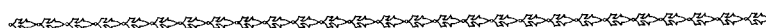


ヘテロ原子間結合活性化による 新物質・新反応の開拓

研究代表者 産総研 グリーンプロセス ラボ長 田中 正人
(東工大 資源研 教授)

[ポスター発表]

- 1) 分子内配位を伴う4配位シリルカチオン:合成、構造、触媒特性
畠中康夫[○]、Anugu Chandra Sheker Reddy、田中正人
- 2) ヒドロシランと10族遷移金属錯体との反応—高原子価シラル錯体の生成—
島田茂[○]、陳万芝、Maddali Lakshmi Narayana Rao、田中正人
- 3) 炭素—炭素不飽和結合の触媒的ホスホリル化
韓立彪[○]、趙長秋、Farzad Mirzaei、田中正人
- 4) シリルチオケテンを用いたポリ(β -オキソ)ラクタムの合成 土屋徹[○]、田中正人
- 5) 13族—14族および17族原子間結合の活性化に関する研究
小野澤俊也[○]、畠中康夫、田中正人
- 6) 過酸化水素を酸化剤とするオレフィン類からのジオール合成
碓井洋子[○]、佐藤一彦、田中正人
- 7) ヘテロ原子—炭素結合の活性化及びそれを利用した新規触媒反応の開発
華瑞茂[○]、田中正人
- 8) リン原子を含む π 共役ポリマーの合成と物性 牧岡良和[○]、田中正人
- 9) 有機ビスマス化合物を用いたクロスカップリング反応
山崎長武[○]、Maddali Lakshmi Narayana Rao、島田茂、田中利文、田中正人



Heteroatom-Based Materials: Synthesis, Reaction and Catalysis

Masato Tanaka

Professor, Tokyo Institute of Technology

Heteroatom compounds that contain boron, silicon, tin, phosphorus and sulfur play indispensable roles in modern organic synthesis. Applications of the heteroatom compounds to pharmaceutical or agrochemical technology, catalysts or catalyst promoters, functional polymers, polymer additives, semi-conductive materials are also active areas of research. Although organometallic chemistry of the carbon-to-transition metal bond and its application to homogeneous catalysis have been exploited successfully in organic synthesis, similar chemistry for the manipulation of heteroatom-to-carbon bond, which we believe will make another great progress in molecular science, has not been systematically studied. In this regards, a special emphasis has been placed on the use of transition metal compounds to manipulate heteroatom compounds. Our goal is to open up such a new chemistry, namely, "inorgano-metallic" chemistry in scientific terminology, and in a broader sense, to develop new synthetic methodology for and useful functional materials based on heteroatom compounds. We wish to summarize the current status of our research on the chemistry of boron, silicon, phosphorus, bismuth, tellurium.

ヘテロ原子間結合活性化による新物質・新反応の開拓

田中正人

東京工業大学資源研究所 教授

始めに

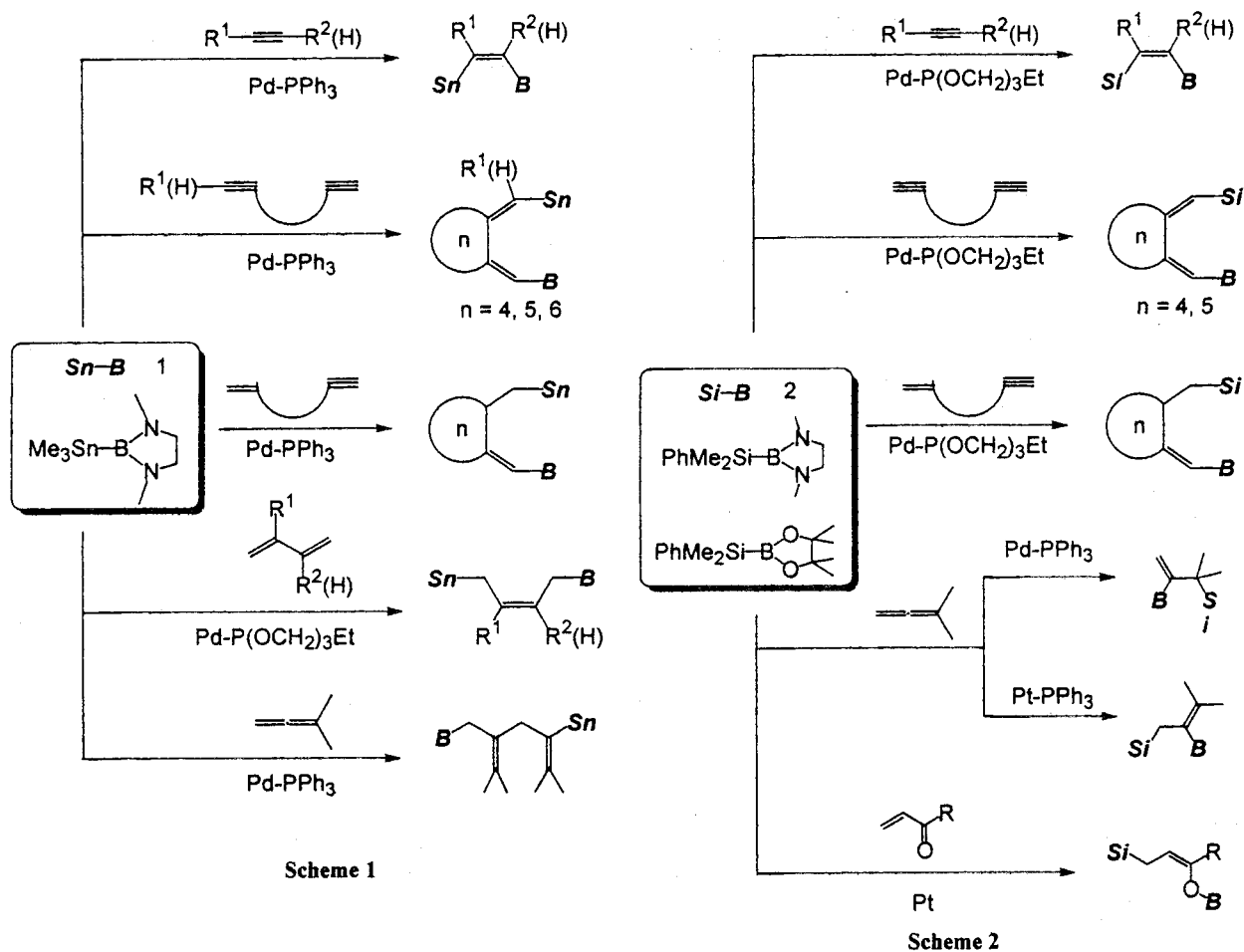
ホウ素、ケイ素、スズ、リン、イオウ等のいわゆるヘテロ原子を含む物質群は、有機合成化学において重要な役割を果たしつつある。一方、医薬・農薬、触媒もしくは触媒助剤、機能性高分子、高分子添加物、半導体材料、金属抽出剤等、ヘテロ原子化合物自身の機能に着目した応用に関しても研究が進展しつつある。しばしば言われるように、元素自身は自らが有機なのか無機なのかは知らない。その意味であらゆる元素は平等に化学されるべきである。カミンスキー触媒やブルックハート触媒、不斉合成、遷移金属をベースとするルイス酸触媒が広範囲に用いられていることでも明らかのように、炭素と金属が直接結合した物質群の化学—有機金属化学—は化学の地平を飛躍的に拡大し、成功裡に利用されている。炭素以外のあらゆる元素と金属とが直接結合した物質群を元素を差別しないで扱う化学の展開は、もう一段の地平開拓に繋がるであろう。本研究においては、周期律表第13族ないし17族のヘテロ原子系物質群の無機金属化学、錯体触媒応用の有用性を示すことに力点を置きつつ、これらの物質群の持つ機能探索も行ってきた。そのハイライトを紹介し到達点を総括する。

1. ホウ素化合物の反応

H-B結合の付加反応、いわゆるヒドロボレーションは、医薬等の合成において頻用される工業的に重要な反応である。無触媒でも進行するが、最近では、わざわざ反応性を弱めたH-B結合化合物を触媒を用いて反応性を引き出すとともに、その反応過程を制御しようとする研究も盛んに行われている。一方、Si-Si結合の反応に関しては、筆者らのグループの成果も含めて多くの研究がある。しかし、ヘテロ元素Eとの結合(E-B)の反応性に関してはあまり知られていない。

B-C、Sn-C、Si-C結合は酸化反応やクロスカップリング反応により種々の誘導が可能である。従って、これらの結合を同時に形成できれば、有機合成上大変有用である。B-Sn結合を有するポリルスタンナン1は、Scheme 1に示すように、種々の炭素不飽和結合と付加反応する。B-Sn結合が酸化的付加することでB-Pd-Sn化学種がまず発生し触媒サイクルが始まる。触媒反応として特筆すべきは一般的に見られるほぼ完全な位置選択性である。末端アセチレンでは、ホウ素およびスズが末端および内部炭素に導入されたシス付加体のみがほぼ単一生成物として得られる。しかも、末端アセチレンに関する限り反応は室温で進行する。ジインやエンイン化合物では環化を伴う付加反応が容易に進行し、4員環も高収率で生成する。興味あることは、これらジインやエンインに含まれる2重結合、3重結合のうち、単独の不飽和結合としての反応性が高い方にホウ素は反応し、低い方にスズが導入されることである。即ち、ホウ素は、非対称なジインでは末端アセチレン側に、エンイン化合物ではアセチレン側に導入される。このことは、中間体として生成するB-Pd-Sn化学種のC-B結合に不飽和結合がまず挿入する経路で反応が進むことを物語っている。

ポリルシラン2も、Scheme 2に示すように、基本的にはポリルスタンナンと同様な反応性を示す。しかし、ポリルスタンナンに比べて反応性が低く、選択性制御にも困難がある。アレンの場合には反応性が大きく異なる。B-Snの場合にはパラジウム触媒で2:1付加物が得られるのに対し、B-Siでは1:1付加体が生成する。しかも、触媒により位置選択性が異なり、パラジウム錯体では

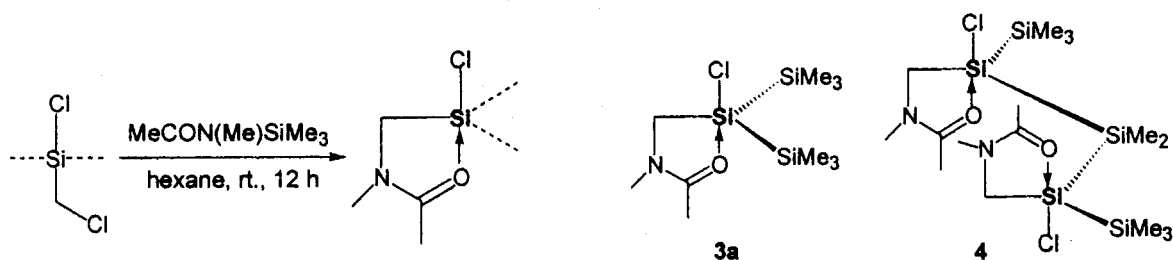


より混んだ2重結合に付加するのに対し、白金錯体では末端の2重結合が反応する。しかし、いずれの場合でも、ビニルボランおよびアリルシラン構造を含むものが主生成物であることには変わりはない。

2. 5配位ケイ素と配座の制御

Si-Si結合連鎖からなるポリシランは、その σ 電子が主鎖を通して非局在化(σ 共役)するため、導電材料、発光材料、光導電材料、非線形光学材料への応用が期待されている。その機能の発揮には、高度な σ 共役が重要であり、そのためにはケイ素中心の電子状態と主鎖の配座のトランスへの制御がポイントとなる。ケイ素は一般には4配位構造をとるが、5配位以上の高配位をとった超原子価ケイ素化合物も知られている。

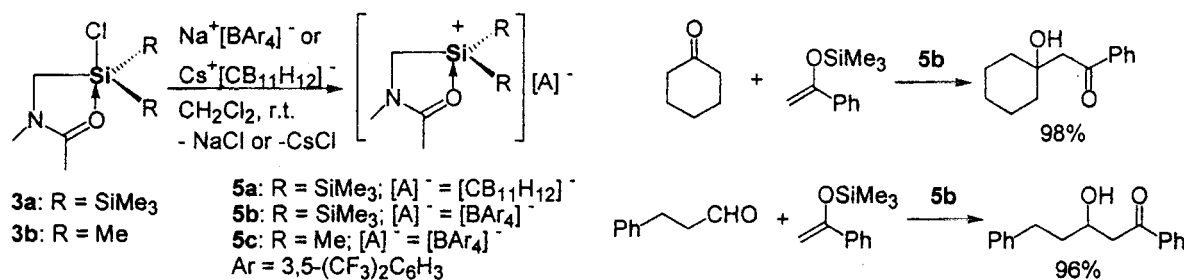
Scheme 3に示す5配位オリゴシランは、対応するクロロメチルシランから容易に合成され、空气中で比較的安定な無色結晶である。X線結晶解析によれば5配位ケイ素原子はほぼ完全な三方両錐



Scheme 3

構造 (TBP 構造) をとっている。5 配位トリシランは 227 nm に紫外吸収極大を示し、対応 4 配位トリシラン $\text{Me}_3\text{SiSiMeClSiMe}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 215 \text{ nm}$) に比べ、電子遷移エネルギーの差が 0.31 eV にも及ぶ大幅な長波長シフトが見られる。5 配位ケイ素を交互に有するペンタシランを合成して構造を調べると、ケイ素連鎖の立体配座はほぼ完全にトランスに固定されている。しかも、その配座は溶液中でも保たれていることが分かった。このことから予測されるように、紫外線スペクトルは大幅な長波長シフトを示し、吸収極大は 257 nm に認められた。このように、5 配位ケイ素の導入はオリゴシランの電子遷移エネルギーを減少させ、主鎖の立体配座をトランスジグザグ構造に固定することが分かった。5 配位ケイ素を含む高分子量ポリシランの材料物性が期待される。

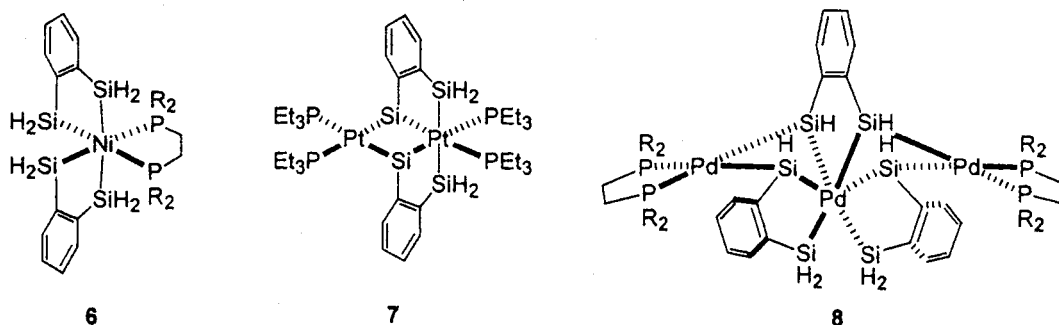
5 配位ケイ素の apical 位置に配位している塩素配位子とケイ素の結合は伸張しており、容易に引き抜かれる。例えば **3** を $\text{Na}^+[\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4\text{B}]^-$ 又は $\text{Cs}^+[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ ($\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$: 1-carba-closo-dodecaborate) と処理すると、4 配位シリリウム塩 **5** が、室温では空气中で比較的安定な無色の結晶として、定量的に得られる (Scheme 4)。これらシリリウム塩は、シリルエノールエーテル等とケトン、アルデヒドとの交差アルドール縮合を効率的に触媒する。従来のルイス酸触媒では困難なケトン類や α 位置に水素を有するアルデヒドでも好収率が達せられる点に大きな特徴があり、また、ルイス酸性のチューニングが可能であるため、今後の応用展開が期待される。



Scheme 4

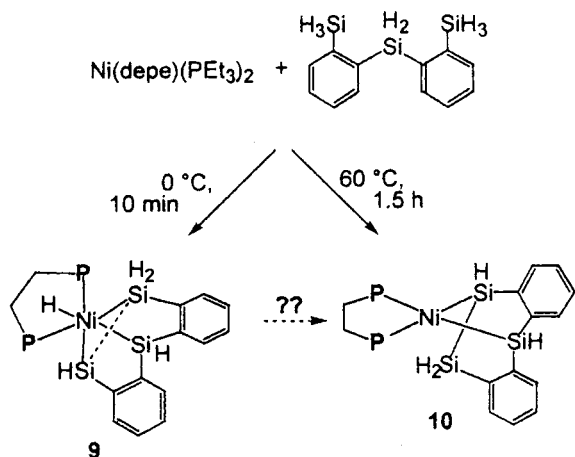
3. 高原子価金属ケイ素錯体

Si-Si 結合や H-Si 結合が関係する反応を開発し、高分子合成へのその応用を展開中に、論文中に記述することが憚られる高原子価錯体を中間体として考えたい場面を幾度となく経験してきた。しかし、そのような錯体も、構造を工夫することで安定化され、現実に存在可能であることが次第に明らかになりつつある。*o*-ジシリルベンゼンを用いることにより、Scheme 5 のような

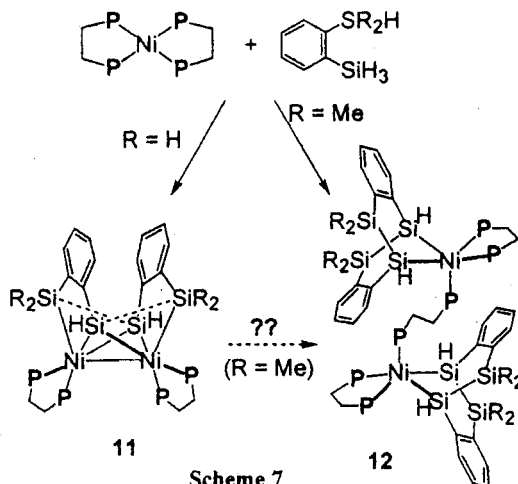


Scheme 5

珍しい原子価の錯体が単離できた。これらの錯体は、Si-Si 結合生成反応等の中間体や遷移状態に関する情報を与える。例えば、Scheme 6 の反応では、条件次第で錯体 **9** 又は **10** が得られる。錯体 **9** の点線で示したケイ素間の距離は短く、条件を変えることでその間に結合形成したものと考えら



Scheme 6

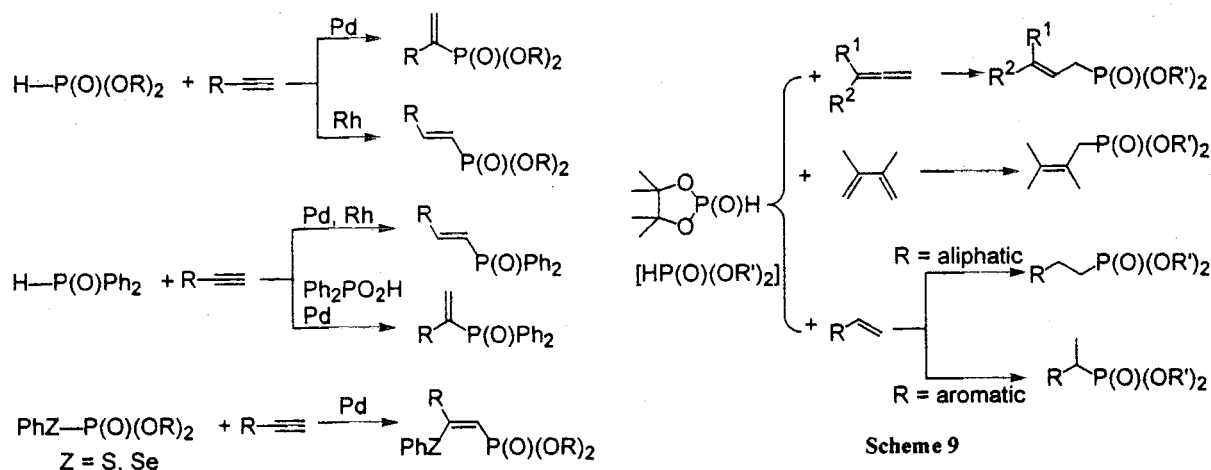


Scheme 7

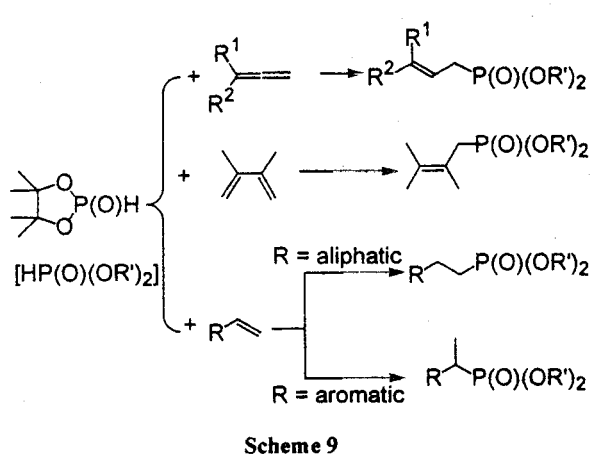
れる。同様に、Scheme 7ではケイ素上の置換基によって11又は12が生成するが、後者は前者を経て生成するものと考えられる。

4. 有機リン化合物の合成

有機リン化合物の合成には、アルカリ金属やアルカリ土類金属化合物を反応剤に用いる脱塩を経る反応や、有機ハロゲン化合物を反応させるArbuzov反応がしばしば用いられる。しかし、いずれも置換反応であり原子効率（アトムエコノミー）の点から必ずしも優れた方法ではない。リン—水素結合を持った化合物は比較的容易に合成できるので、その付加反応は有機リン化合物の合成上、是非実現したい反応である。これらの付加反応は、水素—金属—リン結合を有する中間体を通して、進行する。興味深いのは末端アセチレンの場合に、リン原子が導入される位置である(Scheme 8)。パラジウム触媒を用いて水素化ホスホン酸エステルと末端アセチレンを反応させると、リン原子は選択的に内部炭素に導入される。それに対し、第2級ホスフィンオキシドの場合には、末端炭素にリンが結合した生成物が選択的に得られる。しかし、この場合でも、ホスフィンオキシドの



Scheme 8

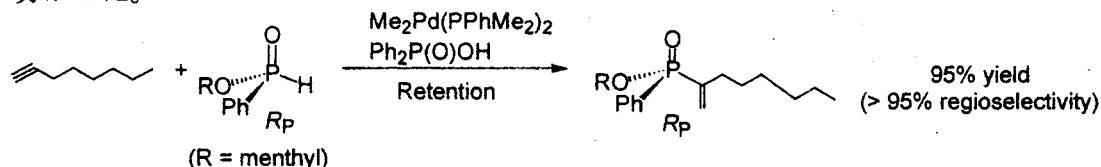


Scheme 9

酸化体であるホスフィン酸を少量添加して実施すると、リンの導入位置は逆転し、内部炭素にリンが導入される。更に、水素化ホスホン酸エステルと末端アセチレンを反応でも、触媒をロジウム錯体に替えることで、末端にリンを導入出来た。すなわち、出発リン化合物の構造、添加物、触媒を選ぶことで、反応の位置選択性を完全に制御することが出来る。アセチレンへのリン化合物の付加はイオウ—リン結合やセレン—リン結合でも容易に進行する。

水素—リン結合の反応性は構造によって異なり、ピナコールから合成される5員環構造の水素化ホスホン酸エステルは特に高い反応性を示す。これを用いると、末端オレフィンや共役ジエン、アレン類への付加反応も進行する(Scheme 9)。

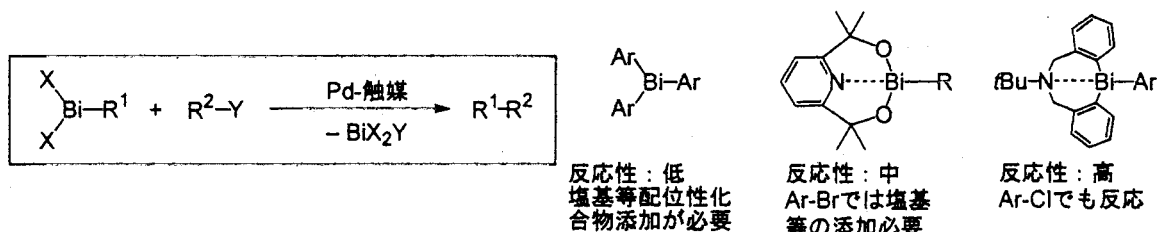
光学活性な水素化ホスフィン酸エステルのアセチレンへの付加反応はリン原子の立体配置を保持して進行する(Scheme 10)。錯体レベルの検討から、酸化的付加反応そのものも立体保持であることが分かった。



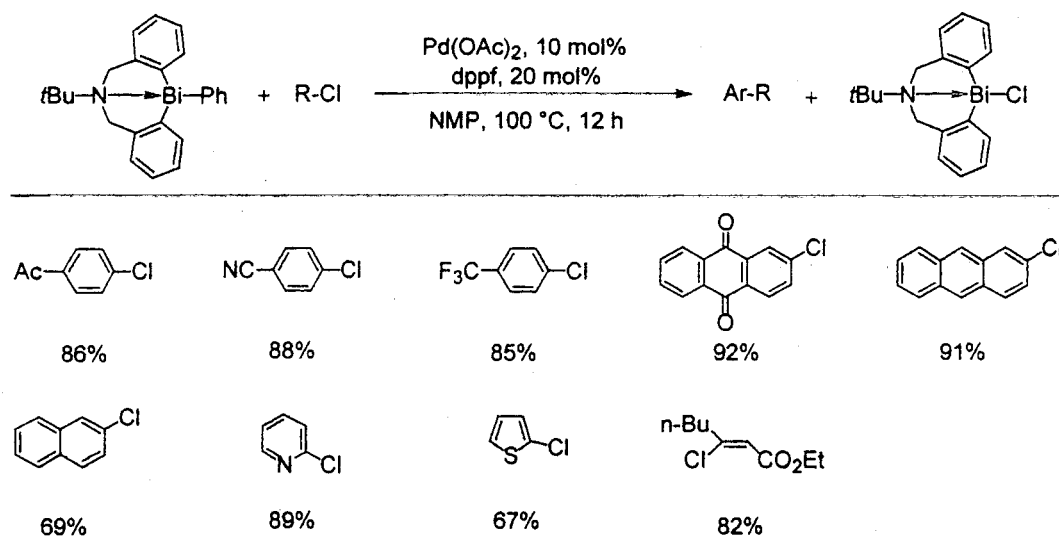
Scheme 10

5. ビスマス化合物の反応性

放射性同位元素を持たない元素中最も重い元素であるビスマスは、同時に最も研究されていない元素である。ビスマス化合物は消化器系の医薬として古くから用いられて元素としての毒性はなく、資源としての存在量も非常に少なくはない。従って、有用な反応性の開拓には興味がある。しかし、これまで合成された化合物はきわめて少ない。反応の解析を容易にするために Bi-C 結合を一つしか持たないビスマス化合物を合成し、低原子価錯体との反応を検討した結果、容易の結



Scheme 11



Scheme 12

合開裂することを見いだした。この知見に基づき、有機トリフラートやハロゲン化合物とのクロスカップリング反応を開発できた(Schemes 11, 12)。同様なカップリング反応は、有機スズや有機ホウ素を用いる方法が開発され頻用されている。しかし、船底塗料に端を発してスズの毒性が問題化し、ホウ素に関しても一昨年から環境庁が監視対象物質に加えている。ビスマスの出番を

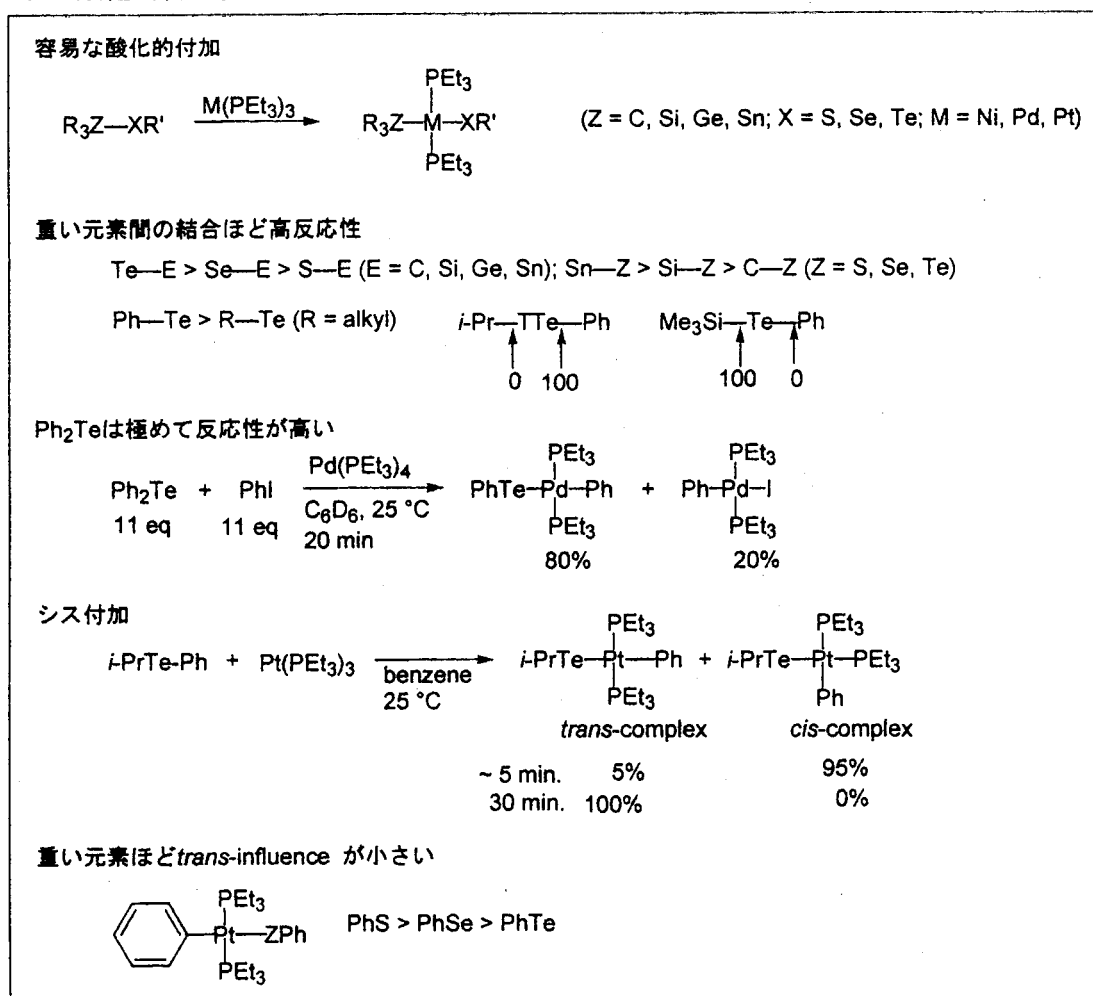
現したい。

6. カルコゲン元素の反応性

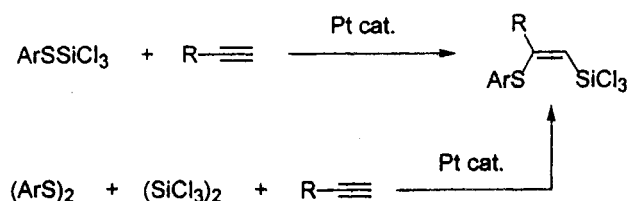
カルコゲン元素化合物が、孤立電子対で配位した錯体を形成することはよく知られている。しかし、遷移金属とシグマ結合した錯体の化学は、脱硫反応との関係や金属イオウクラスターの化学を除けばあまり例がない。

種々の10族遷移金属錯体 ($M(\text{PEt}_3)_n$, $M = \text{Ni, Pd, Pt}$; $n = 3, 4$) は、ジオルガノカルコゲニド (R_2Y ; $\text{Y} = \text{S, Se, Te}$) と酸化的付加し、反応の初期段階では $\text{cis-MR}(\text{Y})(\text{PEt}_3)_2$ 体が選択的に生成し、異性化により $\text{trans-MR}(\text{Y})(\text{PEt}_3)_2$ がに変換される。テルル化合物は酸化的付加反応の反応性が特に高く、 Ph_2Te と PhI の競争反応を行ったところ、反応性の最も高い基質の一つと従来言われて来た PhI に比べて、 Ph_2Te は実に4倍も速く反応する。

これらの酸化的付加反応も容易に有機合成に応用できる。例えば、Si-S結合は白金触媒を用い



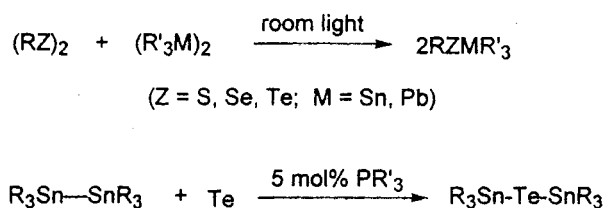
Scheme 12



Scheme 13

ると位置選択的に付加する (Scheme 13)。驚くべきことに、同じ生成物は、対応するジスルフィド、ジシランとアルキン類の 3 成分混合物からも選択的に生成する。ジスルフィドとジシランが触媒の存在下にメタセシスし、シリルスルフィドをまず生成するためである。

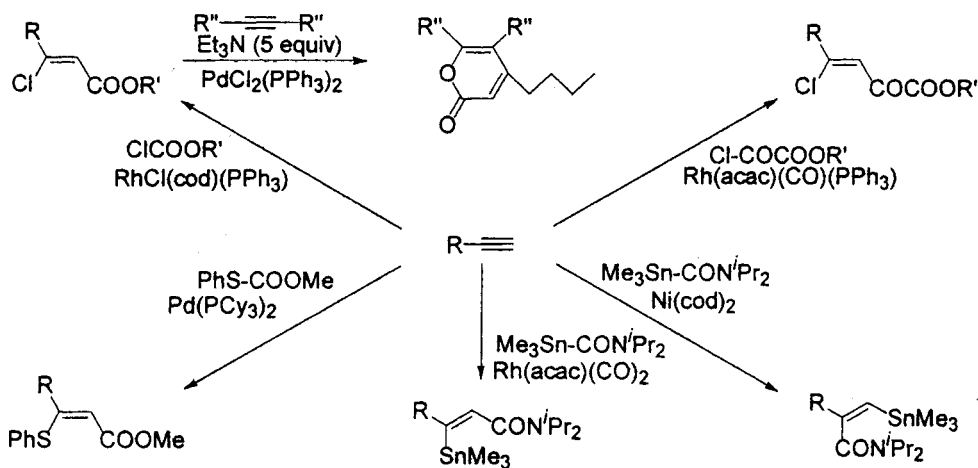
本研究の過程で、同様なメタセシスが光により進行することを見いだした。即ち、ジスルフィド、ジセレニド、ジテルリドをジズズ、ジ鉛化合物と反応させると、一般の蛍光灯のもとで容易に不均化が進行し、14 族元素のカルコゲニドが定量的に得られた (Scheme 14)。この種の生成物は、熱分解により半導体に変換できる前駆物質として有用である。従来は対応するハロゲン化物とアルカリ金属化合物との脱塩反応で合成されているが、これに比べて本法は高収率かつクリーンである。関連する半導体前駆物質であるジスタニルテルリド類が、触媒量のホスフィンの存在下にジスタナンと金属テルルの懸濁液を攪拌することによっても容易に得られることも見いだした。鉛に対しても同様な挿入が可能である。触媒活性は、安定なテルリドを形成する tBu_3P の場合に最も高いこと、及び、フリーのホスフィンの添加は反応速度に影響しないこと等から、ホスフィン類は単なるテルルのデリバリーだけではなく、ホスフィンテルリドとして作用しているものを考えられる。



Scheme 14

7. ヘテロ元素に直結するカルボキシレート等の付加反応

2 種のヘテロ元素からなる結合 E-E' の付加反応生成物を有機合成的に用いる場合、これらの元



Scheme 15

素をいずれ有機基に置換することとなる。従って E-C 結合が直接付加する反応はより好ましい。この点で、COOR や CONR₂ の付加の付加は特に興味深い。この種の反応として、ロジウム触媒による末端アセチレンへのクロロギ酸エステルへの付加反応を始めとする一連の反応を見出しつつある。中間体として生成する M-COOR、M-CONR₂ 等の脱カルボニル化や脱炭酸はそれほど進行せず、特に、M-COCOOR ですら脱カルボニル化しないことは全く意外であった。これらの反応で β 位置に導入されるヘテロ原子は高い反応性を有しており、例えばクロロギ酸エステルからの生成物を用いるピロン

合成の例が示すように、種々の誘導が可能である。

おわりに

ヘテロ元素化学における錯体触媒の利用は、特定領域研究 A「インターエレメント結合の化学」においても研究され、最近になり大きく進歩しようとしている。この分野は以前からわが国の強い分野であり、21世紀に向けて必要な機能材料の科学との関係で一層の展開に期待したい。

重要論文

- 1) *Organometallics*, **15**, 5450 (1996). The chemistry of borylstannanes: Oxidative addition to palladium species and its application to palladium-catalyzed borylstannation of alkynes. S.-y. Onozawa, Y. Hatanaka, T. Sakakura, S. Shimada, M. Tanaka.
- 2) *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1795 (1997). The first example of facile oxidative addition of carbon-tellurium bonds to zero-valent Pt, Pd, and Ni complexes. L.-B. Han, N. Choi, M. Tanaka.
- 3) *Organometallics*, **16**, 2765 (1997). Dehydrocoupling of phenylsilane catalyzed by (dimethylamino)alkyl- or branched-alkyl-substituted zirconocene complexes: An alternative approach to longer chains. N. Choi, S.-y. Onozawa, T. Sakakura, M. Tanaka.
- 4) *Organometallics*, **16**, 3246 (1997). The first alkyl(silyl)palladium complexes: Formation by oxidative addition of silacyclobutanes to palladium complexes, reductive elimination and other reactivities relevant to catalysis. Y. Tanaka, H. Yamashita, S. Shimada, M. Tanaka.
- 5) *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8133 (1997). Extremely facile oxidative addition of silyl, germyl, and stannyl tellurides and other chalcogenides to platinum(0) complexes. X-Ray structure of *trans*-Pt(4-PhC₆H₄Te)(SiMe₃)(PEt₃)₂. L.-B. Han, S. Shimada, M. Tanaka.
- 6) *Chem. Commun.*, **1997**, 1229. Palladium-catalysed borylsilylation of alkynes and borylsilylative carbocyclization of diynes and an enyne compound. S.-y. Onozawa, Y. Hatanaka, M. Tanaka.
- 7) *Organometallics*, **16**, 4696 (1997). Oxidative addition of silicon-halogen bonds to platinum(0) complexes and reactivities of the resulting silylplatinum species. H. Yamashita, M. Tanaka, M. Goto.
- 8) *Organometallics*, **16**, 5223 (1997). Palladium-catalyzed insertion of 1,2- and 1,4-quinones into Si-Si bonds and its application to the modification of Si-Si-bond-containing polymers. H. Yamashita, N. P. Reddy, M. Tanaka.
- 9) *Organometallics*, **16**, 5389 (1997). Palladium-catalyzed borylstannylative carbocyclization of diynes and an enyne compound. S.-y. Onozawa, Y. Hatanaka, M. Tanaka.
- 10) *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 94 (1998). Phosphinic acid induced reversal of regioselectivity in Pd-catalyzed hydrophosphinylation of alkynes with Ph₂P(O)H. L.-B. Han, R. Hua, M. Tanaka.
- 11) *Chem. Commun.*, **1998**, 47. Nickel(0) complex-catalysed detelluration of diorganyl tellurides and ditellurides with phosphines. L.-B. Han, M. Tanaka.
- 12) *J. Org. Chem.*, **63**, 422 (1998). Rhodium-catalyzed insertion of carbenoids into βC-H bonds of silacycloalkanes: A facile and general approach to functionalized silacycloalkanes. Y. Hatanaka, M. Watanabe, S.-y. Onozawa, M. Tanaka, H. Sakurai.
- 13) *Organometallics*, **17**, 2926 (1998). Synthesis of carbodiimidotitanium complexes by the reaction of (trimethylstannyl)carbodiimides with titanium chlorides. G. Veneziani, S. Shimada, M. Tanaka.
- 14) *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 heteroatoms into carbon-carbon unsaturated bonds. L.-B. Han, M. Tanaka.
- 15) *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.
- 16) *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.
- 17) *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.
- 18) *Organometallics*, **18**, 292, (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.

- 19) *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.
- 20) *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.
- 21) *Org. Lett.*, **1**, 1271 (1999). Palladium complex-catalyzed cross-coupling reaction of organobismuth dialkoxides with triflates. M. L. N. Rao, S. Shimada, M. Tanaka.
- 22) *Chem. Commun.*, **1999**, 1863. Palladium-catalysed borylsilylation and borylstannylative dimerization of 1,2-dienes. S.-y. Onozawa, Y. Hatanaka, M. Tanaka.
- 23) *Organometallics*, **19**, 722 (2000). The first phosphine-catalyzed insertion of metallic tellurium into Sn-Sn and Pb-Pb bonds: A simple and efficient route to R_3MTeMR_3 (M = Sn, Pb). L.-B. Han, F. Mirzaei, M. Tanaka.
- 24) *Organometallics*, **19**, 931 (2000). Synthesis and structure of monoorganobismuth compounds bearing pyridinedimethoxide ligands. S. Shimada, M. L. N. Rao, T. Hayashi, M. Tanaka.
- 25) *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.
- 26) *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.
- 27) *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.
- 28) *Organometallics*, **19**, 3269 (2000). Carbamoylstannation of terminal alkynes with carbamoylstannanes: catalyst-dependent regiochemical reversal. R. Hua, S.-y. Onozawa, M. Tanaka.
- 29) *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.
- 30) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 213 (2001). Isolation of dinuclear (μ -silylene)(silyl)nickel complexes and Si-Si bond formation on a dinuclear nickel framework. S. Shimada, M. L. N. Rao, T. Hayashi, M. Tanaka.
- 31) *New J. Chem.*, **25**, 179, (2001). Palladium-catalyzed annulation of β -chloro- α,β -unsaturated esters with internal alkynes leading to 2H-pyran-2-ones. R. Hua, M. Tanaka.
- 32) *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.
- 33) *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3597 (2001). Unusual locking of silicon chains into all-transoid conformation by pentacoordinate silicon atoms. I. El-Sayed, Y. Hatanaka, S.-y. Onozawa, M. Tanaka.
- 34) *Organometallics*, **20**, 2956 (2001). Oxidative addition of the B-Cl bond with palladium species and insertion of alkynes and a vinyl ketone into the resulting B-Pd bond. S.-y. Onozawa, M. Tanaka.
- 35) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 1929 (2001). Rhodium-catalyzed hydrophosphorylation of terminal alkynes leading to highly selective formation of (E)-alkenylphosphonates: complete reversal of regioselectivity to the palladium-catalyzed counterpart. C.-Q. Zhao, L.-B. Han, M. Goto, M. Tanaka.
- 36) *J. Org. Chem.*, **66**, 5929 (2001). Rhodium-catalyzed regio- and stereoselective addition of diphenylphosphine oxide to alkynes. L.-B. Han, C.-Q. Zhao, M. Tanaka.
- 37) *Chem. Lett.*, **2001**, 1096. Synthesis of a tridentate hydrosilane and its reaction with palladium(0) complexes. W.-Z. Chen, S. Shimada, T. Hayashi, M. Tanaka.
- 38) *Chem. Commun.*, **2001**, in press. Insights into the mechanism of the metal-catalysed additions of Si-chalogen bonds to alkynes: regio- and stereoselective insertion of alkynes into the Si-Pt bond of *trans*-Pt-(TeAr)(SiMe₃)(PPEt₃)₂ leading *cis*-[(Z)- β -trimethylsilylalkenyl]platinum(II) complexes. F. Mirzaei, L.-B. Han, S. Shimada, M. Tanaka.
- 39) *Org. Lett.*, **3**, 4103-4105 (2001). Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Triarylbiomuths with Aryl Halides and Triflates. M. L. N. Rao, O. Yamazaki, S. Shimada, T. Tanaka, Y. Suzuki, and M. Tanaka.
- 40) *Science*, in press. Synthesis and Structure of Hexavalent Palladium Complexes. W. Chen, S. Shimada, M. Tanaka.

重要特許

- 1) 特願平 9-159344、第3級アミン類の製造方法、田中正人、N. P. Reddy
- 2) 特願平 10-284174、耐熱性のケイ素含有重合体、田中正人、林 輝幸、P. N. Reddy、伊藤正義

- 3) 特願 2000-057610、アルケニルホスホン酸エステル類及びその製造方法、韓立彪、趙長秋、田中正人
- 4) 特願平 10-076485、 β -ハロ- α,β -不飽和カルボン酸エステル誘導体及びその製造方法、田中正人、華瑞茂
- 5) 特願平 11-216493、ジチンテルリド[®]およびジブリンハテルリド[®]類の製造方法、韓立彪、田中正人、F. Mirzaei
- 6) 特願平 11-253814、オルガノスカルコゲニド[®]およびオルガノ鉛カルコゲニド[®]類の製造方法、韓立彪、田中正人、F. Mirzaei
- 7) 特願 2000-069279、ホスホン酸エステル類の製造方法、韓立彪、田中正人、F. Mirzaei
- 8) 特願 2001-025922、ベータアリアルチオアクリル酸エステル誘導体及びその製造方法、田中正人、華瑞茂
- 9) 特願 2001-036365、アルケニルホスフィンキジド[®]類の製造方法、韓立彪、趙長秋、田中正人
- 10) 特願 2001-064202、9-オキソ-9-ホスファルオレン-2,7-ジイル骨格およびアリレン骨格を主鎖に含む重合体、牧岡良和、林輝幸、田中正人
- 11) 特願 2001-064362、光学活性アルケニルホスフィン酸エステル類およびその製造方法、韓立彪、趙長秋、田中正人
- 12) 特願 2001-063346、カチオン性ケイ素化合物とその製造方法および重合開始剤としての用途、畠中康夫、A. C. S. Reddy、小野澤俊也、田中正人
- 13) 特願 2001-202898、アルドール化合物の製造方法、畠中康夫、A. C. S. Reddy、田中正人
- 14) 特願 2001-208709、4-クロロ-2-オキソ-3-ブテン酸エステル誘導体及びその製造方法、田中正人、華瑞茂
- 15) 特願 2001-3100312、7-ジハロ-9-オキソ-9-ホルファルオレン化合物及びその製造方法、牧岡良和、田中正人、林輝幸

受賞

- 1) 田中正人, Wilhelm Manchot Research Professor, Pinguin Stiftung, 1998年8月
- 2) 韓立彪、日本化学会進歩賞、2001年3月
- 3) 佐藤一彦、有機合成化学協会奨励賞、2002年2月(予定)