

P905

パラジウム触媒を用いるアルケン、1,3-ジエン及びアレン類のヒドロホスホリル化

物質研 ○韓 立彪・趙 長秋・Farzad Mirzaei・田中 正人

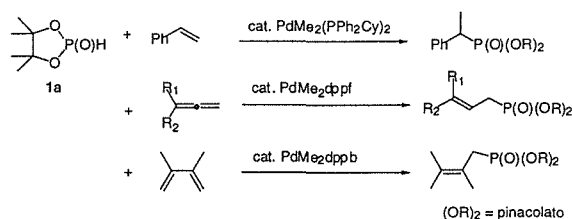
【目的】パラジウム触媒を用いる $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ とアルケン類のヒドロホスホリル化によるアルケニルホスホナート化合物の合成を報告した¹⁾。今回、環状ホスホン酸エステル 1a のアルケン類、1,3-ジエン類及びアレン類への触媒的ヒドロホスホリル化に成功した²⁾。

【実験・結果】室温下、等モル量の 1a と1-オクテンのトルエン溶液に、 $\text{PdMe}_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ (5 mol%)を加え、 110°C で3時間加熱したところ、対応する付加物が63%の収率で得られた。同様な条件下では、 1b-d の付加物は全く得られなかった。反応の効率は用いる触媒、溶媒に大きく左右され、1,4-ジオキサン中、 PdMe_2dppb を用いた反応から、高収率で付加物が得られた。スチレンは、同様な条件で α と β -付加物の混合物を与えたが、 $\text{PdMe}_2(\text{PPh}_2\text{Cy})_2$ を用いることにより、 α -付加物が高選択的に生成した。一方、ジエン類及びアレン類との反応では、アリルホスホナート類が選択的に生成した。

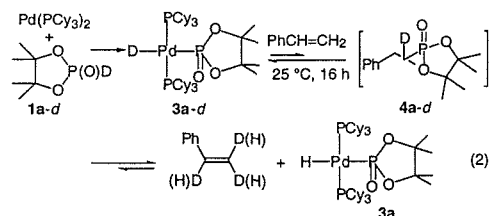
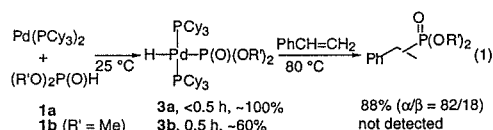
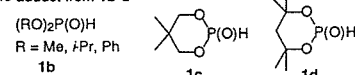
【考察】(i) 1a , 1b は共に $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$ へ酸化的付加し、ヒドリド錯体 3a , 3b を与える。スチレンは、 3a とよい収率で付加物を与えるが、 3b とは付加物を与えない(式1)。(ii) 1a-d とスチレンとのH-D交換実験は、 H-Pd 付加が $\text{Pd-P}(\text{O})$ 付加より優先することを示した(式2)。(iii) $\text{PdMe}[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2](\text{PEt}_3)_2$ を 70°C で熱したところ、 $(\text{OR})_2 = (\text{OMe})_2$ では変化がないが、 $(\text{OR})_2 = \text{Me}_4\text{C}_2\text{O}_2$ では高収率で $\text{MeP}(\text{O})(\text{OR})_2$ を与えた。したがって、還元脱離が律速段階と思われ、 1a の高い反応性は、同還元脱離を容易に進行させるところに起因するものと推測される。

1) Han, L.-B.; Tanaka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1571.

2) Han, L.-B.; Mirzaei, F.; Zhao, C.-Q.; Tanaka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5407.



No adduct from 1b-d



P906

Synthesis and X-ray Structure of Oligosilanes Having Cationic Moieties

Anugu Chandra Sheker Reddy¹, Y. Hatanaka², S. Onozawa² and M. Tanaka²

¹Japan Science and Technology (JST)

²National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba, Ibaraki 305-8565

Introduction: Polysilanes have continued to attract considerable interest because of their unique electronic and optical properties. Our recent results suggest that the introduction of pentacoordinate silicon moieties into oligosilanes leads to drastic change of the $\sigma_{\text{Si-Si}} \rightarrow \sigma_{\text{Si-Si}}^*$ excitation energies¹. In this context, the presence of cationic moieties in the vicinity of Si-Si bonds is expected to decrease the energy of $\sigma_{\text{Si-Si}}^*$, leading to a decrease in excitation energy.

Experimental: Reaction of $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{NMe}(\text{C}=\text{O})\text{Me}$ (1) with sodium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate in dichloromethane at room temperature afforded cationic trisilane 2 in quantitative yield.

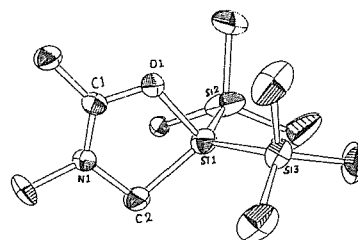
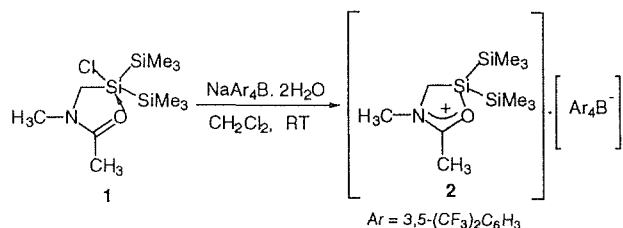


Fig. 1 The X-ray structure of 2

All hydrogen atoms and counter anion are omitted for clarity

Results and Discussion

1) **Structural properties:** The X-ray analysis reveals that the geometry of 2 is strongly distorted from the expected tetrahedral structure to trigonal pyramidal [C(2)-Si(1)-Si(3) bond angle is $116.1(7)^\circ$]. The decreases in the bond distances of Si(1)-O(1) and C(1)-N(1) and the increase in the bond length of C(1)-O(1) in comparison with 1 indicate the charge delocalisation along the N(1)-C(1)-O(1)-Si(1) skeleton.

2) **Evidences for the cationic character of silicon atom:** The ^{29}Si NMR spectra in CD_2Cl_2 solution has shown the chemical shift for the internal silicon atom at 37.00 ppm, whereas in THF-d_8 it was observed at 14.59 ppm. Since the variation in the chemical shift of the internal Si atom is strongly depends on the coordinating ability of the solvent, this remarkable upfield shift can be attributed to the formation of pentacoordinate silicon system by coordination with THF molecule. Solvent-dependent change of the ^{29}Si chemical shift and the ring opening polymerisation of THF mediated by 2 strongly support the cationic character of the central silicon atom.

References: 1) Y. Hatanaka, M. Tanaka et al *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5095 (1999); Idem. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4928 (2000).