

「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、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。

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。

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。

具体的には下記に述べるように、ジルコニウム上での炭素-炭素結合切断と選択的な再結合によって多置換芳香族化合物を選択的に合成する方法の開発とその化合物を用いた機能性材料の開発を行ってきた。

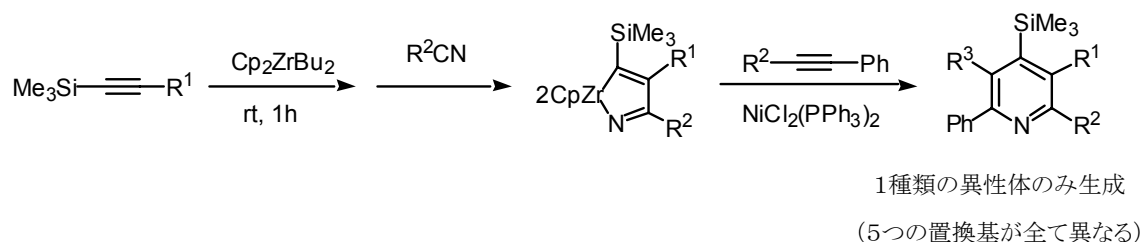
2. 研究実施内容

(1) すべての置換基が異なる5置換ピリジンの合成

昨年度すでに報告したように、2つの異なる対称なアセチレン類を用いるときにはニトリル類と1つのアセチレン類とを先にカップリングさせると必ず生成物は1種類になることを考慮し、これまで有機合成ではできなかった、官能基によらない高選択的なピリジン合成法の開発に成功している。今回はこれをさらに官能基の助けを借りて、5置換ピリジンのすべてに任意の置換基を導入する手法を開発した。

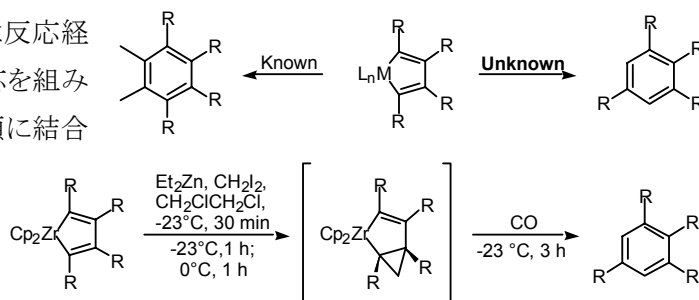
まず初めに、アセチレン類とニトリル類からアザジルコナサイクルを合成し、その後、ニッケルなど

の錯体へのトランスメタル化を利用して2分子めのアセチレン類と反応させ、5置換ピリジンのすべての置換基が異なるピリジンの合成を行った。まず初めにアザジルコナサイクルを合成する際の選択性である。これはアセチレン類にトリメチルシリル基のような官能基を導入することによって解決する。トリメチルシリル基は常にジルコナサイクルの α 位にくるからである。またアザジルコナサイクルに2番目の非対称なアセチレン類を加えるときに非対称な2番目のアセチレン類の向きが影響してくる。これはカップリングにおけるアセチレン類上のフェニル基とアルキル基の選択性を利用することとなる。これらを組み合わせることにより下記式に示したように、すべてに置換基を持つピリジン合成し、さらにその5つの置換基がすべて異なるピリジン合成することに成功した。



(2) 炭素-炭素結合切断を伴うアセチレン類からの1,2,3,5-置換ベンゼンの合成

アセチレン2分子からなるメタラシクロペンタジエンを用いてベンゼン誘導体を合成する方法は数多く知られているが、すべての場合、それぞれのアセチレンの置換基はベンゼン誘導体の中では隣り合った置換基となる。本研究では反応経路の途中で炭素-炭素結合切断反応を組み合わせることにより、同じアセチレン類に結合している2つの置換基がベンゼン誘導体のなかで離れた位置を占める新しい反応を開発することに成功した。

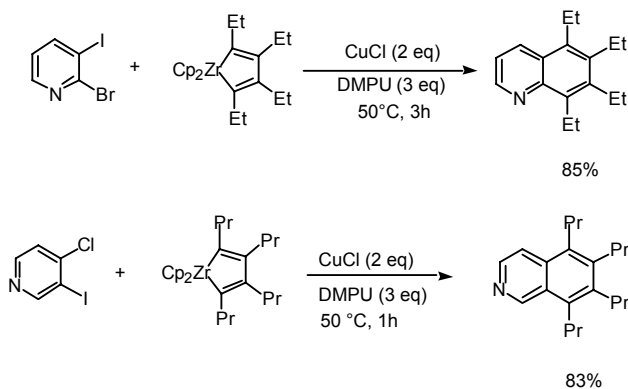


(3) キノリン、イソキノリン化合物の合成

2,3-ジハロピリジンに銅塩存在下ジルコナシクロペンタジエンを反応させると下記に示すようにピリジン環に芳香環をのばしたタイプのキノリンが生成する。この方法ではキノリンのベンゼン環部分に置換基を導入することができる。同様に3,4-ジハロピリジンを用いるとイソキノリン誘導体を得られることがわかった。

(4) アセン誘導体を用いた有機機能性材料の作成

これまでに開発してきた選択的な芳香族化合物の合成方法と環延長反応を組み合わせ、従来合成が試みられてできなかった多置換ペンタセンや多置換ナフタセンの合成方法の開発に成功している。今



回はこれらの有機材料を用いて基盤に薄膜を作成する技術の開発と、その材料を用いて電圧をかけたところ、強い発光が見られアセン誘導体が発光していることがわかった。このことから本研究で開発した多置換アセン類が有機EL材料として有用であることが分かった。

3. 研究実施体制

高橋グループ

- ① 高橋 保(北海道大学触媒化学研究センター・教授)
- ② 研究項目 素反応とその応用を担当

席グループ

- ① 席 振峰(北京大学化学学院 有機化学研究所・教授)
- ② 研究項目 有機合成を担当

申グループ

- ① 申 宝劍(石油大学(北京)化工学院・教授)
- ② 研究項目 有機金属触媒化学を担当

席 嬋娟グループ

- ① 席 嬋娟(清華大学(北京)化学館・助教授)
- ② 研究項目 炭素-炭素結合生成反応を担当

中島グループ

- ① 愛知教育大学 化学教室
- ② 研究項目 構造解析を担当

松浦グループ

- ① 日本ポリオレフィン(株)川崎工場 研究開発本部
- ② 研究項目 物性試験、実用化へのアプローチを担当

東海林グループ

- ① 旭電化工業株式会社基礎研究所
- ② 研究項目 機能性材料の作成を担当

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

- T. Takahashi, Y. Li, T. Ito, F. Xe, K. Nakajima, Y. Liu: "Reactions of Zirconacyclo-pentadienes with C=O, C=N, and N=N Moieties with Electron-Withdrawing Groups : Formation of Six-Membered Heterocycles", *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124** : 1144-1145
- T. Takahashi, Y. Li, P. Stepnicka, M. Kitamura, Y. Liu, K. Nakajima, M. Kotora: "Coupling Reaction of Zirconacyclopentadienes with Dihalonaphthalenes: A New Procedure for the Preparation of Substituted Anthracenes, Quinolines, and Isoquinolines", *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124** : 576-582

- T. Takahashi, M. Ishikawa, S. Huo,: “Reaction of a Double Bond Zirconacyclopentadienes: Formation of 1,2,3,5-Tetrasubstituted Benzenes via the C–C Bond Cleavage”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124** : 392–393
- Z. Duan, K. Nakajima, T. Takahashi, : “Naphthalene Formation by Allylation of Zirconaindenes in the ZnX_2 -Pd(PPh₃)(4) System”, *Chem. Commun.*, 2001, **(17)** : 1672–1673
- Q. Guo, T. Miyaji, G. Gao, R. Hara, T. Takahashi, : “Catalytic C–O Bond Cleavage of Ethers Using Group 5 or 6 Metal Halide/Acid Chloride Systems”, *Chem. Commun.*, 2001, **(11)** : 1018–1019
- T. Takahashi, Y. Liu, C. Xi, S. Huo,: “Grignard Reagent Mediated Reaction of Cp₂Zr(II)-ethylene Complex with Imines”, *Chem. Commun.*, 2001, **(01)** : 31–32
- K.Sato, Y. Nishihara, S. Huo, Z. Xi, T. Takahashi, : “Preparation and Reactions of Monocyclic Bis(cyclopentadienyl)titanacyclopentenes and -Pentadienes”, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **633 (1–2)** : 18–26
- M. Kotora, H. Matsumura, G. Gao, T. Takahashi, : “Palladium-catalyzed Coupling of Two Alkynes and an Alkenyl Iodide: Formation of Pentasubstituted Fulvenes”, *Organic Lett.*, 2001, **3 (22)** : 3467–3470
- T. Takahashi, F.-Y. Tsai, Y. Li, K. Nakajima, : “Reactions of Zirconacyclopentadienes with CO and Isonitriles”, *Organometallics*, 2001, **20 (19)** : 4122–4125
- T. Miyaji, Z. Xi, K. Nakajima, T. Takahashi, : “Generation of Copper(I) Complexes with a Tethered Olefin-Phosphine Ligand from CuCl-mediated Reaction of Alkenylzirconocene with R₂PCl”, *Organometallics*, 2001, **20 (13)** : 2859–2863
- T. Takahashi, Y. Li, F.-Y. Tsai, K. Nakajima, : “Cyclopentenone Formation by Regioselective Intermolecular Coupling Of Trisubstituted Alkenes, Alkynes, and Isocyanates”, *Organometallics*, 2001, **20 (4)** : 595–597
- T. Takahashi, : “Selective Preparation of Benzene Derivatives from Three Different Alkynes and Pyridine Derivatives from Two Different Alkynes and a Nitrile”, *Pure and Appl. Chem.*, 2001, **73 (2)** : 271–274
- Y. Ura, M. Jin, K. Nakajima, T. Takahashi, : “Formation of Ethylene-Bridged Bimetallic Zirconocene Complexes by Coupling of Cp₂ZrEt₂ and Cp₂ZrX₂ (X=Cl or Br) ”, *Chem. Lett.*, 2001, **(4)** : 356–357
- M. Kitamura, B. Shen, Y. Liu, H. Zheng, T. Takahashi, : “Aromatization of Highly Alkyl-substituted Dihydroanthracenes Using n-BuLi/TMEDA/Mel”, *Chem. Lett.*, 2001, **(7)** : 646–647
- Y. Li, Y. Ura, F.-Y. Tsai, F. Xu, T. Takahashi, : “Preparation of Benzoheterocycles Containing Group 14 Elements Using Zirconacyclopentadienes”, *Heterocycles*, 2001, **54 (2)** : 943

- C. Xi, T. Takahashi, : “New Synthetic Methodology of Five-membered Cyclic Compounds Mediated by Zirconacycles”, *Acta Chimica Sinica*, 2001, **59** : 2035-2041
 - P. Li, Z .Xi, T. Takahashi, : “Insertion Reaction of Aldehydes into Zirconacyclopentanes”, *Chinese J. Chem.*, 2001, **19 (1)** : 45-51
- (2) 特許出願
“H13 年度特許出願件数:16件(CREST 研究期間累積件数:54)