

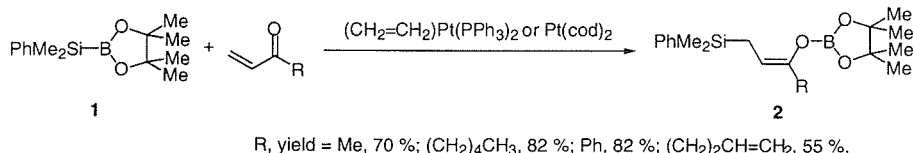
P903

カルボニル化合物に対する13族-14族間結合の付加反応

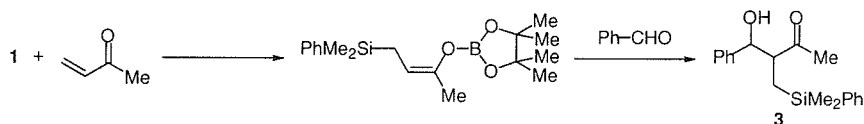
物質研 小野澤俊也・札川幸哲・田中正人

【目的】我々は、13族の元素を中心に二つの族にまたがる結合を有する化合物と遷移金属との反応性を明らかにし、それを利用した新物質群の創製およびそれらの効率的合成法の開発を目指している。その中で先にパラジウム触媒を用いた13族-14族間結合のジン・アレン等への付加反応を報告している^{1,2)}。今回、カルボニル化合物に対するホウ素-ケイ素結合の付加反応について検討を行った。

【実験・結果】 $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ 錯体または $\text{Pt}(\text{cod})_2$ 錯体存在下、 α 、 β -不飽和ケトンにボリルシラン1を作用させると、位置選択的に1,4-付加反応が進行し、アリルシラン構造を有するホウ素のエノラート化合物2が良好な収率で得られた。この生成物の構造を各種NMRを用いて詳細に検討すると、シリル基が炭素-炭素二重結合にボリル基が炭素-酸素二重結合に導入されたZ-型の付加体であることがわかった。またこの反応はオレフィン部位の置換基に大きく影響され、3-メチル-3-ブテン-2-オンやtrans-カルコンのような二置換オレフィンの反応では化合物2に対応する付加体はほとんど得られず、複雑な混合物を与えた。



さらに、この生成物3はホウ素エノラート構造を含むことから、アルデヒドとのアルドール反応が可能であると考え以下の検討を行った。その結果、ボリルシラン1とメチルビニルケトンの反応液にベンズアルデヒドを作用させると、対応するアルドール付加体3が良好な収率で得られた。



【文献】1) S-y. Onozawa, Y. Hatanaka, N. Choi and M. Tanaka, *Organometallics*, **16**, 5389 (1997) 2) S-y. Onozawa, Y. Hatanaka and M. Tanaka, *Chem. Commun.*, 1863 (1999)

P904

Formation of a novel alkenylplatinum(II) complex bearing *cis* configuration by selective insertion of alkynes into Si—Pt bond of *trans*-Pt(TePh)(SiMe₃)(PEt₃)₂

○Farzad Mirzaei,¹ Li-Biao Han,² Shigeru Shimada,² and Masato Tanaka²

¹Japan Science and Technology Corporation (JST), ²National Institute of Materials and Chemical Research (NIMC)

The discovery of the facile oxidative addition of Si (Ge, Sn)—S (Se, Te) bonds to Pd(0) and Pt(0) complexes¹ leads successfully to the finding of the first platinum(0)-catalyzed addition of a thiosilane to carbon-carbon triple bonds (thiosilylation) affording regio and stereoselectively (*Z*)-1-silyl-2-thio-1-alkenes.² Insertion of alkynes into either Si—Pt or S—Pt bond of the platinum complex [Si—Pt—S] forming an alkenylplatinum(II) complex is envisioned to play a crucial role in the catalytic cycle of the reaction. However, such a complex has not been confirmed yet.

As shown below (eq. 1), oxidative addition of Me₃SiTePh to (Et₃P)₄Pt in benzene took place easily at room temperature leading to the rapid formation 1.¹ Upon addition of an alkyne followed by heating at 50 °C for 2 h, 1 gradually disappeared and alkenylplatinum(II) complex 2 was formed via a *cis*-addition of Pt—Si bond to the alkyne. The structure of complex 2 was fully characterized by NMR spectroscopy and was also confirmed by X-ray crystallography.

Worth noting is the stable *cis* configuration of 2 because an analogous complex PtR(TePh)(PEt₃)₂ (3) thermodynamically prefers *trans*-structure, and in fact, the isomerization of *cis*-3 to *trans*-3 in solution is so rapid that *cis*-3 could not be isolated.³ This remarkable feature of 2 is likely due to the existence of a novel tellurium-silicon hypervalent interaction.

In fact, similar *cis*-Pt(II) complex 4 was obtained from the reaction of Pt(PEt₃)₄ with a (*Z*)-1-silyl-2-(phenyltelluro)alkene (eq. 2), whereas, only *trans*-Pt(II) complex 5, in which a tellurium-silicon interaction was impossible, could be generated under similar reaction conditions when (*E*)-1-silyl-2-(phenyltelluro)alkene was employed as the substrate (eq. 3).

1) Li-Biao Han, Shigeru Shimada, Masato Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8133.

2) Li-Biao Han, Masato Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8249.

3) Li-Biao Han, Nami Choi, Masato Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1795.

