

「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

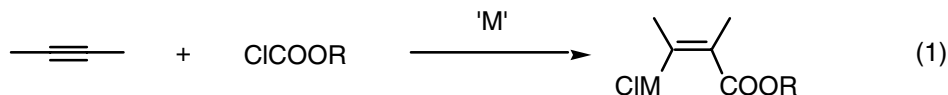
新しい分子骨格を構築する最も基本的で最も重要な方法一つは炭素-炭素結合生成反応であるが、一般に、炭素-炭素結合が生成するとそれを切断して組み換えることは不可能であるという意識が存在しているのは事実であり、また多くの場合、組み換えることはできない。しかしながら、一旦生成した炭素-炭素結合を切断し、改めて選択的に新しい炭素-炭素結合生成を行うことによって、これまでできなかった新しい物質変換を行うことができるようになることは容易に想像することができる。これが本研究で提案している新しい概念であり、次世代の物質変換プロセスの一つとなる可能性がある。

### 2. 研究実施内容

本研究ではジルコニウム上でアセチレン類とエチレンとをカップリングさせ、一度炭素-炭素結合を生成させてから、その後、その結合を切断して組み換え反応を行うことによって従来にない、新しい反応を開拓することを目的とする。

#### 方法および結論

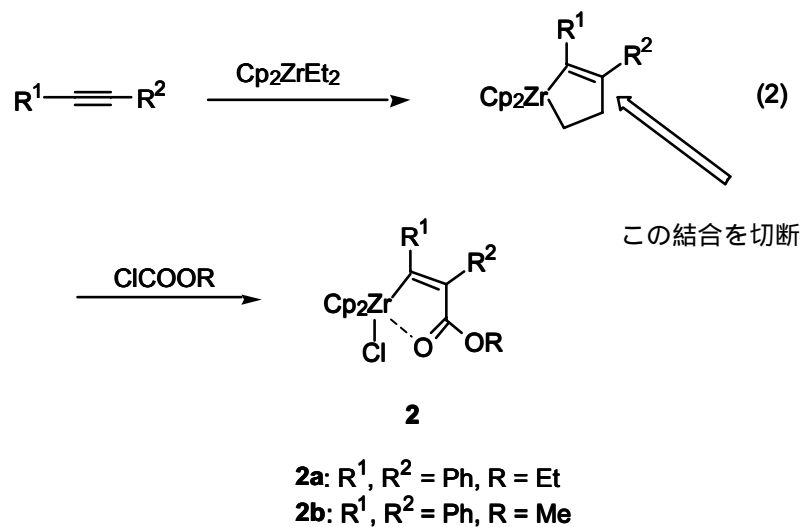
式(1)に示すように、アセチレン類に立体化学を制御してエステル基と金属を導入することができれば、 $\alpha$ 、 $\beta$  不飽和エステルが容易に合成できるとともに、金属を $\beta$ 位に種々の官能基を立体選択的に導入できるため、有機合成的に大きなメリットがある。



1

従来ハイドロエステリフィケーション、クロロエステリフィケーションなどは知られていたが、このようなメタロエステリフィケーションは知られていない。メタロエステリフィケーションができれば、ハイドロエステリフィケーションやクロロエステリフィケーションは容易に達成できる。

今回、ジルコナシクロペンテンを經由して、その炭素-炭素結合を切断することによって、クロロギ酸エステルとの反応をおこない、ジルコナエステリフィケーションを達成することに成功した。(式(2))



この生成物である化合物2はその構造をX線により明らかにすることに成功した。その図を下に示す。

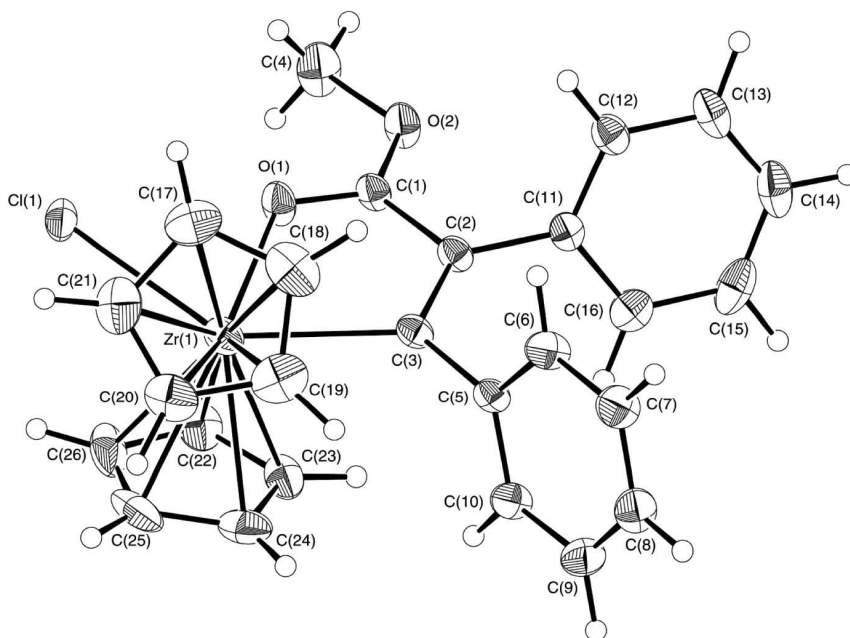
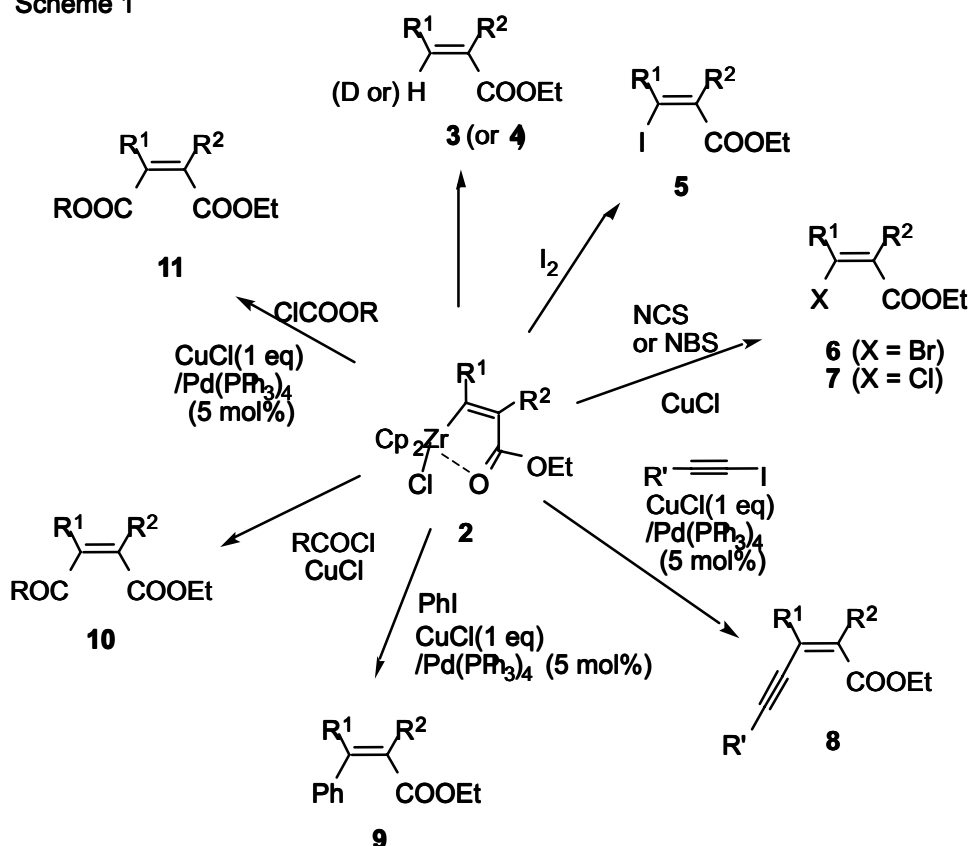


図1 ジフェニルアセチレンのジルコナエステリフィケーション生成物

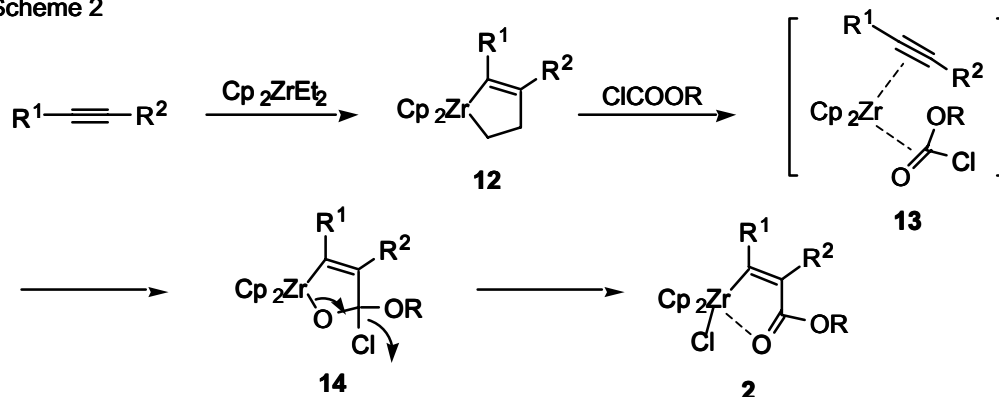
この生成物は金属を含んでいるため、その金属部分を様々な官能基に変換できる。それらの例の一部をScheme 1に示す。

Scheme 1



この反応の大きな特徴はScheme 2 に示したように化合物12で一度生成した炭素-炭素結合を再び切断し、クロロギ酸エチルとのカップリングへ誘導した点である。反応機構はScheme 2 のように考えられる。

Scheme 2



### 3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

高橋 保、蔡 福裕、コトラ マーティン (北大触ゼ)

“ Selective Formation of Substituted Pyridines from Two Different Alkynes and a Nitrile : Novel Coupling Reaction of Azazirconacyclopentadienes with

Alkynes ”

• *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 4994-4995.

高橋 保、北村正典、申 宝剑 (北大触セ) 中島清彦 (愛教大)

“ Straightforward Method for the Synthesis of Highly Alkyl-substituted Naphthacene and Pentacene Derivatives by Homologation ”

• *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 12876-12877.

劉 元紅、席 嬋娟、原 隆一郎 (北大触セ) 中島清彦 (愛教大) コトラ マーティン、高橋 保 (北大触セ)

“ Preparation of Diynes via Selective Bisalkynylation of Zirconacycles ”

• *J. Org. Chem.*, 2000, 65, 6951-6957.

浦 康之、原 隆一郎、高橋 保 (北大触セ)

“ Completion of a Catalytic Cycle of Zirconium-Catalyzed Alkylation of Silanes by Addition of Organic Halides ”

• *Chem. Commun.*, 2000, 875-876.

コトラ マーティン、高 国華、李 志平 (北大触セ) 席 振峰 (北京大) 高橋 保 (北大触セ)

“ Reaction of (Cycloalkenyl)alkylzirconium Compounds with Alkynes : Novel Procedure for the Formation of Bicyclic Compounds ”

• *Tetrahedron Letters*, 2000, 41, 7905-7909.

段 征、孫 文華、劉 元紅、高橋 保 (北大触セ)

“ Formation of Cyclopentadienes Derivatives by Reaction of Zirconacyclopentadienes with 1,1-Dihalo Compounds ”

• *Tetrahedron Letters*, 2000, 41, 7471-7474.

浦 康之、原 隆一郎、高橋 保 (北大触セ)

“ Preparation of Ethylene-bridged Group 14 Metal-Zirconocene complexes ”

• *J. Organomet. Chem.*, 2000, 611, 299-303.

王 輝、蔡 福裕、高橋 保 (北大触セ)

“ Ni-catalyzed Coupling Reaction of Zirconacyclopentadienes with Alkynyl Halides ”

• *Chem. Lett.*, 2000, 1410-1411.

席 振峰、霍 守權、野口祥紀、高橋 保 (北大触セ)

“ Formation of Six-membered Zirconacyclohexadienes from Zirconacyclopentadienes ”

• *Chem. Lett.*, 2000, 218-219.

原 隆一郎、浦 康之、霍 守權、笠井香代子、鈴木教之、高橋 保 (北大触セ)

“ Allene Formation Reaction Through  $\beta$ -Alkoxide Elimination of Zirconacycle Intermediates ”

• *Inorg. Chim. Acta*, 2000, 300-302, 741-748.

高橋 保

“ 均一系触媒と不均一系触媒の接点：Pauson-Khand 反応を例にして ”

• *化学*, 2000, 55, 54-55.

原 隆一郎、高橋 保（北大触セ）

“ Zirconium Lewis Acid ”

• *Lewis Acids in Organic Synthesis*, 2000, 2, 865-881.

席 振峰（北京大学）高橋 保（北大触セ）

“ Strategy for Selective One-pot Aromatization of Three Different Alkynes by Organometallic Compounds ”

• *Acta Chimica Sinica*, 2000, 58, 1177-1185.

席 振峰、李 丕旭（北京大学）高橋 保（北大触セ）

“ Insertion Reaction of Aldehydes into Zirconacyclopentanes ”

• *Chin. J. Chem.*, 2001, 19, 45-51

高橋 保、劉 元紅、席 嬋娟、霍 守權（北大触セ）

“ Zirconium Catalyzed C-C Bond Formation of Imines with EtMgBr ”

• *Chem. Commun.*, 2001, 31-32.

高橋 保、李 艷忠、蔡 福裕（北大触セ）

“ Cyclopentenone Formation from Trisubstituted Alkenes, Alkynes, and Isocyanates ”

• *Organometallics*, 2001, 20, 595-597.

李 艷忠、浦 康之、蔡 福裕、徐 峰、高橋 保（北大触セ）

“ Preparation of Benzoheterocycles Containing Group 14 Elements Using Zirconacyclopentadienes ”

• *Heterocycles*, 2001, 54, 943-955.

高橋 保（北大触セ）

“ Selective Preparation of Benzene Derivatives from Three Different Alkynes and Pyridine Derivatives from Two Different Alkynes and a Nitrile ”

• *Pure & Applied Chemistry*, 2001, 73, 271-271.

浦 康之、神 将吉（北大触セ）、中島清彦（愛教大）、高橋 保（北大触セ）

“ Formation of Ethylene-bridged Bimetallic Zirconocene Complexes by Coupling of Cp<sub>2</sub>ZrEt<sub>2</sub> and Cp<sub>2</sub>ZrX<sub>2</sub> (X=Cl or Br)”

• *Chem. Lett.*, 2001, 356-357.