

産業技術総合研究所 グリーンプロセス研究ラボ長

田中 正人

「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

本研究では、次項で述べる構想に基づき、周期律表第 13 族～17 族原子を含む化合物を創製し、その反応性を解明し、一部についてはヘテロ原子含有高分子を合成し、その機能を探索した。各小項目の概要は以下の通り。

### ① ホウ素化合物の触媒的合成

ホウ素-炭素結合は遷移金属錯体触媒を用いる反応等で有機合成化学上きわめて有用な反応性を示す。また、スズ-炭素、ケイ素-炭素結合も異なる触媒や条件で同様な反応性を示す。従って、ホウ素とスズやケイ素を同時に含む化合物は、これらの元素の反応性に応じた選択的に変換反応に供することが出来るため、更に有用な合成中間体となることが期待される。本項目では、ホウ素-スズ結合、ホウ素-ケイ素結合に関し、各種の炭素不飽和化合物との反応を検討し、位置及び立体選択性が極めて高く、多くが室温でも進行する一連の新規形式の反応を開拓した。ジインやエンイン化合物では、他の方法では容易には形成されない 4 員環化合物も高収率で得ることが出来る。いずれの反応においても、B-Pd-Sn や B-Pd-Si の構造の中間体に関係しており、これらの基本的反応性や構造に関しても詳細なデータを蓄積した。

### ② ヒドロシランの反応性に関する研究

周期表で炭素のすぐ下に位置するケイ素は、炭素と類似な性質を持つ反面、大きく異なる性質も有している。炭素-水素結合は一般に遷移金属に対する反応性は低いのに対し、ケイ素-水素結合は高い反応性を有している。ヒドロシランは、有機不飽和化合物へのヒドロシリル化反応、脱水素シリル化反応、脱水素縮合反応、脱シラン縮合反応等、遷移金属触媒を用いた種々の重要な反応が知られており、有機合成、ケイ素系材料合成等に多用されている。しかし、これら触媒反応の機構に関しては不明な点が多く、新規触媒反応開発のためにもヒドロシランと遷移金属錯体との反応性の解明は重要である。本研究では、ヒドロシランを用いた触媒反応において特に重要な 10 族遷移金属錯体に関して、1,2-ジシリルベンゼンをはじめとしたキレート型ヒドロシランとの反応を検討し、安定性が低いためにこれまで単離が困難であったシリル 10 族遷移金属錯体を多数単離することに成功し、構造解析することに成功した。4 価の白金、パラジウム、ニッケルのテトラキスシリル錯体を始め、特に、ニッケルのヒドリドトリスシリル 4 価錯体、パラジウムのヘキサキスシリル錯体等の単離は従来の知識では考えられない高原子価錯体がケイ素配位子の場合には可能であること、白金、パラジウム、ニッケルはいずれも同じ 10 族金属でありながら、異なる構造の複核錯体を形成すること等を見いだし、これにより、遷移金属錯体がケイ素-ケイ素結合生成にどのように関わるのかに関し詳細な議論が出来るようになった。遷移金属錯体を用いたヒドロシランをはじめとするケイ素化合物の触媒反応の機構解明および新規触媒反応の開発につながるものと期待される。

### ③ H-P 結合の加反応の開拓

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。本研究では、比較的容易に合成できるリン-水素結合を持った化合物の不飽和炭素化合物への付加反応により、一連の有機リン化合物の合成を達成した。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。リン原子が導入される位置は自由に制御できる。たとえば、末端アセチレンの場合では、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る。H-P 結合化合物の P 上の置換基は反応性に大きな影響を及ぼし、5員環構造を作るピナコールの水素化ホスホン酸エステルでは、アセチレン以外にも、オレフィン、アレン、共役ジエンにも容易に付加反応する。また、反応の効率化に関し、パラジウム触媒の使用量の低減方法、ロジウム触媒のハロゲン配位子の選択による常温での反応、安価なニッケル触媒による方法の開拓に関しても実現した。更に、リン原子上に光学活性中心を有するホスフィン酸の立体特異的付加による光学活性有機リン化合物の合成にも成功した。このように、H-P 結合の付加は、ヒドロシリル化やヒドロホウ素化に次ぐ第三の水素-ヘテロ原子付加反応とすることが出来、一般的かつ効率的に進行する反応として極めて有用である。なお、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。

### ④ 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。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。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種々合成し、低原子価錯体との反応を検討した結果、容易に結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。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規制対象に加えており、ビスマス反応剤にも出番があるものと思われる。

#### ⑤ カルコゲン化合物の反応性に関する研究

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 ( $M(PEt_3)_n$ ,  $M = Ni, Pd, Pt$ ;  $n = 3, 4$ ) とジオルガノカルコゲニド ( $R_2Y$ ;  $Y = S, Se, Te$ ) が酸化的付加することを見いだし、その詳細を明らかにした。これらの酸化的付加反応を利用して、白金触媒を用いる Si-S 結合のアセチレンへの付加反応が実現できた。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した。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ことが分かった。

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、関連す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ン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。これらの反応で得られる 14 族元素のカルコゲニド類は半導体の前駆物質として有用である。

#### ⑥ 炭素-ヘテロ原子付加反応に関する研究

以上述べてきた反応では、遷移金属錯体触媒によるヘテロ原子間結合の活性化を経てアルキン等の不飽和結合への付加反応が実現されるが、付加反応生成物を有機合成的に用いる場合、これらの元素をいずれ有機基に置換することとなる。従ってヘテロ原子-炭素結合が直接付加する反応はより好ましい。しかしながら、遷移金属錯体上でヘテロ原子-炭素結合の活性化及びそれを利用した有機合成への応用研究は殆どない。本項目は多官能基を持つアルケンの触媒的合成方法の開発を目的とするものであり、C-Cl 結合、C-S 結合、C-Sn 結合の活性化切断を伴ったアルキンへの付加反応を開発できた。特に、塩化エトキシシリル ( $ClCOCOOEt$ ) が一酸化炭素の脱離を伴うことなく付加することは全く予想外であり、関連する反応開拓の可能性を示唆する基本反応として重要である。

#### ⑦ ケイ素系高分子の合成と機能

Si-Si 結合連鎖からなるポリシランは、その  $\sigma$  電子が主鎖を通して非局在化 ( $\sigma$  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。これに関係して、ポリシランの新規な合成法開拓、特にヒドロシランの脱水素カップリングによる方法は、触媒による重合過程の制御が可能であるため期待される方法であり。しかし、分子量及びその分布、官能基導入等に未だ難点がある。フェニルシランの重合反応において、新規触媒としてアリロキシ基を導入したジルコノセンクロロ錯体を用いると、従来のビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロロ錯体触媒を用いた反応に比べ、高分子量ポリシランが得られ、かつ得られたポリシラン中の環状生成物の割合が低いことを見いだした。また、従来の触媒では困難なアミノ基及びメトキシ基等の配位性置換

基を有するフェニルシランを用いても同様に重合反応が進行することを見いだした。

ポリシランの機能の発揮には高度な $\sigma$ 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。5配位ケイ素を連続もしくは交互に有するオリゴシランを合成して、その立体構造を調べるとともに、電子構造を実験的・理論的に検討した。その結果、本研究で得た5配位ケイ素原子はほぼ完全な三方両錐構造(TBP構造)をとっていること、対応4配位オリゴシランに較べ紫外スペクトルの長波長シフトが見られること、5配位ケイ素を交互に有するペンタシランでは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ことが分かった。このように、5配位ケイ素の導入はポリシランの機能材料としての展開に重要な方法論を提供することを実証した。

ポリシランの機能発揮の別の方法論として、主鎖中に遷移元素を導入することを試みた。

$[-\text{SiMe}_2\text{Ru}(\text{CO})_4\text{Ru}(\text{CO})_4\text{SiMe}_2-1,3-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$ は360nm前後に吸収極大を示し、良く検討されている芳香族基を導入した例えば $[-\text{Si-Si-C}_6\text{H}_4-]_n$ に較べても、より小さなバンドギャップ値を持つことが分かった。Ru上の配位子の性質とバンドギャップ値の関係、関連する発光特性やホール輸送特性に興味を持たれる。

これらの研究の過程で、5配位ケイ素に結合する塩素配位子が容易に引き抜かれ、酸素配位子で安定化された4配位構造を有する新規シリルカチオン種が見いだした。これらの4配位シリルカチオンは強力なルイス酸触媒として働き、アルドール縮合やTHFの開環重合を効率的に進行させることを示した。不斉付与、他のルイス酸触媒反応への展開等、精密化学品合成触媒、環境調和型触媒反応実現を目指した研究展開が期待される。

## ⑧ 有機リン系高分子の合成と機能

リン原子を含むポリマーは、金属化合物との強い親和力等、リン原子の性質に由来する様々な機能が期待される。平面性により高度に $\pi$ 共役した環境にリン原子を有する9-ホスファフルオレン化合物を繰り返し単位として含む高分子を合成しその機能探索を行った。本研究により得られたリン原子を含む $\pi$ 共役ポリマーはその優れた発光特性から、低消費電力型の有機ELディスプレイなどの次世代の有機発光材料として利用される事が期待される。また、ポリマーの配位特性から、廃棄物中に含まれる稀少金属の回収剤や、金属の電子状態を容易に制御可能な高効率かつ回収可能な金属-高分子触媒等、現代社会において求められている環境負荷の低減に対して有用であることが分かった。

## ⑨ カルコゲン化合物及びヘテロ元素含有化合物の酸化に関する研究

ヘテロ元素を含む化合物の選択的酸化反応を行い、有用物質合成への新しいルートを開拓することを目的として研究を実施した。スルフィドの30%過酸化水素水による酸化では、

タングステン酸ナトリウム、硫酸水素メチルトリオクチルアンモニウム、およびフェニルホスホン酸からなる新規な高活性相間移動触媒系の開発に成功した。この触媒系は従来の最高活性触媒に比べて、2桁以上も高い触媒回転数を示す。立体障害の大きなジベンゾチオフェン類や、電子吸引性置換基を有するスルフィド類など従来酸化が困難とされたも1000分の1～5000分の1の触媒量で定量的にスルホンへと変換できる。一当量の過酸化水素を用いるとスルホキシドを得ることができる。アミン類の過酸化水素酸化では、ナフィオン等の高分子スルホン酸が高い触媒活性を示し、アミノキシドを高収率で与えることを見いだした。触媒の回収、再使用も容易である。この過程で、オレフィンの酸化がやはりナフィオンによって触媒され、一段階で1,2-ジオールを高収率で与えることを見いだした。過酸化水素酸化は特に工業的付加価値の高い化合物の製造において現状でも優位性を有するが、環境意識の高まりと共に重要視されるものと思われる。

#### ⑩ ケイ素化合物を用いる有機合成反応

ジアゾエステルと環状ケイ素化合物の反応は期待した方向には効率的には進行しなかったが、シラシクロアルカンのベータ位置のC-H結合にエステル基で置換されたカルベノイドを完全に選択的に挿入できることを見いだした。

ビストリメチルシリルチオケテンは種々のN、Nジ置換アミド類と反応し、炭素が二原子伸長した付加物を容易に与える。これを脱シリル化して得られるN、Nジ置換-3-オキソチオアミドが、過酸化水素により容易に酸化脱硫され、N、Nジ置換-3-オキソアミドを与えることを見いだした。このアミドに再度ビストリメチルシリルチオケテンを反応させ、同様に処理することにより、アミドを2炭素ずつ増炭して行く手法を開拓した。

## 2. 研究構想

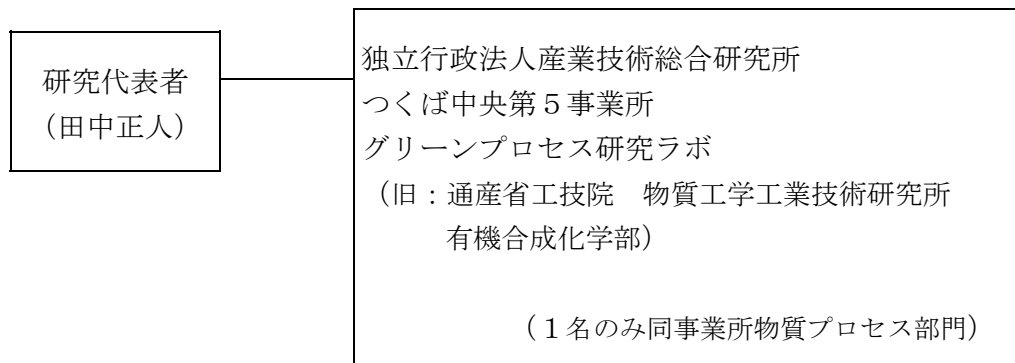
機能性材料や機能性物質分野における将来の産業展開において、新規な素材の創製は、新規または高度な機能・性能を実現するために極めて重要である。本研究は、技術的には、物質科学の地平を拓いて行く立場から、大きな未開拓領域として残されているヘテロ原子系物質群を新たな素材として提供すること、また、科学的表現では、有機化学の分野で有力な役割を果たしている金属錯体を用いる手法を主として用い、その創製と変換技術の基本を解明すると共に、見いだした知見を応用して新規な合成反応を開拓することにより、ヘテロ元素系物質群の *molecular chemistry* の体系化を計ることを長期的戦略目標として実施した。本研究課題の枠内では具体的には以下の諸点を目標とした。

- 1) 異種、複数のヘテロ原子含有物質の創製とその構造、物性の解明。
- 2) ヘテロ原子化合物の遷移金属錯体による活性化手法の開拓、およびヘテロ原子と遷移金属元素とが結合した新規錯体の創製。
- 3) 上記錯体の構造、電子構造、及び、化学的または物理的手法による基本的反応性の解明。

これらの結果を応用して、

- 4) 遷移金属錯体触媒による、ヘテロ原子系物質の変換法、合成法の開拓。
- 5) ヘテロ原子間の共同作用に基づく合成反応の開拓。
- 6) 新規ヘテロ原子系ポリマーの創製。

### 3. 研究実施体制



### 4. ワークショップ・シンポジウム等

なし

### 5. 主な研究成果

- (1) 原著論文等 (国内 10 件、海外 45 件)
- 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) *Chem. Lett.*, **1997**, 785. New vistas in dehydrocoupling polymerization of hydrosilanes: Platinum complex-catalyzed dehydrocoupling of cyclic and acyclic secondary silanes. B. P. S. Chauhan, T. Shimizu, M. Tanaka
- 4) *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.
- 5) *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.
- 6) *Inorg. Chim. Acta*, **265**, 1 (1997). Reactions of 5,6,11,12-tetrahydrodibenzo[a,e]cyclooctene with 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Pt(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. X-ray structure determination of resulting double silylated compounds and platinum-alkyne complexes. S. Shimada, M. Tanaka, K. Honda.

- 7) *Tetrahedron Lett.*, **38**, 4807 (1997). Palladium-catalyzed amination of aryl chlorides. N. P. Reddy, M. Tanaka.
- 8) *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-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Te)(SiMe<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. L.-B. Han, S. Shimada, M. Tanaka.
- 9) *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.
- 10) *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.
- 11) *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.
- 12) *Organometallics*, **16**, 5389 (1997). Palladium-catalyzed borylstannylative carbocyclization of diynes and an enyne compound. S.-y. Onozawa, Y. Hatanaka, M. Tanaka.
- 13) *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 94 (1998). Phosphinic acid induced reversal of regioselectivity in Pd-catalyzed hydrophosphinylation of alkynes with Ph<sub>2</sub>P(0)H. L.-B. Han, R. Hua, M. Tanaka.
- 14) *Chem. Commun.*, **1998**, 47. Nickel(0) complex-catalysed detelluration of diorganyl tellurides and ditellurides with phosphines. L.-B. Han, M. Tanaka.
- 15) *J. Org. Chem.*, **63**, 422 (1998). Rhodium-catalyzed insertion of carbenoids into β C-H bonds of silacycloalkanes: A facile and general approach to functionalized silacycloalkanes. Y. Hatanaka, M. Watanabe, S.-y. Onozawa, M. Tanaka, H. Sakurai.
- 16) *Chem. Lett.*, **1998**, 431. Ruthenium-catalyzed regioselective addition of phosphinic acids with alkynes forming alkenyl phosphinates. R. Hua, M. Tanaka.
- 17) *Organometallics*, **17**, 2926 (1998). Synthesis of carbodiimidotitanium complexes by the reaction of (trimethylstannyl) carbodiimides with titanium chlorides. G. Veneziani, S. Shimada, M. Tanaka.
- 18) *J. Organomet. Chem.*, **564**, 81 (1998). Synthesis of partially network polyphenylgermanes by dehydrogenative coupling of phenylgermane. N. Choi, M. Tanaka.
- 19) *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.
- 20) *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.
- 21) *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.
- 22) *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.
- 23) *Chem. Lett.*, **1999**, 159. Synthesis and spectral properties of novel Si-Ru-Ru-Si-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>



- polymers. P. Nombel, Y. Hatanaka, S. Shimada, M. Tanaka.
- 24) 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.
  - 25) 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.
  - 26) 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.
  - 27) 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.
  - 28) Org. Lett., 1, 1271 (1999). Palladium complex-catalyzed cross-coupling reaction of organobismuth dialkoxides with triflates. M.L.N. Rao, S. Shimada, M. Tanaka.
  - 29) Chem. Commun., 1999, 1863. Palladium-catalysed borylsilylation and borylstannylative dimerization of 1,2-dienes. S.-y. Onozawa, Y. Hatanaka, M. Tanaka.
  - 30) J. Organomet. Chem., 595, 1 (1999). Dehydrocoupling polymerization of arylsilanes with chloro(aryloxy) bis(cyclopentadienyl) zirconium complex catalysts. Y. Obora, M. Tanaka.
  - 31) 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.
  - 32) Chem. Lett., 2000, 250. Palladium-catalyzed dehydrogenative polymerization between hydrosilane and quinones or hydroquinone. P.N. Reddy, B.P.S. Chauhan, T. Hayashi, M. Tanaka.
  - 33) 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.
  - 34) Organometallics, 19, 931 (2000). Synthesis and structure of monoorganobismuth compounds bearing pyridinedimethoxide ligands. S. Shimada, M.L.N. Rao, T. Hayashi, M. Tanaka.
  - 35) 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.
  - 36) 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.
  - 37) 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.
  - 38) Chem. Lett., 2000, 688. Preparation and properties of  $\pi$ -conjugated polymer with phenazasiline units. H. Hayashi, H. Nakao, A. Adachi, H. Kimura, K. Okita, T. Hayashi, M. Tanaka.
  - 39) Organometallics, 19, 3269 (2000). Carbamoylstannation of terminal alkynes with

- carbamoylstannanes: catalyst-dependent regiochemical reversal. R. Hua, S.-y. Onozawa, M. Tanaka.
- 40) *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.
  - 41) *Analytical Sci.*, **17**, 469, (2001). Crystal structure of *trans*-(dicyano) bis (triphenylphosphine) palladium (II) dichloromethane solvate. R. Hua, M. Goto, M. Tanaka.
  - 42) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 213 (2001). Isolation of dinuclear ( $\mu$ -silylene) (silyl)nickel complexes and Si-Si bond formation on a dinuclear nickel framework. S. Shimada, M.L.N. Rao, T. Hayashi, M. Tanaka.
  - 43) *Tetrahedron Lett.*, **42**, 297, (2001). Palladium-catalyzed hydrophosphorylation of 1,3-dienes leading to allylphosphonates. F. Mirzaei, L.-B. Han, M. Tanaka.
  - 44) *New J. Chem.*, **25**, 179, (2001). Palladium-catalyzed annulation of  $\beta$ -chloro- $\alpha, \beta$ -unsaturated esters with internal alkynes leading to 2*H*-pyran-2-ones. R. Hua, M. Tanaka.
  - 45) *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.
  - 46) *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.
  - 47) *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.
  - 48) *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.
  - 49) *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.
  - 50) *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.
  - 51) *Chem. Lett.*, 2001, 600. Synthesis and unusual spectral properties of (alkoxycarbonyl) methyl-substituted polysilanes. Y. Hatanaka, S. Okada, S.-y. Onozawa, T. Suzuki, M. Tanaka.
  - 52) *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.
  - 53) *Org. Lett.*, **3**, 4103-4105 (2001). Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Triaryl bismuths with Aryl Halides and Triflates. Maddali L.N. Rao, Osamu Yamazaki, S. Shimada, Toshifumi Tanaka, Yohichi Suzuki, and Masato Tanaka.
  - 54) *Science*, **295**, 308 (2002). Synthesis and Structure of Hexavalent Palladium Complexes. Wanzhi Chen, S. Shimada, M. Tanaka.
  - 55) *J. Am. Chem. Soc.*, in press. Retention of Configuration on the Oxidative Addition of P-H Bond to Platinum (0) Complexes; the First Straightforward Synthesis of Enantiomerically Pure P-Chiral Alkenylphosphinates via Palladium-Catalyzed Stereospecific Hydrophosphinylation

of Alkynes. L.-B. Han, C.-Q. Zhao, S.-y. Onozawa, M. Goto, M. Tanaka.

(2) 特許出願 (国内 55 件、海外 5 件)

① 国内

**a 物質工学工業技術研究所単独出願**

a-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

立体的に嵩高いホスフィン配位子を有するパラジウム錯体触媒を用い、アルカリ金属 t-ブトキシドの存在下、芳香族ハロゲン化合物と第 2 級アミン類を反応させることからなる、第 3 級アミン類の製造方法。

a-2) 特願平 9-162175 : 2-シリルアルケニルボラン化合物およびその製造方法

小野澤俊也、畠中康夫、田中正人

2-シリルアルケニルボラン化合物。アルキン化合物とボリルシラン化合物とを第 10 族金属、その金属錯体または金属塩からなる触媒の存在下で反応させることを特徴とする前記化合物の製造方法。

a-3) 特願平 9-162191、含ケイ素- (ボリルメチリデン) シクロアルカン化合物およびその製造方法

小野澤俊也 : 畠中康夫、田中正人

1- (ボリルアルキリデン) -2- (シリルアルキリデン) シクロアルカン化合物および 1- (ボリルアルキリデン) -2- (シリルアルキル) シクロアルカン化合物。ジイン化合物またはエンイン化合物とボリルシラン化合物とを第 10 族金属、その金属錯体または金属塩からなる触媒の存在下で反応させることを特徴とする前記化合物の製造方法。

a-4) 特願平 9-256083 : エーテル類の製造方法

田中正人、N. P. Reddy

立体的に嵩高いホスフィン配位子を有するパラジウム錯体触媒を用い、芳香族ハロゲン化合物と第 2 級アミン、アルカリ金属 t-ブトキシドを反応させることからなる、エーテル類の製造方法。

a-5) 特願平 10-062575 : シリルチオアルケン化合物およびその製造方法

韓立彪、田中正人

白金錯体触媒の存在下、シリルスルフィドとアセチレン類の反応、またはジスルフィド化合物およびジシラン化合物の混合物とアセチレン類の反応により、1-シリル-2-チオアルケン類を良好な収率で立体および位置選択的に得ることができる。

a-6) 特願平 10-201554 : ポリシラン化合物の製造方法

大洞康嗣、田中正人

立体的に嵩高いアリーロキシ基を有するビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウム

錯体触媒を用い、トリヒドロシラン類を反応させることを特徴とするポリシラン化合物の製造方法。

- a-7) 特願平 10-237331 : 2-ボリルメチル-4-スタニル-1,4-ジエン化合物およびその製造方法  
小野澤俊也、畠中康夫、田中正人

ファインケミカルの製造原料として有用な、一分子内にアリルボラン構造とビニルスタナン構造を有するジエン化合物。および第 10 族金属触媒存在下、アレンとボリルスタナンを反応させることを特徴とする前記ジエン化合物の製造方法。

- a-8) 特願平 10-269353 : ポリシラン類の製造方法

大洞康嗣、田中正人

シクロペンタジエニル基と電子的、立体的な環境の異なるジケトナート、アミジナー ト配位子を有するジルコノセン錯体触媒を用い、トリヒドロシラン類を反応させることを特徴とするポリシラン化合物の製造方法。

- a-9) 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

ポリシルフェニレンの水素原子を一部エチニル化する事により、熱安定性が極めて高くしかも溶媒に可溶で、熱硬化性の高分子が得られる。

- a-10) 特願平 10-328578 : 新しい含シルセスキオキサンポリマー及びその製造方法

小林敏明、林 輝幸、田中正人

ペンタシクロ [9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>] オクタシクロキサン骨格を有するポリマーを、脂肪族または芳香族のモノオレフィンと白金含有触媒の存在下、ヒドロシリル化することを特徴とするペンタシクロ [9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>] オクタシクロキサン骨格を有するポリマーの、ケイ素上の水素の一部または全てがアルキル基またはアラルキル基に置換されている含シルセスキオキサンポリマーの製造方法。

- a-11) 特願平 10-339050 : 2-ボリル-3-シリルアルケン化合物およびその製造方法

小野澤俊也、畠中康夫、田中正人

一分子内にビニルボラン構造とアリルシラン構造とを有し、ファインケミカルズの製造原料として有用な標題化合物、および、第 10 族金属触媒の存在下でアレンとボリルシランを反応させることを特徴とする前記化合物の製造方法。

- a-12) 特願平 11-059933 : 不飽和ホスホン酸エステル類の製造方法

田中正人、韓立彪

本発明は、第 2 級ホスファイトのアセチレンへの付加反応を効率化し、不飽和ホスホン酸エステルを工業的に有利に製造する方法を提供する。すなわち、反応系に少量の水を存在させることにより、パラジウム触媒を用いる第 2 級ホスファイトのアセチレンへの付加反応の反応性が大きく向上した。

- a-13) 特願平 11-060093 : 不飽和ホスホン酸エステル類の製造方法

田中正人、韓立彪

本発明は、第2級ホスファイトのアセチレンへの付加反応を効率化し、不飽和ホスホン酸エステルを工業的に有利に製造する方法を提供する。すなわち、1,3-ビスホスフィノプロパンをパラジウム触媒の配位子として用いることにより、第2級ホスファイトのアセチレンへの付加反応の選択性が改善されるとともに反応性が大幅に向上した。

a-14) 特願平 11-146135 : チオアルケニルホスホン酸エステルおよびその製造方法

韓立彪、田中正人

パラジウム錯体触媒存在下にチオリン酸エステルとアセチレン類を反応させることを特徴とするチオアルケニルホスホン酸エステルの新規な製造方法。

a-15) 特願 2000-036483 :  $\alpha$ - (シリルメチル) ボロンエノラートおよびその製造方法

小野澤俊也、田中正人

同一分子内にアリルシラン構造とホウ素エノラート構造を有する化合物。および第10族金属触媒存在下、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトンとボリルシランを反応させることを特徴とする前記化合物の製造方法。

a-16) 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

ロジウム触媒の存在下に第2級環状ホスファイトとアセチレン化合物を反応させることを特徴とするアルケニルホスホン酸エステル類の新規な製造方法。

a-17) 特願 2000-057613 : アリルホスホン酸エステル化合物及びその製造方法

韓立彪、趙長秋、田中正人

パラジウム錯体触媒の存在下に第2級環状ホスホン酸エステルとアレン化合物を反応させることを特徴とするアリルホスホン酸エステル類の製造方法。

a-18) 特願 2000-357348 : アルケニルホスホ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

ロジウム触媒の存在下に第2級環状ホスホン酸エステルとアセチレン化合物を反応させることを特徴とするアルケニルホスホン酸エステル類の新規な製造方法。

a-19) 特願 2001-366242 (13.11.30) : エレクトロルミネッセンス素子

田中正人、牧岡良和、大西敏博

9-ホスファルルオレンを主鎖中に含む高分子からなるエレクトロルミネッセンス素子。

a-20) 特願 2001-378906 : トリシクロデセニルホスホン酸環状エステル及びその製造法、

明星知宏 (日産化学)、垣内暢之 (日産化学)、橋場 功 (日産化学)、田中正人、韓立彪、トリシクロデセニルホスホン酸環状エステル、及び、ジシクロペンタジエンをヒドロホスホリル化することを特徴とするその製造方法。

**b 科学技術振興事業団と物質工学工業技術研究所（H13～産業技術総合研究所）との共同出願**

- b-1) 特願平 9-363876：ホスフィン酸エノールエーテル及びその製造方法  
田中正人、華 瑞茂  
ルテニウム錯体存在下、ホスフィン酸を末端アルキンに付加させることを特徴とするホスフィン酸エノールエーテルの製造方法。
- b-2) 特願平 10-071492：含ケイ素-ルテニウム-アリーレンポリマーおよびその製造方法  
畠中康夫、Paul Nombel、田中正人  
ルテニウムカルボニルとビス（ヒドロシリル）アリーレン化合物を反応させると、ケイ素、ルテニウム及びアリーレンユニットを主鎖に含む高分子が得られる。
- b-3) 特願平 10-076485： $\beta$ -ハロ- $\alpha$ 、 $\beta$ -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  
ロジウム錯体存在下、末端アルキン化合物をクロロギ酸エステルと反応させることを特徴とするベータクロロアクリル酸エステル誘導体の製造方法。
- b-4) 特願平 10-194758：有機ビスマス化合物を用いる有機化合物の製造方法  
島田 茂、田中正人、Maddali Lakshmi Narayana Rao  
遷移金属錯体触媒存在下、有機ビスマス化合物と脱離基を有する有機化合物の有機基同士をカップリングさせ新たな有機化合物を製造する方法。脱離基としてはトリフレート基やハロゲン等を用いることができる。
- b-5) 特願平 11-061234：アルファーピロン類及びその製造方法  
田中正人、華瑞茂  
パラジウム錯体存在下、ベータクロロアクリル酸エステルを内部アルキンと反応させることを特徴とするアルファーピロン誘導体の製造方法。
- b-6) 特願平 11-216493：ジチンテルリドおよびジプルンバテルリド類の製造方法  
韓立彪、田中正人、Farzad Mirzaei  
ホスフィン触媒存在下、金属テルルと Sn-Sn または Pb-Pb 結合を反応させることを特徴とする  $R_3MTeMR_3$  ( $M = Sn, Pb$ ) の製造方法。
- b-7) 特願平 11-253814：オルガノスズ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、Farzad Mirzaei  
可視光照射下にジチンまたはジ鉛化合物とジスルフィド、ジセレニドまたはジテルリドを反応させることを特徴とするオルガノスズ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。
- b-8) 特願 2000-068586：( $\alpha$ -及び/又は $\beta$ -ホルミルエチル) ホスフィンオキシド化合物、( $\alpha$ -及び/又は $\beta$ -ホルミルエチル) ホスホン酸エステル化合物とその製造方法

水島英一郎、韓立彪、林輝幸、田中正人

( $\alpha$ -及び/又は $\beta$ -ホルミルエチル) ホスフィンオキシド化合物、( $\alpha$ -及び/又は $\beta$ -ホルミルエチル) ホスホン酸エステル化合物、および、アルケニルホスフィンオキシドまたはアルケニルホスホン酸エステルをヒドロホルミル化することを特徴とするその製造方法。

b-9) 特願 2000-068699 : ホスフィニル基含有 N-置換アミノ酸誘導体及びその製造方法

水島英一郎、韓立彪、林輝幸、田中正人

ホスフィニル基含有 N-置換アミノ酸誘導体、および、( $\alpha$ -及び/又は $\beta$ -ホルミルエチル)ホスフィンオキシド化合物をアミドカルボニル化することを特徴とするその製造方法。

b-10) 特願 2000-069278 : アリルホスホン酸エステル化合物の製造方法

韓立彪、田中正人、Farzad Mirzaei

パラジウム触媒を用いて 1,3-ジエン類を水素化ホスホン酸エステルと反応させることを特徴とするアリルホスホン酸エステル化合物の製造方法。

b-11) 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、Farzad Mirzaei

パラジウム触媒を用いてオレフィン類を水素化ホスホン酸エステルと反応させることを特徴とするホスホン酸エステル化合物の製造方法。

b-12) 特願 2000-070913 : ベータスタニルアクリルアミド誘導体及びその製造方法

田中正人、華瑞茂

ベータスタニルアクリルアミド誘導体、および、遷移金属錯体触媒を用いてカルバモイルスズと末端アセチレン類を反応させることを特徴とするベータスタニルアクリルアミド誘導体の製造方法。

b-13) 特願 2000-070914 : 有機ビスマス化合物を用いる有機化合物の製造法

田中正人、島田 茂、Maddali Lakshmi Narayana Rao

遷移金属触媒存在下に、有機ビスマス化合物と脱離基を有する有機化合物を反応させることを特徴とする有機化合物の新規な製造法。

b-14) 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

パラジウム錯体触媒の存在下に、末端アセチレン化合物とチオ炭酸エステルを反応させることを特徴とするベータアリアルチオアクリル酸エステル誘導体の製造方法。

b-15) 特願 2001-036365 : アルケニルホスフィンオキシド類の製造方法

韓立彪、趙長秋、田中正人

ロジウム触媒の存在下、アセチレン化合物に第2級ホスフィンオキシドを反応させることを特徴とするアルケニルホスフィンオキシドの新規な製造方法。

- b-16) 特願 2001-064202 : 9-オキソ-9-ホスファフルオレン-2,7-ジイル骨格およびアリーレン骨格を主鎖に含む重合体アリルホスホン酸エステル化合物の製造方法  
牧岡良和、林 輝幸、田中正人  
9-オキソ-9-ホスファフルオレン-2,7-ジイル骨格とアリーレン骨格を主鎖に含む重合体、及びその製造方法、及び同重合体を含む発光素子またはエレクトロクロミック素子。
- b-17) 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  
光学活性水素化ホスフィン酸エステルを出発原料に用い、錯体触媒存在下、アセチレン類へ付加させることを特徴とするリン上にキラリティーを有する新規な光学活性アルケニルホスフィン酸エステル類及びこれらの簡便な製造方法。
- b-18) 特願 2001-064707 : アルケニルホスフィン酸エステル類の製造方法  
韓立彪、趙長秋、田中正人  
周期律表第 9 又は 10 族金属を含む触媒の存在下、アセチレン化合物に水素化ホスフィン酸エステルを反応させることを特徴とするアルケニルホスフィン酸エステル類の新規な製造方法。
- b-19) 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、Anugu Chandra Sheker Reddy、小野澤俊也、田中正人  
シラオキサゾリニウム環を有するカチオン性ケイ素化合物およびアルカリ金属塩と 5 配位ケイ素化合物を反応させることを特徴とするその製造方法、およびカチオン性ケイ素化合物を重合開始剤として用いる高分子化合物の製造法。
- b-20) 特願 2001-071028 : 官能基を有するシラフェロセノファン及びその製造方法  
畠中康夫、小野澤俊也、田中正人  
官能基を有するシラフェロセノファンおよびフェロセンジイルクロロ（クロロメチル）シランと N-トリメチルシリルアセトアミドを反応させることを特徴とするその製造方法。
- b-21) 特願 2001-202898 : アルドール化合物の製造方法  
畠中康夫、Anugu Chandra Sheker Reddy、田中正人  
触媒量のカチオン性ケイ素化合物の存在下、シリルエノールエーテルとカルボニル化合物を反応させることを特徴とするアルドール化合物の製造方法。
- b-22) 特願 2001-203338 : 第三級アミン N-オキシドの製造法  
田中正人、佐藤一彦、碓井洋子  
三級アミンと過酸化水素をスルホン酸基が結合した高分子化合物を触媒に用いて反応させることを特徴とする第三級アミン N-オキシドの新規な製造方法。
- b-23) 特願 2001-206609 : 1-ポリル-4-スタニル-1,3-ジエン化合物及びその製造方法



小野澤俊也、田中正人

パラジウムとホスファイト配位子とからなる触媒の存在下、アルキンとボリルスタナンを反応させることを特徴とする 1-ボリル-4-スタニル-1,3-ジエン化合物の製造方法。

b-24) 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

ロジウム錯体触媒の存在下において、末端アセチレン化合物を塩化アルコキサルルと反応させることを特徴とする 4-クロロ-2-オキソ-3-ブテン酸エステルの製造方法。

b-25) 特願 2001-310029 : 9-オキソ-9-ホスファフルオレン-2,7-ジイル骨格を主鎖に含む重合体

牧岡良和、田中正人、林 輝幸

9-オキソ-9-ホスファフルオレン-2,7-ジイル基を主鎖に含む重合体、該重合体の製造方法、及びその発光素子の構成材料としての用途。

b-26) 特願 2001-310030 : 9-オキソ-9-ホスファフルオレン-2,7-ジイル骨格及びビニレン骨格を主鎖に含む重合体

牧岡良和、田中正人、林 輝幸

b-27) 特願 2001-310031 : 2,7-ジハロ-9-オキソ-9-ホスファフ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

2,7-ジハロ-9-オキソ-9-ホスファフルオレン化合物、及び、9-オキソ-9-ホスファフルオレンをハロゲン化することによるその製造方法。

b-28) 特願 2001-310029 : 9-オキソ-9-ホスファフルオレン-2,7-ジイル骨格を主鎖に含む重合体

牧岡良和、田中正人、林 輝幸

9-オキソ-9-ホスファフルオレン-2,7-ジイル骨格を主鎖に含む重合体、及び 2,7-ジハロ-9-オキソ-9-ホスファフルオレン化合物を低原子価ニッケル錯体と反応させることを特徴とするその製造方法。

b-29) 特願 2001-343062 : カルボン酸塩の製造方法

水島英一郎、林 輝幸、田中正人

イオン性流体中でパラジウム錯体触媒を用い、有機ハロゲン化合物を一酸化炭素及び水と反応させることを特徴とするカルボン酸塩の製造方法

b-30) 特願 2002-15146 : 1,2-ジオールの製造法

佐藤一彦、田中正人、碓井洋子

オレフィンと過酸化水素水溶液をスルホン酸基が結合した高分子化合物を触媒に用いて反応させることを特徴とする 1,2-ジオールの新規な製造方法。

b-31) 特願 2002-16360 : N, N'-ジ置換アミド類の新規製造法

土屋 徹、田中正人、池田周士郎

N, N'-ジ置換アミド類を過酸化水素で酸化脱硫することを特徴とする N, N'-ジ置換アミド類の新規製造法。

b-32) 特願 2002-26495：アルケニルホスフィン酸エステル類の製造方法

韓立彪、趙長秋、田中正人

周期律表第 9 又は 10 族金属を含む触媒の存在下、アセチレン化合物に水素化ホスフィン酸エステルを反応させることを特徴とするアルケニルホスフィン酸エステル類の新規な製造方法。

b-33) 願番未定：官能基を有するフェロセニレンシリレンポリマー及びその製造方法

畠中康夫、田中正人

5 配位ケイ素ブリッジフェロセノファンを開環重合させることを特徴とするフェロセニレンシリレンポリマーの及びその製造方法。

b-34) 願番未定：( $\beta$ アリルアルケニル) スルフィド類及びその製造方法

田中正人、華 瑞茂

ニッケル錯体触媒を用いてアセチレン化合物とアリルフェニルスルフィドとを反応させることを特徴とする ( $\beta$ アリルアルケニル) スルフィド類及びその製造方法。

b-35) 願番未定：新規なホスホン酸アミド化合物、その製造方法及び用途

牧岡良和、林 輝幸、田中正人、韓立彪

ホスホン酸アミド化合物及び同化合物を用いて希土類金属水溶液から希土類金属を抽出する方法。

② 海外

b-1) JA906345：ホスホン酸エステル類を製造する方法

韓立彪、Farzad Mirzaei、田中正人

金属含有触媒、特にパラジウム錯体触媒の存在下に、水素ホスホン酸エステルとアルケン化合物やアレン化合物を反応させることを特徴とするアルキルホスホン酸エステルやアリルホスホン酸エステル類の製造方法。

2) PCT 願番未定 [米、加、EP (英、独、仏)]：光学活性アルケニルホスフィ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

光学活性水素化ホスフィン酸エステルを出発原料に用い、錯体触媒存在下、アセチレン類へ付加させることを特徴とするリン上にキラリティーを有する新規な光学活性アルケニルホスフィン酸エステル類及びこれらの簡便な製造方法。

3) PCT 願番未定 [米、加、EP (英、独、仏)]：アルケニルリン化合物の製造方法

韓立彪、田中正人

周期律表第 9 又は 10 族金属を含む触媒の存在下、アセチレン化合物に水素化ホスフィン酸エステルを反応させることを特徴とするアルケニルホスフィン酸エステル類

の新規な製造方法。

- 4) PCT 願番未定 [米、加、EP (英、独、仏)、シンガポール、韓国、中国、日本] (14.2.27) :  
9-オキソ-9-ホスファフルオレン-2,7-ジイル骨格を主鎖に含む重合体及びその製造方法

田中正人、牧岡良和、林 輝幸

9-オキソ-9-ホスファフルオレン-2,7-ジイル骨格を主鎖に含む重合体、その製造方法、及び発光材料としての用途。

- 5) 台湾願番未定 (14.2.27) : 9-オキソ-9-ホスファフルオレン-2,7-ジイル骨格を主鎖に含む重合体及びその製造方法

田中正人、牧岡良和、林 輝幸

9-オキソ-9-ホスファフルオレン-2,7-ジイル骨格を主鎖に含む重合体、その製造方法、及び発光材料としての用途。

(3) 受賞、新聞報道等

① 受賞

1) 田中正人 Pinguin 財団賞 1998 年 8 月

2) 韓立彪 日本化学会進歩賞 2000 年 3 月

② 新聞報道

1) 化学工業日報 2000 (平成 10) 年 4 月 19 日「有機リン化合物 物質研が新合成法」

2) 日経産業新聞

3) 日刊工業新聞

4) 化学工業日報