

「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

本研究では遷移金属錯体上で高選択的な物質変換を行うことを目的とし、特に遷移金属上での炭素・炭素結合切断に基づく新しい選択性の発現を利用し、有用な化合物の開発を行っている。ここでは新しい機能分子の合成について報告する。

バンドギャップが小さく高い導電性が期待できるアセン類はその合成法がほとんど開発されておらず、この分野の研究は唯一手に入れることのできるペンタセンに限られている。しかしながらこのペンタセンも溶媒への溶解性が非常に悪く、加工が困難である。本研究ではアセン類への置換基の導入を考え、このペンタセンをはじめとした置換基をもつアセン類の合成法の開発を行った。ここではこれまで我々が開発してきた置換アセチレンをカップリングさせた芳香族化合物の合成法を利用し、置換基を持つ直線状の多環式化合物を成長させていく方法を開発した。これにより溶解性の高い多置換ナフタセンや多置換ペンタセンを合成することに成功した。

本合成法は環を成長させる方法を取っているため、さらに長いアセン類を合成することが基本的に可能であり、アセンを用いた導電性ポリマーなどの新しい分野を開拓する画期的な手法となることが期待できる。

2. 研究実施内容

研究目的

多置換で溶解性が高いアセン類を合成する手法の開発を目的とする。

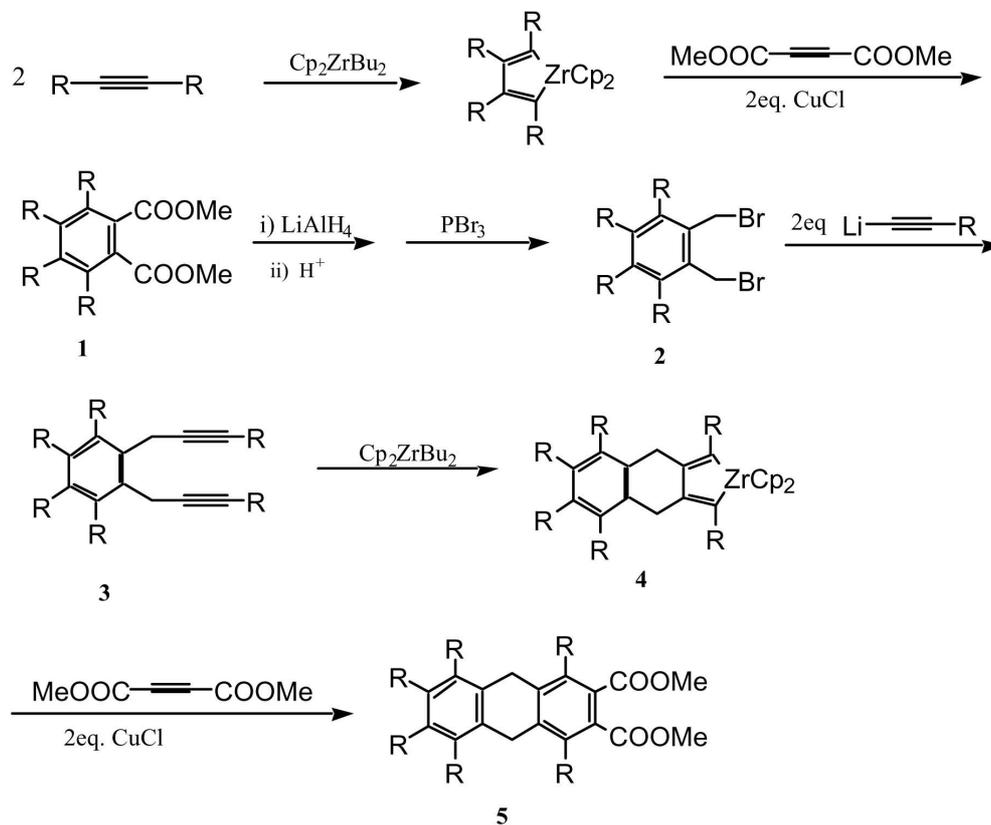
方法および結論

手がかりとなる官能基を持つ芳香族に増環反応を行って、出発物質と同じ官能基を持つ芳香環を組み立てることにより、次々に増環できる手法の開発を行った。

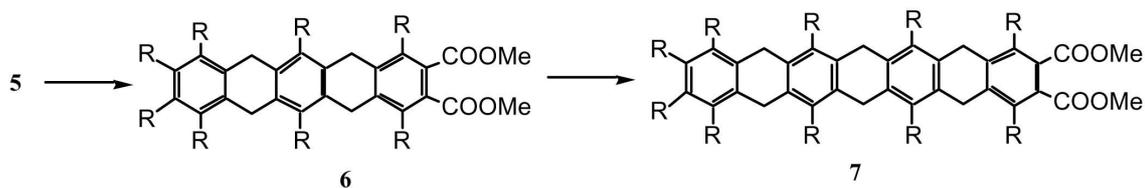
まず初めに置換基を持つ内部アセチレンを2分子、ジルコノセン上分子間でカップリングさせ、エステル基を持つアセチレンジカルボン酸エステルとさらにカップリングさせて多置換フタル酸エステル(1)を合成する。このエステル部分を還元、臭素化し、アルキニル基を導入して再びジルコノセンとカップリングさせて多置換多環芳香族エステル誘導体(5)に増環する。このとき、1つの環からは3

つの環が生成し、さらに同様の反応をくり返すと、5つの環、7つの環というように、奇数個の環を持つ直線状多環式化合物が合成できた。

Scheme 1. Preparation of odd number ring compounds



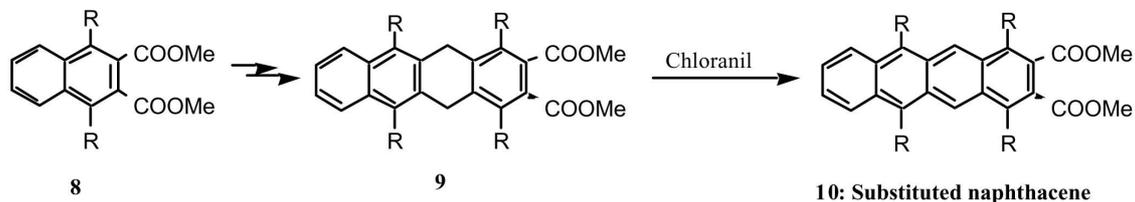
Further homologation of 5 to 7



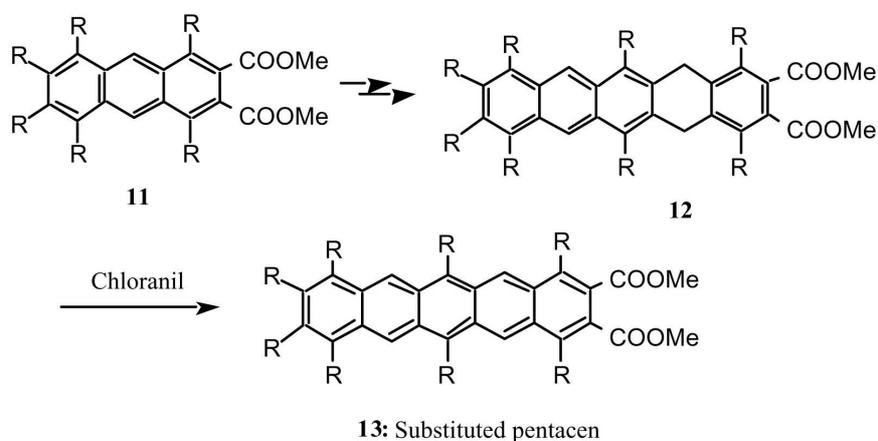
出発物質として2環性化合物を用いると、4つの環、6つの環を持つ化合物が得られた。この手法を利用して多置換ナフタセンと多置換ペンタセンを試みたところ下式に示すように溶解性の高いナフタセン、ペンタセンを合成することに成功した。

Scheme 3. Preparation of a naphthacene derivative and a pentacene derivative by homologation

Naphthacene formation



Pentacene formation



3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

高橋 保、霍 守権、原 隆一郎、野口祥紀 (北大触セ) 中島清彦 (愛教大)
 "Reaction of Zirconacyclopentadienes with CO in the Presence of n-BuLi. Selective Formation of Cyclopentenone Derivatives from Two Alkynes and CO" *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121 : 1094-1095

高橋 保、蔡 福裕、李 艶忠 (北大触セ) 中島清彦 (愛教大) コトラ マーティン (北大触セ)
 "Carbon-Carbon Bond Formation of Reaction Zirconacyclopentadienes with Alkynes in the Presence of Ni(II)-complexes" *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 11093-11100

高橋 保、申宝剣 (北大触セ) 中島清彦 (愛知教育大) 席 振峰 (北京大)
 "A Convenient One Pot Procedure to Allylcyclobutenes from Arylacetylenes" *J.Org.Chem.*, 1999, 64, 8706-8708

原 隆一郎、佐藤公彦、孫 文華、高橋 保 (北大触セ)
 "Catalytic Dechlorination of aromatic chlorides using Grignard reagents in the presence of (C₅H₅)₂TiCl₂" *Chem. Comm.*, 1999, 845-846

コトラ マーティン、石川正憲、蔡 福裕、高橋 保 (北大触セ)
 "Halogen-

Dependent Coupling Reaction of Alkynes with (Z)-3-Halopropenoates Catalyzed by Nickel" *Tetrahedron*, 1999, 55, 4969-4978

劉元紅、申宝劍、コトラマーティン、高橋保(北大触セ)"Inter or Intramolecular Carbometalation of Non-activated Alkynes by Zircona-cyclopentanes in the Presence of Copper Salt *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, 949-952

コトラマーティン、野口祥紀、高橋保(北大触セ)"REACTION OF ZIRCONACYCLOPENTADIENES WITH PROPARGYL HALIDES LEADING TO (BUTA-2,3-DIEN-1-YL)BENZENE" *CCCC*, 1999, 64 : 1119-1124

高橋保、孫文華(北大触セ)中島清彦(愛知教育大)"Formation of Cyclooctatetraenes from Zirconacyclopentadienes" *イギリス王立化学会 Chem. Commun.*, 1999, 1595-1596

高橋保、蔡福裕、李艷忠(北大触セ)"A Convenient Preparative Method of Dibromoterphenyl and Bis(bromophenyl) Diene Monomers Using Zirconacyclopentadienes" *Chem. Lett.*, 1999, 1173-1174

席嬋娟、コトラマーティン、高橋保(北大触セ)"Reaction of Oxazirconacyclopentenes with Propynoates. A New Pathway for the Formation of 2,5-Dihydrofuran Derivatives" *Tetrahedron Lett.*, 1999, 40, 2375-2378

山崎明子、西原康師、原隆一郎(北大触セ)中島清彦(愛教大)高橋保(北大触セ)"Preparation and Characterization of Bis(cyclopentadienyl)zirconium(II) Complexes with a Tethered Olefin-Phosphine Ligands" *Organometallics*, 1999, 18, 3105-3108

高橋保、コトラマーティン、原隆一郎(北大触セ)席振峰(北京大)"Carbon-Carbon Bond Cleavage and Selective Transformation of Zirconacycles" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 2591-2609 (1999)

席嬋娟、浦康之、高橋保(北大触セ)中島清彦(愛知教育大)"First Metallo-Esterification of Alkynes : Reaction of Alkynes with Cp₂ZrEt₂ and Chloroformate" *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 3228-3229

席嬋娟、コトラマーティン(北大触セ)中島清彦(愛知教育大)高橋保(北大触セ)"Reaction of zirconacycles with 3-iodopropenoates and 3-iodocycloenones in the presence of CuCl: a new pathway for the formation of cyclopentadienes and spirocyclic compounds" *J. Org. Chem.*, 2000, 65, 945-950

孫文華、段征、申宝劍、高橋保(北大触セ)"Preparation of Benzocycloheptene Derivatives from Zirconacyclopentadienes" *Org. Lett.*, 2000, 2, 1197-1199

原隆一郎、郭巧霞、高橋保(北大触セ)"Reduction of Molybdenum (V) Chloride with Various Reducing Metals: Reactivity Correlations with the Decendant Lewis

Acids" Chem. Lett., 2000, 140-141

野口祥紀、霍守権、高橋保(北大触セ)席振峰(北京大)"Formation of Zirconacyclohexadienes from Zirconacyclopentadienes and LiCHClSiR₃" Chem. Lett., 2000, 218-219

コトラ マーティン、松村裕司、高橋保(北大触セ)"Ni-Catalyzed Homocoupling of 3-Halopropenoates in the Presence of Water: Formation of Hexendioates" Chem. Lett., 2000, 236-237

浦康之、李艶忠、蔡福裕、コトラ・マーティン、高橋保(北大触セ)中島清彦(愛知教育大)"PREPARATION OF Sn-, Ge-, AND Si-HETEROCYCLES FROM ZIRCONACYCLES" HETEROCYCLES, 2000, 52, 1171-1189