

「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

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. 研究実施内容（研究目的、方法、結論などを記述）

研究の目的

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、新しい有機化学の分野を構築し、さらに新しい機能性材料への応用をめざす。

研究の方法

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出し出している。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）、3) 多置換アセン類の合成、4) 多置換 π 共役系化合物を用いた有機機能性素子の作成、である。

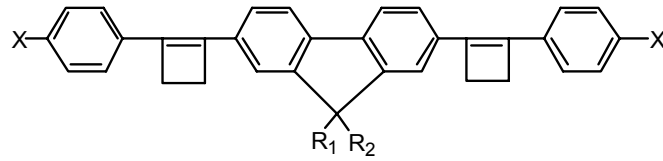
（具体的手法、および進め方）

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、その実用化をめざす。

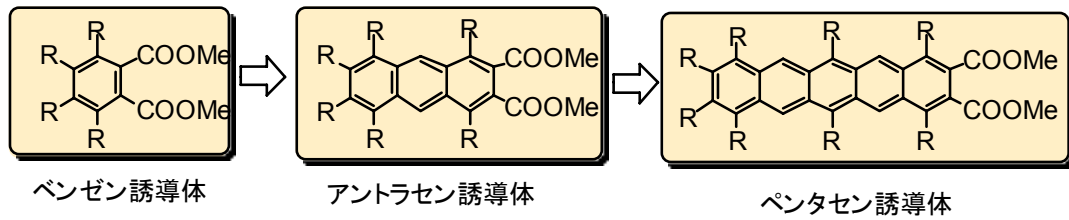
研究の結果

これまでジルコニウムなどの前周期遷移金属を中心に金属上での結合の生成、切断をくり返し、物質変換をおこなう新しい手法の開発を行ってきた。具体的には、ジルコニウム等の遷移金属にオレフィンやアセチレン類をカップリングさせ、ジルコナサイクルを生成させ、次にこの炭素-炭素結合を選択的に切断して、別の分子を導入することによりアセチレン類を選択的に、しかも段階的に分子内に高収率で導入する技術を開発してきた。この方法を利用して下記式に示すシクロブテニレンフェニレン誘導体を合成した。

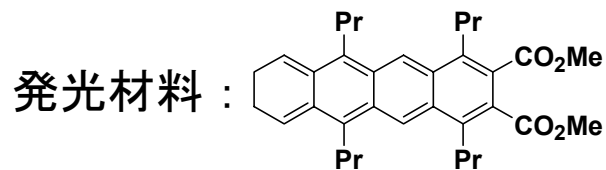
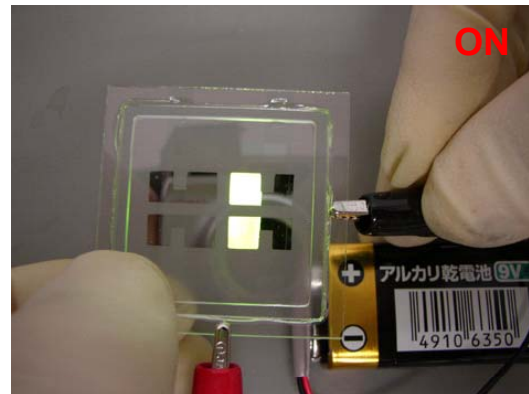
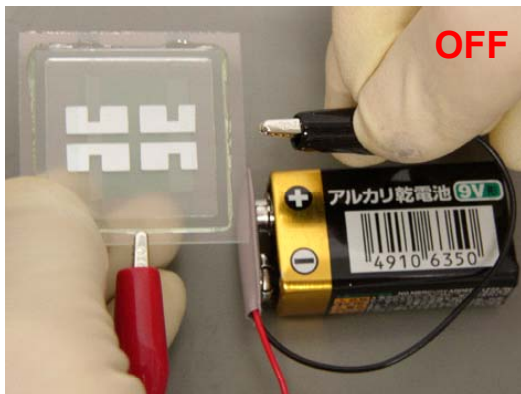


シクロブテニレンビフェニレン誘導体

ホモロゲーション法による多置換ペンタセンの合成



これら新規に創成したシクロブテニレンビフェニレン誘導体やこれまでにホモロゲーション法で合成した多置換アセンなどは多置換 π 電子系分子であり、薄膜へ誘導することに意義がある。そこで基板の上にこれらの分子の蒸着を試みたところ分解することなくきれいな薄膜にできることを確認した。多置換ナフタセンやシクロブテニレンビフェニレンの場合、これにホール輸送層や電子輸送層を重ねて素子を作成し、電圧をかけることに依り、発光素子となることを確認した。多置換ナフタセンではそれ自身が黄緑色に発光し、またシクロブテニレンジフェニレン誘導体では90%もの量子収率で青色に発光するなど、非常に大きな期待が持てる結果が得られている。



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 宝剣 (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. 主な研究成果の発表 (論文発表および特許出願)

(1) 論文発表

- T. Takahashi, M. Ishikawa, S. Huo, : “Reaction of a Double Bond of Zirconacyclopentadienes: Formation of 1,2,3,5-Tetrasubstituted Benzenes via The C-C Bond Cleavage”, *J. Am. Chem. Soc.*, **124 (3)**: 388-389 (2002)
- T. Takahashi, Y. Li, P. Stepnicka, M. Kitamura, Y. Liu, K. Nakajima, M. Kotoru, : “Coupling Reaction of Zirconacyclopentadienes with Dihalonaphthalenes and Dihalopyridines: A New Procedure for The Preparation of Substituted Anthracenes, Quinolines, and Isoquinolines”, *J. Am. Chem. Soc.*, **124 (4)**: 576-582 (2002)
- T. Takahashi, Y. Li, T. Ito, F. Xu, K. Nakajima, Y. Liu, : “Reactions of Zirconacyclopentadienes with C=O, C=N, and N=N Moieties with Electron-withdrawing Groups: Formation of Six-membered Heterocycles”, *J. Am. Chem. Soc.*, **124 (7)** : 1144-1145 (2002)

- T. Takahashi, F.-Y. Tsai, Y. Li, H. Wang, Y. Kondo, M. Yamanaka, K. Nakajima, M. Kotora, : “Selective Preparation of Pyridines, Pyridones, and Iminopyridines from Two Different Alkynes via Azazirconacycles”, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (18) : 5059–5067 (2002)
- Y. Liu, B. Shen, M. Kotora, K. Nakajima, T. Takahashi, : “Direct Addition of Zr-C Bonds of Alkylzirconocenes to Activated Alkenes”. *J. Org. Chem.*, **67** (20) : 7019–7028 (2002)
- Y. Liu, Z. Zhong, K. Nakajima, T. Takahashi, : “Alkynylzirconation of Alkynes and Application to One-pot Bisalkynylation of Alkynes”, *J. Org. Chem.*, **67** (21) : 7451–7456 (2002)
- S. Arndt, A. Trifonov, TP., Spaniol, J. Okuda, M. Kitamura, T. Takahashi, : “Metalation of Aromatic Heterocycles by Yttrium Alkyl Complexes that Contain a Linked Amido-cyclopentadienyl Ligand: Synthesis, Structure and Lewis Base Adduct Formation”, *J. Org. Chem.*, **67** (1-2) : 158–166 (2002)
- Z. Xi, Z. Li, C. Umeda, H. Guan, P. Li, M. Kotora, T. Takahashi, : “Copper(I)-catalyzed Tandem Inter - intramolecular Cyclization Reactions of Zirconacycles: Formation of Highly Substituted Styrenes, Vinylcyclohexadienes, and Related Compounds”, *Tetrahedron*, **58** (6) : 1107–1117 (2002)
- Q. Guo, T. Miyaji, R. Hara, B. Shen, T. Takahashi, : “Group 5 and Group 6 Metal Halides as Very Efficient Catalysts for Acylative Cleavage of Ethers”, *Tetrahedron*, **58** (36) : 7327–7334 (2002)
- H. Wang, F.-Y. Tsai, K. Nakajima, T. Takahashi, : “Evidence for Transmetalation of Zirconacyclopentadiene to Cobalt Complex”, *Chem. Lett.*, (6) : 578–579 (2002)
- Z. Xi, F.-Y. Tsai, K. Nakajima, T. Takahashi, : “Zirconocene Mediated Cyclization and Isomerization of 1,3,6-heptatriene”, *J. Organometal. Chem.*, **663** : 13–20 (2002)

(2) 特許出願

“H14年度特許出願件数：9件（CREST研究期間累積件数：73件）