

「単一分子・原子レベルの反応防御」  
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を含む物質群につき、その創製、結合開裂、反応挙動を検討し、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族元素化合物の活性化に関する研究

アルキン・ジエン等との反応に引き続き、ホウ素 - ケイ素結合の  $\text{C}=\text{C}-\text{Si}-\text{C}=\text{C}$  - 不飽和ケトンへの1,4-付加が、白金触媒により進行することを見出した。生成物は、アリルシラン構造を有するホウ素エノラートであり、アルデヒドとのワンポット反応では対応アルドール付加体が好収率で得られた。さらに、ホウ素 - ハロゲン結合のパラジウムへの酸化的付加反応が進行することを見出し、生成物であるボリル(ハロゲノ)パラジウム錯体のX線結晶構造解析にも成功した。

#### 2.2 14族(Sn, Pb)カルコゲニド類のクリーンな合成法の開発

14族カルコゲニド類は有機合成上有用な一群の化合物である。また、熱分解により14 - 16族化合物半導体を与えるシングルソース前駆体としても用いられる。一般には14族ハライド類とアルカリカルコゲニド類の脱塩反応で合成されるが、化合物が空気および水に対して不安定な場合が多いため、その発生および単離精製には、煩雑な操作を要する。本研究では、簡便かつクリーンな合成法を開発した。すなわち(1)可視光照射下、 $(\text{R}_3\text{M})_2$  ( $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) とジカルコゲニド化合物  $(\text{RZ})_2$  の不均化反応が効率よく進行し、高収率で対応する14族カルコゲニド化合物  $\text{R}_3\text{MZR}$  を与えた。(2)触媒量のホスフィン類存在下、金属テルルの  $\text{M}-\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) 結合への挿入が進行し、高選択的に、対応する  $(\text{R}_3\text{M})_2\text{Te}$  が生成することを見出した。

#### 2.3 パラジウム触媒を用いるアルキン類のチオホスホリル化

触媒量のパラジウム錯体存在下に、*O,O*-ジフェニル-*S*-フェニルホスホロチオアート [ $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{SPh}$ ] と末端アセチレン類の反応を検討し、*S*-*P*結合の炭素

- 炭素三重結合への付加反応（チオホスホリル化反応）が立体および位置選択的に進行し、良好な収率で対応する(Z)-1-ジフェノキシホスホロ-2-フェニルチオアルケン類を与えることを見出した。

#### 2.4 スタニルカルバモイレーション反応に関する研究

ヘテロ元素 - 炭素 (E-C) 結合のアルキンへの付加反応開拓として、昨年度のクロロエステル化に続き、カルバモイルスタナンのアルキンへの付加反応を検討した。5 mol %のRh(acac)(CO)<sub>2</sub>触媒の存在下、カルバモイルスタナンと末端アルキンをトルエン中、110 °C で3時間反応させると、(Z)- $\beta$ -スタニルアクリルアミド誘導体が生成した。一方、Ni(cod)<sub>2</sub>触媒を用いると、付加反応の位置選択性が完全に逆転することも見いだした。

#### 2.5 ビスマス化合物の反応性に関する研究

有機ビスマスアルコキシドと有機トリフラートとのクロスカップリング反応が有機ヨウ化物や有機臭化物へも適用できることが分かった。有機臭化物の場合には、触媒の他にフッ化セシウムや炭酸セシウムの添加が必須であった。また、入手および取り扱い容易なトリアリールビスマスもフッ化セシウムや炭酸カリウムを添加することにより、クロスカップリング反応に利用できることを見いだした。

#### 2.6 ヒドロシランの反応性に関する研究

三座配位型ヒドロシランとニッケル錯体との反応で、初めて四価のヒドリドニッケル錯体の単離および構造解析を達成した。一方、二座配位型ヒドロシランから誘導されるビスシリルパラジウム錯体をトルエン中加熱することにより、三核パラジウム錯体が生成することを見いだした。この錯体のX線構造解析を行い、中央のパラジウム原子には6つのケイ素原子が結合していること明らかにし、六価パラジウム錯体の存在を初めて明確に実証することに成功した。

#### 2.7 高配位オリゴシランの合成および誘導体に関する研究

5配位ケイ素を含むオリゴシランの5配位ケイ素原子上に電子吸引性基を導入すると、ケイ素鎖の電子密度が低下しオリゴシランの電子励起エネルギーが減少することが分かった。さらに、この知見をもとにカチオン性オリゴシランの合成を検討し、テトラアリールホウ素を対アニオンとするトリシラン塩を合成した。本化合物は、シリセニウムカチオン性オリゴシランの最初の例であり、強いLewis酸性を示すとともに、固体状態で800 nm以上の長波長領域に吸収を示すなど特異な性質を有することが明らかとなった。以上の結果は、5配位ケイ素高分子およびカチオン性ケイ素高分子が新規な機能物性を示す可能性を示唆している。

#### 2.8 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)チオケテンと三ないし五員環エーテルとの反応を検討した。反応は800MPa 100 ~ 160 °C の条件を必要としエーテルが開環した生成物

が30～80%の収率で得られた。三員環エーテルで立体選択性を調べSN1とSN2の反応が平行して生ずることを見出した。反応はLewis酸およびフッ化物イオンで促進された。エステルとの反応も引き続き検討し、五員環ラクトンでは環拡大生成物が得られるが、他のラクトンでは環の開裂も進行した。

### 3. 主な研究成果の発表（論文発表）

物質工学工業技術研究所報告, 7, 227 (1999). リン及びカルコゲンヘテロ元素化合物の新規高効率触媒的合成法の開発. 韓立彪.

J. Am. Chem. Soc., 121, 5095 (1999). Synthesis, X-ray structure, and electronic properties of oligosilanes containing pentacoordinate silicon moieties at internal positions. I. El-Sayed, Y. Hatanaka, C. Muguruma, S. Shimada, M. Tanaka, N. Koga, M. Mikami.

J. Organomet. Chem., 595, 1 (2000). Dehydrocoupling polymerization of arylsilanes with chloro(aryloxy)bis(cyclopentadienyl)zirconium complex catalysts. Y. Obora, M. Tanaka.

Chem. Lett., 1999, 863. Novel palladium-catalyzed thiophosphorylation of alkynes with phosphorothioate: An efficient route to (Z)-1-(diphenoxyphosphinyl)-2-(phenylthio)alkenes. L.-B. Han, M. Tanaka.

Chem. Commun., 1999, 1863. Palladium-catalysed borylsilylation and borylstannylative dimerization of 1,2-dienes. S.-y. Onozawa, Y. Hatanaka, M. Tanaka.

Org. Lett., 1, 1271 (1999). Palladium complex-catalyzed cross-coupling reaction of organobismuth dialkoxides with triflates. M. L. N. Rao, S. Shimada, M. Tanaka.

Shokubai, 41 (8), 577 (1999). Catalytic conversion of heteroatom compounds via transition metal complexes: Development of new reactions and their mechanism. L.-B. Han, M. Tanaka.

Organometallics, 19, 722 (2000). The first phosphine-catalyzed insertion of tellurium into Sn-Sn and Pb-Pb bonds: A simple and efficient route to R<sub>3</sub>MTeMR<sub>3</sub> (M = Sn, Pb). L.-B. Han, F. Mirzaei, M. Tanaka.

Chem. Lett., 2000, 250. Palladium-catalyzed dehydrogenative polymerization between hydrosilanes and quinones or hydroquinone. P. N. Reddy, B. P. S. Chauhan, T. Hayashi, M. Tanaka.

Chem. Lett., 2000, 254. Dramatic increase in thermal stability by partial phenylethynylation at the silicon center in poly[(hydrosilylene)-1,3-phenylene]. P. N. Reddy, T. Hayashi, M. Tanaka, M. Itoh.

Organometallics, 19, 931 (2000). Synthesis and structure of mono-organobismuth compounds bearing pyridinedimethoxide ligands. S. Shimada, M. L. N. Rao, M.

Tanaka.

Catalysis from A to Z, 287 (March, 2000, Wiley-VCH). Hydrophosphinylation. M.

Tanaka.