



T. Hayashi

Der auf dieser Seite vorgestellte Autor veröffentlichte kürzlich seinen **25. Beitrag** seit 2000 in der *Angewandten Chemie*:

„High Performance of a Palladium Phosphino-oxazoline Catalyst in the Asymmetric Arylation of Cyclic N-Sulfonyl Ketimines“: C. Jiang, Y. Lu, T. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9936–9939; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10094–10097.

## Tamio Hayashi

<b>Geburtstag:</b>	16. Februar 1948
<b>Stellung:</b>	Principal Scientist, Institute of Materials Research and Engineering (IMRE) Professor, National University of Singapore (NUS)
<b>E-Mail:</b>	tamioh@imre.a-star.edu.sg; chmtamh@nus.edu.sg
<b>Werdegang:</b>	1970 BS, Universität Kyoto 1975 Promotion bei Makoto Kumada, Universität Kyoto 1976–1977 Postdoktorat bei Louis S. Hegedus, Colorado State University
<b>Preise:</b>	<b>1991</b> IBM Japan Science Prize; <b>2003</b> The Chemical Society of Japan Award; <b>2004</b> Thomson Scientific Research Front Award; <b>2007</b> Ryoji Noyori Prize, Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan; <b>2008</b> Arthur C. Cope Scholar Award, American Chemical Society; <b>2010</b> Medaille am Violetten Band (Shiju hōshō) des japanischen Kaisers; <b>2013</b> Foundation Lectureship Award in Organic Chemistry, Federation of Asian Chemical Societies
<b>Forschung:</b>	1) Präparative organische Chemie: selektive organische Synthesen mit Übergangsmetallkatalysatoren, speziell neue C-C-Kupplungsreaktionen; 2) Organometallchemie: mechanistisches Verständnis katalytischer Reaktionen über die Charakterisierung von Schlüsselintermediaten und Kinetikstudien; 3) Katalyse: asymmetrische Katalyse, Entwicklung katalytischer asymmetrischer Reaktionen und Entwurf neuer chiraler Liganden für metallkatalysierte Reaktionen.
<b>Hobbies:</b>	Segelregatten, Sportwettkämpfen zuschauen

**Mein Lieblingsspruch ist: ... „Neugierde erhält jung“.**

**M**ein Lieblingsgetränk ist ... grüner Tee aus Japan, Taiwan oder China.

**W**enn ich mir ein Alter aussuchen könnte, wäre ich ... 18 Jahre alt und Student an der Uni. Doch ich möchte nicht nochmals für die Aufnahmeprüfung lernen müssen!

**M**eine liebste Tageszeit ist ... der Morgen, wenn ich ein entspannendes Bad nehme, bevor ich in die Arbeit gehe.

**M**eine liebste Art einen Urlaub zu verbringen ist ... im Bett zu bleiben, halb dösend und halb sinnierend.

**D**as Geheimnis, ein erfolgreicher Wissenschaftler zu sein, ist ... zu glauben, man sei ein erfolgreicher Wissenschaftler (selbst wenn man es nicht ist).

**M**eine liebste Namensreaktion ist ... die Claisen-Kondensation, durch die aus Estern mit  $\alpha$ -Wasserstoffatomen und einer Base wie Natriummethoxid  $\beta$ -Ketoester entstehen. Das ist die beste Reaktion, um Studenten die Triebkraft chemischer Reaktionen zu vermitteln.

**M**ein Hauptcharakterzug ist: ... Ich mache mir nie Sorgen.

**M**ein Lieblingsmaler ist ... Hokusai Katsushika, ein japanischer Ukiyo-e-Maler, der für seine Farbholzschnittserie *36 Ansichten des Berges Fuji* berühmt ist.

**M**ein Lieblingsmusiker ist ... Takuro Yoshida, ein japanischer Singer-Songwriter. Er ist der charismatischste Musiker meiner Generation.

**M**eine Lieblingsbücher sind ... Romane von Haruki Murakami, vor allem *Hard-Boiled Wonderland und das Ende der Welt*.

**D**ie Begabung, die ich gerne hätte, ist ... lange aufmerksam sein zu können.

**M**ein Motto: ... „Keep Smiling“.

**D**ie aktuell größte Herausforderung für Wissenschaftler ist ... wissenschaftlichen Laien Wertschätzung der Naturwissenschaften zu vermitteln.

**A**uf meine Karriere rückblickend ... habe ich ein Riesenglück mit großartigen Lehrern und engagierten Mitarbeitern gehabt.

**M**ein letzter Kneipenbesuch ... war vor ein paar Wochen, als ich Besucher aus Japan in einen Pub im japanischen Stil in Singapur eingeladen hatte.

# Interview

## Hat sich Ihre Herangehensweise an die Veröffentlichung Ihrer Forschungsergebnisse seit Beginn Ihrer Karriere geändert?

Anfangs entsprangen alle Forschungsprojekte meiner persönlichen Neugierde, was nicht immer Qualität oder Neuartigkeit der Forschungsthemen garantiert. Später erkannte ich die Bedeutung meiner Publikationsliste für die berufliche Zukunft von meinen Mitarbeitern und von mir. Ich begann, mehr über die Möglichkeit besserer Veröffentlichungen nachzudenken, wenn ich ein neues Projekt anfing, obwohl ich manchmal Probleme mit denen habe, die sich zu viel wegen ihrer Publikationsliste sorgen. Derzeit nehme ich an, dass das Veröffentlichen in den besten Zeitschriften ein Weg ist zu zeigen, wie breit und tief wir das Forschungsprojekt gedanklich durchdringen.

## Meine fünf Top-Paper:

1. „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.* **2003**, *125*, 11508–11509. – Durch palladiumkatalysierte asymmetrische Hydro-silylierung von Norbornadien wurde ein C<sub>2</sub>-symmetrischer substituierter Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-(Norbornadien)-Ligand hergestellt, der sich bei der rhodiumkatalysierten asymmetrischen konjugierten Addition von Boronsäuren an α,β-ungesättigte Ketone als hoch aktiv und hoch enantioselektiv erwies. Seit dieser Veröffentlichung sind mehr als 100 Arbeiten erschienen, bei denen mit chiralen Dienliganden bessere Ergebnisse als mit konventionellen chiralen Phosphorliganden erzielt wurden.
2. „Catalytic Cycle of Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Organoboronic Acids. Arylrhodium, Oxa-π-allylrhodium, and Hydroxorhodium Intermediates“: T. Hayashi, M. Takahashi, Y. Takaya, M. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5052–5058. – Der Ablauf der rhodiumkatalysierten 1,4-Addition von Arylboronsäuren an α,β-ungesättigte Ketone, die Norio Miyaura 1997 erstmals beschrieben hatte, wurde durch Analyse der Intermediate untersucht. Alle drei Schlüsselintermediate wurden detektiert und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Diese Arbeit ist eines der sehr seltenen Beispiele für mechanistische Untersuchungen übergangsmetallkatalysierter Reaktionen, bei denen alle Schlüsselintermediate vollständig charakterisiert wurden.
3. „Asymmetric Synthesis Catalyzed by Chiral Ferrocenylphosphine–Transition Metal Complexes. I. Preparation of Chiral Ferrocenylphosphines“: T. Hayashi, T. Mise, M. Fukushima, M. Kagotani, N. Nagashima, Y. Hamada, A. Matsumoto, S. Kawakami, M. Konishi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1138–1151. – Ein Full Paper über die Synthese chiraler Ferrocenylphosphanliganden, die ursprünglich 1974 in einer Zuschrift beschrieben worden war. Es ist eine Zusammenfassung aller chiralen Ferrocenylphosphanliganden, einschließlich Monophosphanen (ppfa) und Bisphosphanen (bppfa), beschreibt die Funktionalisierung der Ferrocenylmethyl-Seitenkette, ein be- sonderes Merkmal dieser Liganden, das ein Maß schneidern möglich macht. Die chiralen Ferrocenylphosphane wurden später als beste chirale Liganden in Reaktionen wie der Bildung von Allylsilanen durch palladiumkatalysierte asymmetrische Kreuzkupplung, der Bildung axial-chiraler Binaphthyle durch nickel-katalysierte Kreuzkupplung und goldkatalysierten asymmetrischen aldolartigen Reaktionen genutzt.
4. „Dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]palladium(II): An Effective Catalyst for Cross-Coupling of Secondary and Primary Alkyl Grignard and Alkylzinc Reagents with Organic Halides“: T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, K. Hirotsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158–163. – Ein Palladiumkomplex mit 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)-ferrocen (dppf) als Ligand erwies sich als ausgezeichneter Katalysator für die Kreuzkupplung von Alkyl-Grignard-Reagentien mit organischen Halogeniden, bei der die Kupplungsprodukte mit hoher Selektivität ohne Isomerisierung der Alkylgruppe oder Reduktion des Halogenids durch β-Wasserstoffeliminierung am Alkylpalladiumintermediat erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse von [PdCl<sub>2</sub>(dppf)] ergab einen großen P-Pd-P-Bisswinkel, und es wurde vorgeschlagen, dass dieser die reduktive Eliminierung des Kupplungsprodukts aus dem Diorganopalladiumintermediat begünstigt.
5. „Catalytic Asymmetric Aldol Reaction: Reaction of Aldehydes with Isocyanoacetate Catalyzed by a Chiral Ferrocenylphosphine–Gold(I) Complex“: Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405–6406. – Dieser erste Einsatz eines chiralen Goldkomplexes als Katalysator für asymmetrische organische Reaktionen entstand aus einer Zusammenarbeit mit Professor Yoshihiko Ito, einem Experten der Isocyanidchemie. Den chiralen Ferrocenylbisphosphanliganden mit einer (Dialkylamino)alkylgruppe in der Seitenkette zu modifizieren führte zu hoher katalytischer Aktivität und Enantioselektivität bei der Umsetzung von Methylisocyanoacetat mit Aldehyden zu enantiomerenangereicherten Oxazolincarboxylaten. Die Oxazoline lassen sich einfach und mit hohem Enantiomerenüberschuss zu β-Hydroxy-α-amino-säuren hydrolysierten.

## Wie, glauben Sie, wird sich Ihr Forschungsgebiet in der Zukunft entwickeln?

Ich habe mich 40 Jahre lang im Wesentlichen dem gleichen Forschungsthema gewidmet: dem Einsatz von Übergangsmetallkomplexen als Katalysatoren für – vor allem asymmetrische – selektive organische Reaktionen. In den letzten zwei Jahrzehnten gab es hier sehr schnelle und weitreichende Entwicklungen, und nun ist ein reifer Zustand erreicht. Doch das bedeutet nicht, dass das Gebiet bald an Bedeutung verlieren wird; vielmehr sollte die Kurve wenigstens noch weitere 20 Jahre nach oben weisen. Eine Reihe neuer katalytischer Reaktionen von fundamentalem Interesse wird auftreten, einige davon werden für die Produktion nützlicher Chemikalien genutzt werden, und ihr Einsatz wird auf benachbarte Gebiete erweitert werden.