

「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

(産業技術総合研究所 グリーンプロセス研究ラボ ラボ長)

「ヘテロ原子間結合活性化による新物質・新反応の開拓」

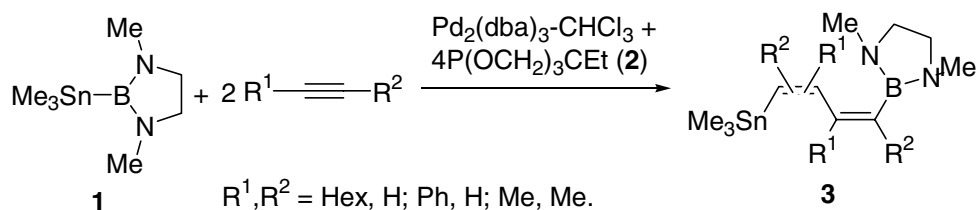
1. 研究実施の概要

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。

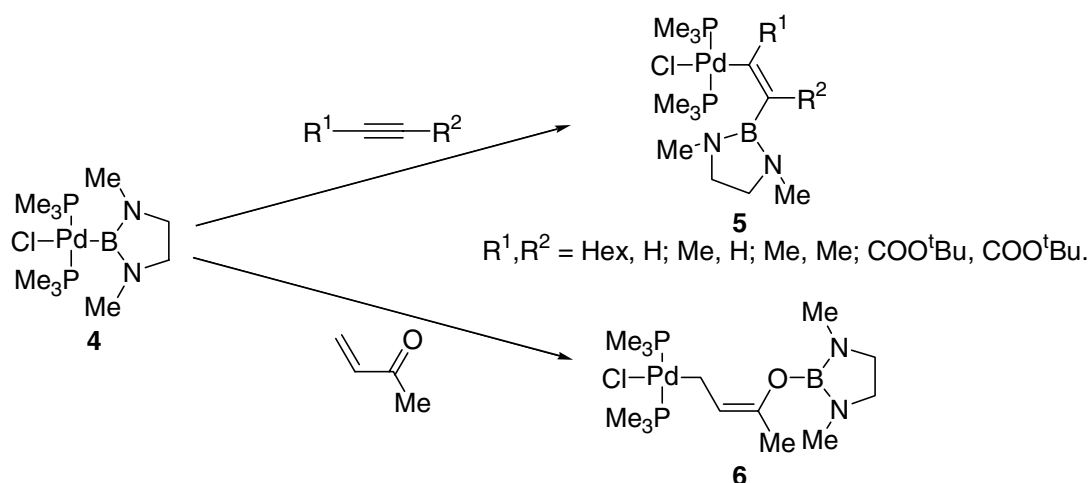
2. 研究実施内容

2. 1 13族 - 14族および17族原子間結合の活性化に関する研究

パラジウム触媒を用いるアルキンのホウ素スズ化反応における配位子効果について検討するとともに、前年度、単離構造解析に成功したボリル(ハロゲノ)パラジウム錯体と有機化合物との反応を行った。ホウ素スズ化反応に関しては、パラジウム-ホスファイト配位子 2 の存在下、アルキンに B-Sn 化合物 1 を作用させたところ、アルキンの二量化をともなう反応が進行し、ボリル基とスタニル基を有する 1,3-ジエン化合物 3 がほぼ定量的に得られることが分かった。



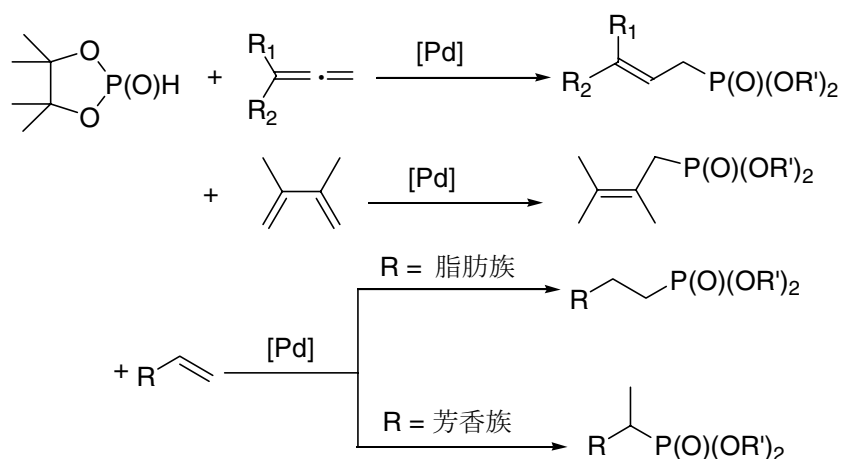
また、ボリル(ハロゲノ)パラジウム錯体の反応に関しては、錯体 4 にアルキンを作用させると、B-Pd 結合にアルキンが挿入したボリルアルケニルパラジウム錯体 5 が得られることを見出した。また、この錯体の X 線結晶構造解析にも成功した。さらに、ビニルケトンとの反応では、ホウ素が酸素に結合し、かつパラジウムが炭素に結合した 1,4-付加体 6 が得られた。



2.2 有機不飽和化合物のヒドロホスホリル化反応

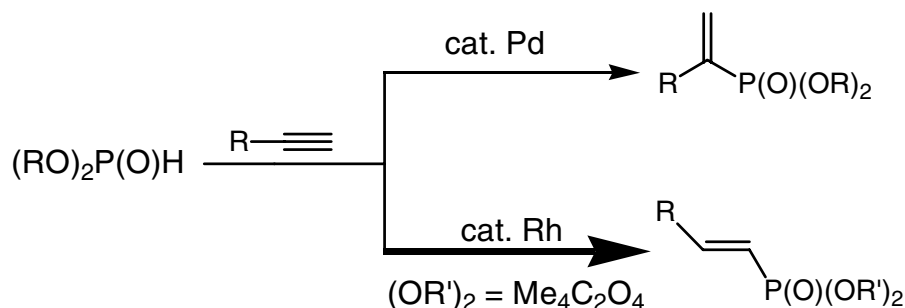
H-P結合の炭素-炭素二重結合への付加反応性は低く、ヒドロホスホリル化のオレフィンやジエン類への拡張は難しいと思われた。しかし、ホスホン酸ジエステル構造を工夫することで、基質の反応性が飛躍的に高まることがわかった。すなわち、ピナコールから容易に合成される5員環構造のホスホン酸エステルは、パラジウム触媒の存在下、効率的に末端オレフィンや共役ジエンおよびアレン類に付加した。対称的に、同様な条件下で水素化ホスホン酸ジメチルはまったく反応せず、また類似の6員環ホスホン酸エステルも反応性を示さない

炭素 - 炭素二重結合へのP-H不加反応



5員環ホスホン酸エステルはさらに特異な反応性を示すことがわかった。例えば、非環状ホスホン酸ジエステル類のアセチレンへの付加においてロジウム錯体は触媒活性を示さないが、上記5員環ホスホン酸エステルを基質に用いたところ、ロ

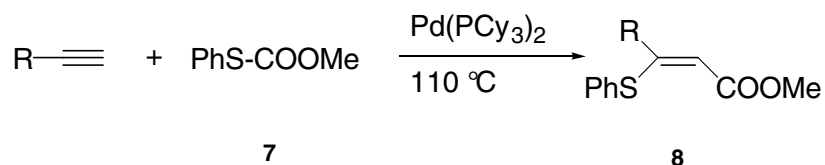
ジウム錯体により付加反応は円滑に進行し、しかもパラジウム触媒を用いた場合とは位置選択性が逆転することを見出した。



H-P結合の酸化的付加反応はリン原子の立体配置を保持して進行することを見出した。また、アルキンへのH-P結合付加も完全に保持されて進行し、光学活性なH-P化合物から光学活性な有機リン化合物への変換が実現された。

2.3 パラジウム触媒を用いるアルキン類のチオエステル化反応

β -(フェニルチオ)アクリル酸エステル **8** は、S-C結合の変換反応が容易であることから、医薬品の合成中間体として有用な化合物である。4 mol%の $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$ 触媒の存在下、チオ炭酸エステル **7** と末端アルキン類をトルエン中、110 °C で反応させたところ付加反応が円滑に進行し、**8** が良好な収率で得られた。反応の立体選択性および位置選択性は非常に高い。一方、 PPh_3 等他のホスフィン配位子をもつパラジウム触媒を用いたところ、付加体の収率は著しく低下した。

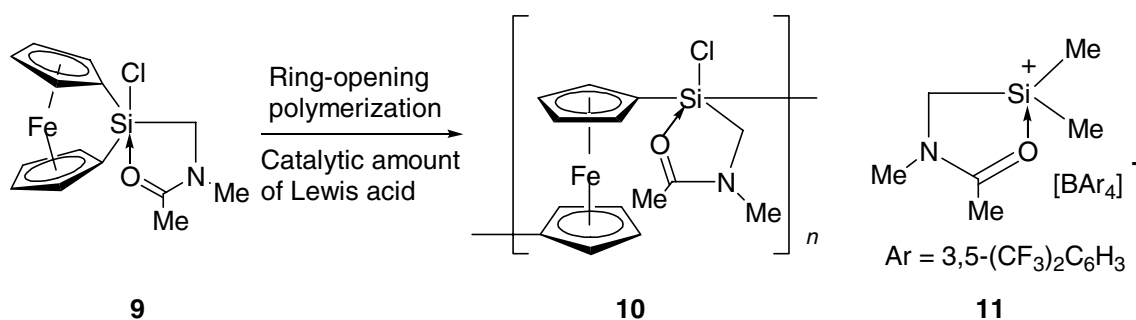


2.4 高配位ケイ素ポリマーおよびカチオン性ケイ素化合物に関する研究

先に、4配位ケイ素と5配位ケイ素を交互に有するケイ素鎖が、 σ 共役が効果的に成立するトランソイド配座に固定されることを明らかにした。5配位ケイ素による立体配座固定の機構を調べるため、PM3法による半経験的分子軌道計算を行った。この結果、立体配座の固定がケイ素上の置換基の立体反発によるものではなく、5配位ケイ素原子を含むCl-Si-O結合が極度に分極するため、5配位ケイ素基間で大きな静電的相互作用が生じケイ素鎖の立体配座が固定されることが分かった。5配位ケイ素化合物特有の現象であり、電子物性に大きな影響を及ぼすケイ素鎖の配座制御法として有用な知見である。

5 配位シラフェロセノファン 9 をモノマーとする開環重合により、5 配位シラフェロセニレンポリマー 10 の合成を検討した。10 は 5 配位ケイ素の影響により効率的な共役系を形成する可能性がある。X 線構造解析から、9 は類似 5 配位化合物に比べはるかに短い Cl-Si 結合長および O-Si 結合長を有することが分かった。この結果は、ケイ素と鉄の間で強い軌道相互作用があることを示唆している。9 と触媒量のルイス酸を反応させたところ、開環重合反応が進行し、5 配位シラフェロセニレンポリマー 10 が得られることを認めた。現在、触媒の性質とポリマー構造の関係について検討を進めている。

5 配位ケイ素に結合するハロゲン配位子は容易にアニオン交換し、カチオン性ケイ素化合物 11 等を与える。これらカチオン性 4 配位ケイ素は強いルイス酸性を有し、THF の開環重合や交差アルドール反応において高い触媒活性を示した。X 線構造解析よりこの化合物が正四面体構造ではなく、 sp^2 性の強いケイ素原子にカルボニル酸素が分子内配位した構造をもつことを明らかにした。ケイ素カチオンが酸素の配位により安定化されていると考えられ、構造化学的にも興味深い。



3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

Chem. Commun., 2000, 657. Novel room light-induced disproportionation reaction of organo-ditin and -dilead compounds with organic dichalcogenides: an efficient salt-free route to organo-tin and -lead chalcogenides. F. Mirzaei, L.-B. Han, M. Tanaka.

J. Phys. Chem. A, 104, 4928 (2000) Theoretical study of ultraviolet absorption spectra of tetra- and pentacoordinate silicon compounds. C. Muguruma, N. Koga, Y. Hatanaka, I. El-Sayed, M. Mikami, M. Tanaka.

J. Am. Chem. Soc., 122, 5407 (2000) High reactivity of a five-membered cyclic hydrogen phosphonate leading to development of facile palladium-catalyzed hydrophosphorylation of alkynes. L.-B. Han, C.-Q. Zhao, M. Tanaka.

Chem. Lett., 2000, 688. Preparation and properties of π -conjugated polymer

with phenazasiline units. H. Hayashi, H. Nakao, A. Adachi, H. Kimura, K. Okita, T. Hayashi, M. Tanaka.

Organometallics, 19, 3269(2000)Carbamoylstannation of terminal alkynes with carbamoylstannanes : catalyst-dependent regiochemical reversal. R. Hua, S.-y. Onozawa, M. Tanaka.

科学と工業, 74, 527(2000)ヘテロ元素間結合の活性化とその合成的応用. 田中正人.

洛朋 (京大燃化・石化・物質同窓会誌) 9, 13(2000)ヘテロ原子と錯体触媒 特に、有機リン化合物の合成と利用技術を巡って . 田中 正人.

Organometallics, 19, 4196(2000) Palladium-catalyzed hydrophosphorylation of allenes leading to regio- and stereoselective formation of allylphosphonates. C.-Q. Zhao, L.-B. Han, M. Tanaka.

化学工業, 52, 17(2001) 機能物質と反応の創造. 田中 正人.

Analytical Sci., 17, 469,(2001).Crystal structure of trans-(dicyano)bis (triphenylphosphine)palladium(II)dichloromethane solvate. R. Hua, M. Goto, M. Tanaka.

Angew. Chem. Int. Ed., 40, 213(2001) Isolation of dinuclear(μ -silylene χ silyl) nickel complexes and Si-Si bond formation on a dinuclear nickel framework. S. Shimada, M. L. N. Rao, T. Hayashi, M. Tanaka.

Tetrahedron Lett., 42, 297(2001)Palladium-catalyzed hydrophosphorylation of 1,3-dienes leading to allylphosphonates. F. Mirzaei, L.-B. Han, M. Tanaka.

New J. Chem., 25, 179(2001)Palladium-catalyzed annulation of β -chloro- β -unsaturated esters with internal alkynes leading to 2 H-pyran-2-ones.R. Hua, M. Tanaka.

J. Am. Chem. Soc., 123, 2899(2001)Palladium-catalyzed thioesterification of alkynes with O-methyl S-phenyl thiocarbonate. R. Hua, H. Takeda, S.-y. Onozawa, Y. Abe, M. Tanaka.

化学と工業, 54, 187(2001)P-H結合の付加反応による有機リン化合物の合成技術. 韓 立彪、田中 正人.

Green Chem., 3, 76(2001)Palladium-catalysed carbonylation of aryl halides in ionic liquid media: high catalyst stability and significant rate-enhancement in alkoxy carbonylation. E. Mizushima, T. Hayashi, M. Tanaka.