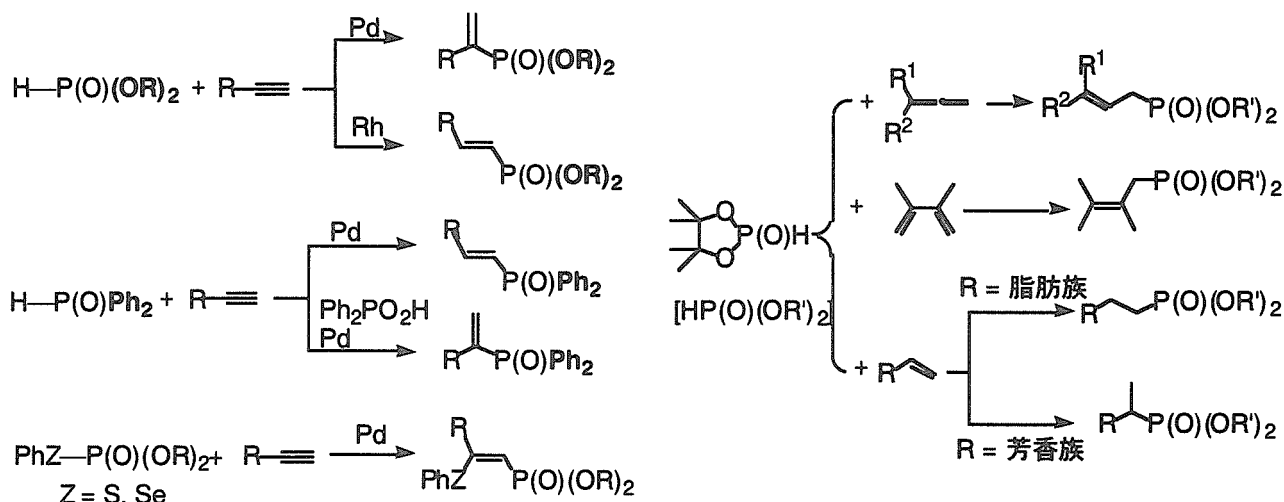
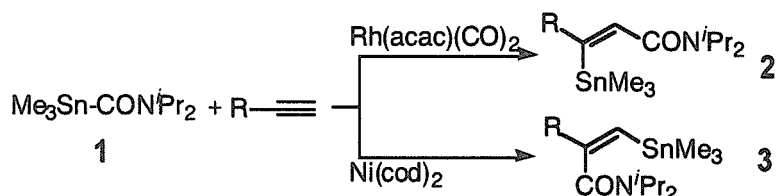


P-H付加反応の一般性と位置選択性



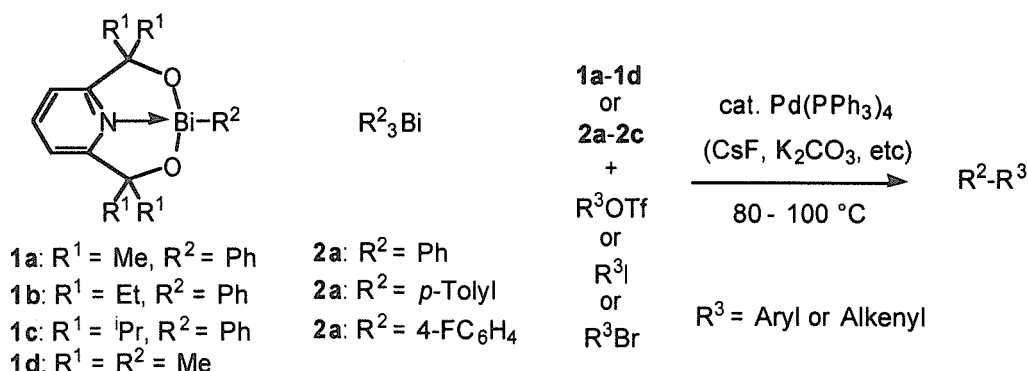
付加体 2 が得られた。

一方、10 mol % Ni(cod)₂ 錯体触媒を用いると、付加反応の位置選択性が逆転し、スズがアルキンの末端炭素に結合した cis-付加体 3 を与えた。



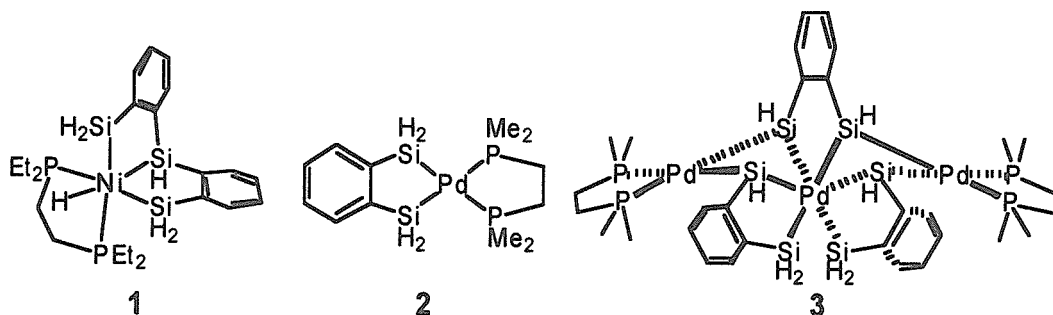
5. ビスマス化合物の反応性に関する研究

有機ビスマスアルコキシド 1 と ArI との反応は、Ar'OTf との反応と同様の条件下に進行した。ArBr の反応には CsF や Cs₂CO₃ の添加が必須である。1 より入手および取り扱いが容易な トリアリールビスマス 2 は、1 より反応性が低いものの CsF や K₂CO₃ を添加することにより、Bi 上の 3 つの Ar 基すべてが反応することが明らかとなった。



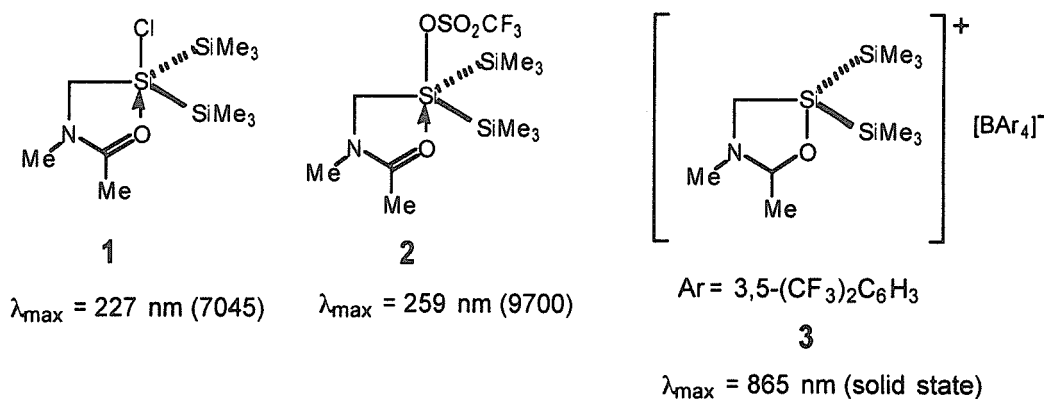
6. ヒドロシランの反応性に関する研究

ヒドロシランの高い反応性を利用することにより、四価を越える酸化数を持つ 10 族遷移金属錯体生成の可能性を検討した。三座配位型ヒドロシランを用いた反応では、初めて四価の H-Ni 錯体 1 が得られた。一方、二座配位型ヒドロシランから誘導される錯体 2 を加熱することにより三核錯体 3 が生成した。この錯体の中央の Pd 原子には 6 つのケイ素原子が結合しており、六価 Pd 錯体の存在を初めて明確に示すことに成功した。



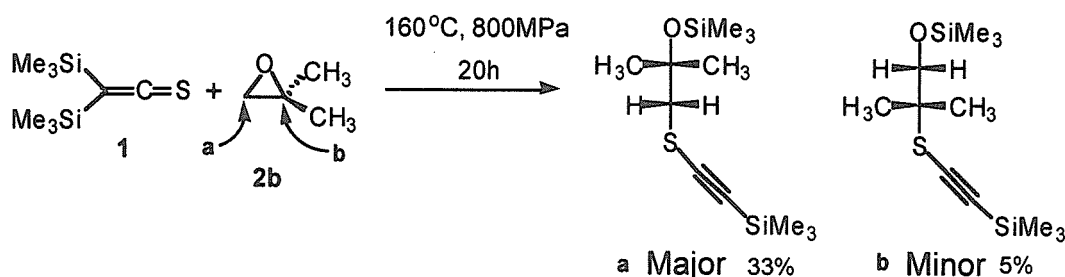
7. 高配位オリゴシランの合成および誘導体に関する研究

5配位トリシラン1の塩素原子を、OTf基に変換した2のCOの酸素とケイ素の配位結合距離は、1に比較して0.14 Å短く、5配位ケイ素原子部分正電荷が増加し、CO-Si間の配位結合が強化されることを示している。UV吸収極大も1に較べ30 nmにおよぶ長波長シフトを示し、ケイ素鎖上の正電荷の増加が、遷移エネルギーの減少を引き起こした。初めてのカチオン性オリゴシランであるトリシラン塩3は、空气中比較的安定な結晶であり、THFの開環重合を引き起こすなど、強いルイス酸性をもつ。3は固体状態で865nmに強い吸収極大を示した。カチオン性オリゴシランが特異な電子構造が示唆される。



8. 異種ヘテロ原子の協同作用に基づく反応の開拓

三～六員環エーテルと1をからの $\text{Me}_3\text{SiO-(C)}_n\text{-S-C}\equiv\text{C-SiMe}_3$ ($n = 2\sim 4$) 2の生成のメカニズムをLewis酸およびフッ化物イオン等の触媒も用いて検討した結果、1の異性体であるアルキニルシリルエーテル ($\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-S-SiMe}_3$) 3がこの反応において主たる反応化学種であると推定された。



[今後の研究予定]

開発した方法の一般性の確認と共に、5配位ケイ素の機能ならびに金属への反応性を明らかにする。また、半導体薄膜調製用の高分子前駆物質の合成、難燃剤・核廃棄物処理・配位子開発・医農薬分野への有機リン化合物の具体的利用等のための検討を行う。