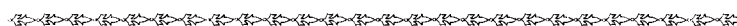


次世代精密分子制御法の開発

研究代表者 名大 工学研究科 教授 山本 尚

[ポスター発表]

- 1) 高分子担持型強酸触媒の設計 石原 一彰
- 2) ATPH を用いる三成分連結法:ジャスモン酸誘導体合成への応用 齊藤進
- 3) アミノ酸を基本骨格に持つ光学活性ヒドロキサム酸の合成 星野雄二郎
- 4) 芳香族鉛化合物を用いた軸性不斉化合物の合成 加納太一
- 5) ルイス酸触媒と有機金属反応剤を用いるイミンへの求核付加反応 畑中恵子
- 6) キラル脱離基を利用したオレフィンへの求電子付加反応 中村裕子
- 7) 不斉プロトン酸触媒のデザイン:触媒的混合型交差アルドール反応への応用 中台正和
- 8) LBA を用いるエナンチオ選択的ポリエン環化反応 石橋英章
- 9) 高活性ルイス酸触媒トリメチルシリルトリフルリイミドを用いる炭素-炭素結合生成反応 平岩幸浩
- 10) アクリル系モノマーのラジカル重合におけるルイス酸触媒による立体制御 幅上茂樹
- 11) BINAP-AgOTf/KF/18-crown-6 触媒系を用いるアルデヒド類の不斉アリル化反応 および不斉向山型アルドール反応 柳澤章



Highly Selective Molecular Synthesis of Next Generation

Hisashi Yamamoto
Professor, Nagoya University

Lewis acid catalysis is an important tool for the construction of organic molecules. This project has an impact on the research in Lewis acid chemistry. Design of ligand of Lewis acids leads to monomeric reagents and consequently to high reactivity. Furthermore, upon coordination with designed ligand the new Lewis acid catalyst exhibits new selectivity. A variety of Lewis acids, Brønsted acids, and combination catalysts were developed. These catalysts are highly effective for various organic transformations, for example, asymmetric protonation, catalytic esterification, catalytic amidation, and asymmetric aldol synthesis, which have hitherto been impossible to achieve by classical catalysts. Critical concepts for the designing Lewis acid catalysis are also described by these studies.

次世代精密分子制御法の開発

山本 尚

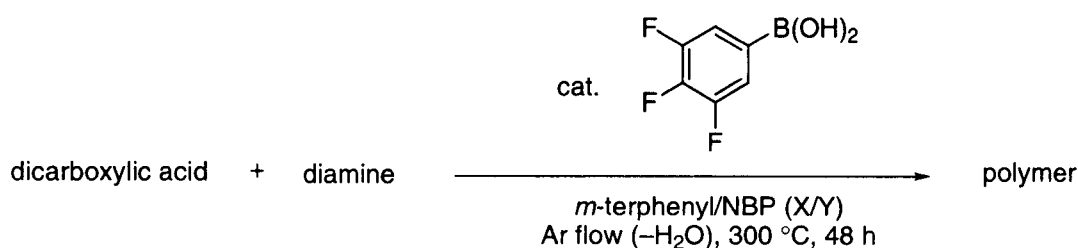
名古屋大学大学院工学研究科 教授

はじめに

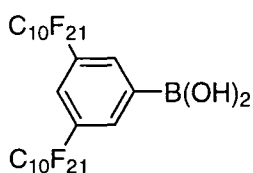
有機物質の炭素骨格を効果的に作り上げる上で重要なルイス酸触媒の研究に新展開を生み出した。反応剤どうしの会合を抑え、高い反応性を与えると同時に、固有の反応場を与え、必要な選択性を与えるための反応場を獲得することを目的として、様々なルイス酸触媒、ブレンステッド酸触媒、及びそれらの組み合わせ触媒等を開発した。その結果、従前の技術では不可能であった触媒的な不斉プロトン化、エステル化、アミド化、不斉アルドール合成等が可能となった。さらに、これによって、今後一層進化したルイス酸触媒設計のための重要な指針を示した。以下にいくつかの具体的なテーマについて研究経過と成果の概要を示す。

1. ルイス酸触媒を用いるアミド化、エステル化反応の開発

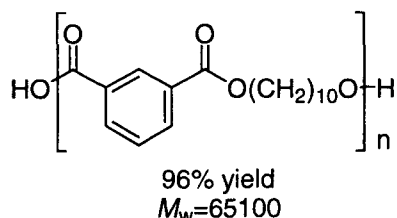
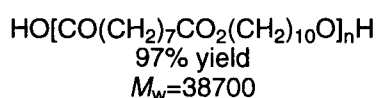
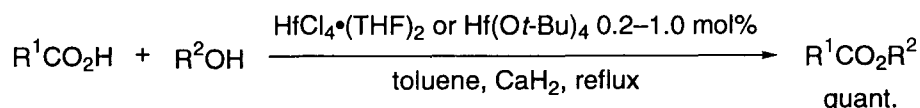
1996年に3,4,5-トリフルオロフェニルホウ酸がカルボン酸とアミンの1:1混合物からの直接脱水縮合触媒として有効であることを見出している。今回、同触媒を用いて、ジカルボン酸とジアミンの触媒的 direct 重合に成功した。反応溶媒として *m*-ターフェニルと *N*-ブチルピロリジノン(NBP)を10:1(v/v)の混合比で用いることにより、最高300°Cまで反応温度を上げることができた。本反応により、1万を越える平均分子量をもつアラミドが容易に合成出来るようになった。本反応により副生成するものが水のみであり、環境保全型の触媒システムとなっている。



更に、回収が困難な3,4,5-トリフルオロフェニルホウ酸の代わりに、3,5-ビス(パーフルオロデシル)フェニルホウ酸が回収容易なアミド縮合触媒として利用出来る。このホウ酸はパーフルオロアルカンとの親和性に優れ、フッ素溶媒/有機溶媒の二相系で反応を行うことができ、反応後、ホウ酸触媒はフッ素溶媒相にのみ存在し、生成するアミドは有機相にのみ存在する。この性質を利用して触媒を含んだフッ素溶媒相を繰り返しアミド化反応に再利用できる。

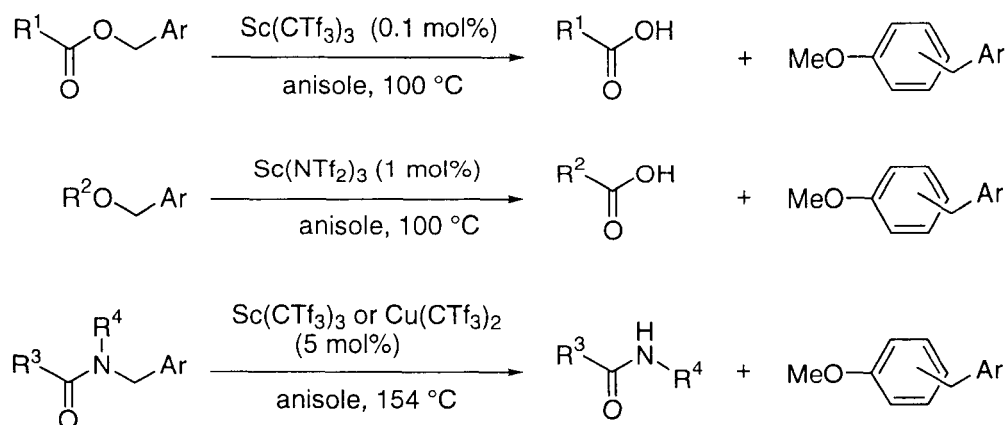


エステルは生体から医療材料、繊維などを校正する重要な官能基であるが、既存の合成法は、環境保全や原子効率の点で必ずしも好ましい反応とは言えない。微量の触媒存在下、カルボン酸とアルコールを 1:1 で直接脱水縮合させる反応こそ真に実用的なエステル化反応と言える。そこで、エステル化反応の脱水縮合触媒として様々な金属塩をスクリーニングした結果、四価のハフニウム塩が極めて高い活性を持つことを見出した。0.2-1.0 mol%の触媒存在下、様々なカルボン酸とアルコールの 1:1 混合物をトルエンまたはキシレン中で加熱する実験を行った。生成する水は反応フラスコ上部に連結したソックスレー管中の水素化カルシウムを用いて共沸除去した。その結果、3級アルコールを除くいずれの基質を用いても高収率でエステルが得られることがわかった。また、ポリエステル化においても高収率で高分子量のポリマーが得られた。興味深いことに四価のチタン化合物とは異なり、本触媒ではエステルとアルコールのエステル交換反応は進行しなかった。このことからチタンとは異なる機構で反応が進行しているものと考えられる。

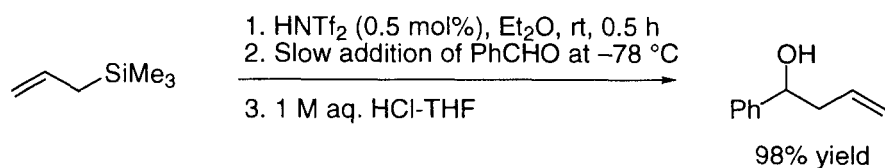


2. 高活性酸触媒の設計

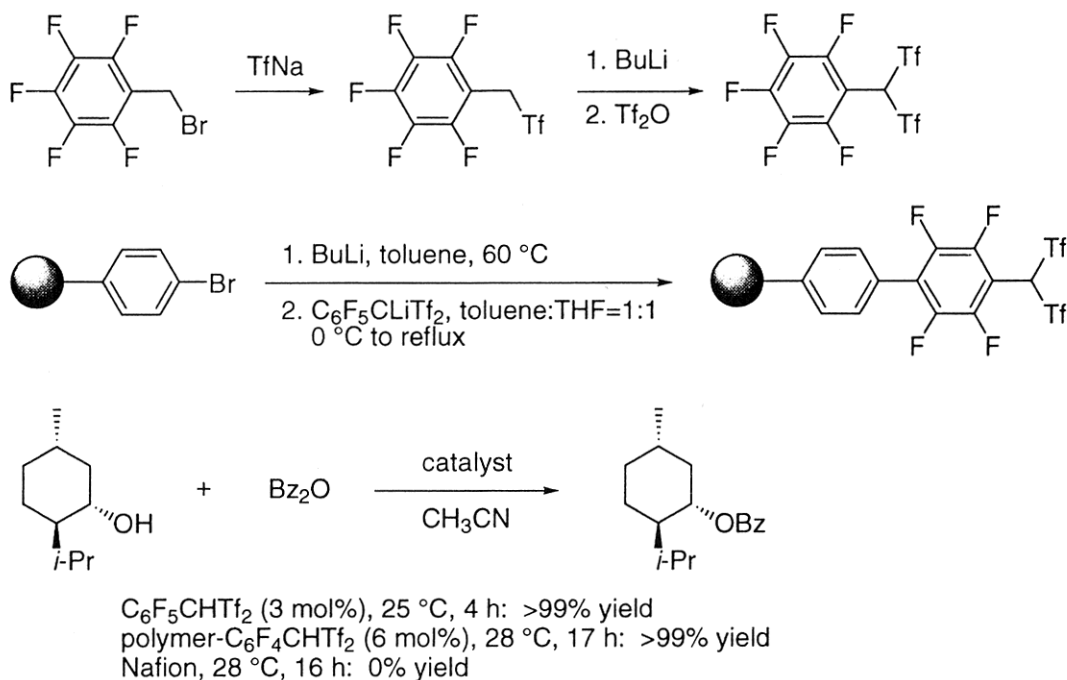
脱ベンジル化反応は通常 Pd/C 等の不均一触媒存在下水素化分解によって行われるが、コンビナトリアル合成等の固相合成には使用できない。今回、トリス（トリフリル）メタン及びそのスカンジウム塩がベンジルエステル、ベンジルーテル及びベンジリアミドの脱ベンジル化反応の均一酸触媒として極めて優れていることがわかった。また、ベンジリアミドの脱ベンジル化については Cu(OTf)₂ も有効であることがわかった。これらの反応は溶媒に用いるアニソールが基質に対してフリーデル・クラフツ型の反応を起こすことによって進行する。



トリメチルトリフルリイミド ($\text{Me}_3\text{SiNTf}_2$) はトリメチルシリルトリフラート (Me_3SiOTf) よりも強いルイス酸であることが知られている。しかし、ルイス酸性が強すぎ、有機反応の酸触媒として利用することが困難とされてきた。今回、種々の反応条件を検討したところ、 $\text{Me}_3\text{SiNTf}_2$ がトリメチルシリル求核剤とカルボニル化合物との炭素-炭素結合生成反応の触媒として非常に有効であることがわかった。 HNTf_2 (0.5 mol%) とアリルトリメチルシランをジエチルエーテル中、室温で 30 分間攪拌して系中で $\text{Me}_3\text{SiNTf}_2$ を調製し、その混合溶液にベンズアルデヒドを 2 時間かけてゆっくり加えたところ、ホモアリルアルコールが 98% 収率で得られた。 $\text{Me}_3\text{SiNTf}_2$ は桜井-細見アリル化反応同様、向山アルドール反応の触媒としても有効であった。いずれの場合も、触媒と求核剤の混合溶液にカルボニル化合物をゆっくり加えることが副生成物の生成を抑えるのに重要であった。また、溶媒についても検討したところ、通常これらの反応に良く使われるジクロロメタンより毒性の少ないジエチルエーテルやクロロベンゼンが効果的であることがわかった。



ポリマー担持型プレンステッド酸の中でも酸触媒となり得る強い酸性プロトンを持つものは、ナフイオン®以外にほとんど例がない。今回、超強酸であるペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンを初めて合成し、これをポリスチレン樹脂に担持することに成功した。ペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンは相当するベンジルプロミドから 2 段階で収率よく合成できた。このものはカルボン酸無水物によるアルコールのアシル化反応に対し、優れた触媒活性を示した。また、興味深いことにペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンに対する求核置換反応はパラ位特異的に起こることがわかった。

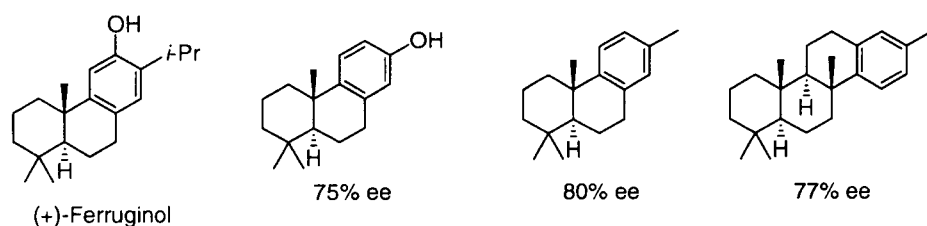
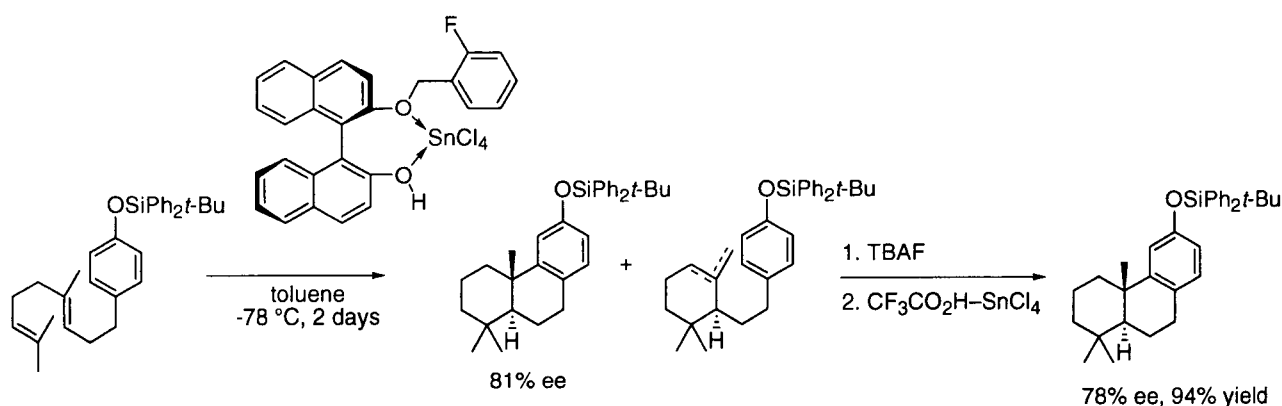


この位置特異性を利用して、ペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンのリチウム塩のパラ位にポリスチレン樹脂のフェニルアニオンを反応させることによって、強酸担持型ポリスチレンを合成した。この固体酸触媒はペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタン同様にアシル化反応に対し優れた触媒活性を示した。また、他にもアセタール化反応、フリーデル・クラフツアシル化反応、カルボン酸のエステル化反応、向山アルドール反応、桜井-細見アリル化反応にも有効であることを確かめた。反応後は濾過によって触媒を回収し、再利用できることを確認した。

3. ルイス酸複合型キラルプレンステッド酸(LBA)を用いるエナンチオ面区別反応の開発

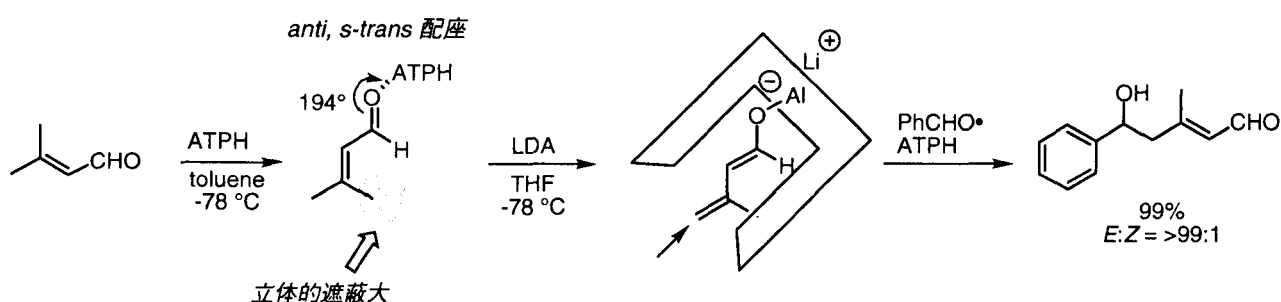
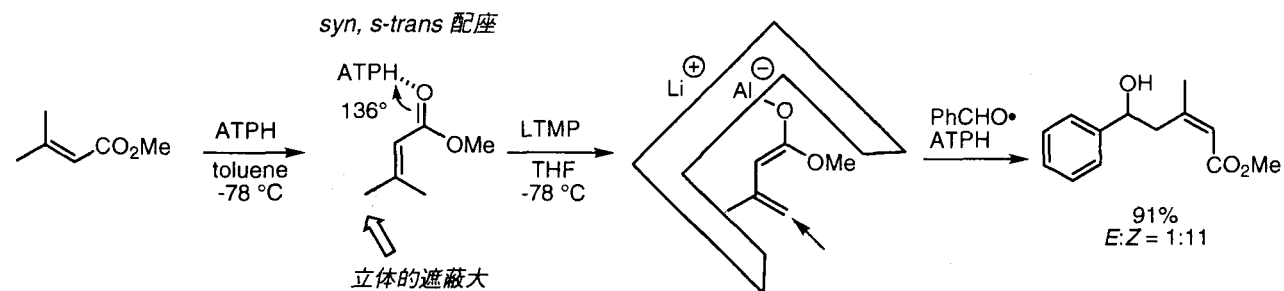
酵素触媒によるポリプレノイド類の連続的環化反応は一挙に多環状テルペノイド類の炭素骨格を構築すると同時にすべての絶対立体化学を制御する極めて理想的かつ効率的な合成法である。しかし、この種の反応を人工的におこなった例はない。今回、四塩化スズ-光学活性ピナフトール誘導体というルイス酸複合型キラルプレンステッド酸(LBA)を酵素の代わりに用いることで世界で初めてバイオミメティックエナンチオ選択的ポリエン環化反応に成功した。特に、基質末端が水酸基ではなく、より反応性の低い芳香族炭化水素によってカルボカチオンを補足するタイプのホモ(ポリプレニル)ベンゼン誘導体のエナンチオ選択的環化反応にも成功した。反応はLBAを用いて2日攪拌させ、目的の三環性化合物を81% eeで得た。モノ環化副生成物はトリフルオロ酢酸-四塩化スズ(アキラルLBA)を用い、ジアステレオ選択的に環化させることで、ほとんどエナンチオ選択性を低下させることなく高収率で目的の三環性化合物に誘導出来ることを新たに見出した。得られた生成物は(+)-フェルギノールをはじめ、多くのジテルペノイド天然物の中

間体となる。また、本手法はさらに長いホモファーネシルトルエンにも有効であり、四環性天然物を 65% 収率、77% ee で得ることに成功した。



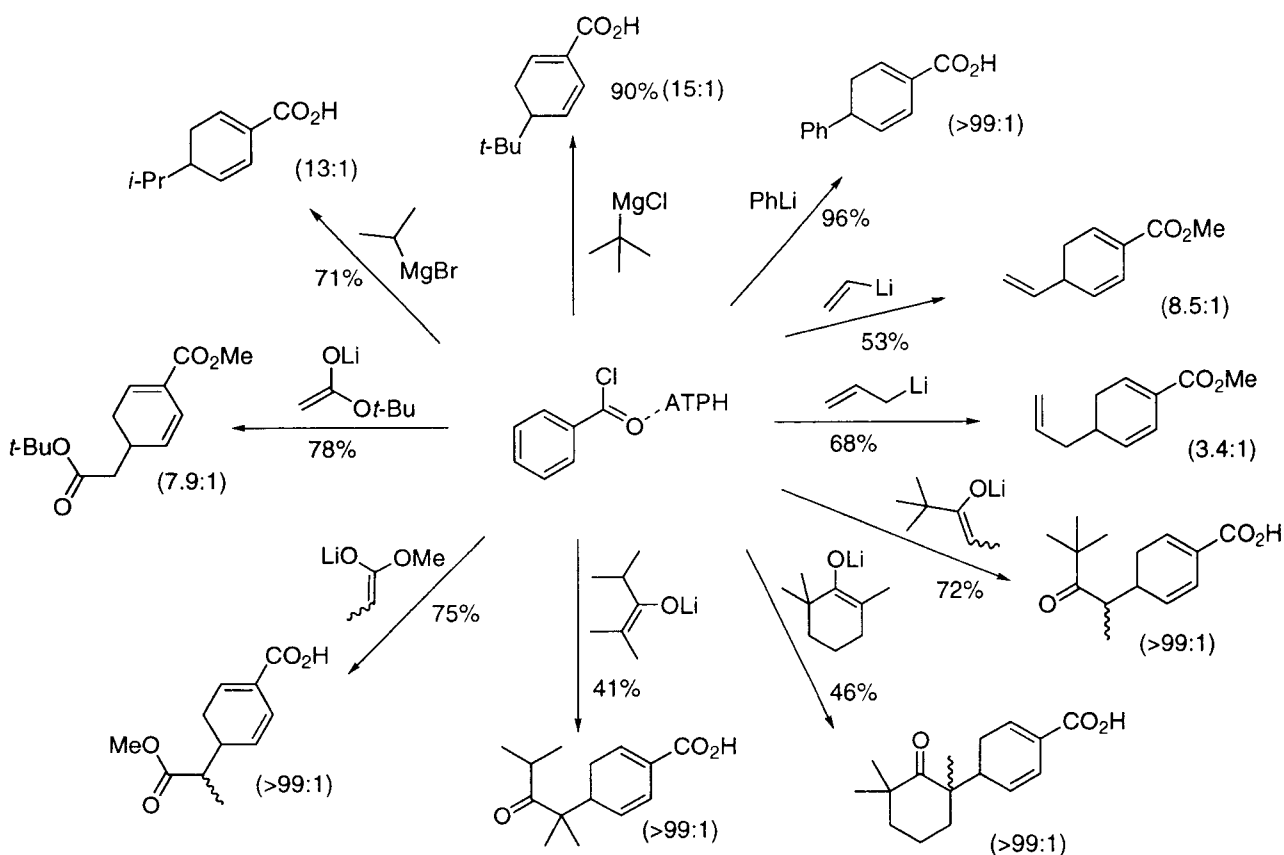
4. アルミニウム トリス (2,6-ジフェニルフェノキド) (ATPH) を用いる分子認識： α,β -不飽和カルボニル化合物の位置、および立体選択的新規合成法

既に、デザイン型ルイス酸、アルミニウム トリス (2,6-ジフェニルフェノキド) (ATPH) を 2 種の異なるアルデヒドの混合系に作用させた後、LDA や LTMP を用いて脱プロトン化を行うと、新規な γ -選択的混合系交差アルドール反応が進行することを見出している。今回、 β,β -2 置換- α,β -不飽和アルデヒドとエステルでは、 γ -選択的交差アルドール反応によって生成する α,β -不飽和基の立体選択性 (*E* or *Z*) が逆転することを見出した。この選択性の違いを説明するために、アルデヒドとエステル、それぞれの ATPH 錯体の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、各々のカルボニル化合物に対する ATPH の配位形式の違いと ATPH の配位子の立体的影響の違いによって選択性が逆転することが示された。同時に脱プロトン化によって生じるアルデヒドとエステル、それぞれのジエノラートの構造と反応性の違いを低温 NMR, NOE 実験で確認した。この手法を β -位に異なる置換基を持つ基質に適用したところ、従来法では得ることが困難な位置、および立体選択的 γ -位のアルキル化が実現した。



5. ATPH 存在下、芳香族酸塩化物に対する有機金属反応剤の脱芳香族的求核付加反応

既に、デザイン型ルイス酸、アルミニウム トリス (2,6-ジフェニルフェノキド) (ATPH) を芳香族アルデヒドや芳香族ケトンに配位させることにより、幾つかの有機リチウム反応剤がベンゼン環上に付加することを見い出している。今回、芳香族酸塩化物を用いて反応を行ったところ、他の芳香族カルボニル化合物ではほとんど反応が進行しなかった MeLi、リチウム酢酸エステルエノラートや有機グリニヤール反応剤さえも、効果的に脱芳香族化を伴う共役付加が円滑に進行することを見い出した。ATPH-ベンズアルデヒド錯体と ATPH-安息香酸塩化物錯体それぞれの単結晶 X 線構造解析によって、これらの化合物の反応性の違いが明らかとなった。ベンズアルデヒドの場合、ATPH は配位の前後でその構造をほとんど変化させていないのに対し、安息香酸塩化物では、3つのフェニル基が互いに向かい合って π - π スタッキングに基づくサンドイッチ構造をとって、より反応性の高いこの錯体を安定化していることが分かった。



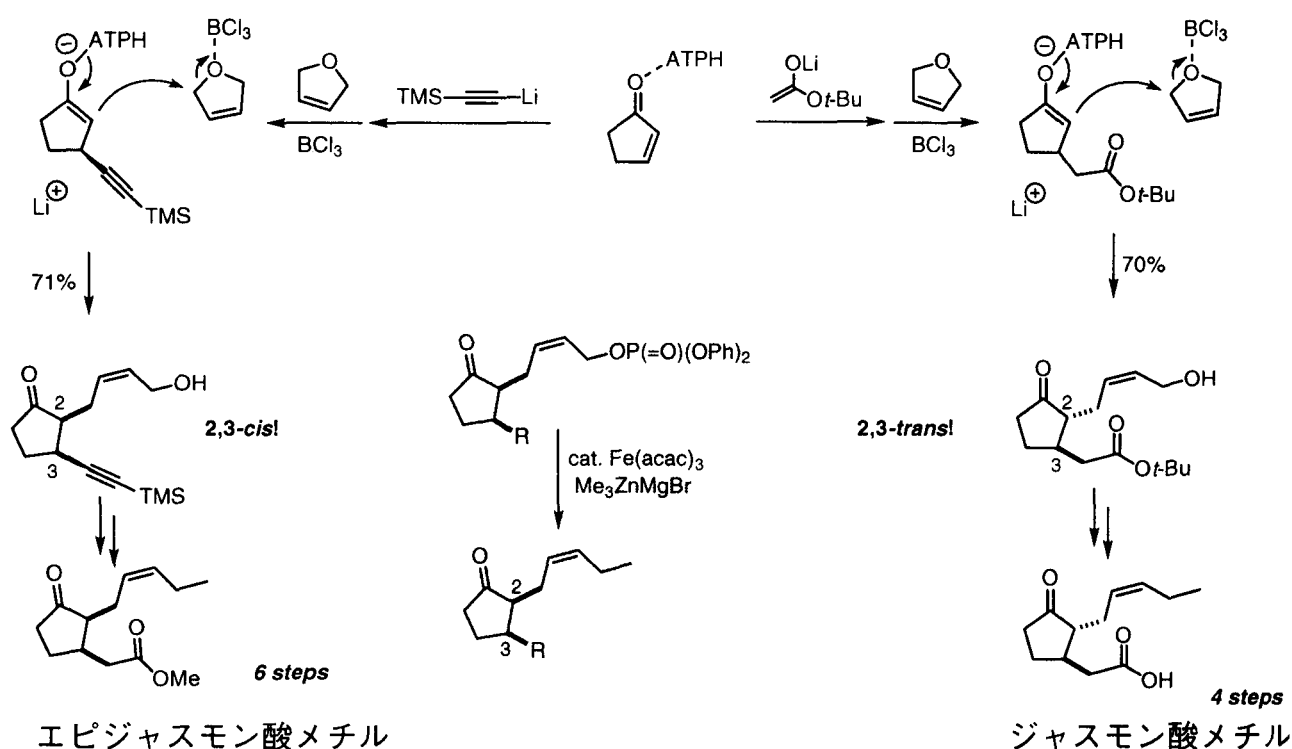
6. 芳香族鉛化合物を用いるアニリン類のカップリング反応

アニリン化合物は金属触媒の配位子として多数知られている。しかし、アニリンの芳香族環への位置選択的な官能基の導入は一般的に難しい。従って不斉金属触媒を指向したキラルな軸不斉アニリン化合物の一般的な合成法は全くの未開発であった。上記の芳香族鉛化合物を用いるカップリング法をアニリン類に適用した。この際、アニリンと芳香族鉛化合物との直接的な反応は進行しない。代わりに、アニリン類を *t*-BuMgCl でメタル化して生成するマグネシウムアニリドを用いることにより、芳香族鉛化合物へのトランスメタル化が効果的に起こり、アニリンのオルト位で一つのアリール基のみが導入されたカップリング体を高収率、高位置選択的に与えることを見出した。

7. ATPH を用いる新しい三成分連結法の開発 2 : ジャスモン酸誘導体合成への応用

既に、アルミニウム トリス(2,6-ジフェニルフェノキシド) (ATPH) とリチウムエノラートを用いる α,β -不飽和ケトンに対するマイケル付加反応を開発し、この手法の高い求核剤一般性を証明した。今回、この手法の合成的応用として、新しい三成分連結法を実現した。この手法における三成分とは (1) 有機リチウム反応剤 (2) ATPH-2-シクロペンテン-1-オン錯体 (3) ルイス酸-2,5-ジヒドロフラン錯体である。こ

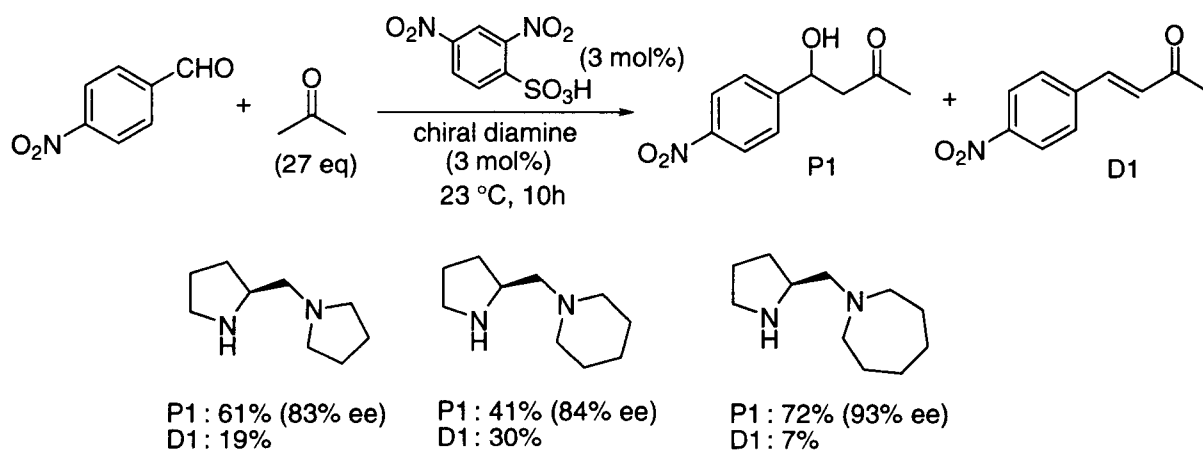
れらを順次加えることにより、プロスタグランジン誘導体やジャスモン酸誘導体のように、 ω 鎖とシスオレフィンを生クロペンタノンの β -位と α -位にそれぞれに持つ化合物を効率的に得ることに成功した。この際、最初に Michael 付加を起こす有機リチウム反応剤のサイズが小さくなるに従って、2,3-シス選択性に大きく片寄るという事実を発見した。類似の三成分連結反応は幾つか知られているが、2,3-トランス選択性しか通常得られないことから、最初の 2,3-シス選択的三成分連結反応が達成された。この知見を利用して、エピジャスモン酸メチルを既存の手法と比較し、最短行程で合成することに成功した。



8. ジアミン-プロトン酸、ジアミン-ルイス酸触媒を用いる不斉 Direct アルドール反応

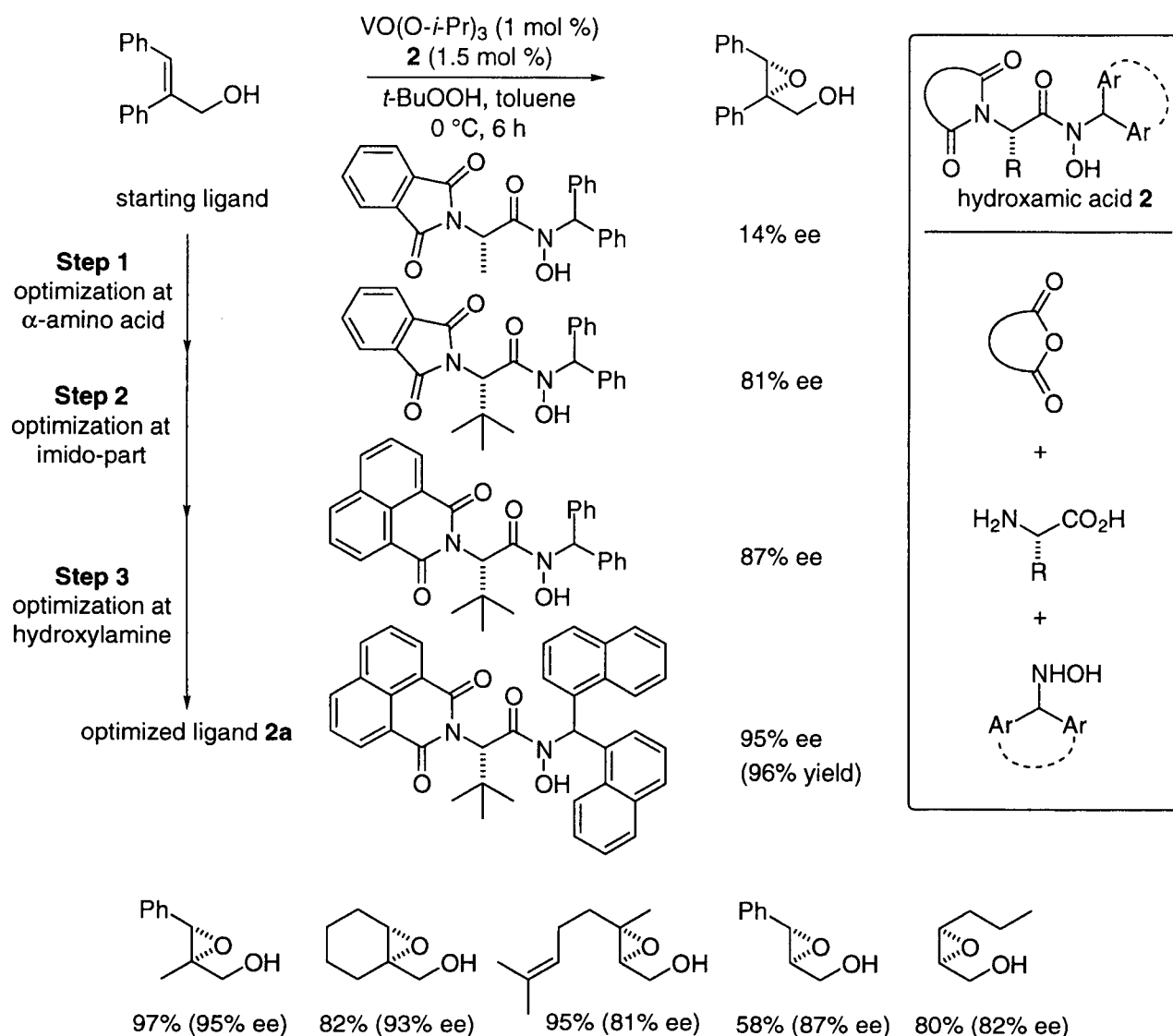
不斉 Direct アルドール反応最近目覚ましい発展を遂げている。しかし Direct アルドール反応の問題は、脱水反応、オリゴメリゼーション、自己縮合などの副反応が抑えにくく、それらが反応基質に大きく依存する点である。また、既存の触媒系では、触媒効率が必ずしも高くない。今回、アミノ酸から容易に誘導できる様々なキラルジアミンとプロトン酸あるいはルイス酸とを組み合わせアセトンと各種アルデヒドとの不斉 Direct アルドール反応を検討したところ、まずまずの触媒効率（最高 73 回転）と光学収率でアルドール体が得られることを見出した。この際、ルイス酸よりもプロトン酸の方がより大きな反応速度の上昇が見られ、またプロトン酸の酸性が大きい方が、反応速度の加速が著しいことを発見した。しかし予

想通り、本系でもアルデヒドの種類が脱水のしやすさと大きく関わっている。そこで脱水反応を抑えるために各アルデヒドに対してジアミンを幾つかスクリーニングしたところ、アルデヒドに応じて最適なジアミンがあることが分かった。



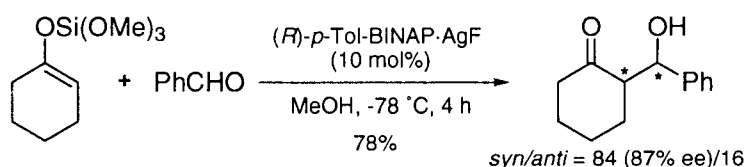
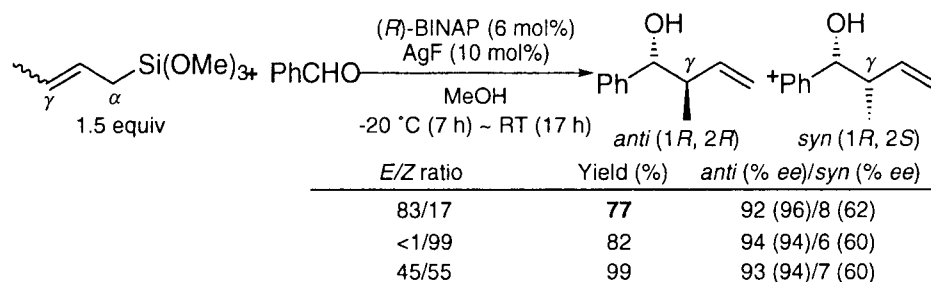
9. 軸不斉を持つ光学活性ヒドロキサム酸の設計

軸不斉を有する骨格として良く知られたピナフチル骨格を持つ新規ヒドロキサム酸配位子を合成し、不斉エポキシ化反応における不斉配位子としての機能を検討した。いくつかの特徴的なヒドロキサム酸を合成してエポキシ化反応を行ったところ、立体的に嵩高いアミノ酸誘導体配位子が良好な結果を与えることが判明した。反応条件を種々検討した後、様々な基質で不斉エポキシ化反応を行い、この反応の適用範囲を検討した。最も良い結果が得られたのは二置換型のアリルアルコールでエナンチオ選択性はバナジウム触媒を用いたこれまでの反応で最高の 95% ee を与えた。また、この配位子の X 線結晶構造解析を行ったところ、分子内での水素結合が示唆され、それに基づいて不斉エポキシ化反応における反応の推定遷移状態構造を考察した。

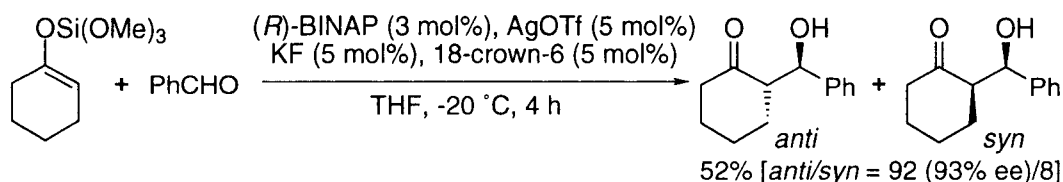
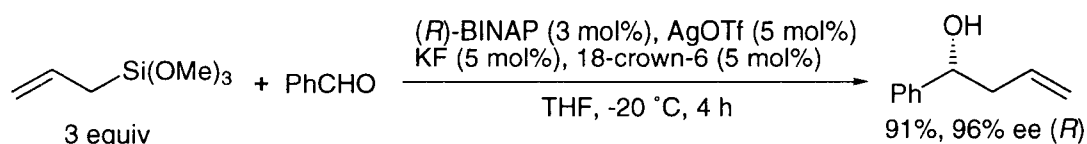


1.0. 光学活性ジホスフィン・銀錯体を用いる触媒的不斉反応の開発

毒性のあるスズ化合物を全く使用しない触媒的不斉反応の開発を目指して、さらにこのアリル化反応に関して詳しく検討を行った。(R)-BINAP・フッ化銀触媒の存在下で γ -アルキル置換型アリルシラン化合物であるクロチルトリメトキシシランとベンズアルデヒドとの反応を行ったところ、 γ 付加体のみを与え、しかもクロチルシランの二重結合のE/Z比に拘わらず高いアンチ選択性とエナンチオ選択性が得られた。また、この新しい触媒システムと反応条件をトリメトキシシリルエノールエーテルに応用することにより、シン選択的不斉アルドール反応にも成功した。例えば、ベンズアルデヒドとの反応では、(R)-p-Tol-BINAP-AgF錯体を触媒として用いて、 $-7\text{ } ^\circ\text{C}$ で4時間反応させることにより、目的とする付加体が良好なシン選択性およびエナンチオ選択性で得られる。



さらにアリルシラン化合物によるアルデヒド類の不斉アリル化およびシリルエノールエーテルによる不斉アルドール反応の検討を行った。まず、アリルトリメトキシシランを用いるアルデヒド類の不斉アリル化反応において、フッ化銀以外の様々な銀化合物と BINAP から成るキラル銀錯体に各種フッ素化合物を添加して調製した触媒の反応性を比較した結果、BINAP-AgOTf 錯体にフッ化カリウムと 18-クラウン-6 エーテルを加えたものを触媒に用いて、THF 中で反応を行った場合に、良好な化学収率と高いエナンチオ選択性が得られることがわかった。また、この新しい触媒システムと反応条件をトリメトキシシリルエノールエーテルに応用したところ、BINAP-AgF 錯体の場合とは逆にアンチ選択的に不斉アルドール反応が進行することも見出した。例えば、ベンズアルデヒドとの反応では、(*R*)-BINAP を 3 mol%、それ以外の触媒を 5 mol%ずつ用いて、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 4 時間反応させることにより、目的とする付加体が良好なアンチ選択性およびエナンチオ選択性で得られる。



文献：

- 1) Aluminum bis(trifluoromethylsulfonyl)amides: New highly efficient and remarkably versatile catalysts for C-C bond formation reactions, A. Marx, H. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 178 (2000).
- 2) Homogeneous debenzoylation using extremely active catalysts: Tris(triflyl)methane, scandium(III) tris(triflyl)methide, and copper(II) tris(triflyl)methide, K. Ishihara, Y. Hiraiwa, H. Yamamoto, *Synlett*, 2000, 80.
- 3) A practical synthesis of optically active(R)-2-propyloctanoic acid: Therapeutic agent for alzheimer's disease, T. Hasegawa, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 423(2000)
- 4) Catalytic Enantioselective Protonation of Lithium Enolates with Chiral Imides, A. Yanagisawa, T. Watanabe, T. Kikuchi, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **65**, 2979 (2000).
- 5) Direct polycondensation of carboxylic acids and amines catalyzed by 3,4,5-trifluorophenylboronic acid, K. Ishihara, S. Ohara, H. Yamamoto, *Macromolecules*, **33**, 3511,(2000)
- 6) Asymmetric mannich-type reactions of aldimines with a chiral acetate, S. Saito, K. Hatanaka, H. Yamamoto, *Org. Lett*, **13**, 1891,(2000).
- 7) Design of optically active hydroxamic acids as ligands in vanadium-catalyzed asymmetric epoxidation, Y. Hoshino, N. Murase, M. Oishi, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **73**, 1653,(2000).
- 8) Asymmetric aldol reaction of enol trichloroacetate catalyzed by(S, S)-(EBTHI)ticl(Ome), A. Yanagisawa, K. Asakawa, H. Yamamoto, *Chirality*, 421, (2000).
- 9) Molecular recognition of carbonyl compounds using aluminum tris (2,6-diphenylphenoxide)(ATPH): New regio- and stereoselective alkylation of α, β -unsaturated carbonyl compounds, S. Saito, M. Shiozawa, T. Nagahara, M. Nakadai, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7847 (2000).
- 10) Enantioselective protonation of silyl enol ethers and ketene silyl acetals with Lewis acid-assisted chiral Brønsted acids: Reaction scope and mechanistic insights, S. Nakamura, M. Kaneeda, K. Ishihara, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8120 (2000).
- 11) Enantioselective biomimetic cyclization of isoprenoids using Lewis acid-assisted chiral Brønsted acids: Abnormal Claisen rearrangements and successive cyclizations, S. Nakamura, M. Kaneeda, K. Ishihara, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8131 (2000).
- 12) Regio- and Enantioselective Siloxybutylation at the more hindered α -site of unsymmetrical ketone using chiral aluminum trisnaphthoxide, S. Saito, M. Nakadai, H. Yamamoto, *Synlett*, 2000, 1107.
- 13) Aluminum tris(2,6-diphenylphenoxide)-ArCOCl complex for nucleophilic dearomatic functionalization, S. Saito, T. Sone, M. Murase, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10216(2000).
- 14) Chiral SEM ether-tin tetrachloride as an enantioselective hydroxymethylating reagent for trisubstituted alkenes, K. Ishihara, H. Nakamura, H. Yamamoto, *Synlett*, 2000, 1245.
- 15) Novel α -amino acid-based hydroxamic acid ligands for vanadium-catalyzed asymmetric epoxidation of allylic alcohols, Y. Hoshino, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10452(2000).
- 16) Pyrolysis of benzenediazonium bis(trifluoromethanesulfonyl)methide, K. Ishihara, A. Hasegawa, H. Yamamoto, *Journal of Fluorine Chemistry*, **106**,(2000)139.
- 17) Direct condensation of carboxylic acids with alcohols catalyzed by hafnium(IV)salts, K. Ishihara, S. Ohara, H. Yamamoto, *Science*, **290**, (2000)1140.
- 18) Direct coupling of anilines with aryllead triacetates, S. Saito, T. Kano, Y. Ohyabu, H. Yamamoto, *Synlett*, 2000, 1676.
- 19) Scope and limitations of chiral β -[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] oxazaborolidine catalyst for use in the Mukaiyama aldol reaction, K. Ishihara, S. Kondo, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **65**, 9125 (2000).
- 20) Enantioselective aldol reaction of trimethoxysilyl enol ethers with aldehydes catalyzed by *p*-Tol-BINAP \cdot AgF complex, A. Yanagisawa, Y. Nakatsuka, K. Asakawa, H. Kageyama, H. Yamamoto, *Synlett*, 2001, 69.
- 21) Asymmetric mannich-type reaction with a chiral acetate: effect of Lewis acid on activation of aldimine, S. Saito, K. Hatanaka, H. Yamamoto, *Tetrahedron*, **57**, 875 (2001).
- 22) Enantioselective biomimetic cyclization of homo(polyprenyl)arenes. A new entry to (+)-podocarpa-8, 11, 13-triene diterpenoids and(-)-tetracyclic polyprenoid of sedimentary origin, K. Ishihara, H. Ishibashi, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1505(2001).