (9) Redox-Switchable Conjugated Bimetallic Ruthenium(II) Complexes, Toshiyuki Moriuchi, Jun Shiori, and Toshikazu Hirao, *Tetrahedron Lett.*, **48** (34), 5970-5972 (2007).
- (10) A Concave-Bound CpFe Complex of Sumanene as a Metal in a π-Bowl, Toru Amaya, Hiroyuki Sakane, and Toshikazu Hirao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press (2007).

For other papers, see: <http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~hiraken/>