自己組織化ナノ空間を活用した 空孔制御反応

吉沢 道人
藤田 誠*

Cavity-Directed Syntheses within Self-Assembled Nano-Space

Michito Yoshizawa and Makoto Fujita*

Molecular self-assembly *via* metal-coordination has been providing a very useful method for the non-covalent synthesis of nanometer-sized molecular architectures. We have been showing that the simple combination of *cis*-endocapped square-planar Pd(II) complexes with pyridine-based bridging ligands gives rise to the quantitative self-assembly of nano-sized hollow structures such as cages, bowls, tubes, and capsules. These hollow compounds provide unique distinct cavities with their own size and shape and allow the encapsulation of neutral organic molecules at fixed position of the cavities. With an expectation that the subsequent chemical reactions of the guests are highly controlled by the cavities, we have examined the chemical reactions of the encapsulated guests within the hollow compounds. Accordingly, we discuss here *cavity-directed synthesis* within the self-assembled molecular nano-space where the chemical properties and reactivities of encapsulated molecules are suitably controlled by the confined space.

Key words: self-assembly, coordination cage, nano-space, cavity-directed synthesis

はじめに

有機合成の究極の目標にも掲げられる酵素反応が、タンパクの自己組織化により作られた孤立空間内での現象であることを考えれば、人工的な空間における反応制御は合成化学者が開拓すべき大きな領域といえる。実際に、分子サイズの空間を自在に構築し、その中で反応を制御することは、シクロデキストリン空孔を用いた反応にはじまり、多くの研究者が挑んできた合成手法である¹⁾。しかしながら、これまでさまざまな人工ホスト化合物が出現したにもかかわらず、その有用性が明確に示された空孔内反応の例はごくわずかであった^{2,3)}。その主な理由として、第一に反応を行えるだけの大きな空孔が容易にはつくれないこと、第二にこのような大きな空孔に望みの基質だけを選択的に入れることが困難であることが挙げられる。

我々は、配位結合を駆動力とした自己組織化で上記の欠点を克服するナノメートルサイズの巨大な中空構造体を構築してきた^{4,5)}。例えば、かご型の化合物(1; 図1)は、対角で2 nmを超える構造を有しながらも、構成成分はいたって単純な有機配位子と金属イオンであり、し

Fig. 1 A self-assembled coordination cage 1.

かもこれらの成分を単に混合するだけで瞬時にかつ定量的に生成する⁶⁾。100 g スケールでも極めて純度良く製造できることから、汎用性があり、試薬としても販売されている⁷⁾。また、この化合物は、外部は親水性、内部は疎水性であるため、水に高い溶解性を示すとともに、内部の疎水空間に複数個の中性(もしくはアニオン性)有機分子を強く捕捉する^{6,8)}。その際には高い選択性も見られた。さらに、配位子の設計次第で空間の形状やサイズも自在に制御できる^{5,9)}。このように汎用な反応空間が合理的に設計・構築できるため、従来の「分子空間に適した反応を選ぶ」ことから「反応に適した分子空間を選ぶ」ことさえ可能となってきた。本稿では、このような自己組織化中空錯体が創り出すナノサイズの孤立空間におけるさまざまな分子の特異な物性や反応性について、

* 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻
()

* Department of Applied Chemistry, School of Engineering,
The University of Tokyo ()

最近の我々の研究成果を中心に解説する。

1. 自己組織化ナノ空間の構築

我々はこれまでに、90度の結合角を有するパラジウム錯体とピリジル基を有する多座配位子との配位結合を駆動力とした自己組織化により、種々の2次元および3次元収束構造が一義的に組み上がることを見出してきた^{4,5,10)}。この手法により、従来の有機合成的な手法では合成困難とも思われる巨大な中空構造さえも自在につくれるようになった。すなわち、さまざまな形状や性質を持った人工空間が設計可能となったわけである。熱力学的に最安定なこれらの構造体構築の鍵は、構成するユニットの合理設計(配位点の数や位置の制御)にある。先に述べた M_6L_4 型(M=金属; L=配位子)のかご状錯体1では、シス位をエチレンジアミンで保護したパラジウム錯体2と各頂点に配位点を置いた正三角形のパネル状分子(2,4,6-トリス(4-ピリジル)-1,3,5-トリアジン)3との水中での錯形成により、正八面体型構造がひとりでに組み上がる(スキーム1)⁶⁾。この最も汎用な中空錯体1を用いて、我々はその機能の探索を行った。

Scheme 1 Self-assembly of a coordination cage 1 in H_2O .

2. 特異な分子包接能

ホスト化合物の分子認識能に関する知見は、その空孔内での化学反応を設計する上で重要な道標になる。そこで我々は、さまざまな中性有機分子に対する錯体1の包接挙動を調べた。包接は、錯体の水溶液にゲストとなる中性分子を油状もしくは粉末状のまま加え、攪拌するだけで起こる。ゲストとなる中性分子は通常水に不溶であるが、錯体1の水溶液には次第に溶解し、包接錯体をつくる。加熱によりこの包接は加速される。また、ゲスト分子をヘキサンのような溶媒に溶かし、水-ヘキサン二相系で包接を行うこともできる。

2.1 巨大分子の包接⁸⁾

我々はまず、かご状錯体1の包接能をゲスト分子の「大きさ」と「数」の2つの指標から見積もった(図2)。

Fig. 2 The relationship between size and number of encapsulated molecule in cage 1.

これらは主に、 1H NMRの化学シフトおよび積分値で決定した。特徴的に、包接された分子に由来するシグナルは、錯体骨格(配位子の芳香環)からの遮蔽を受けて大きく高磁場シフトして観測される。例えば、単純なベンゼン誘導体や環状アルカンなどの比較的小さな分子は、錯体1内に最大4分子包接された。また、球状の巨大分子であるアダマンタンやカルボラン(4;直径約8Åのホウ素クラスター)さえ、4分子が錯体内に効率よく包接された。そのX線結晶構造は、錯体2の保護基を2,2'-ビピリジンに置換したかご状錯体1'を用いることで明らかになった(図3; 1'⊃(4)₄)。

さらに、両親媒性のアダマンタンカルボン酸ナトリウムでは、その親水基が錯体外側に、疎水基が内側に向いた⁶⁾。このように、錯体内での包接分子の配向は置換基

Fig. 3 The crystal structure of 1'⊃(4)₄.

の導入によって制御できる。中程度の大きさのジベンゾイル誘導体や *cis*-スチルベンなどは、2 分子がテニスボール型に会合して包接された。スチルベンの *cis/trans* 混合物からは、*cis* 体のみが選択的に包接されたことから、錯体 1 は“分子ふるい”としても機能する。比較的大きな分子、1,3,5-トリ-*t*-ブチルベンゼンやテトラキス(フェニルメチル)シランなどは錯体の入口より若干大きい、高温条件で 1 分子取り込まれた。

2.2 包接ジオメトリー解析

錯体 1 または 1' に包接された分子のジオメトリーは、錯体の骨格に由来する NMR シグナルを解析することで読み出せる^{8c)}。高い対称性 (T_d) を有する錯体 1 は本来、その配位子(ピリジル基)に由来するシグナルが ^1H NMR で 2 本のみ観測される。一方、例えば、錯体 1 が C_1 対称性のゲスト分子を強く包接すると、分子全体の対称性が大きく低下する。すなわち、錯体 1 の配位子(12 個のピリジル基)の 48 個のプロトンがすべて非等価な環境になるため、原理的に ^1H NMR で 48 本のシグナルが観測される。このようなゲスト分子の対称性とホスト骨格に由来する ^1H NMR のシグナル数の関係は、図 4 のように一義的に決まる。

実際、1,2-ジケトン 5 を 2 分子包接した 1' $\supset$ (5)₂ 錯体では、錯体 1' の配位子に由来する ^1H NMR シグナルが、包接前後で 2 本から 12 本に分裂した(図 5)。このことから、ゲストは S_4 対称性(図 4e)をとっていることが示された。そのジオメトリーは最終的に、X 線結晶構

造解析により確かめられた(図 6)。

2.3 AND 型二分子包接

広い空孔を有する錯体 1 内には、2 種類の異なるゲスト分子を選択的に包接することもできる。その際、個々のゲスト分子単独では包接されないが、それらが共存するときのみ包接が起こる現象、すなわち AND 型の二分子包接が観測された^{11,12)}。例えば、錯体 1 の水溶液に比較的大きなゲスト分子である *cis*-デカリン(6)とペリレン(7)をそれぞれ別々に加えて攪拌しても、包接は起きない。それに対し、6 と 7 を一緒に加えると、それぞれ

Fig. 5 ^1H NMR observations of the aromatic region of (a) empty 1' and (b) 1' $\supset$ (5)₂ in D_2O .

Fig. 4 The relationships between the guest symmetry and the maximum number of pyridine protons of 1' in the ^1H NMR spectra.

Fig. 6 The crystal structure of 1-(5)₂.

が1:1の比で包接された1-(6·7)錯体が選択的に生成した(図7)。この包接挙動は、ホスト-ゲスト分子間での電荷移動による溶液の色変化(無色から赤色)を誘起するため、視覚的にも瞬時に判別できる。また、ヘキサンとピレン等の組み合わせでもAND型の二分子包接が進行した。

Fig. 7 An AND bimolecular recognition on cage 1 and the UV-vis spectra in H₂O (a: 1+6+7, b: 1+7, c: empty 1).

2.4 動的フェロセン包接

錯体1は骨格に合計12+の電荷を有することから、その内部の電気化学的な環境にも興味を持たれる。実際、錯体1に包接されたフェロセン(8)は、Fe(II)の状態が安定化を受け、その酸化電位は酸化側に大きくシフトして観測された(図8)¹³⁾。また、電気化学的な酸化によりカチオン性になった8は、骨格との静電反発により

Fig. 8 Cyclic voltammograms of 8 in H₂O (a: in the presence of 1, b: in the absence of 1).

空孔内から放出された。このように、錯体1内では、ゲスト分子の物性変化および電気化学的な刺激による動的挙動が観測された。

3. 孤立ナノ空間での化学反応

次に我々は、自己組織化中空錯体1の内部空間におけるゲスト分子の反応制御を検討した。錯体骨格により外界から孤立されたその空間は、通常の溶液中とは異なる化学環境にあることから、特異な反応場として機能することが期待できる¹⁴⁾。我々は、前述の分子包接能の知見を基に、錯体1のナノサイズの空孔を最大限に生かすべく、包接された複数個のゲスト分子の新規な物性および反応性の探索を行った。

3.1 Diels-Alder 反応

錯体1内で、分子間 Diels-Alder 反応が著しく促進されることを見出した¹⁵⁾。例えば、水溶液中で錯体1に包接された2分子のナフトキノン9およびジエン10は、その濃縮効果により反応が加速され、室温24時間に対応する Diels-Alder 付加体11を定量的に与えた(図9)。また、より反応性の低いジエン12と9の Diels-Alder 反応では、さらに著しい加速効果(錯体1のない条件と比べて113倍)が観測された。

3.2 同一分子間[2+2]光環化反応

錯体内でのオレフィンの分子間[2+2]光環化反応では、上述のような反応の加速効果に加え、その立体および位置選択性も制御できる。なぜなら、錯体空孔の三次元的な形状に応じて、包接された分子の配向が厳密に規制されるからである。

アセナフチレン(13)の光環化反応では通常、シン体14およびアンチ体15の混合物を与えるが¹⁶⁾、球状の空

Fig. 9 Acceleration of Diels-Alder reactions of 9 with 10 or 12 within 1. Time course of the reaction of 9 and 12 (a : in the presence of 1 in H₂O, b : in the absence of 1 in H₂O, c : control experiment in CHCl₃).

間を有する錯体 1 内では、その空間に最適なシン体のみが定量的に生成した¹⁷⁾。この反応は、¹H NMR で簡単に追跡できる (図 10)。実際、オレフィン 13 の 2 分子包接錯体 1-(13)₂ の水溶液を室温で 30 分間光照射 (400 W, 高圧水銀灯) することで、シン体 14 が定量的に生成した。反応場に立体的に合わないアンチ体は生成しない。生成した 14 は、重クロロホルムのような有機溶媒

Fig. 10 ¹H NMR spectroscopic analysis (D₂O, r.t.) of the photodimerization of 13 within 1 (a : before irradiation, b : after irradiation for 0.5 h, c : after extraction with CDCl₃).

で錯体 1 内から容易に抽出できる。同様な立体選択的な光環化反応は、1,4-ナフトキノンにおいても進行した¹⁷⁾。

また、位置選択性の制御は、1-メチルアセナフチレン (13') を基質に用いた光環化反応で見出された¹⁷⁾。すなわち、本来生成してしまう 4 種類の環化付加体混合物の中で、空間制御によりシンの head-to-tail 体 14' が選択的にかつ定量的に生成した (スキーム 2)。上記の反応では、反応媒体となる錯体 1 の光分解が生じないため、生成物の抽出後に錯体を再利用できる。

Scheme 2 Regio/stereoselective photodimerization of 13' within 1.

3.3 異種分子間[2+2]光環化反応

2 種類の異なる分子間での [2+2] 光環化反応を選択的に進行させるには、より高度な反応制御が求められる¹⁸⁾。我々は、錯体 1 内での 2 種類のオレフィン 9 と 13 の光環化反応において、片方の基質 9 にかさ高い置換基 (R = OEt) を導入し、その取り込まれ方 (ペア選択性) を規制することで、選択的な光環化反応を達成した (スキーム 3)¹⁹⁾。本来この反応 (R = H) では、基質が統計的な比率で包接される (1-(9)₂ : 1-(9-13) : 1-(13)₂ ≡ 1 : 2 : 1) ため、光照射により 3 つの環化生成物の混合物を与える。一方で、置換基により基質のサイズを変えて、包接される分子の個数をコントロールすることで、異種ペアの包接がより有利になり、その結果、15 が選択的に生成する。

同様な戦略を用いることで、13 とマレイミド 16 の光環化反応が錯体 1 内でのみペア選択的に進行した¹⁹⁾。反応前後の ¹H NMR から、確かに、光照射により 2 種類の基質に由来するシグナルが完全に消失し、ヘテロな環化付加体 17 に由来するシグナルが観測された (図 11)。生成物を有機溶媒で抽出することで、ほぼ定量的にシン型の 17 を単離できた。

3.4 アルコキシシランの縮合反応

我々は、中空錯体 1' の孤立した内部空間で、本来不安定な環状のシラノール中間体 20 を選択的にかつ安定に合成・単離することに成功した²⁰⁾。通常、トリアルコキシシラン 18 は、水溶液中で容易に加水分解されて、

Scheme 3 Cross photodimerization of 9 (R = H, OEt) and 13 within 1 in H₂O.

Fig. 11 ¹H NMR spectroscopic analysis (D₂O, r.t.) of the cross photodimerization of 13 and 16 within 1 (a : before irradiation of 1⊃(13·16), b : after irradiation for 3 h, c : after extraction with CDCl₃).

Scheme 4 The condensation reaction of 18 to 20 within 1' in H₂O.

錯体内の 20 は、活性なシラノール (Si-OH) 部位を 3 つも残しているにもかかわらず、錯体骨格により三次元的に保護されているため、極めて安定に存在する。20 は錯体 1' 内でのみ生成し、また空孔から抽出できないことから、錯体内での 20 の合成は「シップーインーボトル合成」と呼べる²³⁾。

さらに我々は、上述のトリアルコキシシランの縮合反応で、その中間体にあたる不安定なシラントリオール

シラノール 19 を生じる。この不安定な中間体は分子間で脱水縮合を繰り返し、最終的に安定なシルセスキノキサン (シロキサンポリマー) を与える²¹⁾。これに対して、上記の反応を錯体 1' 内で行うと、包接された 3 分子の 18 が空孔内で連続的に加水分解-脱水縮合することで、環状の三量体 20 がほぼ定量的に生成した (単離収率 : 92% ; スキーム 4)。包接錯体 1'⊃20 の構造は、詳細な NMR 解析、質量分析²²⁾ および X 線結晶構造解析により決定した (図 12)。

Fig. 12 X-ray crystal structure of 1'⊃20 (Ar = *m*-tolyl).

21 およびシランテトラオール(二量体)22 さえも異なる中空錯体(ボウル型²⁴⁾ およびチューブ型²⁵⁾内で、選択的に合成することに成功した(図13)²⁶⁾。以上のように、形状やサイズの異なる自己組織化ナノ空間を適切に活用することで、その空間的な制御により、ねらいとする不安定化学種を選択的に作り上げることができた。

Fig. 13 Cavity-directed syntheses of 21 and 22 within coordination tube and bowl (crystal structures), respectively.

3.5 Wacker 型酸化反応

水を溶媒とする触媒反応の達成は、有用的な合成反応への1つの鍵となる²⁷⁾。我々は、錯体1の構成成分であるパラジウム錯体2を別途添加することで、錯体1内でスチレン(23)のワッカー型酸化反応が水中で触媒的に進行し、アセトフェノン(24)が収率82%で生成することを見出した(スキーム5)²⁸⁾。

Scheme 5 Wacker oxidation of styrenes by Pd(II)-catalyst within 1.

この反応では、錯体1が逆相移動触媒として機能し、有機層の基質を水層に抽出することで水溶性触媒との反応を促す。より疎水性の高い基質は、錯体内の反応生成物と容易に置換することで、反応が触媒的に進行する。還元された錯体2は、水中の溶存酸素により再酸化されて触媒反応が進むことが明らかになった(図14)。

Fig. 14 Schematic representation of reversed phase-transfer catalysis of 1 for the Wacker oxidation of 23.

おわりに

かご状錯体1の自己組織化を報告してから10年が過ぎようとしている⁶⁾。本稿で紹介したように、この錯体の内部空孔は分子認識場から分子反応場へとその働きを変えつつある。反応設計における我々の指針は、基質に官能基や保護基を直接導入することなく、また反応中心をルイス酸や遷移金属で直接固定することなく、あくまで孤立分子空間そのものの効果により反応を制御する点である²⁹⁾。このような反応系の特徴は、生物が長い進化の過程で淘汰洗練してきた酵素反応という精巧な分子認識・反応機構として保存されてきたものである。我々はその酵素反応のエッセンスを抽出し、あえて生体ができない反応を開発することに強い魅力を感じている。自己組織化分子がつくりだす孤立ナノ空間の潜在能力をどこまで引き出せるか、分子との知恵比べが続く。

謝辞 本研究成果は、千葉大学分析センター助教授山口健太郎博士、東京大学大学院工学系研究科助手(現・京都工芸繊維大学助教授)楠川隆博博士、ならびに文献記載の共同研究者との共同の成果であり、ここに感謝の意を表します。また本研究は、科学技術振興機構戦略的創造研究(CREST)および日本学術振興会科学研究費の支援のもとで行われたものであり、ここに深謝いたします。

(2004年3月2日受理)

文献

- Eds. by J. Szejtli, T. Osa, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 3 (1996), Pergamon, Oxford, U.K.
- (a) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1018 (1999); (b) A. Jasat, J. C. Sherman, *Chem. Rev.*, **99**, 931 (1999); (c) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 975 (1999); (d) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.*, **100**, 853 (2000); (e) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 759 (2001); (f) L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2382 (2001)
- (a) D. J. Cram, J. M. Cram, *Container Molecules and Their*

- Guests, 1994, Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K.; (b) R. Warmuth, J. Yoon, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 95 (2001); (c) H. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1488 (2002); (d) J. P. Bourgeois, M. Fujita, *Aust. J. Chem.*, **55**, 619 (2002)
- 4) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 417 (1998)
- 5) For a review: M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.*, 2001, 509
- 6) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature*, **378**, 469 (1995)
- 7) Coordination cage 1 is now commercially available from Wako Chemical Co. Ltd. (Pd-Nanocage[®])
- 8) (a) T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 3142 (1998); (b) *idem*, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1397 (1999); (c) T. Kusukawa, M. Yoshizawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 1879 (2001); (d) T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13576 (2002)
- 9) For our recent reports on coordination cages: (a) D. K. Chand, K. Biradha, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Chem. Commun.*, 2002, 2486; (b) Y. Kubota, K. Biradha, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 559 (2002); (c) S. Tashiro, M. Tominaga, T. Kusukawa, M. Kawano, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3267 (2003); (d) K. Kumazawa, K. Biradha, T. Kusukawa, T. Okano, M. Fujita, *ibid.*, **42**, 3909 (2003); (e) M. Yoshizawa, M. Nagao, K. Umemoto, K. Biradha, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Chem. Commun.*, 2003, 1808; (f) J.-P. Bourgeois, M. Fujita, M. Kawano, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9260 (2003); (g) M. Tominaga, M. Kato, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Chem. Lett.*, **32**, 1012 (2003)
- 10) M. Fujita, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 53 (1999)
- 11) M. Yoshizawa, M. Tamura, M. Fujita, submitted result.
- 12) (a) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. N. McCoy, *Nature*, **364**, 42 (1993); (b) S. Iwata, K. Tanaka, *Chem. Commun.*, 1995, 1491; (c) M. Inouye, K. Akamatsu, H. Nakazumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9160 (1997); (d) C. R. Cooper, T. D. James, *Chem. Commun.*, 1997, 1419
- 13) W.-Y. Son, T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11570 (2002)
- 14) (a) D. J. Cram, *Nature*, **356**, 29 (1992); (b) J. Kang, J. Rebek, Jr., *ibid.*, **385**, 50 (1997); (c) J. Kang, G. Hilmersson, J. Santamaria, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3650 (1998); (d) J. Kang, J. Santamaria, G. Hilmersson, J. Rebek, Jr., *ibid.*, **120**, 7389 (1998); (e) R. Warmuth, M. A. Marvel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1117 (2000); (f) M. Ziegler, J. L. Brumaghim, K. N. Raymond, *ibid.*, **39**, 4119 (2000); (g) R. Warmuth, M. A. Marvel, *Chem. Eur. J.*, **7**, 1209 (2001)
- 15) T. Kusukawa, T. Nakai, T. Okano, M. Fujita, *Chem. Lett.*, **32**, 284 (2003)
- 16) (a) V. Ramamurthy, *Tetrahedron*, **42**, 5753 (1986); (b) V. Ramamurthy, K. Venkatesan, *Chem. Res.*, **87**, 433 (1987); (c) H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, *Photochromism: Molecules and Systems*, eds H. Dürr, H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam, ch. 14 (1990); (d) H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 43 (2000)
- 17) M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1347 (2002)
- 18) (a) N. Haga, H. Takayanagi, K. Tokumaru, *Chem. Commun.*, 1998, 2093; (b) *idem*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 734 (2002)
- 19) M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Okano, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3243 (2003)
- 20) M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6311 (2000)
- 21) (a) R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 1409 (1995); (b) D. A. Loy, K. J. Shea, *ibid.*, **95**, 1431 (1995); (c) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *ibid.*, **96**, 2205 (1996)
- 22) Coldspray ionization mass spectroscopy (CSI-MS) method: (a) S. Sakamoto, M. Fujita, K. Kim, K. Yamaguchi, *Tetrahedron*, **56**, 955 (2000); (b) S. Sakamoto, M. Yoshizawa, K. Kusukawa, M. Fujita, K. Yamaguchi, *Org. Lett.*, **3**, 1601 (2001)
- 23) M. Ichikawa, *Adv. Catal.*, **38**, 283 (1992)
- 24) (a) M. Fujita, S.-Y. Yu, T. Kusukawa, H. Funaki, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 2082 (1998); (b) S.-Y. Yu, T. Kusukawa, K. Biradha, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2665 (2000)
- 25) M. Aoyagi, K. Biradha, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7457 (1999)
- 26) M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10454 (2001)
- 27) (a) D. V. McGrath, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3611 (1991); (b) K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, *Science*, **281**, 1646 (1998); (c) S. Kobayashi, S. Nagayama, T. Busujima, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8287 (1998)
- 28) H. Ito, T. Kusukawa, M. Fujita, *Chem. Lett.*, 2000, 598
- 29) V. Ramamurthy, *Nature*, **423**, 394 (2003)

PROFILE

吉沢道人 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻・助手 工学博士
〔経歴〕1997年東京農工大学工学部卒業, 1999年東京工業大学大学院総合理工学研究科修士課程修了, 2002年名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了, 日本学術振興会特別研究員を経て2003年より現職。〔専門〕錯体化学, 有機化学。〔連絡先〕e-mail: [redacted]

藤田 誠 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻・教授 工学博士
〔経歴〕1980年千葉大学工学部卒業, 1982年同大学院工学研究科修士課程修了, 同年(財)相模中央化学研究所研究員, 1987年東京工業大学工学博士取得, 1988年千葉大学工学部助手, 1991年同講師, 1994年同助教授, 1997年分子科学研究所錯体化学実験施設助教授, 1999年名古屋大学大学院工学研究科教授を経て2002年から現職。〔専門〕有機化学, 錯体化学。〔連絡先〕e-mail: [redacted]