



菅野 研一郎

(北海道大学 触媒化学研究センター 分子触媒化学研究部門)

< 研究タイトル >

4 族メタロセン錯体を用いた直鎖状 共役化合物の革新的合成法の開発

< 研究概要 >

有機 共役系化合物は、色素や導電性高分子などの他、近年では有機 EL 素子や有機トランジスタなどの有機半導体材料として非常に重要な化合物であり、その効率的な合成は大変重要な課題である。本研究では、4 族メタロセン錯体のひとつであるジルコノセン錯体を用いて、これまでにない新しい方法論による合成法の開発と、そこで得られる 共役系化合物の性質に関する研究を行った。

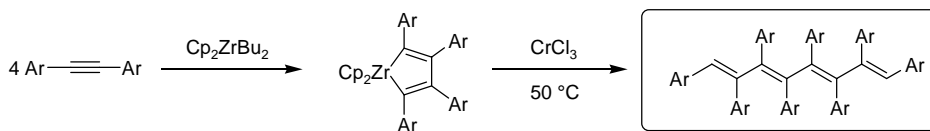
1. アルキンの直鎖状多量化による高選択的なオリゴエン合成反応

遷移金属を用いたアルキンの多量化反応では、ベンゼンやシクロオクタテトラエンの生成のような環化反応が一般的である。一方、アルキンが直鎖状に連結すればオリゴエン誘導体が得られるが、環化反応と比べて単一の生成物を得るのは困難である。それは、この場合には、連結するアルキン分子の数と、オリゴエン骨格の幾何異性を同時に制御する必要があるからである。これに対し本研究では、ジルコノセンを用いた反応において、アルキン分子の数と立体を高度に制御したオリゴエン合成反応の開発に成功した。

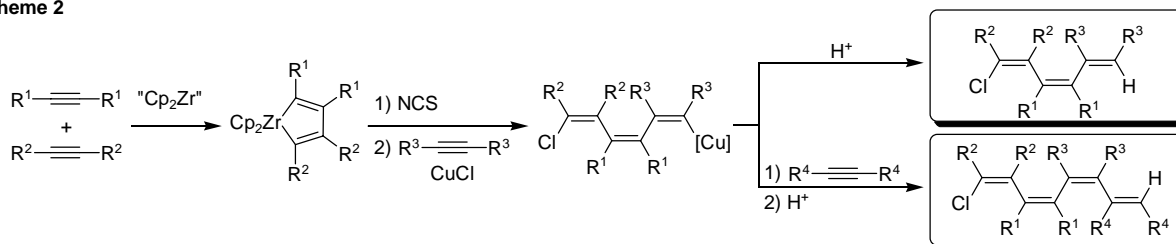
ジルコノセン錯体と塩化クロムを用いた反応により、ジアリアルアルキンが高選択的に直鎖状四量化する反応を見出した (Scheme 1)。このテトラエン誘導体は、全ての二重結合が *E* 配置の異性体のみが単一の生成物として得られた。本反応は、種々のジアリアルアルキンに対して適用可能であった。これは、アルキンの直鎖状多量化反応において、重合度だけでなく立体化学的をも高度に制御することに成功した初めての例である。

さらにこの反応は、ジルコノセンと銅塩との組み合わせによって、異なる複数のアルキン分子の高選択的な直鎖状連結反応へと拡張した (Scheme 2)。この反応では、アルキンの重合度と各二重結合の幾何異性を高選択的に制御するだけでなく、連結するユニットの順番までも高度に制御することに成功した。基質として、脂肪族、および芳香族アルキンだけでなく、エステルやケトンのような官能基を持ったアルキンも用いることができ、種々の置換基が導入されたオリゴエン誘導体を合成することに成功した。

Scheme 1



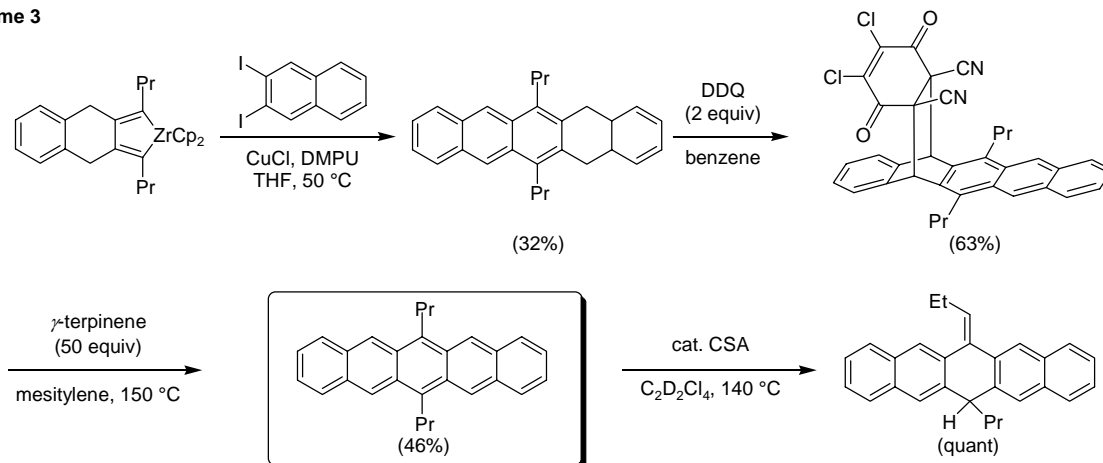
Scheme 2



2. ジアルキルペンタセンの合成と互変異性化反応

ペンタセンは、ベンゼン環が直線状に5つ縮環した化合物であり、その拡張した電子系に由来する電子的特性から、有機半導体材料として大きな注目を集めている。理論化学計算では、6,13-ジアルキルペンタセンは対応する芳香族互変異性体よりも熱力学的に不安定であると予想されていた。しかし、アセンの共役系が崩れた互変異性体の方が安定であるのは、芳香族安定化の一般的常識から考えて奇異であり、これを明らかにするための実験的な証明が望まれていた。本研究では、新規な芳香族化反応の開発によって、骨格中央に2つのプロピル基を有するペンタセンの合成に成功し、その芳香族互変異性化反応についての検討を行った (Scheme 3)。その結果、得られたペンタセンは、酸触媒存在下に加熱することで、定量的に互変異性化することが分かり、互変異性体の方が熱力学的に安定であることを実験的に証明することに成功した。なおこの異性化反応は、アルキルペンタセン単独では進行せず、酸触媒が必要であることも併せて見出した。

Scheme 3



この他、ジルコノセン錯体を用いた反応を軸として、他の置換ペンタセン、およびナフタセン誘導体の合成を行った。ジルコナサイクルの環化反応を用いたホモロゲーション法により、骨格上に導入する置換基の種類および数を制御した合成法、テトラリンを出発物としたダブルホモロゲーションによる短工程で対称に置換されたペンタセンの合成、さらに、ジヨードアレーン類とのカップリングにより、ナフタセン誘導体の合成などの開発も行った。

今回の日本化学会北海道支部奨励賞受賞を大変光栄に思います。本研究は、北海道大学触媒化学研究センター、高橋保教授の指導の下で行われました。高橋教授をはじめ、小笠原正道准教授、そして日々

地道に実験結果を積み重ねてくれた高橋研究室の学生さんおよび研究員の皆様に深く感謝申し上げます。そして、ご協力、ご助言いただいた学内外の先生方に厚く御礼申し上げます。今回の受賞は以上のような皆様のご助力があってこそのものであり、私は本当に幸せものだと感じております。今後、これを励みにいっそう気を引き締めて研究に取り組んでいく所存です。