

# 有機ヘテロ原子化学研究室

## 研究ハイライト

### (1) 含高配位高周期典型元素化合物の合成、構造および反応

電子求引性二座配位子を有する 4 配位ケイ素化合物の還元的カップリングにより、5 配位ケイ素間に結合を有するジアニオン性化合物であるジシリカート **1** の合成に成功し、これまでに無い結合様式を創製することができた。新たに生じたケイ素-ケイ素結合の光学的性質、電気化学的性質、反応性といった多様な特性と、構造化学的観点から、**1** を「阿修羅結合」化合物と命名した。

分子内窒素配位を有する 5 配位ヒドロシランをロタキサンのエンドキャッピング試剤として活用することで、触媒無しにキャッピング反応が進行することを見出し、含 5 配位ケイ素ロタキサン **2** を合成することに成功した。さらに、トリス(2-メトキシフェニル)メチル基を配位子としたトリクロロスタナン **3** を合成した。通常の有機スズ化合物はスズが 4 配位状態であるが、メトキシ基の分子内配位によってスズが 7 配位という著しい高配位状態をとることを明らかにした。

超原子価 S(IV)-S(II)結合を有する硫黄化合物の反応性はほとんど未解明であった。独自に合成した環内に S(IV)-S(II)結合を有する 4 員環化合物 **4a** と遷移金属錯体との反応を行うことで、S-S 結合と S(IV)-O 結合に Pt や Pd が挿入し、ピンサー型 S,S,O 三座配位子を有する Pt および Pd 錯体が生成することを明らかにした。また、3, 4 位が不斉炭素である **4b** の熱分解反応を行うことで、対応するチランを与える反応が 3, 4 位の炭素上の立体化学を保持したまま進行することを明らかにし、S(V)-O 結合や Se(IV)-O 結合を有する類縁体と同様の反応性を有していることを示した。

1. (1)-1) *Nature Chem.*, **2**, 112-116 (2010).
1. (1)-2) *Org. Lett.*, **12**, 2586-2589 (2010).
1. (1)-3) *Organometallics*, **29**, 5725-5727 (2010).
1. (1)-4) *Dalton Trans.* **39**, 456-460 (2010).
1. (1)-5) *Heteroat. Chem.*, **21**, 412-417 (2010).

### (2) 機能性拡張ヘテロπ共役分子の創製

光電子デバイスなどへの応用研究が盛んに行われているシロルを、二次元・三次元的に共役拡張した新規シラフルオレン誘導体を合成し、分子構造と光学特性に関して系統的研究を行った。特にシラフル

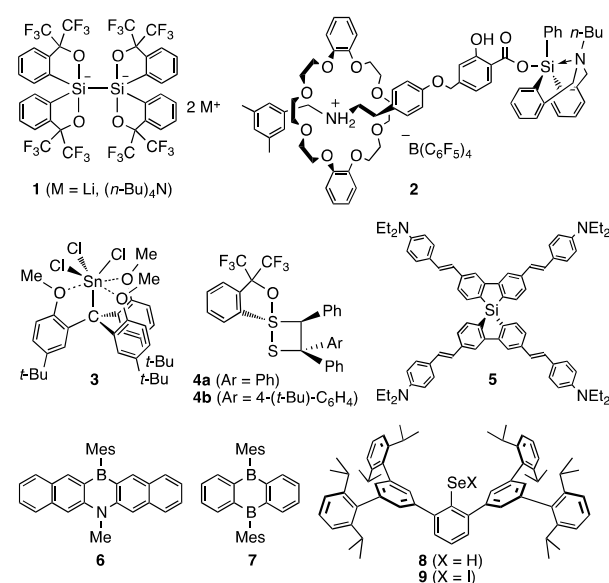
オレンをスピロ連結した **5** では、2 つの共役系間のスピロ共役効果に基づく特異な光物性の発現が見られた。また、含ホウ素π共役分子であるジナフトアザボリン **6** やジボラアントラセン **7** を合成し、**6** では吸収・発光の長波長シフトを、**7** では高いルイス酸性に起因したアニオンセンシング機能を見出した。

1. (1)-6) *Dalton Trans.*, **39**, 9329-9336 (2010).
1. (1)-7) *Chem.-Eur. J.*, **16**, 368-375 (2010).
1. (1)-8) *Tetrahedron Lett.*, **51**, 5013-5015 (2010).
1. (1)-9) *Chem. Lett.*, **39**, 612-613 (2010).

### (3) bowl 型分子キャビティを用いた生体反応活性種のモデル研究

甲状腺ホルモン活性化の作用機構解明を目的として、Type-1 ヨードチロニン脱ヨウ素化酵素 (ID-1) によるヒト甲状腺プロホルモンから活性ホルモンへの変換反応について、bowl 型分子キャビティにより安定化された含セレン化学種 **8, 9** を用いたモデル研究を行った。その結果、セレノールによるチロキシンの脱ヨウ素化に伴うヨウ化セレネニルの生成と、その還元によるセレノールの再生成を明らかにできた。これまでヨウ化セレネニル中間体の不安定性のために化学的検証が困難であった ID-1 触媒サイクルの各素反応過程を、初めて実験的に明らかにした。

1. (1)-12) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 545-547 (2010).



# ORGANOHETEROATOM CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

### (1) “Synthesis, Structures, and Reactivity of Highly Coordinated Heavier Main Group Element Compounds”

We succeeded in synthesizing dianionic species **1** with a bond between two pentacoordinated silicon atoms by reductive coupling of a tetracoordinated silicon compound bearing two sets of a bidentate ligand and created an unprecedented bonding mode. We designated the new Si–Si bond as an *Asura bond* in viewpoints of the structural characteristics and diverse properties such as optical property, electrochemical property and reactivity.

We also successfully synthesized pentacoordinated silicon-containing rotaxane **2** without any catalyst by utilizing a pentacoordinated hydrosilane with an intramolecular dative N–Si bond as an end-capping reagent. Furthermore, we obtained trichlorostannane **3** bearing tris(2-methoxyphenyl)methyl group as a ligand and revealed its structure around a heptacoordinated tin atom which was coordinated intramolecularly by three methoxy groups.

In order to elucidate reactivities of organosulfur compounds with a hypervalent S(IV)–S(II) bond, four-membered ring compound **4a** containing the S(IV)–S(II) bond was reacted with Pt and Pd complexes to give the corresponding transition metal complexes with a pincer-type S,S,O tridentate ligand. Formation of the complexes showed insertion of the transition metals into the S–S bond and the S(IV)–O bond. The thermolysis of **4b** bearing chiral carbon centers at both the 3- and 4-positions revealed that a thiirane formation proceeded with a retention of relative stereochemistry of the 3- and 4-positions, indicating the same reactivity as those of S(V)–O and Se(IV)–O analogues.

1. (1)-1 *Nature Chem.*, **2**, 112-116 (2010).
1. (1)-2 *Org. Lett.*, **12**, 2586-2589 (2010).
1. (1)-3 *Organometallics*, **29**, 5725-5727 (2010).
1. (1)-4 *Dalton Trans.* **39**, 456-460 (2010).
1. (1)-5 *Heteroat. Chem.*, **21**, 412-417 (2010).

### (2) “Development of Extended Hetero- $\pi$ -conjugated Molecules with Optical Functionality”

Hetero- $\pi$ -conjugated molecules such as siloles and silafluorenes have been extensively investigated to create novel organic functional devices including OLED, because of their unique optical properties. In the course of our study on the development of new silole-based optical functional molecules, we synthesized two- and three-dimensionally expanded  $\pi$ -conjugation systems based on a silafluorene skeleton. We investigated systematically on the relationship between their molecular

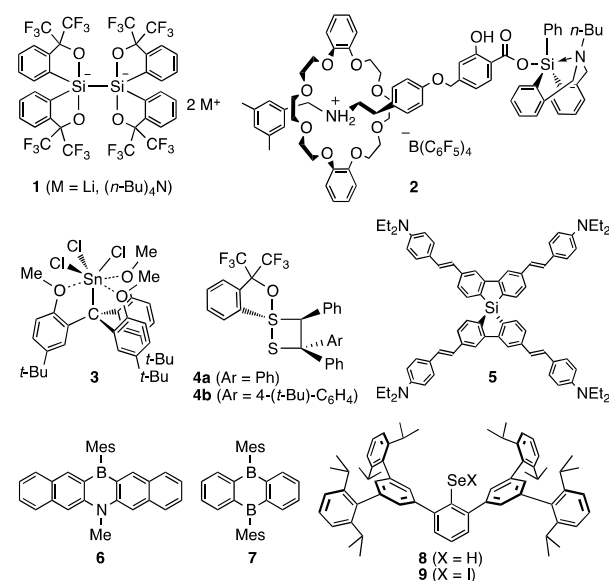
structures and optical property. In particular, spiro-type silafluorene derivative **5** was found to have a characteristic optical property owing to the spiro-conjugation effect between the two  $\pi$ -extended silafluorene moieties. We also synthesized dinaphthoazaborine **6** and diboraanthracene **7** as boron-containing hetero- $\pi$ -conjugated molecules. Azaborine **6** exhibited red-shifts in the absorption and emission spectra from a dibenzoazaborine analogue, and **7** functioned as a fluorescent anion-sensor because of the improved Lewis acidity.

1. (1)-6 *Dalton Trans.*, **39**, 9329-9336 (2010).
1. (1)-7 *Chem.–Eur. J.*, **16**, 368-375 (2010).
1. (1)-8 *Tetrahedron Lett.*, **51**, 5013-5015 (2010).
1. (1)-9 *Chem. Lett.*, **39**, 612-613 (2010).

### (3) “Model Study on Bioactive Species Utilizing a Bowl-shaped Molecular Cavity”

In order to elucidate the mechanism of thyroid hormone activating enzyme, we carried out model study on the conversion of human thyroid pro-hormone into active hormone by Type-1 iodothyronine deiodinase (ID-1) by utilizing Se-containing compounds **8** and **9** as mimics of the active site species of ID-1. By utilizing these cavity-shaped model compounds, the formation of a selenenyl iodide in the deiodination of a thyroxine derivative by an organoselenol was demonstrated for the first time. In conjunction with reduction of the selenenyl iodide to the parent selenol by a dithiol, all the chemical transformations included in the ID-1 catalytic cycle were experimentally established.

1. (1)-12 *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 545-547 (2010).



## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) N. Kano, H. Miyake, K. Sasaki, T. Kawashima, N. Mizorogi, S. Nagase, “Dianionic species with a bond consisting of two pentacoordinated silicon atoms”, *Nature Chem.*, **2**, 112-116 (2010).
- 2) Y. Domoto, A. Fukushima, Y. Kasuga, S. Sase, K. Goto, T. Kawashima “Catalyst-free syntheses of [2]rotaxanes utilizing a pentacoordinated hydrosilane as an end-capping agent”, *Org. Lett.*, **12**, 2586-2589 (2010).
- 3) J. Kobayashi, K. Iwanaga, T. Kawashima, “Synthesis and structure of a heptacoordinate trichlorostannane bearing a triarylmethyl-type tetradentate ligand”, *Organometallics*, **29**, 5725-5727 (2010).
- 4) N. Kano, S. Kusaka, T. Kawashima, “Insertion of platinum and palladium into a sulfur(IV)–sulfur(II) bond of a sulfur-substituted sulfurane”, *Dalton Trans.*, **39**, 456-460 (2010).
- 5) S. Kusaka, N. Kano, T. Kawashima, “Elucidation of the stereochemistry of thiirane formation from a 1 $\lambda^4$ ,2-dithietane bearing two chiral carbon centers”, *Heteroat. Chem.*, **21**, 412-417 (2010).
- 6) S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, “Application of the sila-Friedel-Crafts reaction to the synthesis of  $\pi$ -extended silole derivatives and their properties”, *Dalton Trans.*, **39**, 9329-9336 (2010).
- 7) T. Agou, Md. D. Hossain, T. Kawashima, “Syntheses, optical properties, and theoretical investigation of silafluorenes and spirobisilafluorenes bearing electron-donating aminostyryl arms around a silafluorene core”, *Chem.–Eur. J.*, **16**, 368-375 (2010).
- 8) T. Agou, M. Sekine, T. Kawashima “Stepwise synthesis and properties of a 9,10-dihydro-9,10-diboraanthracene”, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 5013-5015 (2010).
- 9) T. Agou, Hiroki Arai, T. Kawashima, “Synthesis, structure, and properties of a dinaphthoazaborine”, *Chem. Lett.*, **39**, 612-613 (2010).
- 10) J. Yoshino, A. Furuta, T. Kambe, H. Itoi, N. Kano, T. Kawashima, Y. Ito, M. Asashima, “Intensely fluorescent azobenzenes: Synthesis, crystal structures, effects of substituents, and application to fluorescent vital stain”, *Chem.–Eur. J.*, **16**, 5026-5035 (2010).
- 11) J. Yoshino, N. Kano, T. Kawashima, “Fluorescence color change of a boron-substituted diarylazomethine by reaction with a cyanide ion”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 1185-1187 (2010).
- 12) K. Goto, D. Sonoda, K. Shimada, S. Sase, T. Kawashima “Modeling of the 5'-deiodination of thyroxine by iodothyronine deiodinase: Chemical corroboration of a selenenyl iodide intermediate”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 545-547 (2010).
- 13) K. Goto, A. Fukushima, T. Kawashima, “6-(1-Methylethyl)-12-phenyl-5,6,7,12-tetrahydrodibenz[c,f][1,5]azasilocine”, *Acta Crystallogr. E*, **66**, o20 (2010).
- 14) Y. Domoto, K. Saruhashi, A. Fukushima, S. Sase, K. Goto, T. Kawashima, “Synthesis and properties of pentacoordinated phenoxysilane and carboxysilanes with intramolecular nitrogen-silicon coordination”, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **185**, 1221-1229 (2010).
- 15) T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, “Synthesis and optical properties of a bis(benzothiaborino)carbazole, a thiaborin-carbazole mixed ladder-type  $\pi$ -conjugated molecule”, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **185**, 947-951 (2010).
- 16) J. Kobayashi, Y. Domoto, T. Kawashima, “Synthesis of a  $C_3$  symmetric host molecule for  $C_{60}$  bearing a bicyclic triarylphosphate framework”, *Chem. Lett.*, **39**, 134-135 (2010).

## 2. 総説・解説

- 1) T. Kawashima, “Chemistry of compounds consisting of high coordination heavier group 14 elements”, *Organometallic News*, 60-64 (2010).

- 2) J. Kobayashi, T. Kawashima, "Chemistry of pentacoordinated anti-apicophilic phosphorus compounds", *C. R. Chim.*, **13**, 1249-1259 (2010).
- 3) 狩野直和, 川島隆幸 (分担執筆), "ヘテロ元素の特性を活かした新機能材料", シーエムシー出版, pp. 9-17 (2010).
- 4) 狩野直和, "化学結合のミュータントを創り出す", *化学と工業*, **63**, 817 (2010).

#### 4. その他

- 1) J. Kobayashi, S. Furukawa, T. Kawashima, "Preparation of triphenylene-based spiro silole compounds showing blue photoluminescence and organic LED and displays therewith", *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 2010064976 A 20100325 (2010).
- 2) 化学工業日報 (2010年1月18日) 「東大、世界初新構造のケイ素化合物に成功、5配位で安定」
- 3) 日刊工業新聞 (2010年1月18日) 「‘手5本’のケイ素結合、安定した化合物合成、東大と分子科学研」