

ORGANOHETEROATOM CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Syntheses of Boranes and Phosphines Bearing an Azo Group and Photocontrol of Their Reactivities”

For the purpose of photocontrol of Lewis acidity, we have synthesized catecholboranes *E-1* bearing an azobenzene moiety. Evaluation of the Lewis acidity based on complexation ability with pyridine revealed that *Z-1*, which was formed by photoirradiation of *E-1*, has the Lewis acidity by 300 higher than *E-1* and hence photocontrol of the Lewis acidity has been achieved.

Diphenylphosphinoazobenzenes *E-2a,b* have been synthesized with an expectation of control of the nucleophilicity by control of the coordination number of an organophosphorus compound. An interaction between a nitrogen atom of the azo group and a phosphorus atom was not observed in the solid state of phosphine *E-2a*. In contrast, *E-2a* was found to be in an equilibrium with its inner phosphonium salt **3a**, which was formed by nucleophilic attack of the phosphorus on the nitrogen of the azo group, in the solution state, as judged by the thermochromism of the solution and other spectral features. In *Z-2b*, which was obtained by photoisomerization of the methyl derivative *E-2b*, such an equilibration with its inner phosphonium salt was not observed. Thus, photocontrol of presence or absence of such an equilibration has successfully been achieved. The compounds *E-2a,b* showed the same reactivity as the Mitsunobu reagent in the reaction with water to give the corresponding hydrazinophosphine oxides.

1. (1)-5) *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11954-11955 (2005).

1. (1)-8) *Org. Lett.*, **7**, 3909-3911 (2005).

(2) “Synthesis of a Palladium Complex of a Carbene Utilizing a Bowl-shaped Molecular Cavity and Fixation of Oxygen and Carbon Dioxide”

We have designed and synthesized an NHC carbene, ITmt, containing a bowl-shaped protection group and obtained its palladium(0) complex, (ITmt)₂Pd. Upon exposing this complex to air, its color changed to colorless. The formation of peroxycarbonate palladium complex **5** was confirmed by the X-ray crystallographic analysis of the product. Monitoring the reaction by microscopic IR spectroscopy showed that at first the reaction with oxygen in air proceeded to give peroxy complex **4**, which reacted with carbon dioxide in a low concentration (0.035%) to fix it as a peroxycarbonate palladium complex. (ITmt)₂Pd is the first example of the complex which can fix carbon dioxide in air in the solid state. It was found that the characteristics of the bowl-shaped ligand play an important role in this fixation reaction.

1. (1)-3) *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7294-7295 (2005).

(3) “Synthesis of a 6-Carbaphosphatrane”

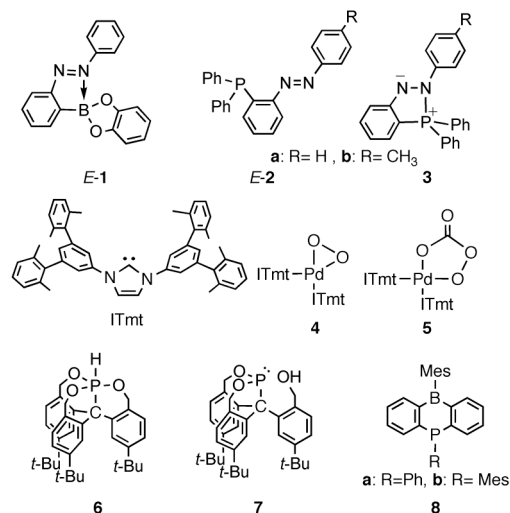
In the course of our study on carbaatranes having a covalent bond instead of the dative bond from the nitrogen to the central atom in atranes, we have synthesized 6-carbaphosphatrane **6** with three six-membered rings. Although **6** was in equilibrium with phosphonite **7**, a trivalent tautomer of **6**, in solution, solvent-dependent crystallization gave selectively single crystals of both tautomers **6** and **7** and the X-ray analyses of both tautomers were successfully carried out. The relative instability of **6** to **7** was revealed by the theoretical calculations on this tautomerism.

1. (1)-10) *Inorg. Chem.*, **44**, 6500-6502 (2005).

(4) “Synthesis and Optical Properties of Hetero- π -conjugated Molecules”

We have synthesized dibenzo-1,4-phosphaborins **8a,b** as a hetero- π -conjugated system, which have a boron atom with strong electron-withdrawing property and a phosphorus atom with weak electron donating property and easiness of electronic tuning. The phosphaborin ring of **8a** is distorted from the planer structure. Significant differences in λ_{max} of UV/vis spectra and in fluorescent properties were observed when changing the substituent on the phosphorus atom. Intensity of the fluorescence of **8a** showed strong dependence on the equivalent of proton, revealed by the addition of hexafluoro-2-propanol.

1. (1)-9) *Org. Lett.*, **7**, 4373-4376 (2005).



有機ヘテロ原子化学研究室

研究ハイライト

(1)アゾ基を有するボランおよびホスフィンの合成と反応性の光制御

ホウ素の配位数を光制御することを目的として、アゾベンゼン部位を有するカテコールボラン **E-1** を合成した。ピリジンとの錯形成を指標にしてルイス酸性の変化を評価した結果、**E-1** から **Z-1** へと光異性化を行うことによってピリジンとの錯形成定数が約 300 倍変化することが分かり、ホウ素化合物のルイス酸性の光制御に成功した。

次に、有機リン化合物の配位数を制御することにより、遷移金属への配位能力と錯体の触媒活性発現の制御を期待して、2-ジフェニルホスフィノアゾベンゼン **E-2a** を合成した。結晶状態では **E-2a** のアゾ基の窒素原子とリン原子との間に相互作用が見られなかったが、溶液がサーモクロミズムを示すことなどから、ホスフィン **E-2a** はリン原子がアゾ基の窒素に求核攻撃した分子内ホスホニウム塩 **3a** と平衡状態にあることが分かった。メチル置換体 **E-2b** を光異性化して生成する **Z-2b** では、ホスホニウム塩と平衡状態にないことが明らかになり、平衡状態の有無を光制御できた。また、**E-2a** と水との反応では、アゾ基が還元されたヒドラジノホスフィンオキシドが生成し、光延反応と同様の反応性を示すことを見出した。

1. (1)-5) *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11954-11955 (2005).

1. (1)-8) *Org. Lett.*, **7**, 3909-3911 (2005).

(2)ボウル型分子空孔を利用したパラジウムカルベン錯体の合成と酸素、二酸化炭素固定

ボウル型立体保護基を窒素上に導入した NHC である ITmt を設計・合成し、0 価パラジウム錯体 (ITmt)₂Pd を合成した。この結晶を空気中にさらしたところ結晶の色の変化が観察され、最終的に無色になった。生成物の X 線結晶構造解析から、ペルオキシカルボナートパラジウム錯体 **5** が生成していることが分かった。反応を顕微 IR で追跡したところ、まず、空気中の酸素と反応してペルオキシ錯体 **4** が生成し、これが空気中 0.3% しか存在しない二酸化炭素と反応し、ペルオキシカルボナートとして固定したことが明らかになった。(ITmt)₂Pd は結晶状態で、空気中の二酸化炭素を固定した初めての錯体例である。この反応において、bowl 型配位子の特性が重要

な役割をしていることが分かった。

1. (1)-3) *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7294-7295 (2005).

(3) 6-カルバホスファトランの合成

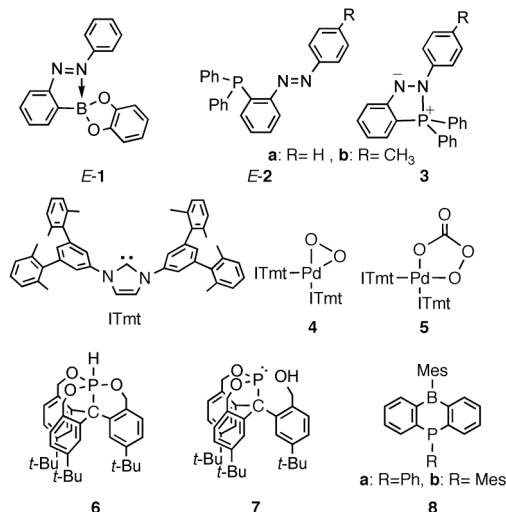
アトラン類の窒素から中心元素への配位結合を共有結合に置き換えたカルバアトランの研究の一環として、六員環を有する 6-カルバホスファトラン **6** を合成した。**6** は溶液中、互変異性体である 3 価のホスホナイト **7** と平衡にあったが、再結晶溶媒を変えることで、それぞれの互変異性体の単結晶を選択的に得ることができ、それぞれ構造解析に成功した。互変異性に関する理論計算結果から、**6** の **7** に対する相対的不安定性の原因が明らかになった。

1. (1)-10) *Inorg. Chem.*, **44**, 6500-6502 (2005).

(4) ヘテロπ共役系の創製と光物性

電子受容能の大きいホウ素と電子供与能があり、かつ電子的調整が容易と思われるリンを共役系に組み込んだヘテロπ共役系、ジベンゾ-1,4-ホスファボリン **8a,b** を合成した。**8a** のホスファボリン環は平面から大きくひずんでいることが分かった。リン上の置換基によって、可視吸収極大と、蛍光特性に顕著な差が認められた。また、**8a** にヘキサフルオロオ-2-プロパノールを添加することにより、蛍光強度のプロトン依存性が観察された。

1. (1)-9) *Org. Lett.*, **7**, 4373-4376 (2005).



1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) S. Akine, K. Goto, and T. Kawashima, "Synthesis, Structures, and Properties of Quinone-Bridged Calix[6]arenes", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 169-179 (2005).
- 2) K. Shimada, K. Goto, and T. Kawashima, "Thermolysis and Photolysis of Stable *Se*-Nitrososelenols", *Chem. Lett.*, **34**, 654-655 (2005).
- 3) M. Yamashita, K. Goto, and T. Kawashima, "Fixation of Both O₂ and CO₂ from Air by a Crystalline Palladium Complex Bearing *N*-Heterocyclic Carbene Ligands", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7294-7295 (2005).
- 4) Y.-L. Zhao, M. D. Bartberger, K. Goto, K. Shimada, T. Kawashima, and K. N. Houk, "Theoretical Evidence for Enhanced NO Dimerization in Aromatic Hosts: Implications for the Role of the Electrophile (NO)₂ in Nitric Oxide Chemistry", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7964-7965 (2005).
- 5) M. Yamamura, N. Kano, and T. Kawashima, "Thermal and Photocontrol of the Equilibrium between a 2-Phosphinoazobenzene and an Inner Phosphonium Salt", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11954-11955 (2005).
- 6) N. Kano, N. Nakagawa, Y. Shinozaki, T. Kawashima, Y. Sato, Y. Naruse, and S. Inagaki, "Disilanes Containing Two High Coordinate Silicon Atoms Bridged by Carboxylate Ligands: Synthesis, Structure, and Dynamic Behavior", *Organometallics*, **24**, 2823-2826 (2005).
- 7) Y. Ohzu, K. Goto, H. Sato, and T. Kawashima, "Syntheses and Structures of Bowl-shaped Triarylphosphines and Their Palladium (II) Complexes", *J. Organomet. Chem.*, **690**, 4175-4183 (2005).
- 8) N. Kano, J. Yoshino, and T. Kawashima, "Photoswitching of the Lewis Acidity of a Catecholborane Bearing an Azo Group Based on the Change in Coordination Number of Boron", *Org. Lett.*, **7**, 3909-3911 (2005).
- 9) T. Agou, J. Kobayashi, and T. Kawashima, "Dibenzophosphaborin: A Hetero- π -conjugated Molecule with Fluorescent Properties Based on Intramolecular Charge Transfer between Phosphorus and Boron Atoms", *Org. Lett.*, **7**, 4373-4376 (2005).
- 10) S. Nakafuji, J. Kobayashi, T. Kawashima, and M. W. Schmidt, "Solvent-Dependent Crystallization of 1-Hydro-6-carbaphosphatrane and Its Tautomer", *Inorg. Chem.*, **44**, 6500-6502 (2005).
- 11) T. Kawashima, "New Aspects in the Chemistry of Three-Membered Ring Compounds Containing a Highly Coordinate Main Group Element", *Chin. J. Chem.*, **23**, 1267-1269 (2005).

(2) その他

- 1) K. Goto, K. Shimada and T. Kawashima, "Synthesis of the First *Se*-Nitrososelenol and Related Compounds", Proceedings of 9th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-9), Mumbai, India, February 2004, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **180**, 945-949 (2005).

2. 総説・解説

- 1) N. Kano, T. Kawashima, "Dithiocarboxylic Acid Salts of Group 1-17 Elements (Except for Carbon)", *Top. Curr. Chem.*, **251**, 141-180 (2005).
- 2) K. Goto, T. Kawashima, "Nanoscale Molecular Cavities for Stabilization of Highly Reactive Species" , *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **63**, 1157-1170 (2005) (Special Issue in English).

3. 著書

- 1) 川島隆幸, 小林潤司 (分担執筆): 「第 5 版実験化学講座 23」, 日本化学会編, 丸善 (2005), p. 122-133.