

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620051

研究課題名(和文)多重縮環ポリアセン-メタロセン・ハイブリッド 共役系分子の合成

研究課題名(英文)Synthetic of polyacene/metallocene-fused hybrid pi-conjugated systems

研究代表者

高橋 保 (Takahashi, Tamotsu)

北海道大学・触媒化学研究センター・教授

研究者番号：30163273

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：直鎖状多重縮環拡張 共役系分子であるアセン類と、芳香族錯体であるメタロセンとのハイブリッド化合物の合成を検討した。母核となるメタロセン部位にはフェロセンを選択し、「フェロセンの配位圏内でのアセン骨格の構築」を検討した。フェロセンの同一シクロペンタジエニル基上の隣接する位置に2つのアリル基を導入した化合物を合成しグラブス触媒存在下で反応させると、閉環メタセシス反応が速やかに進行しジヒドロインデニル骨格を有するフェロセンがほぼ定量的に得られる。同様の反応をデカアリルフェロセンに適用すると、単一分子内五重閉環メタセシス反応が進行し、架橋ビステトラヒドロフルオレニル鉄錯体が高収率で得られる。

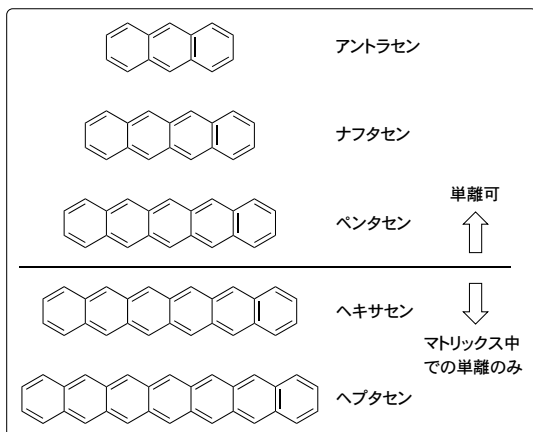
研究成果の概要(英文)：Synthesis of the hybrid molecules between polyacenes, which are linearly-fused polycyclic benzenoid aromatic compounds, and metallocenes, which are transition-metal-containing aromatic compounds, was examined. As a metallocene scaffold, ferrocene was chosen because of its chemical stability and easier handling, and the construction of acene moieties within the coordination-spheres of ferrocenes was examined. Introduction of two allylic substituents at the adjacent positions of a single Cp ligand in ferrocene, and treatment of the prepared ferrocene derivative with the Grubbs catalyst facilitated the ring-closing metathesis reaction to give the corresponding dihydroindenyl compound in nearly quantitative yield. Application of a similar reaction to decaallylferrocene gave single-bridged bis(tetrahydrofluorenyl)iron(II) species in high yield via five-fold ring-closing metathesis within a single molecule.

研究分野：有機合成化学

キーワード：アセン メタロセン 閉環メタセシス 縮環 フェロセン インデニル フルオレニル

## 1. 研究開始当初の背景

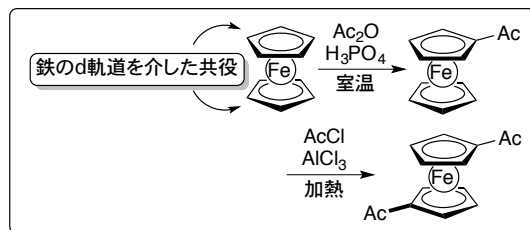
拡張π電子系化合物を代表例とする有機半導体材料は、軽量、柔軟性、加工・成形性などの点から次世代の電子材料として多くの注目を集めている。とりわけ、有機太陽電池、有機 EL ディスプレイなどに代表される有機エレクトロニクス分野の急速な発展に伴い、新たな構造・機能を有するπ電子系化合物への需要はますます高まっている。これらの「拡張π電子系化合物」の中でも、芳香環が直鎖上に縮環した「ポリアセン類」はその優れた特性により活発な研究がなされている化合物群である。ポリアセン類は、縮環した芳香環が増えるに従いバンドギャップが小さくなり、より高い導電性を持つことが理論的に予測されているが、同時に、縮環数の増加と共に化学反応性も増加する。例えば、三環性化合物であるアントラセンは空気中で普通に扱うことができるが、五環性のペントセンは空気により容易に酸化を受ける。また、バルク量で合成・単離されているのはペントセンまでであり、ヘキサセン、ヘプタセンはマトリックス中での単離、非常に嵩高い置換基により速度論的に安定化させた誘導体の報告が近年なされているに過ぎない。また、アセン分子は剛直な構造を有しており、通常の有機溶媒への可溶性が乏しく、加工・成形性に難がある。



## 2. 研究の目的

このような背景のもと、本研究ではメタロセンにアセン構造が縮環した遷移金属錯体の合成を検討する。母核となるメタロセンとしては、空気・湿気への安定性が期待されるフェロセン、ルテノセンを軸に検討する。フェロセンにおいては、二つのシクロペンタジエンル環の間に電子的な影響が及ぶことが知られており、これは「中心の鉄原子の d 軌道を通じての二つの Cp 環の共役」と見なすことができる。すなわち、本研究で検討する化合物は、特異な構造を有する「三次元π共役系有機/金属ハイブリッド化合物」である。

また、二つの「アセン縮環 Cp」の配座制御のための架橋体や、ヘテロ原子を導入した誘導体合成も検討する。



## 3. 研究の方法

研究代表者は従来より「ホモロゲーション法」という多環芳香族構築法を開発・報告している。この方法では、芳香環の隣接位に適切な置換基を導入した後、環化反応により六員環を構築したのちその六員環を芳香化するものである。また、研究分担者はメタロセンを母核とする基質を用いた閉環メタセシス反応に関する研究をしている。両者の研究経験を融合し、「メタロセンの隣接位にアリル基を導入し、閉環メタセシスによる六員環構築、引き続き芳香化」という3段階のプロセスによる「メタロセン縮環アセン類」の新規合成法の開発を検討する。メタロセン母核とアセン部位との縮環形式としては、メタロセンの両サイドに芳香環を延長した「ホモ縮環型」、および架橋部位の導入によるメタロセンの配座の固定なども視野にいれる。

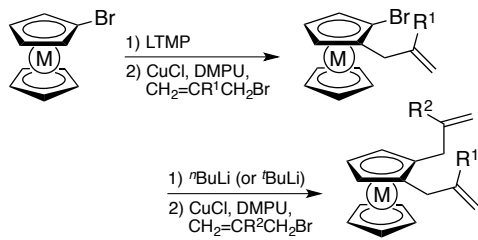


## 4. 研究成果

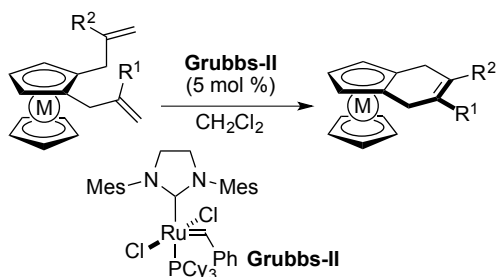
### (1) 同一環上閉環メタセシスによるインデニルフェロセンの合成

近年、我々は架橋メタロセンの新たな合成法として、1,1'-ジアリルメタロセン類の閉環メタセシス反応を見出している。この反応の研究過程で、ルテニウム・メタセシス触媒/モリブデン・メタセシス触媒が様々な遷移金属錯体基質に対しても耐性があり、良好な触媒活性を示すことが見出されている。本研究では、「同一 Cp 配位子上の隣接する位置に」2つのアリリックな置換基を有するメタロセン錯体を基質とし、ジヒドロインデニル構造を有するフェロセン類の触媒的な合成について検討した。

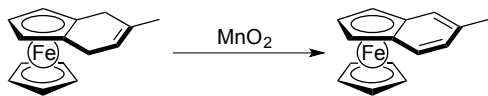
基質となる 1,2-ジアリルフェロセン類は、ブromoフェロセンを出発原料として下図のルートにより簡便に合成することができる。



ここで得られた1,2-ジアリルフェロセン／ルテノセンを第二世代 Grubbs 触媒で処理すると、同一環内閉環メタセシス反応が速やかに進行し、対応するジヒドロインデニル錯体がほぼ定量的に得られた。

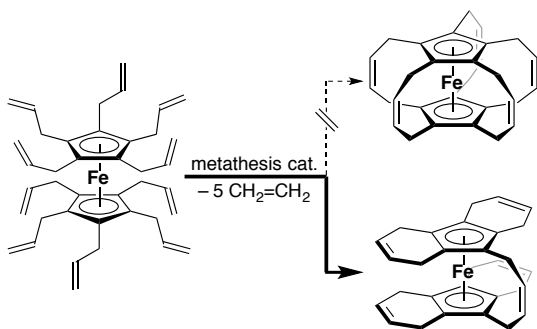


ジヒドロフェロセン誘導体を二酸化マンガンを処理すると、脱水素が進行しインデニル鉄錯体が生じることを見出した。

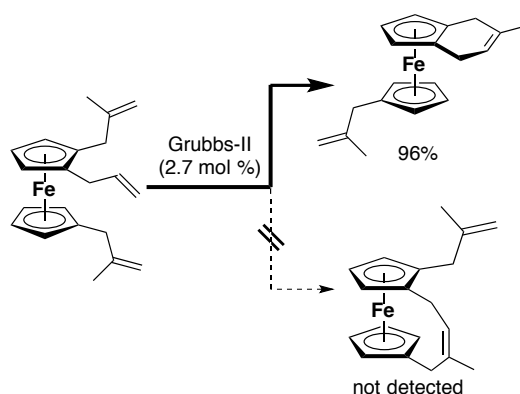


## (2) デカアリルフェロセンを用いた「単一分子五重閉環メタセシス反応」による架橋ビスフルオレニル鉄錯体のワンポット合成

多数のメタセシス反応点を有するデカアリルフェロセンを第二世代 Grubbs 触媒存在下でジクロロメタン中で反応させると、「五重閉環メタセシス反応」が進行し、単一架橋 bis(tetrahydrofluorenyl)-フェロセン誘導体が93%のGC 収率で得られた。この際、異性体である五重架橋「スーパーフェロセノファン」の生成は認められなかった。

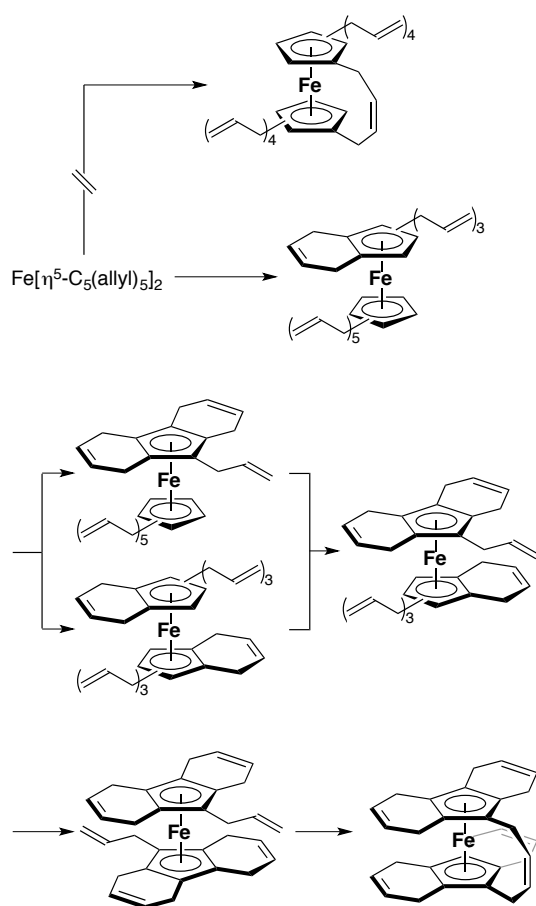


本反応の高い「単一架橋体選択性」は、ポリアリルフェロセンの閉環メタセシス反応において、同一環上での閉環反応が架橋閉環反応よりも優先することを示している。この選択性を確認するため、1,1',2'-triallylic ferrocene 誘導体を用いたコントロール実験を行った。この基質の閉環メタセシス反応においては、架橋反応と同一環上閉環反応が競合しうる。第二世代 Grubbs 触媒を用いた反応において、同一環閉環メタセシス反応生成物が排他的に、かつ定量的に得られ、架橋体の生成は全く観測されなかった。このコントロール実験の結果はまた、上記のデカアリルフェロセンを用いた反応における選択性の結果を支持している。



デカアリルフェロセンの五重閉環メタセシスの反応機構は、下記のスキームの様に説明することができる。上に記した通り、架橋反応よりも同一環内閉環メタセシス反応が圧倒的に優先するため、最初の閉環メタセシスによりジヒドロインデニル骨格が構築されるが、このとき架橋体が生じる可能性はほとんど無い。二段階目の閉環メタセシス反応としては二通りの可能性があり、最初の閉環反応と同一環上で反応がおこればテトラヒドロフルオレニル骨格が構築されるが、別のシクロペンタジエニル環上で閉環反応が進行すればビス(ジヒドロインデニル)錯体が生じる。同様に、第三、第四の閉環反応もそれぞれ同一環上で進行し、「非架橋ビス(テトラヒドロフルオレニル)錯体」が生じる。最後に、それぞれのテトラヒドロフルオレニル基上に残されたアリル基間で架橋反応が進行し、最終生成物選択的に得られる。

この同一分子内五重閉環メタセシス反応において高い収率で単核生成物を得るには、高希釈条件で反応を行うことが重要である。高濃度条件では、分子間クロスメタセシスが進行しオリゴマー／ポリマーが生じるため、単核の生成物はわずしかえられない。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計15件)

- (1) Tseng, Y.-Y.; Kamikawa, K.; Wu, Q.; Takahashi, T.; Ogasawara, M., "Ring-Closing Metathesis of ( $\eta^5$ -Alkenylcyclopentadienyl) (alkenylphosphine)manganese(I) Dicarbonyl Complexes", *Adv. Synth. Catal.*, in press (DOI: 10.1002/adsc.201500343), 査読有.
- (2) Ogasawara, M.; Wada, S.; Isshiki, E.; Kamimura, T.; Yanagisawa, A.; Takahashi, T.; Yoshida, K., "Enantioselective Synthesis of Planar-Chiral Ferrocene-Fused 4-Pyridones and Their Application in Construction of Pyridine-Based Organocatalyst Library", *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2286-2289, (DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01044), 査読有.
- (3) Arae, S.; Nakajima, K.; Takahashi, T.; Ogasawara, M., "Enantioselective Desymmetrization of 1,2,3-Trisubstituted Metallocenes by Molybdenum-Catalyzed Asymmetric Intraannular Ring-Closing Metathesis", *Organometallics* **2015**, *34*, 1197-1202, (DOI: 10.1021/om5011484), 査読有.
- (4) Okayama, Y.; Tsuji, S.; Toyomori, Y.; Mori, A.; Arae, S.; Wu, W.-Y.; Takahashi, T.; Ogasawara, M., "Enantioselective Synthesis of Macrocylic Heterobiaryl Derivatives of Molecular Asymmetry by Molybdenum-Catalyzed Asymmetric Ring-Closing Metathesis", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4927-4931, (DOI: 10.1002/anie.201500459), 査読有.
- (5) Kamikawa, K.; Arae, S.; Wu, W.-Y.; Nakamura, C.; Takahashi, T.; Ogasawara, M., "Simultaneous Induction of Axial and Planar Chirality in Arene-Chromium Complexes by Molybdenum-Catalyzed Enantioselective Ring-Closing Metathesis", *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4954-4957, (DOI: 10.1002/chem.201500226), 査読有.
- (6) Mizukami, Y.; Li, H.; Nakajima, K.; Song, Z.; Takahashi, T., "Coupling of Titanacyclopentadienes with a Cp Ligand and Elimination of One Substituent", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8899-8903, (DOI: 10.1002/anie.201403226), 査読有.
- (7) Guo, Q.; Teng, W.; Ren, S.; Rao, S.; Wang, Y.; Chen, L.; Shen, B.; Takahashi, T., "Efficient Synthesis of Tetrahydroquinolines from the Reaction of Aldehyde, Aniline, and Alkene under the In Situ Redox of  $\text{SnCl}_2$  and  $\text{FeCl}_3$ ", *J. Heterocyclic Chem.* **2014**, *51*, 1100-1105, (DOI: 10.1002/jhet.2118), 査読有.
- (8) Ogasawara, M.; Tseng, Y.-Y.; Arae, S.; Morita, T.; Nakaya, T.; Wu, W.-Y.; Takahashi, T.; Kamikawa, K., "Phosphine-Olefin Ligands Based on a Planar-Chiral ( $\pi$ -Arene)chromium Scaffold: Design, Synthesis, and Application in Asymmetric Catalysis", *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9377-9384, (DOI: 10.1021/ja503060e), 査読有.
- (9) Wu, W.-Y.; Lin, T.-C.; Takahashi, T.; Tsai, F.-Y.; Mou, C.-Y., "A Palladium Bipyridyl Complex Grafted onto Nanosized MCM-41 as a heterogeneous Catalyst for Negishi Coupling", *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1011-1019, (DOI: 10.1002/cctc.201200388), 査読有.
- (10) Zhang, S.; Wang, Y.; Song, Z.; Nakajima, K.; Takahashi, T., " $\text{MnI}_2$ -Catalyzed Dimerization of 2-Hydroxyanthracene", *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 697-699, (DOI: 10.1246/cl.130251), 査読有.
- (11) Ogasawara, M.; Kotani, S.; Nakajima, H.; Furusho, H.; Miyasaka, M.; Shimoda, Y.; Wu, W.-Y.; Sugiura, M.; Takahashi, T.; Nakajima, M., "Atropisomeric Chiral Dienes in Asymmetric Catalysis:  $C_2$ -Symmetric (*Z,Z*)-2,3-Bis[1-(diphenylphosphinyl)ethylidene]tetralin as Highly Active Lewis-Base Organocatalyst", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13798-13802, (DOI: 10.1002/anie.201308112), 査読有.
- (12) Suzuki, N.; Inoue, T.; Asada, T.; Akebi, R.; Kobayashi, G.; Rikukawa, M.; Masuyama, Y.; Ogasawara, M.; Takahashi, T.; Thang, S., "Asymmetric Aldol Reaction on Water using an Organocatalyst Tethered on a Thermoresponsive Block Copolymer", *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1493-1495, (DOI: 10.1246/cl.130711), 査読有.

(13) Ogasawara, M.; Wu, W.-Y.; Arae, S.; Nakajima, K.; Takahashi, T., "Inter- versus Intraannular Ring-Closing Metathesis on Polyallylferrocenes: Five-Fold RCM within a Single Molecule", *Organometallics* **2013**, *32*, 6593-6598, (DOI: 10.1021/om400936b), 査読有.

(14) Ogasawara, M.; Arae, S.; Watanabe, S.; Subbarayan, V.; Sato, H.; Takahashi, T., "Synthesis and Characterization of Benzo[b]-phosphaferrocene Derivatives", *Organometallics* **2013**, *32*, 4997-5000, (DOI: 10.1021/om400496b), 査読有.

(15) Ogasawara, M.; Arae, S.; Watanabe, S.; Nakajima, K.; Takahashi, T., "Kinetic Resolution of Planar-Chiral 1,2-Disubstituted Ferrocenes by Molybdenum-Catalyzed Asymmetric Intraannular Ring-Closing Metathesis", *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4151-4154, (DOI: 10.1002/chem.201300116), 査読有.

〔学会発表〕(計15件)

(1) Takahashi, T.: "Separation of Two Carbons Unit and Three Carbons Unit on Titanium", The 16th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, Tohoku University, Sendai, Japan (宮城県・仙台市), October 24, 2014.

(2) Takahashi, T.: "Separation of Two Carbons Unit and Three Carbons Unit on Titanium", 7th Negishi-Brown Lectures, Purdue University, USA, October 6-7, 2014.

(3) Takahashi, T.: "Development of New Catalytic System for Coupling of Alkynes with Grignard Reagents using Zirconocene", European Chemistry Congress -5thEuCheMS, Istanbul, Turkey, August 31- September 4, 2014.

(4) Takahashi, T.: "Development of Catalytic Reaction for Coupling of Alkynes With Grignard Reagent", Invited Lecture, Cannakkale Onsekiz Mart University, Cannakkale, Turkey, June 5, 2014.

(5) Takahashi, T.: "Development of a Catalytic Reaction for Coupling of Alkynes Grignard Reagent", Invited Lecture, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai, China, May 13, 2014.

(6) Takahashi, T.: "Linear Triene Formation using Zirconocene Complexes", International Conference on Chemical Education, Colombo, Sri Lanka, April 3-4, 2014.

(7) Takahashi, T.: "Carbon-Carbon Bond Cleavage on Titanium Complexes", International Symposium on Frontiers of Organometallic Chemistry, Peking University, Beijing, China, December 5, 2013.

(8) Takahashi, T.: "Cyclization and Coupling of

Diyne on Titanocene with Carbon-Carbon Bond Cleavage", Invited Lecture, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai, China, November 28, 2013.

(9) Takahashi, T.: "Cross-Coupling Reaction", 清風南海学園創立 50 周年記念講演会, 清風南海学園, 大阪府・高石市, 2013 年 11 月 22 日.

(10) Takahashi, T.: "日本と中国の化学研究現場より", Shanghai Japanese Commerce & Industry Club, Okura Garden Hotel Shanghai, Shanghai, China, September 17, 2013.

(11) Takahashi, T.: "Second Ring Adduct of Pentacene", Invited Lecture, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai, China, September 16, 2013.

(12) Takahashi, T.: "Transformation of Molecules by Carbon-Carbon Bond Cleavage on Titanium", The 15<sup>th</sup> Asian Chemical Congress, Resorts World Sentosa, Singapore, Singapore, August 22, 2013.

(13) Takahashi, T.: "Selective Formation of Linear Triene or Tetraene Derivatives", Invited Lecture, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, June 7, 2013.

(14) Takahashi, T.: "Carbon-Carbon Bond Cleavage on Titanium Complexes", Invited Lecture, National Tsing Hua University, Hsinchu City, Taiwan, June 6, 2013.

(15) Takahashi, T.: "Cyclization and Coupling of Diynes on Titanocene with Carbon-Carbon Bond Cleavage", Invited Lecture, National Chiayi University, Chiayi City, Taiwan, June 5, 2013.

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

高橋 保 (TAKAHASHI TAMOTSU)  
北海道大学・触媒化学研究センター・教授  
研究者番号：30163273

(2)研究分担者

小笠原 正道 (OGASAWARA MASAMICHI)  
北海道大学・触媒化学研究センター・准教授  
研究者番号：70301231

(3)連携研究者

なし