



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

Geburtstag:	16. Februar 1948
Stellung:	Principal Scientist, Institute of Materials Research and Engineering (IMRE) Professor, National University of Singapore (NUS)
E-Mail:	tamioh@imre.a-star.edu.sg; chmtamh@nus.edu.sg
Werdegang:	1970 BS, Universität Kyoto 1975 Promotion bei Makoto Kumada, Universität Kyoto 1976–1977 Postdoktorat bei Louis S. Hegedus, Colorado State University
Preise:	1991 IBM Japan Science Prize; 2003 The Chemical Society of Japan Award; 2004 Thomson Scientific Research Front Award; 2007 Ryoji Noyori Prize, Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan; 2008 Arthur C. Cope Scholar Award, American Chemical Society; 2010 Medaille am Violett Band (Shiju hōshō) des japanischen Kaisers; 2013 Foundation Lectureship Award in Organic Chemistry, Federation of Asian Chemical Societies
Forschung:	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.
Hobbys:	Segelregatten, Sportwettkämpfen zuschauen

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

Mein Lieblingsgetränk ist ... grüner Tee aus Japan, Taiwan oder China.

Wenn 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!

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

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

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

Meine liebste Namensreaktion ist ... die Claisen-Kondensation, durch die aus Estern mit α -Wasserstoffatomen und einer Base wie Natriumethoxid β -Ketoester entstehen. Das ist die beste Reaktion, um Studenten die Triebkraft chemischer Reaktionen zu vermitteln.

Mein Hauptcharakterzug ist: ... Ich mache mir nie Sorgen.

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

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

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

Die Begabung, die ich gerne hätte, ist ... lange aufmerksam sein zu können.

Mein Motto: ... „Keep Smiling“.

Die aktuell größte Herausforderung für Wissenschaftler ist ... wissenschaftlichen Laien Wertschätzung der Naturwissenschaften zu vermitteln.

Auf meine Karriere rückblickend ... habe ich ein Riesenglück mit großartigen Lehrern und engagierten Mitarbeitern gehabt.

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

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 anfang, obwohl ich manchmal Probleme mit denen habe, die sich zu viel wegen ihrer Publikationsliste sorgen. Derzeit nehme ich an, dass das Veröffentlichliche 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 Hydrosilylierung von Norbornadien wurde ein C2-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 Miyaoura 1997 erstmals beschrieben hatte, wurde durch Analyse der Intermediate untersucht. Alle drei Schlüsselintermediate wurden detektiert und ^{31}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-

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.

- sonderes Merkmal dieser Liganden, das ein Maßschneiden 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 nickelkatalysierte 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 Alkyl-zinc 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 ausgezeichnete 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 $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$ 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 -aminosäuren hydrolysieren.

Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201409915

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201409915