

「単一分子・原子レベルの反応制御」

平成8年度採択研究代表者

田中 正人

(物質工学工業技術研究所 部長)

「ヘテロ原子間結合活性化による新物質・新反応の開拓」

1. 研究実施の概要

機能材料や機能物質としての有用性が認識されていながら、分子レベルでの金属錯体との反応性の研究が比較的少ないヘテロ原子（周期律表 13 族から 17 族に属する原子）を含む物質群につき、結合開裂・生成挙動を検討し、それを応用して、新規な触媒的合成反応、生理活性物質、重合反応、高分子化合物を開拓する。

2. 研究実施内容

2-1 13族-14族原子間結合の活性化に関する研究

アルキン、共役ジエンに引き続き、B-Si 結合の付加反応がアレンでも選択的に進行することを見い出した。パラジウム-ホスファイト触媒で効率的に進行し、位置選択性はアレンの置換基に大きく影響される。 $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ を触媒に用いることで、位置選択性を反転させることが可能であった。Sn-B 結合の反応では、アレンの2量化を伴う付加反応が進行した。

2-2 異種ヘテロ原子の協同作用に基づく反応の開拓に関する研究

(ビストリメチルシリル)チオケテンとN,N-二置換アミドとの反応により2炭素伸長した不飽和チオアミドを生成する反応の拡張を試みた。5員環のエステルでは、7員環チオエステルが生成した。5員環化合物が特徴的に高い反応性を示すため、エチレンカルボナートやTHFとの反応も検討したが、これらへの開環付加生成物のみが得られた。(ビストリメチルシリル)チオケテンが1-トリメチルシリル-2-トリメチルシリルスルフィニルアセチレンの形で反応に関与している事を示唆している。

2-3 高配位オリゴシランの合成に関する研究

5員環キレート構造を有する5配位トリシランおよび5配位テトラシランの電子的特性を明らかにするとともに、長鎖化の検討を開始した。5配位トリシランの紫外線吸収は4配位トリシランに較べて長波長に出現した。分子軌道計算により、アミド配位子の酸素とケイ素-ケイ素結合の軌道間相互作用が、電子遷移エネルギーの減少に寄与していることが分かった。4配位ケイ素と5配位ケイ素を交互にも

つ5配位ペンタシランを合成し、X線構造解析により、ほぼ歪みのない5配位構造であり、ケイ素鎖は理想的な全トランス配座を持つことを明らかにした。ポリシランの物性は主鎖の配座に大きく影響されるが、以上の結果は、5配位構造の導入がポリシラン鎖の配座の制御に有力な手段となることを示している。

2-4 ヒドロシランの重合反応性に関する研究

シラン化合物の脱水素重合反応によるポリシラン合成の効率化の検討を、フェニルシランを行って継続した。アミジナト基またはジケトナト基とシクロペンタジエニル基を同時に有するジルコニウム錯体では、従来触媒に比べ高分子量体が得られた。しかしながら、シクロペンタジエニル基を持たないアミジナト及びジケトナトジルコニウム錯体では、重合反応は全く進行しなかった。

2-5 ケイ素を含む反応活性前駆体に関する研究

シリレン、シレン等の含ケイ素反応活性種を金属錯体上で発生させる試みとして、 α シリルジアゾメタンの遷移金属錯体触媒反応を検討した。多くの生成物はシリルカルベン由来であり、シリレン、シレン経由の生成物は確認されていない。

2-6 錯体触媒を用いるカルコゲン化合物の高効率変換法の開発

白金触媒によるシリルスルフィドのアルキンへの付加反応を見い出した。また、同生成物はジスフィド、ジシラン、アルキン類の3成分から出発しても得られた。ジスフィドとジシランの不均化反応が先行して進行するためである。

2-7 5価リン化合物の合成に関する研究

前年度までに見い出したヒドロホスホリル化反応において、 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ を配位子とすることにより、反応性が大きく改善されることが分かった。微量の触媒の存在下 (0.1~0.05 mol% Pd)でも効率よく進行し、高選択的に (97~98%の選択率) 目的のアルケニルホスホナートが合成できる。

2-8 ビスマス化合物の反応性に関する研究

前年度に引き続き一連の有機ビスマスアルコキシドおよびアミドを合成し、一部はX線構造解析を行った。これらの内、有機ビスマスアルコキシドは、アミド系溶媒中 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ を触媒として用いることにより、有機トリフラートとスムーズにクロスカップリングすることを見い出した。

2-9 クロロエステル化反応に関する研究

前年度に見い出したアルキンとクロロギ酸エステルで得られる、 β クロロアクリル酸エステル誘導体の有機合成への応用研究として、内部アルキンとの反応を検討した。5 mol%の $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ 錯体触媒と過剰量の Et_3N の存在下、 β クロロアクリル酸エステル誘導体と内部アルキンをトルエン中、120°Cで20時間加熱すると、環化反応が進行し4,5,6位に置換基を持つ α ピロンが生成することを見い出した。

3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

- Chem. Lett., 1998, 431. Ruthenium-catalyzed regioselective addition of phosphinic acids with alkynes forming alkenyl phosphinates. Rui-mao Hua, M. Tanaka
- Organometallics, 17, 2926 (1998). Synthesis of Carbodiimidotitanium Complexes by the Reaction of (Trimethylstannyl)carbodiimides with Titanium Chlorides. G. Veneziani, S. Shimada, M. Tanaka.
- J. Organomet. Chem., 564, 81 (1998). Synthesis of partially network polyphenylgermanes by dehydrogenative coupling of phenylgermane. N. Choi, M. Tanaka.
- Chem. Lett., 1998, 763. Synthesis of highly thermally heat-resistant soluble polymers through hydrosilylation polymerization between octakis(hydrosilsesquioxane) and diynes. T.-a. Kobayashi, T. Hayashi, M. Tanaka.
- J. Am. Chem. Soc., 120, 8249 (1998). The first platinum(0)-catalyzed regio- and stereoselective thiosilylation of alkynes using disulfides and disilanes: A new strategy for introducing two different hetero-atoms into carbon-carbon unsaturated bonds. L.-B. Han, M. Tanaka.
- Tetrahedron Lett., 39, 9043 (1998). Regio- and stereoselective 1,4-borylstannation of 1,3-dienes promoted by palladium catalysts. S.-y. Onozawa, Y. Hatanaka, M. Tanaka.
- J. Am. Chem. Soc., 120, 12365 (1998). The first example of rhodium(I)-catalyzed regio- and stereoselective chloroesterification of alkynes with chloroformate Esters. R. Hua, S. Shimada, M. Tanaka.
- Chem. Lett., 1999, 159. Synthesis and spectral properties of novel Si-Ru-Ru-Si-C₆H₄ polymers. P. Nombel, Y. Hatanaka, S. Shimada, M. Tanaka.
- Chem. Commun., 1999, 395. Transition metal-catalysed addition reactions of H-heteroatom and inter-heteroatom bonds to carbon-carbon unsaturated linkages via oxidative additions. L.-B. Han, M. Tanaka.
- Organometallics, 18, 291, (1999). Reaction of 1,2-disilylbenzene with bis[1,2-bis(di-methylphosphino)ethane]nickel(0). Isolation and characterization of the first silylnickel(IV) complex. S. Shimada, M. L. N. Rao, M. Tanaka.

他 1 件