

ORGANOHETEROATOM CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Synthesis and reactions of small ring compounds containing a highly coordinate main group element”

In the course of our study on four- and three-membered ring compounds containing a highly coordinate main group element, we have synthesized pentacoordinate thiaphosphirane **1** bearing the Martin ligand. Similarly to selenium analogue **2**, **1** has a distorted trigonal bipyramidal structure in the solid state and a pentacoordinate structure in solution. We have prepared 1,2-iodoxetane 1-oxide **3** from tricoordinate 1,2-iodoxetane **4**. We have found that **3** is more effective than **4** in the oxidation reaction of alcohols. Interestingly, **3** has high solubility to organic solvents and high thermal stability compared with other oxidants bearing a highly coordinate iodine atom.

1. (1)-4) *Chem. Lett.*, **33**, 1434-1435 (2004).

1. (1)-5) *Tetrahedron Lett.*, **45**, 8173-8175 (2004).

(2) “Synthesis of an allylsilane bearing an azo group and photocontrol of allyl rearrangement”

An azo moiety of azobenzene bearing a functional group with high Lewis acidity in its vicinity may work as both photoresponsive and coordinative moieties. We have synthesized an *E*-isomer of allylsilane **5** bearing a 2-(phenylazo)phenyl group. X-ray crystallographic analysis showed that **5** has a pentacoordinate silicon atom coordinated by a nitrogen atom. Allylsilane **5** was treated with KF in the presence of 18-crown-6 to give silicate **6** that is considered to form by allyl migration from silicon to nitrogen followed by hydrolysis and nucleophilic attack of fluoride anion. This reaction did not take place after irradiation of **5** giving the *Z*-isomer, but the reaction proceeded upon irradiating the *Z*-isomer. Label experiments revealed that the reaction proceeds in a [3,3]-rearrangement manner.

1. (1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6250-6251 (2004).

(3) “Synthesis of a *Se*-nitrososelenol bearing a bowl-shaped molecular cavity”

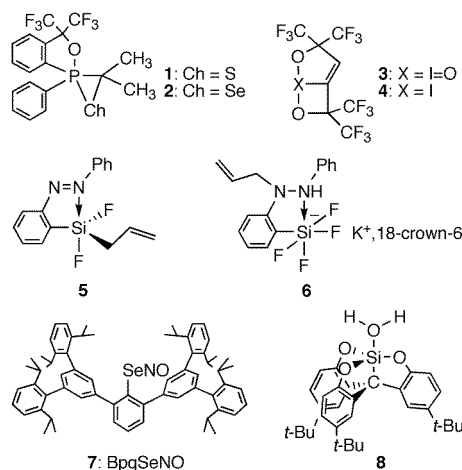
We have succeeded in synthesis, isolation, and X-ray crystallographic analysis of *Se*-nitrososelenol **7** bearing a bowl-type steric protection group, Bpq. *Se*-Nitrososelenol is an important species which is relevant to protein *Se*-nitrosation. By utilizing **7**, we have not only provided fundamental spectral and structural data, but also demonstrated experimentally the chemical processes included in the inactivation mechanism of glutathione peroxidase proposed by Taniguchi et al.

1. (1)-6) *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13238-13239 (2004).

(4) “Synthesis of a 1-aquo-5-carbasilatrane”

We have succeeded in synthesis of 1-aquo-5-carbasilatrane **8**, where the transannular dative bond from nitrogen to the central atom in silatranes was replaced by an Si–C covalent bond, and revealed the crystal structure and bonding properties. Compound **8** is recognized not only as the first example of a neutral water-coordinated silicon compound, but also as a frozen intermediate of the first step in the hydrolysis of a trialkoxysilane. High acidity of the coordinated water, which is suggested by theoretical calculations, was confirmed experimentally.

1. (1)-7) *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16318-16319 (2004).



有機ヘテロ原子化学研究室

研究ハイライト

(1) 高配位典型元素を含む複素小員環化合物の合成と反応

我々は、高配位典型元素を有する複素4員環および3員環化合物に関する研究を行ってきた。その研究の一環として、Martin リガンドを有する5配位チアホスフィラン**1**を合成した。化合物**1**は既に報告したセレン類縁体**2**と同様に結晶中歪んだ三方両錐構造をとり、溶液中のNMRと固体NMRとの比較から溶液中でも5配位構造をとっていることが分かった。一方、1,2-ヨードキセタン1-オキシド**3**を3配位1,2-ヨードキセタン**4**から調製した。化合物**3**を用いて各種アルコールの酸化反応を検討したところ、**3**は**4**よりも酸化能力が高いことが分かった。また、他の高配位ヨウ素を含む酸化剤と比べて、**3**は有機溶媒に対する溶解度および熱的安定性が高いという興味深い結果が得られた。

1. (1)-4) *Chem. Lett.* **33**, 1434-1435 (2004).

1. (1)-5) *Tetrahedron Lett.* **45**, 8173-8175 (2004).

(2) アゾ基を有するアリルシランの合成とアリル転位の光制御

アゾベンゼンのアゾ基の分子内近傍にルイス酸性官能基を有する化合物では、アゾ基が光応答部位かつ配位部位として機能するため、光照射によって配位状況が変化し、反応性が制御できると期待される。*E*-2-(フェニルアゾ)フェニル基を有するアリルシラン**5**を合成した。X線結晶構造解析から、アゾ基の窒素の配位によりケイ素が5配位であることを見いだした。化合物**5**を18-crown-6存在下でKFと反応させると、アリル基がケイ素上から窒素上に転位し、加水分解およびフッ化物イオンの付加が起り、**6**を与えた。一方、光照射によりZ体へと変換すると、同条件下では全く反応しないこと、光照射して再び*E*体とすると、反応が進行することが分かり、光照射によって反応のオン、オフを制御することができた。さらに、ラベル実験により、アリル転位は分子内[3,3]転位であることが分かった。

1. (1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6250-6251 (2004).

(3) ボウル型分子空孔を利用した Se-ニトロソセレンノールの合成

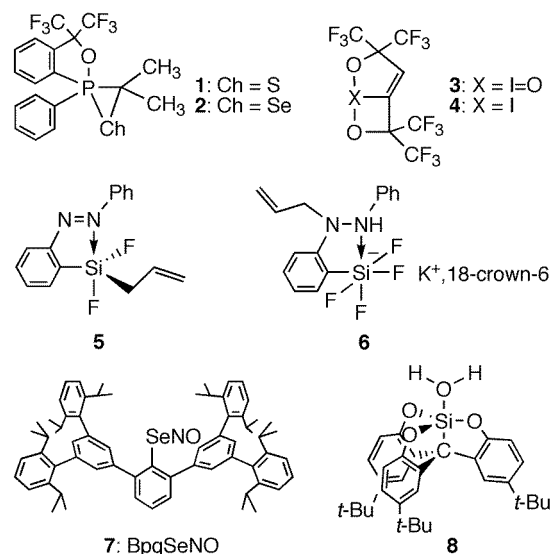
ボウル型立体保護基Bpqを活用して、新規な活性窒素種であるSe-ニトロソセレンノール**7**を合成・単離し、X線結晶構造解析を行うことに成功した。Se-ニトロソセレンノールは、タンパク質のSe-ニトロソ化と関連して関心を持たれている化学種であるが、その不安定性のためにこれまで合成例はなかった。今回そのスペクトルの性質や反応性に関する基礎的データを提供できたばかりでなく、谷口らによって提唱されたグルタチオンペルオキシダーゼの失活過程におけるSe-ニトロソセレンノールの関与を、**7**を用いて実験的に示すことができた。

1. (1)-6) *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13238-13239 (2004).

(4) 1-アクオ-5-カルバシラトランの合成

アトラン類の窒素から中心元素への配位結合を共有結合に置き換えた1-アクオ-5-カルバシラトラン**8**を合成し、各種スペクトルにより、その構造、および結合の性質を明らかにした。**8**は、水が配位した中性シランの最初の例であるばかりでなく、トリアルコキシシランの加水分解反応の第一段階の凍結状態と考えられる。理論計算により予測された水の酸性度の上昇が、実験的にも示された。

1. 1)-7) *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16318-16319 (2004).



1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) N. Kano, M. Yamamura and T. Kawashima, "Reactivity Control of an Allylsilane Bearing a 2-(Phenylazo)phenyl Group by Photoswitching of the Coordination Number of Silicon", *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6250-6251 (2004).
- 2) T. Agou, J. Kobayashi and T. Kawashima, "Synthesis, Structure, and Reactivity of a Symmetrically Substituted 9-Phosphatriptycene Oxide and Its Derivatives", *Heteroat. Chem.*, **15**, 437-446 (2004).
- 3) T. Agou, J. Kobayashi and T. Kawashima, "Evaluation of σ -Donating Ability of a 9-Phosphatriptycene and Its Application to Catalytic Reactions", *Chem. Lett.*, **33**, 1028-1029 (2004).
- 4) S. Sase, N. Kano and T. Kawashima, "Isolation of a Cyclic Intermediate in the Reaction of a Phosphorus Ylide with Elemental Sulfur: Synthesis, Structure, and Reactivity of a 1,2 σ^5 -Thiaphosphirane", *Chem. Lett.*, **33**, 1434-1435 (2004).
- 5) N. Kano, M. Ohashi, K. Hoshiba and T. Kawashima, "Preparation of an Aliphatic-Substituted Hypervalent Iodine Compound—Tetracoordinate 1,2-Iodoxetane 1-Oxide, and Its Application to Oxidation", *Tetrahedron Lett.*, **45**, 8173-8175 (2004).
- 6) K. Shimada, K. Goto, T. Kawashima, N. Takagi, Y.-K. Choe and S. Nagase, "Isolation of a *Se*-Nitrososelenol: A New Class of Reactive Nitrogen Species Relevant to Protein *Se*-Nitrosation", *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13238-13239 (2004).
- 7) J. Kobayashi, K. Kawaguchi and T. Kawashima, "Water-Coordinated Neutral Silane Complex: A Frozen Intermediate of Hydrolysis of Alkoxysilanes", *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16318-16319 (2004).

(2) その他

- 1) T. Kawashima, Y. Uchiyama and N. Kano: "Synthesis, Structure, and Thermolysis of Pentacoordinate 1,2-Oxastibitanes", Proceedings of the Tenth International Conference on Inorganic Ring Systems (IRIS-X), Burlington, USA, July/August 2003, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **179**, 849-852 (2004).
- 2) J. Kobayashi, T. Agou and T. Kawashima: "Synthesis and Structure of a Novel Symmetrically Substituted Phosphatriptycene Oxide", Proceedings of the Tenth International Conference on Inorganic Ring Systems (IRIS-X), Burlington, USA, July/August 2003, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **179**, 959-960 (2004).

2. 総説・解説

3. 著書

- 1) 「21世紀の有機ケイ素化学 機能性物質科学の宝庫」, 狩野直和, 川島隆幸 (分担執筆), 玉尾皓平編, シーエムシー出版 (2004), pp. 47-53.
- 2) "The Peterson and Related Reactions", N. Kano and T. Kawashima, in "Modern Carbonyl Olefination", ed by T. Takeda (Wiley-VCH, New York, 2004), Chap. 2, pp. 18-103.
- 3) 「化学便覧基礎編改訂5版」, 川島隆幸, 後藤 敬 (分担執筆), 日本化学会編, 丸善 (2004).