

「分子複合系の構築と機能」

平成10年度採択研究代表者

高橋 保

(北海道大学触媒化学研究センター 教授)

「次世代物質変換プロセスの開拓」

1. 研究実施の概要

(1) 基本構想

(背景)

21世紀の物質文明を支えるべき次世代の物質変換プロセスを開発するには、これまでにない新しい概念の提案とそれに基づく新しい研究分野の開発提案がなされなければならない。

(研究のねらい)

本研究では新しく提案した概念が、これまでにない物質変換プロセスを開発する手法として有用であることを示すとともに、多くの研究者のこの研究分野への参入を促すことを狙っている。

(着眼点)

新しい分子骨格を構築する最も基本的で最も重要な方法一つは炭素・炭素結合生成反応であるが、現在の炭素・炭素結合生成反応では炭素・炭素結合生成を行うときに同時に数多くの条件を達成しなければならず、その開発は技術的に困難な状況に立たされている。しかも無理をして不必要な副生成物を発生させるような手法をつかうと環境破壊に繋がってしまう。ひとつの炭素・炭素結合生成反応を行うときに同時に数多くの条件を達成しなければならないと考えるのは、潜在的に一度炭素・炭素結合が生成してしまうと、それを切断して組み替えることは不可能であるという意識が存在するからである。

(コンセプト)

次世代の物質変換の化学として、これまで同時に達成しなければならなかったいくつもの条件を分割することができれば、新しい開発は容易になる。すなわち、一旦生成した炭素・炭素結合を切断し、改めて選択的に炭素・炭素結合生成を行うことによって、これまでできなかった新しい物質変換を行うことができることになる。これが本研究で提案している新しい概念である。

(将来の展望)

21世紀の化学を担う新しい概念の提案に基づく新しい化学分野の創成と、新しい科学技術の発展に貢献することができる。

(2) 研究の内容

(研究のアプローチ)

本研究では炭素・炭素結合を活性化し、分子骨格を変換するという新しい分野を開拓する系統的な研究を行うとともに、この新しい手法を用いて工業的に有用なプロセスを開発することを目的としている。

(主要な研究項目)

これまで我々は前周期遷移金属、特にジルコニウムを用いて炭素・炭素結合活性化による選択的な骨格変換反応をいくつか見い出している。本研究ではさらに新しい基本的な素反応の開拓とその基本的な素反応の応用から工業的に有用な化合物を生み出そうとするものである。主要な研究項目は、1) 炭素・炭素結合切断と骨格変換の素反応の開拓(基礎)、2) 炭素・炭素結合生成反応との組合せによる新しいプロセスの開発(応用)である。

(具体的手法、および進め方)

具体的な研究計画は次に示す通り。

①炭素・炭素結合切断と骨格変換の素反応の開拓(基礎)

- i) 炭素・炭素結合切断される素反応のパターンを調べ、新しい素反応を開発する。
- ii) ゆっくり反応が進行する系を設計し、中間体の構造決定、反応機構の解明を行う。
- iii) 開発した素反応の応用範囲を調べる。
- iv) 触媒反応への展開を試みる。

②炭素・炭素結合生成反応との組合せによる新しいプロセスの開発(応用)

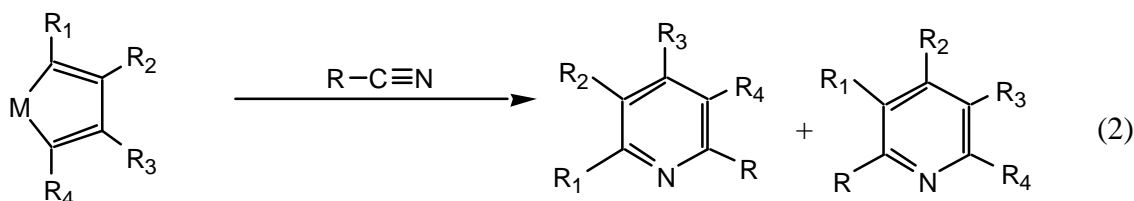
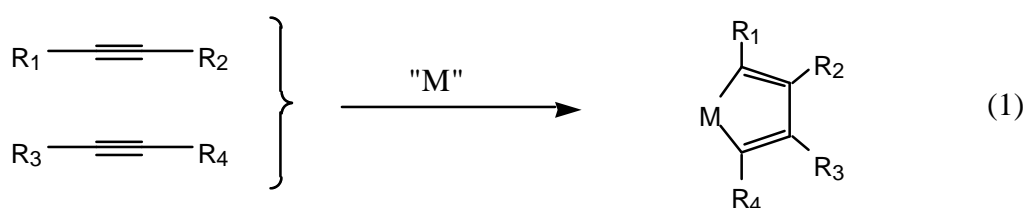
- i) 新しい高効率な炭素-炭素結合生成反応を開発する。
- ii) これまでの開発された既存のプロセスとの組み合わせによる新しい物質変換反応を開発する。
- iii) 工業的に利用価値の高い化合物を合成し、その実用化を目指す。

2. 研究実施内容

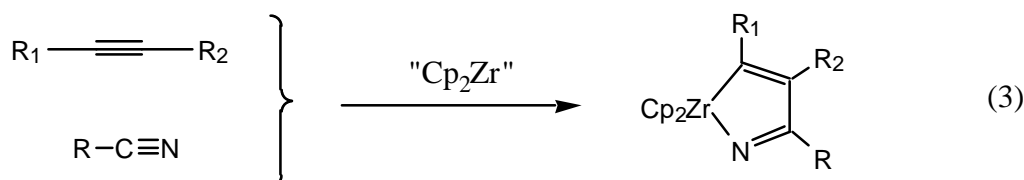
研究実施の為の装置の購入、実験用プレハブの建設、北京大学での研究スペースの確保、および北京大学におけるポストドク体制などの案件の処理が年度末までには終わらなかったため、こちらの希望した体制での研究はできなかった。ここでは従来の体制で行った研究内容について述べる。

16件の学会発表および5件の特許出願に見られるように、主に、前周期遷移金属であるジルコニウム上で炭素炭素結合を形成したり、切断したりしながら選択性を発現させ、これまでにない、新しい有機合成手法の開発をおこなった。

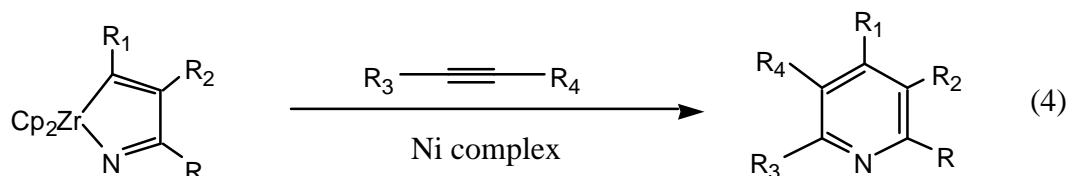
2分子のアセチレン類と1分子のニトリルから位置選択的に置換ピリジンを収率良く合成する手法を開発した。これについて下の反応式を用いて説明をする。



式(1)に示すように2分子のアセチレンを先にカップリングさせ、メタラシクロペンタジエンを合成して、最後にニトリルを反応させる方法がこれまで知られていた。従来のコバルトなどを用いたピリジン合成はこの手法である。しかしながらこの手法でピリジンを合成すると2つの異なるアセチレンを用いた場合、基本的には2つのピリジン異性体が生成することになり、この手法の大きな欠点となっている。本研究では有用な置換ピリジンをアザジルコナシクロペンタジエンとアセチレン類との反応により合成するというこれまで報告されていない方法を試みたところうまくカップリングさせることができ、選択的にピリジンをつくりわけることに成功した。



式(3)に示すようにジルコノセンと1分子のアセチレン、1分子のニトリルを反応させ、アザジルコナシクロペンタジエンを選択的に合成し、式(4)に示すように、



ニッケル錯体へのトランスメタル化を利用して2分子目のアセチレンを反応させた。この反応で、2つの異なるアセチレン、ニトリルの順番を完全に制御できるため、従来にない安定した選択性が得られること、さらに、この手法では分子間カップリング反応で選択性を発現している点に大きな特徴がある。

この反応以外に数多くの新規反応を開発しているが、学会発表、あるいは論文、

特許の欄に記載しているとおりである。いくつか例をあげると、ジルコナシクロペンタジエンからのベンゼン環合成手法を利用して、含窒素多環化合物の合成にも成功している。この反応は製薬化学に重要な鍵中間体の新しい合成法の開発に繋がるものと期待している。また基礎反応として通常銅などへのトランスメタル化反応を利用しなければ炭素炭素二重結合へのマイケル付加反応はできなかったが、電子吸引基である CN を 2 つ持つ炭素炭素二重結合には直接的に有機ジルコニウム化合物がマイケル付加することを見出した。

3. 主な研究成果の発表（論文発表）

○原隆一郎、佐藤公彦、孫文華、高橋保（北大）

“Catalytic Dechlorination of Aromatic Chlorides Using Grignard Reagents in the Presence of $(C_5H_5)_2TiCl_2$ ”

Chem. Commun. 1999, 845-846.