

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名

次世代物質変換プロセスの開拓

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）

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）
主たる研究参加者 席 振峰（北京大学化学学院有機化学研究所・教授）
申 宝剣（石油大学（北京）化工学院・教授）
席 嬋娟（清華大学（北京）化学館・助教授）
中島清彦（愛知教育大学 化学教室）
松浦一雄（日本ポリオレフィン（株）川崎工場
研究開発本部）
東海林義和（旭電化工業株式会社基礎研究所）

3. 研究内容及び成果：

3-1 研究構想

研究開始時の構想は次のようなものであった。

3-1-1 炭素-炭素結合切断と骨格変換の素反応の開拓（基礎）

3-1-2 炭素-炭素結合切断と炭素-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）

3-1-2-1 新しい高効率な炭素-炭素結合生成反応を開発する。

3-1-2-2 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。

3-1-2-3 工業的に利用価値の高い化合物の合成法の確立を目指す。

3-1-3 多置換アセン類の合成。

3-1-3-1 有機溶媒に溶解性がよい多置換ナフタセン、多置換ペンタセンの合成

3-1-3-2 より長いアセン類の合成

3-1-3-3 アセン類の両サイドに種々の官能基を導入による種々のアセン類の合成

3-1-4 有機機能素子の作成

3-2 研究成果

3-2-1 炭素-炭素結合切断と骨格変換の素反応の開拓

本研究において、前周期遷移金属、特にジルコニウムを用いた炭素-炭素結合活性化による選択的な骨格変換反応を展開し、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した。特にジルコナシクロペンタン、ジルコナシクロペンテン、ジルコナシクロペンタジエンなどのメタラサイク

ルはその β 、 γ -炭素-炭素結合切断反応が進行するため、これを利用した高選択的な反応の開発をおこなった。ここでは最近の結果について略述する。

3-2-1-1 シクロペンタジエニル基を2炭素、3炭素部分に分け、それぞれベンゼン、ピリジンに変換する反応

チタノセンジクロリドに -78°C で2当量のブチルリチウムを加え、チタノセンジブチルとした後に、アルキンを2当量加えて -10°C で攪拌すると、チタナシクロペンタジエンが高収率で生成する。ここで生成したチタナシクロペンタジエンに2当量のベンズニトリルを加え、THF中 50°C で12時間攪拌すると、1,2,3,4-テトラアルキルベンゼンと2,6-ジフェニルピリジンが得られた。たとえば3-ヘキシンから合成したチタナシクロペンタジエンを用いると1,2,3,4-テトラエチルベンゼンが62%の収率で、2,6-ジフェニルピリジンが46%の収率で得られた。通常の反応として期待する2-フェニル-3,4,5,6-テトラエチルピリジンは全く生成していない。

(*J. Organomet. Chem.* **2001**, 633, 18-26.) 反応の機構についても詳細に検討した。

(*J. Am. Chem. Soc.* **2003** 125 9568-9569.)

3-2-1-2 アルキンの炭素-炭素3重結合切断を含むベンゼン誘導体の合成

ジルコナシクロペンタジエンの2重結合にカルベノイドを反応させ、一酸化炭素挿入をおこなうと1,2,3,5-に置換基を持つベンゼン誘導体が収率よく得られた。これはベンゼンを構成する内部アセチレンの炭素-炭素結合を切断し、間に1炭素挿入させたことになる。(*J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 388-389.)

3-2-1-3 炭素-炭素結合切断と炭素-炭素結合生成反応の組み合わせにより合成されるジルコナシクロペンタジエンを用いたベンゼン誘導体の合成

本方法論を、3つの異なるアルキン類からのベンゼン誘導体の合成法の開発、ニッケル触媒の存在下で、ジルコナシクロペンタジエンと当量のハロゲン化アルキニルの反応によるアルキニルベンゼン誘導体の合成、ハロゲン化プロパルギルまたはハロゲン化アリルとの反応によるビニル基を有する環状化合物の合成などに展開した。

3-2-2 多置換アセン類の合成

3-2-2-1 ホモロゲーション法による多置換ペンタセン、多置換ナフタセン誘導体の合成

多置換フタル酸誘導体を出発物質として2環ずつ増環するホモロゲーション法の開発をおこなった。その結果、ジルコノセン錯体を用いたホモロゲーション法により、多置換ナフタセンおよびペンタセン誘導体の合成に成功した。これらは、多くのアルキル基を有しており、有機溶媒に対して高い溶解性を示した。ホモロゲーション法では中間体としてジヒドロ誘導体が生成し、その脱水素による芳香族化が必要である。本研究では各段階の中間体の構造をX-線結晶解析により同定した。(*J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12876-12877.)

3-2-2-2 カップリング法による多置換芳香族化合物の合成

ジルコナシクロペンタジエンに対し、塩化銅(I)の存在下に、テトラオードベンゼンを反応させると、対応するジヨードナフタレン誘導体が生成した。これにさらにジルコナシクロペンタジエンを反応させると、対応するアントラセン誘導体が合成できた。また、同様の反応をジハロピリジンを用いて行くと、対応するキノリン誘導体を合成することができた。(J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 576-582)

3-2-3 有機機能素子の作成

ポリアセンでは、ポリアセチレン鎖 2 本の架橋によって同一平面上に共役系が固定されていてバンドギャップが非常に小さいことから特異な機能が期待できる。特に本研究では有機溶媒可溶のペンタセン誘導体など各種アセン類が得られたので、薄膜へ誘導することに意義がある。そこで基板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が確認できた。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。

4. 事後評価結果

4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

外部発表は、論文54件、口頭発表は、国際会議41件、国内発表178件、特許出願、国内70件、海外4件であった。

4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

ジルコノセン等を経由する炭素-炭素同時切断-形成による分子変換はユニークである。シーズとして将来有用分子の合成に適用できるポテンシャルを有する。中では、置換ペンタセンの合成が注目されたのであるが、まだ具体的なデバイス設計等には至っていない。今後置換ペンタセンが溶解性以外に材料として無置換のものよりも優位であるかを見極める必要がある。

4-3. その他の特記事項(受賞歴など)

本研究課題は平成15年度戦略的創造研究推進事業継続研究課題に採択された。そこでは本研究課題での成果を生かし、可溶性ポリアセンなどの新規材料の有機機能性材料として応用研究を進め、電子-光変換素子である有機発光素子、光-電子変換素子として太陽電池への応用を図ることになっている。

本研究課題遂行上で特記されるべきことの一つは、中国に研究拠点の一つ(最終的には北京大学など3カ所)をおいたことである。以前の共同研究者が北京大学教授として転出したという特殊な事情によるが、PDや大学院生などの人的交流には大いに貢献したようである。しかし、実際に戦略目標にどれだけ寄与したかはすぐには判断できない。