

# ORGANOHETEROATOM CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

### (1) “Generation of Amino(ylide)carbenes and Evaluation of Their Electron-donating Ability”

Amino(ylide)carbenes **1** and **2** replacing one nitrogen atom of N-heterocyclic carbenes (NHC) by a carbon atom of phosphorus and sulfur ylides, respectively, were generated, and their formation was confirmed by their trapping experiments with elemental sulfur. And Rh carbonyl complexes **3** and **4** bearing **1** and **2**, respectively, as ligand were synthesized. Their crystal structures were determined by the X-ray crystallographic analysis, suggesting the existence of electron donation from each ylide carbon to the carbene center like the nitrogen atom. In their IR spectra, carbonyl stretching vibration of **3** was observed at the lowest wavenumber among those of known Rh carbonyl carbene complexes, indicating that **1** had the highest electron-donating ability among known NHCs. Similarly, it was revealed that **2** has comparable electron-donating ability to those of the improved NHCs. Theoretical calculations clarified that the high electron-donating ability of amino(ylide)carbenes was caused by the high  $\sigma$ -donating property, derived from the replacement of the nitrogen by the less electronegative ylide carbon. Furthermore, we also succeeded in synthesizing the Pd complex with **1** and revealed that it was very useful as a catalyst for Buchwald-Hartwig coupling reaction.

1. (1)-1) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1141-1144 (2008).
2. (1)-5) *Chem. Commun.*, **2008**, 6233-6235.

### (2) “Substituent Effects on Structures and Properties of Boryl-substituted Azobenzenes and Control of Their Fluorescence Properties by Acid-Base Reactions”

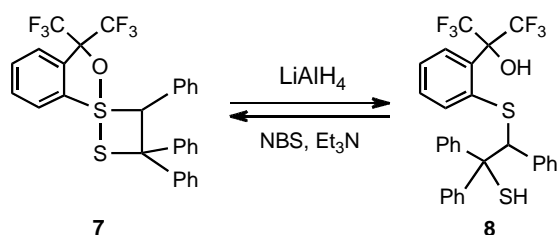
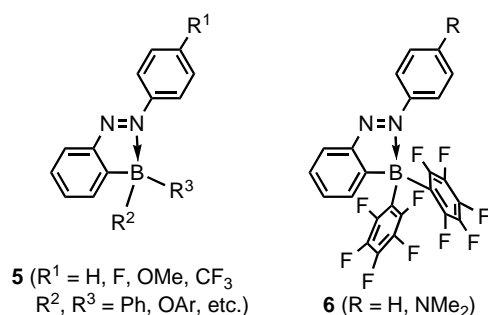
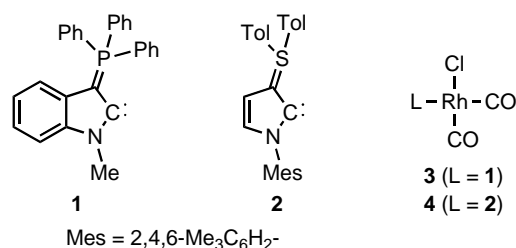
Azobenzenes **5** bearing a boryl group at the 2-position were synthesized. Intramolecular interaction between boron and nitrogen atoms was observed in the 2-(diarylboryl)azobenzenes. The existence and strength of the interaction were revealed to depend strongly on the substituents on both the boron atom and the benzene ring. The efficiency of the photoisomerization of these azobenzenes was affected by the strength of the interaction, and some derivatives did not show photoisomerization. Azobenzenes **6** bearing a perfluorinated substituent emitted fluorescence upon irradiation, and the fluorescence was quenched and recovered by addition of an acid and a base, respectively. The control of fluorescent property by acid-base reactions could be interpreted by changes in energy levels of the molecular orbitals.

1. (1)-2) *Tetrahedron*, **64**, 7774-7781 (2008).
2. (1)-3) *Chem. Lett.*, **37**, 960-961 (2008).

### (3) “Synthesis of Hypervalent Compounds Bearing a Sulfur(IV)–Sulfur(II) Bond and Reversible Bond Cleavage by Reduction”

Compound **7** bearing a hypervalent bond between sulfur(IV) and sulfur(II) atoms, i.e. a sulfur-substituted sulfurane, was successfully synthesized and isolated as a stable crystal. The X-ray crystallographic analysis revealed that the sulfur-sulfur bond is an apical bond in a pseudotrigonal bipyramidal structure. Thermolysis of **7** gave the corresponding thiirane and cyclic sulfenate, showing the reductive reactivity on the tetravalent sulfur atom as shown in general hypervalent sulfur compounds. Compound **7** was reduced by lithium aluminum hydride to undergo cleavage of the sulfur(IV)-sulfur(II) bond and the sulfur(IV)–oxygen bond to afford compound **8** that had both thiol and sulfide moieties. Considering that sulfur-substituted sulfurane **7** was synthesized by oxidation of **8**, this bond can be cleaved and formed by reduction and oxidation, respectively, similarly to usual sulfur(II)–sulfur(II) bonds.

1. (1)-6) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9430-9433 (2008).



# 有機ヘテロ原子化学研究室

## 研究ハイライト

### (1) アミノ (イリド) カルベンの発生と電子供与能の評価

*N*-ヘテロサイクリックカルベン(NHC)の窒素の一つをリンイリドまたは硫黄イリドの炭素に置き換えたアミノ(イリド)カルベン **1** および **2** を発生させ、その発生を単体硫黄による捕捉反応を利用して確認した。さらに、**1** または **2** を配位子として有する Rh カルボニル錯体 **3** および **4** を合成した。X 線結晶構造解析を用いて、これらの結晶構造を明らかにし、窒素と同様にイリド炭素からカルベン炭素への電子供与の存在を示唆する結果を得た。また、**3** および **4** の IR スペクトルにおいて **3** のカルボニル伸縮振動数がこれまでに報告されている類似の錯体の中で最も低波数側に観測されたことから、**1** は従来の NHC およびその改良型カルベン類の中で、最も電子供与能が高いことがわかった。同様に、**2** の電子供与能も従来の改良型カルベン類に匹敵することが明らかになった。理論計算より、アミノ (イリド) カルベンの高い電子供与能は高い  $\sigma$  ドナー性に由来することがわかり、カルベン炭素の隣接位の窒素原子をより電気陰性度の低い炭素原子へと置き換えたことに由来することが示唆された。また、**1** の Pd 錯体の合成にも成功し、Buchwald-Hartwig カップリング反応の触媒として有効であることを明らかにした。

1. (1)-1) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1141-1144 (2008).

2. (1)-5) *Chem. Commun.*, **2008**, 6233-6235.

### (2) ホウ素置換アゾベンゼンの構造・性質に及ぼす置換基効果と酸塩基反応による蛍光特性制御

アゾベンゼンの 2 位にホウ素置換基を有する化合物 **5** を合成した。ジアリールボリル基などが置換した場合には分子内窒素-ホウ素間相互作用が形成されることが明らかとなったが、窒素-ホウ素間相互作用の形成とその相互作用の強さは、ホウ素上の置換基やベンゼン環上の置換基に大きく影響を受けることがわかった。アゾ基の光異性化の効率はその相互作用の強さに依存し、異性化が進行しない場合もあった。また、多フッ素配位子を有するホウ素置換アゾベンゼン **6** は、光照射すると異性化せずに蛍光を発するが、**6** に対して酸を作用させると蛍光発光が消失し、逆に塩基を加えると蛍光発光が回復することを見出した。酸塩基反応による蛍光特性の制御について、その理由を理論計算によって明らかにした。

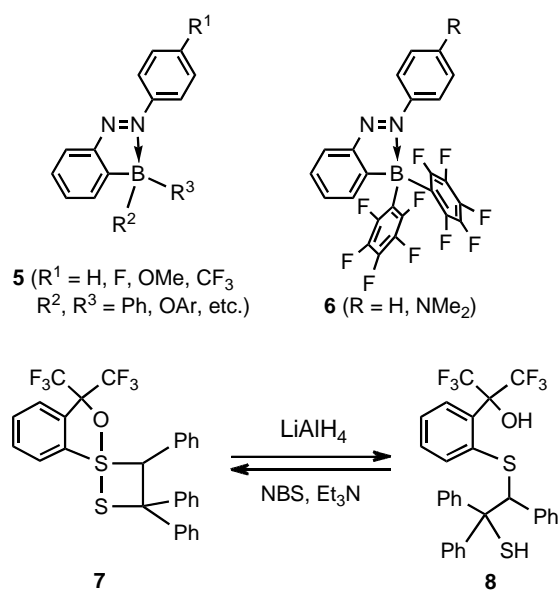
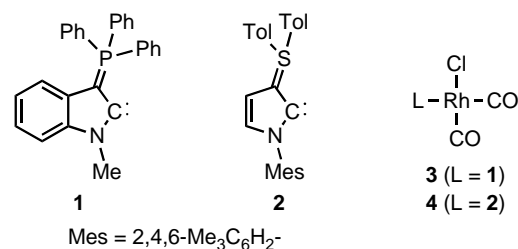
1. (1)-2) *Tetrahedron*, **64**, 7774-7781 (2008).

2. (1)-3) *Chem. Lett.*, **37**, 960-961 (2008).

### (3) 超原子価硫黄(IV)-硫黄(II)結合化合物の合成と還元による可逆的結合切断

4 価 4 配位硫黄と 2 価 2 配位硫黄間に超原子価結合を有する化合物 (硫黄置換スルファン) **7** を、安定な結晶として合成単離することに成功した。X 線結晶構造解析から、硫黄-硫黄結合は擬三方両錐構造におけるアピカル結合であることがわかった。化合物 **7** は熱分解においてチイランと環状フルフェン酸エステルを与え、一般的な超原子価硫黄化合物と同様に、4 価硫黄上が還元される反応性を示した。また、硫黄(IV)-硫黄(II)結合は LAH 還元によって硫黄(IV)-酸素結合とともに切断され、チオールとスルフィド部位を有する化合物 **8** を与えた。化合物 **8** の酸化によって硫黄置換スルファン **7** が得られていることから、通常の硫黄(II)-硫黄(II)結合と同様に、酸化・還元によって結合の生成・切断が可能であることを見出した。

1. (1)-6) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9430-9433 (2008).



## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) S.-y. Nakafuji, J. Kobayashi, and T. Kawashima, "Generation and Coordination Properties of a Carbene Bearing a Phosphorus Ylide: An Intensely Electron-Donating Carbene", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1141-1144 (2008).
- 2) J. Yoshino, N. Kano, and T. Kawashima, "Synthesis of Organoboron Compounds Bearing an Azo Group and Substituent Effects on Their Structures and Photoisomerization", *Tetrahedron*, **64**, 7774-7781 (2008).
- 3) J. Yoshino, N. Kano, and T. Kawashima, "Quenching and Recovery of Fluorescence of Azobenzenes by Acid-base Reactions", *Chem. Lett.*, **37**, 960-961 (2008).
- 4) M. Yamamura, N. Kano, T. Kawashima, T. Matsumoto, J. Harada, and K. Ogawa, "Crucial Role of N···Si Interactions in the Solid State Coloration of Disilylazobenzenes", *J. Org. Chem.*, **73**, 8244-8249 (2008).
- 5) J. Kobayashi, S.-y. Nakafuji, A. Yatabe, and T. Kawashima, "A Novel Ylide-stabilized Carbene; Formation and Electron Donating Ability of Amino(sulfur-ylide)carbene", *Chem. Commun.*, **2008**, 6233-6235.
- 6) N. Kano, Y. Itoh, Y. Watanabe, S. Kusaka, and T. Kawashima, "Structure and Properties of a Sulfur(IV)–Sulfur(II)-Bond Compound: Reversible Conversion of a Sulfur-Substituted Organosulfurane into a Thiol", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9430-9433 (2008).

### (2) その他

- 1) T. Kawashima, "Chemistry of Carbaphosphatranes", *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **183**, 306-312 (2008).
- 2) J. Kobayashi, T. Agou, and T. Kawashima, "Synthesis, Optical Properties, and Reactivities of a Dibenzophosphaborin and Its Derivatives", *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **183**, 389-392 (2008).
- 3) S.-y. Nakafuji, J. Kobayashi, and T. Kawashima, "Synthesis and Complexations of a Novel Stable Carbene Bearing a Phosphorus Ylide", *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **183**, 642-643 (2008).
- 4) H. Miyake, N. Kano, and T. Kawashima, "Synthesis and Properties of Pentacoordinate Phosphorus Compounds Containing a Pentacoordinate Silicon Atom", *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **183**, 673-674 (2008).

## 2. 総説・解説

なし

## 3. 著書

- 1) J. Kobayashi and T. Kawashima: "Four-Membered Rings with One Phosphorus, Arsenic, Antimony, or Bismuth Atom" in "Comprehensive Heterocyclic Chemistry III", ed. by A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, and R. Taylor, Elsevier Press, Oxford (2008), Vol. 2, Chap. 2.10, 479-509 (2008).
- 2) 狩野直和, 川島隆幸: 「色材・顔料・色素の設計と開発」, 情報機構 (2008), p. 281-288.

## 4. その他

- 1) Nature Chemistry, Neil Withers (2008年11月14日) "Hypervalent compounds: Sulfur, so good"
- 2) 東京大学新聞 (2008年11月18日) 「硫黄の新しい結合作る」