

ORGANOHETEROATOM CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Intermediates of the aza-Corey-Chaykovsky reaction and related hypervalent heterocycles”

Tetracoordinated $1\lambda^4,2$ -thiazetidines, four-membered ring compounds with a tetracoordinated sulfur and a nitrogen atom in the ring, were synthesized. One of them was oxidized to give the corresponding pentacoordinated $1\lambda^6,2$ -thiazetidine oxide **1**. Compound **1** gave the corresponding aziridine and cyclic sulfinate upon heating, which showed the relationship between **1** and the intermediate of the aza-Corey-Chaykovsky reaction. Pentacoordinated phosphirene **2** was synthesized, and its unique intracyclic P–C bonds with the high p-character were elucidated.

1. (1)-1) *J. Org. Chem.*, **71**, 659-670 (2006).
2. (1)-6) *J. Org. Chem.*, **71**, 5448-5456 (2006).
3. (1)-10) *Org. Lett.*, **8**, 4625-4627 (2006).

(2) “Photoswitching of the coordination number of silicon and related phosphorus compounds”

Control of the coordination number by external stimuli is usually difficult although the properties of the main group element compounds are strongly affected by the coordination number of the central atom. We synthesized fluorosilane **3** with an azo group as both chromophore and coordination site. The reversible switching of the coordination number between 4 and 5 was demonstrated by photoisomerization of the azo group. It showed distorted trigonal bipyramidal structure in the *E*-form and tetrahedral structure in the *Z*-form, respectively. The phosphine chalcogenides bearing the azo moiety were also synthesized and it was found that there is their intramolecular interaction between the phosphine chalcogenide moiety and the azo group upon photoirradiation.

1. (1)-4) *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7097-7109 (2006).
2. (1)-7) *Inorg. Chem.*, **45**, 6497-6507 (2006).

(3) “Reactivities of 5-Carbaphosphatrane”

In the course of our study on carbatranes having a covalent bond instead of the dative bond from the nitrogen to the central atom in atranes, we have investigated the reactivities of 5-carbaphosphatrane **4**. **4** reacted with various oxidant and elemental sulfur to give **5a** and **5b**, respectively. The hydrogen atom located at the apical position in **4** can be exchanged by deuterium during the reaction of **4** with deuterium oxide or deuterated acetic acid. These results indicated that **4** exists in equilibrium

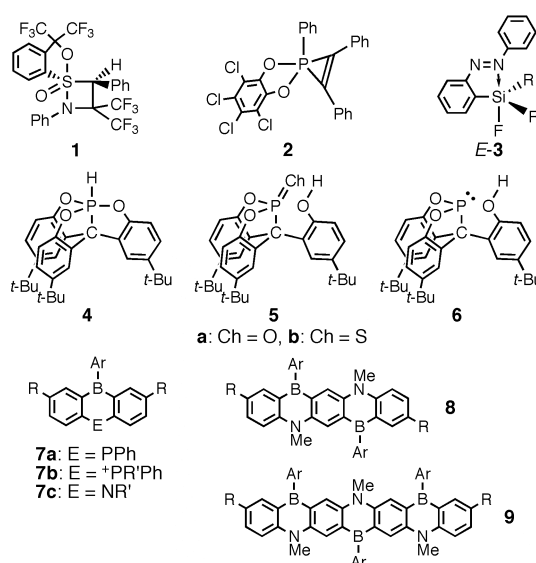
with trivalent tautomer **6**. Such reactivities are characteristic of the 5-carbaphosphatrane and not found in the conventional atranes. The differences in reactivities seem to be ascribed to the difference in bonding property.

1. (1)-3) *Chem. Eur. J.*, **12**, 3811-3820 (2006).

(4) “Tunings of optical properties and reactivities of hetero- π -conjugated molecules”

Dihydroanthracene-type hetero- π -conjugated molecules, bearing group 15 or 16 element as a donor and a boron atom as an acceptor, were known to exhibit good fluorescent properties. In phosphaborin **7a**, the phosphorus atom showed usual reactivities as a trivalent phosphine and the optical properties and reactivities of the phosphaborin could be changed by the modification on the phosphorus atom. Phosphonioborin **7b** showed a high sensitivity against fluoride ion and could interact with even chloride ion, which is usually inactive for sensing by tricoordinated boron compounds. We also synthesized ladder-type fused azaborins **8** and **9**, which are extended conjugated molecules of **7c**. Absorption and emission bands of **8** and **9** showed bathochromic shift according to the elongation of molecular size. These results indicated that π -conjugation was efficiently extended due to high planarity and rigidity of ladder-type molecules.

1. (1)-5) *Org. Lett.*, **8**, 2241-2244 (2006).
2. (1)-11) *Inorg. Chem.*, **45**, 9137-9144 (2006).



有機ヘテロ原子化学研究室

研究ハイライト

(1) aza-Corey-Chaykovsky 反応中間体と関連する超原子価複素環化合物の合成

環内に超原子価硫黄原子とその隣接位に窒素原子を有する 4 配位チアゼチジンを合成するとともに、その酸化によって 5 配位 1,2-チアゼチジン-1-オキシド **1** を合成した。**1** を加熱すると、対応するアジリジンと環状スルフィン酸エステルを与えることを示し、**1** と aza-Corey-Chaykovsky 反応の中間体との関連性を明らかにした。さらに環員数の小さい三員環化合物へと展開し、5 配位ホスフィレン **2** を合成した。化合物 **2** の三員環内のリン-炭素結合は、p 性の高い分極した結合であることを明らかにした。

1. (1)-1) *J. Org. Chem.*, **71**, 659-670 (2006).
2. (1)-6) *J. Org. Chem.*, **71**, 5448-5456 (2006).
3. (1)-10) *Org. Lett.*, **8**, 4625-4627 (2006).

(2) ケイ素の配位数の光スイッチおよび関連するリン化合物

典型元素化合物の配位数を高配位状態と通常配位状態の間で自在に制御することは、従来困難であった。アゾ基を光応答部位かつ配位部位として有するフルオロシラン **3** を合成した。*E* 体ではアゾ基の窒素の配位によりケイ素が 5 配位の歪んだ三方両錐構造であるが、照射により *Z* 体へと変換すると、ケイ素が 4 配位の四面体構造であることがわかった。照射によって双方向に光異性化が進行したため、ケイ素周りの構造ならびに配位数を光制御できた。さらに、アゾベンゼン部位を置換基とするホスフィンカルコゲニドについて、照射条件におけるアゾ基とホスフィンカルコゲニド部位の分子内相互作用についても明らかにした。

1. (1)-4) *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7097-7109 (2006).
2. (1)-7) *Inorg. Chem.*, **45**, 6497-6507 (2006).

(3) 5-カルバホスファトランの反応性の解明

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トランの研究の一環として、5-カルバホスファトラン **4** の反応性を検討した。**4** は各種酸化剤、および単体硫黄との反応でそれぞれ **5a** および **5b** を与えた。また **4** の水素原子は重水

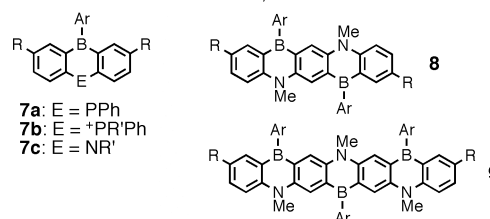
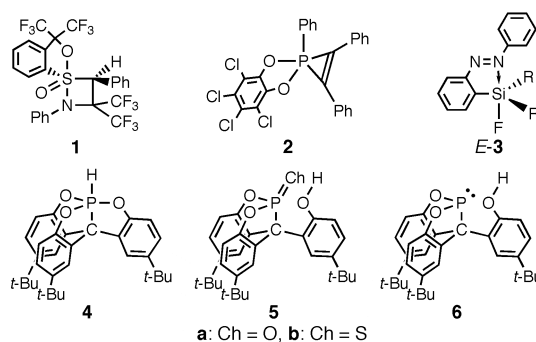
および重酢酸との反応により重水素と置き換えられることがわかった。これらの結果より、**4** は 3 価の互変異性体 **6** と平衡にあることが示唆された。このような反応性は従来のアトランでは見られないものであり、結合の性質の違いが反応性の差異を引き出したものと考えられる。

1. (1)-3) *Chem. Eur. J.*, **12**, 3811-3820 (2006).

(4) ヘテロπ共役分子の光物性および反応性の制御

ドナーとして 15 族、16 族元素を有し、アクセプターとしてホウ素原子を有するアントラセン型ヘテロπ共役分子は蛍光特性を有する。ドナーとしてリンを有するホスファボリン **7a** において、リン原子上の修飾によってその光学特性および反応性を変化させられることを見いだした。特にリン原子上を四級化した **7b** では高いフッ化物イオン認識能を示し、通常 3 価のホウ素化合物とは相互作用しない塩化物イオンをも認識しうるということがわかった。またドナーとして窒素を有するアザボリン **7c** をラダー型に拡張した分子 **8** および **9** を合成した。**8** および **9** の吸収、発光波長は分子長の伸長に伴って、深色移動した。これはラダー型分子の高い平面性と剛直性のため、共役系が効果的に広がったためと考えられる。

1. (1)-5) *Org. Lett.*, **8**, 2241-2244 (2006).
2. (1)-11) *Inorg. Chem.*, **45**, 9137-9144 (2006).



1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) Y. Uchiyama, N. Kano, and T. Kawashima, "Syntheses, Structures, and Thermolyses of Pentacoordinate 1,2-Oxastibetanes: Potential Intermediates in the Reactions of Stibonium Ylides with Carbonyl Compounds", *J. Org. Chem.*, **71**, 659-670 (2006).
- 2) A. Yoshida, K. Goto, and T. Kawashima, "Shuttlecock-like Arrangement of a Tweezer-type Cavitand in the Crystalline State", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 793-795 (2006).
- 3) J. Kobayashi, K. Goto, T. Kawashima, M. W. Schmidt, and S. Nagase, "Reactivity of 1-Hydro-5-carbaphosphatane Based on Tautomerization between Pentavalent Phosphorane and Trivalent Cyclic Phosphonite", *Chem. Eur. J.*, **12**, 3811-3820 (2006).
- 4) N. Kano, F. Komatsu, M. Yamamura, and T. Kawashima, "Reversible Photoswitching of the Coordination Numbers of Silicon in Organosilicon Compounds Bearing a 2-(Phenylazo)phenyl Group", *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7097-7109 (2006).
- 5) T. Agou, J. Kobayashi, and T. Kawashima, "Syntheses, Structure, and Optical Properties of Ladder-Type Fused Azaborines", *Org. Lett.*, **8**, 2241-2244 (2006).
- 6) S. Sase, N. Kano, and T. Kawashima, "Pentacoordinate 1*H*-Phosphirenes: Reactivity, Bonding Properties, and Substituent Effect on Their Structures and Thermal Stability", *J. Org. Chem.*, **71**, 5448-5456 (2006).
- 7) M. Yamamura, N. Kano, and T. Kawashima, "Systematic Study on the Structures and Reactivities of Hydrazobenzenes and Azobenzenes Bearing a Chalcogenophosphoryl Group", *Inorg. Chem.*, **45**, 6497-6507 (2006).
- 8) K. Iwanaga, J. Kobayashi, T. Kawashima, N. Takagi, and S. Nagase, "Syntheses, Structures, and Reactions of Heptacoordinate Trihalogermanes Bearing a Triarylmethyl-Type Tetradentate Ligand", *Organometallics*, **25**, 3388-3396 (2006).
- 9) K. Goto, K. Shimada, S. Furukawa, S. Miyasaka, Y. Takahashi, and T. Kawashima, "Formation of a Stable Sulfenic Acid by Hydrolysis of a Thionitrate and a Sulfenyl Bromide", *Chem. Lett.*, **35**, 862-863 (2006).
- 10) N. Kano, Y. Daicho, and T. Kawashima, "A Potential Intermediate for the Aza-Corey-Chaykovsky Reaction: Synthesis, Structure, and Thermolysis of a Pentacoordinate 1,2-Thiazetidine 1-Oxide", *Org. Lett.*, **8**, 4625-4627 (2006).
- 11) T. Agou, J. Kobayashi, and T. Kawashima, "Tuning of the Optical Properties and Lewis Acidity of Dibenzopnictogenaborins by Modification on Bridging Main Group Elements", *Inorg. Chem.*, **45**, 9137-9144 (2006).

(2) その他

2. 総説・解説

3. 著書