

# ORGANOHETEROATOM CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

### (1) “Synthesis and thermolysis of four-membered ring compounds containing a highly coordinate main group element”

In the course of our study on four-membered ring compounds containing a highly coordinate main group, we have synthesized pentacoordinate 1,2-oxastibetanes **1** bearing the Martin ligand. Upon thermolysis, **1** gave an oxirane with retention of configuration at 3- and 4-positions. In the presence of lithium bromide, thermolysis of **1** gave another oxirane with inversion of configuration. In the presence of lithium tetraphenylborate, thermolysis of **1** gave an olefin with retention of configuration. It is interesting that three different products are obtained selectively by changing the reaction conditions on the thermolysis of **1**.

1. (1)-4) *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13346-13347 (2003).
2. 1) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 471-483 (2003).
2. 2) *Coord. Chem. Rev.* **244**, 137-147 (2003).

### (2) “Synthesis, structure, and photoreactions of a disiloxane bearing azo groups”

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,E*)-isomer of disiloxane **2** bearing a 2-(phenylazo)phenyl group on each silicon atom by hydrolysis of the corresponding trifluorosilane. X-ray crystallographic analysis elucidated its molecular structure involving two pentacoordinate silicon atoms coordinated by nitrogen atoms. Disiloxane **2** was slowly decomposed into the corresponding *E*-trifluorosilane at the room temperature in the dark. Photoirradiation of **2** caused photoisomerization to give a (*Z,Z*)-isomer of the disiloxane **2** and further gave the *E*-isomer of the trifluorosilane as in the case of the degradation in the dark. Since photoisomerization accelerated the degradation of **2** to the trifluorosilane, it was revealed that photoirradiation controlled the reaction

rate of the disiloxane **2**.

1. (1)-6) *J. Organomet. Chem.* **686**, 192-197 (2003).

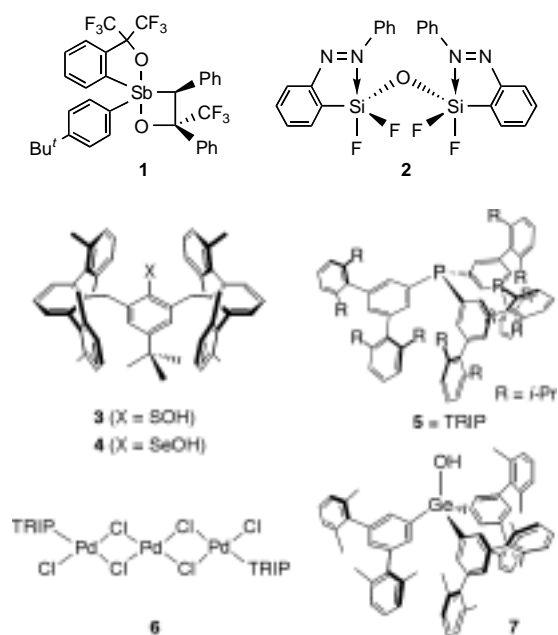
### (3) “Design and application of bowl-shaped molecular cavities”

The mechanism of the reduction of the stable sulfenic acid **3** and selenenic acid **4** containing a bowl-type steric protection group by triphenylphosphine was elucidated by tracer studies using H<sub>2</sub><sup>18</sup>O. It was found that the initial step of the reaction involves the attack of the phosphine on the sulfur or selenium atom of **3** and **4**. A bowl-shaped triarylphosphine, TRIP (**5**), with a deep cavity was synthesized. The reaction of **5** with PdCl<sub>2</sub> produced the first example of a trinuclear palladium(II) chloride phosphine complex **6** even when an excess amount of **5** was employed. Triarylgermanol **7** bearing a similar framework was also synthesized. X-ray crystallographic analysis of **7** revealed that there is no OH...O hydrogen bonding between adjacent molecules.

1. (1)-3) *Chem. Lett.* **32**, 1080-1081 (2003).

1. (1)-7) *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 5714-5717 (2003).

1. (1)-8) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 2389-2394 (2003).



# 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四員環化合物の合成と熱分解

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1,2-オキサステパン1を合成した。化合物1を加熱すると、3位および4位の立体化学を保持したエポキシドを与えた。また、臭化リチウム共存下では立体化学が反転したエポキシドが生成し、さらに、 $\text{LiBPh}_4$  存在下では立体化学を保持したアルケンが生成することを見いだした。このように、反応条件を変えるだけで3種の生成物が選択的に得られるという興味深い結果が得られた。

1. (1)-4) *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13346-13347 (2003).
2. 1) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 471-483 (2003).
2. 2) *Coord. Chem. Rev.* **244**, 137-147 (2003).

### (2) アゾ基を有するジシロキサン合成、構造および光反応

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ジシロキサン2を、対応するトリフルオロシランの加水分解により合成した。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2は徐々に分解し、相当する*E*-トリフルオロシランを与えた。一方、2に光照射すると、*Z,Z*-ジシロキサンを与えたが、さらなる異性化を経て分解し、遮光条件下の場合と同様に*E*-トリフルオロシランを与えた。光照射した場合に分解速度が著しく加速したことから、光照射によって分解反応の速度を制御できることが示された。

1. (1)-6) *J. Organomet. Chem.* **686**, 192-197 (2003).

### (3) ボウル型分子空孔の開発と応用

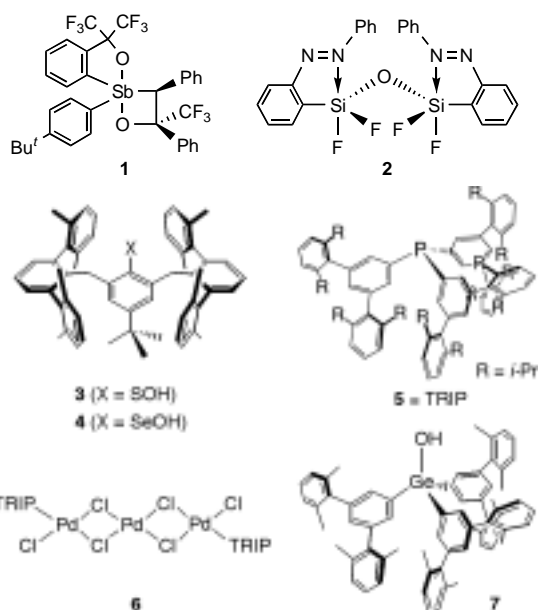
ボウル型立体保護基を有する安定なスルフェン酸3およびセレネン酸4とホスフィンの反応を行い、

重酸素水を用いたラベル実験より、3および4の還元機構を明らかにした。すなわち、酸素類縁体であるヒドロペルオキシドとホスフィンの反応とは異なり、リン原子がヒドロキシ酸素ではなく硫黄またはセレン上を攻撃する経路で進行することを示した。

ボウル型置換基を有するホスフィンとしてTRIP(5)を合成した。5と塩化パラジウムとを反応させたところ、加える試剤の比に関わらず、二つのホスフィンが $\text{PdCl}_2$ のポリマーから三量体を切り出したものに相当する三核錯体6が得られた。このホスフィンは分子全体として充分にかさ高く、パラジウム上に一つしか配位しないものの、リン原子周りはある程度の空間を有しており、設計に際して意図した通りの特徴を示した。

さらに、ボウル型骨格を有するゲルマノール7を合成した。通常のゲルマノールと異なり、結晶中、ヒドロキシ基間での水素結合を持たないことがわかった。また、トリフェニルゲルマノールが脱水縮合する条件でも反応しないなど、ボウル型分子の特徴を示す結果が得られた。

1. (1)-3) *Chem. Lett.* **32**, 1080-1081 (2003).
1. (1)-7) *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 5714-5717 (2003).
1. (1)-8) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 2389-2394 (2003).



## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) S. Akine, K. Goto and T. Kawashima, "Isolation and Structural Analysis of Novel Conformational Isomers of the *m*-Xylylene-bridged Calix[6]arenes: the "Partial Cone" and "Inverted Cone" Isomers" *Tetrahedron Lett.* **44**, 1171-1174 (2003).
- 2) N. Kano, S. Goto and T. Kawashima, "Synthesis and Crystal Structure of a Novel Heterocyclic Compound Bearing a Pentacoordinate Germanium Atom and a Deprotonated HMPA Moiety" *Organometallics* **22**, 1152-1155 (2003).
- 3) K. Goto, K. Shimada, M. Nagahama, R. Okazaki and T. Kawashima, "Reaction of Stable Sulfenic and Selenenic Acids Containing a Bowl-type Steric Protection Group with a Phosphine: The First Elucidation of the Mechanism of Reduction of Sulfenic and Selenenic Acids" *Chem. Lett.* **32**, 1080-1081 (2003).
- 4) Y. Uchiyama, N. Kano and T. Kawashima, "Synthesis, Structure, and Thermolysis of a Pentacoordinate 1,2-Oxastibetane" *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13346-13347 (2003).
- 5) J. Kobayashi, T. Agou and T. Kawashima, "A Novel and Convenient Synthetic Route to Phosphatriptycene and Systematic Comparisons of Phosphatriptycene Derivatives" *Chem. Lett.* **32**, 1144-1145 (2003).
- 6) N. Kano, M. Yamamura, F. Komatsu and T. Kawashima, "Synthesis, Crystal Structure, and Photoreaction of a Disiloxane Bearing Two 2-(Phenylazo)phenyl Groups" *J. Organomet. Chem.* **686**, 192-197 (2003).
- 7) Y. Ohzu, K. Goto and T. Kawashima, "A Bowl-Shaped Triarylphosphane with a Large Cone Angle: Synthesis and Crystallographic Analysis of a [(PdX<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Type Complex" *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 5714-5717 (2003).
- 8) K. Goto, I. Shimo and T. Kawashima, "Synthesis and Structural Characterization of a Novel Bowl-type Germanol and Its Derivatives" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 2389-2394 (2003).

## 2. 総説・解説

- 1) T. Kawashima, "Syntheses, Structures, and Thermolyses of Three- and Four-Membered Heterocyclic Compounds Containing Highly Coordinate Main Group Elements" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 471-483 (2003).
- 2) T. Kawashima, "Four-membered Heterocyclic Compounds Containing High Coordinate Group 16 Elements" *Coord. Chem. Rev.* **244**, 137-147 (2003).

## 3. 著書

- 1) 川島隆幸:「有機金属反応剤ハンドブック」 玉尾皓平編著, 化学同人, pp. 63-72 (2003)