

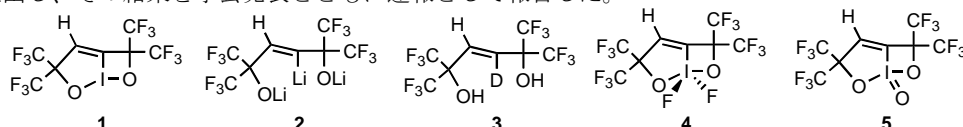
## 平成17年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究状況報告書

ふりがな（ローマ字）		KAWASHIMA TAKAYUKI					
①研究代表者名氏名		川島 隆幸		②所属研究機関・部局・職 東京大学・大学院理学系研究科・教授			
③研究課題名	和文	斬新な特定位置占拠型配位子の設計と高配位典型元素化合物の創製					
	英文	Development of novel ligands occupying the specified positions and their application to the synthesis of new hypervalent compounds					
④研究経費		平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度	平成19年度	総合計
17年度以降は内約額 金額単位：千円		23,100	16,400	14,700	13,500	14,700	82,400
⑤研究組織（研究代表者及び研究分担者）							
氏名		所属研究機関・部局・職		現在の専門		役割分担（研究実施計画に対する分担事項）	
川島 隆幸		東京大学・大学院理学系研究科・教授		有機元素化学		多座配位子の設計と研究の総括	
後藤 敬		東京大学・大学院理学系研究科・助教授		有機元素化学		デンドリマー型置換基の開発と応用	
狩野 直和		東京大学・大学院理学系研究科・助手		有機元素化学		多座配位子を有する高配位典型元素化合物の合成	
⑥当初の研究目的（交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。）							
<p>すでに我々はMartinリガンドを用いることで、Wittig反応およびPeterson反応の中間体を安定に単離することに成功している。しかし、高配位典型元素を含む含酸素4員環化合物として反応性の解明が待たれる17族元素類縁体の合成に際して、Martinリガンドの導入が困難であったため、新規な配位子の設計が必要であった。そこで、電子的および立体的にMartinリガンドに匹敵するものとして我々は三方両錐構造の二つのアピカル位と一つのエクアトリアル位を占拠する新規な平面型3座配位子を開発し、これを目的の化合物の合成に適用することに成功した。本研究ではまず、この配位子を他の典型元素類縁体の合成に応用し、それらがどのような反応性を示すかを調べる。一方、Martinリガンドとは全く発想を変え、配位座を完全に固定することにより高配位状態を安定化することを目的とした、すべてのエクアトリアル位と一つのアピカル位を占拠しうる剛直な4座配位子を開発し、これを用いたリン化合物の合成に成功した。本研究では、リン原子以外の典型元素への拡張と5位の炭素原子を他の14族元素へと変換することを試みる。次に、デンドリマー型置換基の開発を行う。これを3個導入すれば、立体反発から三つの置換基はすべてのエクアトリアル位を占めると予想される。すなわち、各々は単座配位子でありながら、共同作用することにより、フレキシブルなエクアトリアル位占拠型置換基として機能しうると思われる。さらに、ジチオカルボキシレート配位子を2座配位子として活用した6配位ケイ素化合物（ジシラン）の合成について検討する。具体的には高配位典型元素を有する縮環含酸素4員環化合物、三つの酸素原子がエクアトリアル位を一つの14族元素がアピカル位を占めた典型元素アトラン、フレキシブルなエクアトリアル占拠型置換基を有する5配位化合物、および6配位ケイ素原子が連結したジシランを合成する。このように独自に開発した配位子を活用することにより、既存の配位子によっては引き出せなかった高配位典型元素化合物の特性を発現させ、得られた知見の体系化を図ることで有機典型元素化学の新領域を開拓することを目的とする。</p>							

⑦これまでの研究経過 (研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。)

### 新規3座配位子の設計とその応用

3配位ヨードキセタン**1**とアルキルリチウムから新規な3座配位子導入試剤として期待される**2**の発生を検討した。**1**と過剰量の*n*-BuLiとを反応させ、重酢酸で反応を停止し、得られた**3**を<sup>1</sup>H NMRおよび質量分析で解析した。その結果、エーテル中、3.8当量の*n*-BuLiを-78℃で作用させた時、**2**の発生率が最も良いことが分かった。次に、この条件下で発生させた**2**と、PCl<sub>5</sub>または(PhO)<sub>5</sub>Pとを反応させたところ、予期に反して、目的の5配位リン化合物は得られなかった。リチオ体近傍が混み合っていて、反応性が低下したためと思われる。他のヘテロ原子の導入を試みたが、導入に成功していない。そこで、**1**の酸化体を合成し、その構造と反応性を調べることにした。**1**をXeF<sub>2</sub>と反応させ、ジフルオロ体**4**とした。**4**は容易に加水分解して、1,2-ヨードキセタン1-オキシド**5**を与えた。**5**は、固化したものの、単結晶は得られなかった。**5**がアルコールを酸化することを見出し、その結果を学会発表とともに速報として報告した。



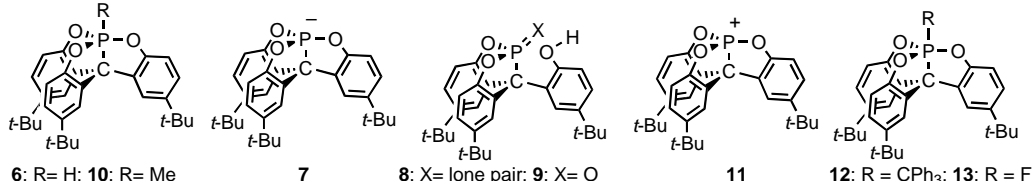
### 新規な4座配位子を持つリン化合物**6**の反応

#### 1) 塩基との反応によるホスホラニド**7**の生成

1-ヒドロ-5-カルバホスファートラン**6**をプロトンスポンジ、DBUなどの塩基と反応させた。脱気封管中で反応を行ったところ、見かけ上全く反応しなかったが、空气中で反応を行うと、**6**の互変異性体である環状ホスホナイト**8**が脱プロトンされた後、空気酸化され生成したと思われる、環状ホスホン酸エステル**9**が得られた。同条件で、MeIを作用させたところ、リン上がメチル化された**10**が、**9**のヒドロキシ基がメチル化されたものと共に得られた。**7**はスペクトル的には確認されていないが、**10**の生成から中間体としての存在が推定される。**10**のP-C結合定数は**6**と同様に、通常のアピカル結合のものに比較して大きな値を持つことが分かった。この結果は学会発表済みであるが、現在、本論文として投稿準備中である。

#### 2) ヒドリド引抜きによるホスホニウム塩**11**の合成

1-ヒドロ-5-カルバホスファートラン**6**をPh<sub>3</sub>C<sup>+</sup>BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>と反応させ、ヒドリド引抜きを検討した。得られた化合物は、ホスホニウム塩**11**ではなくて、1-トリチル体**12**および1-フルオロ体**13**の混合物であった。**6**の水素が溶媒の重水素と交換していることから、ラジカル経由で反応が進行していることが分かった。現在、構造上興味深いホスホニウム塩**11**の合成には成功していないが、フルオロ体**13**の生成は、ホスホニウム塩がフッ化物イオンを引き抜いた結果であると考えられ、この介在は明らかである。今後、他の対アニオンの活用について検討する予定である。これらの結果は未発表である。



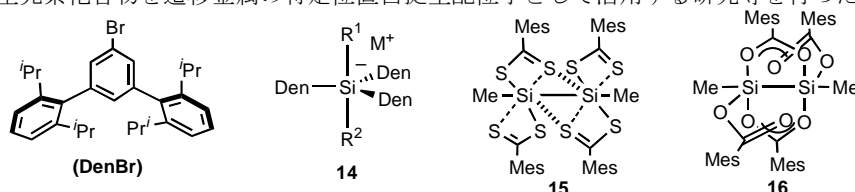
### デンドリマー型置換基(DenBr)の開発と5配位化合物**14**の合成

2-ブロモ-1,3-ジイソプロピルベンゼンから調製したグリニャール試薬に1,3,5-トリプロモ-2-ヨードベンゼンを反応させ、臭化2,2',6,6'-テトライソプロピル-*m*-テルフェニル-5'-イル(DenBr)を合成した。次に、これからDenLiを調製し、SiCl<sub>4</sub>との反応によりDen<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>を得た。これに、HFを作用させDen<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub>に変換後、再度DenLiを反応させ、Den<sub>3</sub>SiFを合成した。これを加水分解することで、シラノールDen<sub>3</sub>SiOHを得た。このX線結晶構造解析を行い、以前に合成したイソプロピル基の替わりにメチル基をもつ化合物の構造と比較した結果、三つのデンドリマー置換基がより垂直に立った配座(O-Si-C-C二面角が小さな配座)を有しており、キャビティーの深さが増大していることがわかった。これらの結果から、5配位化合物に誘導した際にはデンドリマー置換基のエクアトリアル占拠性がより高まると期待される。5配位化合物**14**への変換については、現在検討中である。

### ジチオカルボキシレート配位子およびカルボキシレート配位子を有するジシラン**15**および**16**の合成

本研究の予備的検討として、ジチオカルボキシレート配位子を四つ持つジシラン**15**の合成に成功し、X線結晶構造解析から各ケイ素原子が弱い硫黄-ケイ素間相互作用により7配位状態にあることを見出し、速報として報告している。カルボキシレート配位子を四つ有するジシラン**16**は二つのカルボキシレート配位子が上下で架橋した三方両錐構造であり、ジシラン結合を介して二つのケイ素上の四つの原子を同一平面上に固定することに初めて成功した。また、1,2-ビスカルボキシレート体では、カルボニル酸素と隣のケイ素の間の弱い相互作用を見出した。カルコゲン原子上の孤立電子対とケイ素-カルコゲン結合のσ\*軌道間の相互作用の大きさを理論計算で見積もることによって、配位子の数および構成元素の違いに伴う結晶構造の相違点を説明することができた。また、**15**と単体硫黄との反応により、ヘキサチアテトラシラアダマンタンの生成という特異な反応性を見出した。結果の一部は学会発表を行い、また速報として報告した。

この他に、トリアルコキシシランの加水分解反応の中間体、中性水配位ケイ素化合物の合成、光による動的制御が可能なアゾ基などのアピカル位-エクアトリアル位占拠型配位子の開発、Martin配位子を導入した小員環化合物の合成、およびデンドリマー型典型元素化合物を遷移金属の特定位置占拠型配位子として活用する研究等を行った。



⑧特記事項 (これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。)

新規な三座配位子を有する 1,2-ヨードキセタン 1-オキシドは、種々のアルコールの酸化に有用であるということがわかった。従来、ヨージナンオキシドの安定化には芳香族置換基の導入が必須であったが、脂肪族置換基でも安定化できたため、多様な置換基骨格を有する酸化剤の開発の可能性を示すことが出来た。一般的に広く使用されている含超原子価ヨウ素酸化剤である Dess-Martin 試薬では爆発性が指摘されているのに対し、爆発性がまったくないため、安全に取り扱えるという利点がある。

5-カルバホスファートランが、完全にアンチアピコフィリックなホスホランでありながら、理想的な三方両錐構造をしていることは、この 4 座配位子が 5 員環形成による剛直さのためであると考えられる。従って、リン原子以外の典型元素類縁体を合成すれば、同様な構造を取ることが予想される。5-カルバホスファートランのアピカル位と中心原子の核間の結合定数が異常に大きいことが分かっているが、多くの類縁体を合成し、同様な現象が観察されるかによって、リン化合物に特有な現象かどうか分かる。もし、共通する現象だとしたら、この結合様式について理論計算を含め、詳細に研究することによって、これまでの概念からは説明出来ない新たな結合概念が生まれる可能性がある。

また、5-カルバホスファートランは 3 回回転軸をもつ。下から見ると、三枚のベンゼン環が衝立状に張り出している。この空間は修飾することによって、包接場として機能させることが可能である。

デンドリマー置換基を三つ導入したシラノールの X 線結晶構造解析から、置換基自体はそれなりのかさ高さを持っているが、ケイ素周りに十分な空間があり、反応場を提供できることが分かった。このデンドリマー置換基をリン原子に導入してホスフィン配位子として利用すれば、遷移金属上の配位数を制御できるばかりでなく、遷移金属近傍には十分な空間を持たせることができ、配位不飽和な状態を安定化できると思われる。その結果、遷移金属錯体を触媒とする反応の触媒活性種を単離出来る可能性がある。このことから、触媒機能を向上させることが出来るばかりでなく、新たな触媒反応の開発が期待できる。シラノール自体も、熱処理したシリカ表面のモデルとして使うことも可能であり、シラノラトジルコニウム錯体のオレフィン重合の触媒活性種についての知見を得ることが可能となる。

カルボキシラート配位子を四つ持つジシランにおいて、X 線結晶構造解析から、二つのカルボキシラート配位子によって二つのケイ素原子が上下で架橋された三方両錐構造であることがわかった。従来なし得なかったケイ素-ケイ素結合を介して二つのケイ素上の四つの原子を同一平面上に固定することに初めて成功した。同一元素同士の結合が置換基と同一平面上に固定された配座は、炭素化合物ではアルケンやベンゼンを始めとして常識的に見られる配座であり、有機化合物の多彩な構造を形成する基本的骨格となっている。このような配座を有するケイ素-ケイ素結合を構成要素として用いれば、有機ケイ素化合物に多様な構造を持たせるための重要な構成ユニットとして活用可能となる。また、ケイ素鎖を更に伸長したオリゴシランを合成できれば、新たな機能性分子の構築が可能となる。

2-(フェニルアゾ)フェニル基を有するアリルシランにおいて、アゾ基の光異性化を利用して、ケイ素の配位数を光照射によって変えることができるのみならず、配位数変化に基づくアリル転位反応の進行を制御できることがわかった。従来は、光励起状態を経由して進行するいわゆる光反応のみが光照射によって制御可能であったが、この配位子をホウ素原子に導入することでルイス酸の機能発現を光照射によって自在に発現させることができ、ルイス酸の存在によって促進される一般的な有機反応の進行を光照射によって制御することも可能となる。すなわち、従来にはない新たな反応制御手法の開発へとつながる可能性がある。

⑨研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

#### 学術誌等に発表した論文

1. 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*, in press.
2. M. Yamashita, K. Goto, and T. Kawashima, "Fixation of Both O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> from Air by a Crystalline Palladium Complex Bearing *N*-Heterocyclic Carbene Ligands", *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
3. 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)<sub>2</sub> in Nitric Oxide Chemistry", *J. Am. Chem. Soc.*, in press
4. T. Kawashima, "New Aspects in the Chemistry of Three-Membered Ring Compounds Containing a Highly Coordinate Main Group Element", *Chinese J. Chem.*, in press.
5. K. Shimada, K. Goto, and T. Kawashima, "Thermolysis and Photolysis of Stable *Se*-Nitrososelenols", *Chem. Lett.*, **34** (5), 654-655 (2005).
6. K. Goto, K. Shimada, and T. Kawashima, "Syntheses of the First *Se*-Nitrososelenol and Related Compounds", *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **180** (3-4), 945-949 (2005).
7. N. Kano and T. Kawashima, "Dithiocarboxylic Acid Salts of Group 1-17 Elements (Except for Carbon)", *Top. Curr. Chem.*, **251**, 141-180 (2005).
8. S. Akine, K. Goto, and T. Kawashima, "Synthesis, Structures, and Properties of Quinone-Bridged Calix[6]arenes", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78** (1), 169-179 (2005).
- ⑨ J. Kobayashi, K. Kawaguchi, and T. Kawashima, "Water-Coordinated Neutral Silane Complex: A Frozen Intermediate of Hydrolysis of Alkoxysilanes", *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (50), 16318-16319 (2004).
10. K. Shimada, K. Goto, T. Kawashima, N. Takagi, Y.-K. Choe, and S. Nagase, "Isolation of a *Se*-nitrososelenol: a New Class of Reactive Nitrogen Species Relevant to Protein *Se*-nitrosation", *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (41), 13238-13239 (2004).
11. N. Kano, M. Ohashi, K. Hoshiba, and T. Kawashima, "Preparation of an Aliphatic-substituted Hypervalent Iodine Compound—Tetracoordinate 1,2-Iodoxetane 1-Oxide, and Its Application to Oxidation", *Tetrahedron Lett.*, **45** (25), 8173-8175 (2004).
12. S. Sase, N. Kano, and T. Kawashima, "Isolation of a Cyclic Intermediate in the Reaction of a Phosphorus Ylide with Elemental Sulfur: Synthesis, Structure, and Reactivity of a 1,2σ<sup>5</sup>-Thiaphosphirane", *Chem. Lett.*, **33** (11), 1434-1435 (2004).
13. T. Agou, J. Kobayashi, and T. Kawashima, "Synthesis, Structure, and Reactivity of a Symmetrically Substituted 9-Phosphatriptycene Oxide and Its Derivatives", *Heteroat. Chem.*, **15** (6), 437-446 (2004).
14. T. Agou, J. Kobayashi, and T. Kawashima, "Evaluation of σ-Donating Ability of a 9-Phosphatriptycene and Its Application to Catalytic Reactions", *Chem. Lett.*, **33** (8), 1028-1029 (2004).
- ⑩ N. Kano, M. Yamamura, and T. Kawashima, "Reactivity Control of an Allylsilane Bearing a 2-(Phenylazo)phenyl Group by Photoswitching of the Coordination Number of Silicon", *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (20), 6250-6251 (2004).
16. T. Kawashima, Y. Uchiyama, and N. Kano, "Synthesis, Structure, and Thermolysis of Pentacoordinate 1,2-Oxastibetanes", *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **179** (4-5), 849-852 (2004).
17. J. Kobayashi, T. Agou, and T. Kawashima, "Synthesis and Structure of a Novel Symmetrically Substituted Phosphatriptycene Oxide", *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **179** (4-5), 959-960 (2004).
18. Y. Uchiyama, N. Kano, and T. Kawashima, "Synthesis, Structure, and Thermolysis of a Pentacoordinate 1,2-Oxastibetane", *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (44), 13346-13347 (2003).
19. 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** (1-2), 192-197 (2003).
- ⑪ 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>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Type Complex", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42** (46), 5714-5717 (2003).
21. 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** (12), 2389-2394 (2003).

22. J. Kobayashi, T. Agou, and T. Kawashima, "A Novel and Convenient Synthetic Route to Phosphatriptycene and Systematic Comparisons of Phosphatriptycene Derivatives", *Chem. Lett.*, **32** (12), 1144-1145 (2003).
23. 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: Elucidation of the Mechanism of Reduction of Sulfenic and Selenenic Acids", *Chem. Lett.*, **32** (11), 1080-1081 (2003).

#### 国際会議における発表

1. Takayuki Kawashima, Masaki Yamamura, and Naokazu Kano, "Reversible Photocontrol of the Coordination Number of Silicon in an Allylsilane Bearing a 2-(Phenylazo)phenyl Group", The International Symposium on Dynamic Complexes 2003 (ISDC 2003), Tokyo, August, 2003.
2. Junji Kobayashi, Tomohiro Agou, and Takayuki Kawashima, "Synthesis and Structure of a Novel Symmetrically Substituted Phosphatriptycene Oxide", The 10th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS-X), Vermont, USA, August, 2003.
3. Takayuki Kawashima, Yosuke Uchiyama, and Naokazu Kano, "Synthesis, Structure and Thermolysis of Pentacoordinate 1,2-Oxastibetanes", The 10th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS-X), Vermont, USA, August, 2003.
4. Kei Goto, Takeshi Ando, and Takayuki Kawashima, "Synthesis, Structure, and Reactivities of *p*-Benzoquinonimines Bearing a Bridged Calix[6]Arene Framework", 7th International Conference on Calixarene, Vancouver, Canada, August, 2003.
5. Takayuki Kawashima, "A Pentacoordinate 1,2-Oxastibetane: Synthesis, Structure, and Chameleon-like Reactivities", The Tenth International Symposium on Physical Organic Chemistry, Fukuoka, September, 2003.
6. Kei Goto, Keiichi Shimada, and Takayuki Kawashima, "Syntheses of the First *Se*-Nitrososelenol and Related Compounds", 9th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium, Mumbai, India, February, 2004.
7. Takayuki Kawashima, Shohei Sase, and Naokazu Kano, "Synthesis of a Pentacoordinate Thiaphosphirane", The 16th International Conference on Phosphorus Chemistry 2004 (ICPC2004), Birmingham, U.K., July, 2004.
8. Kei Goto, Keiichi Shimada, and Takayuki Kawashima, "Stable Sulfenate Anions Bearing a Bowl-Type Steric Protection Group", XXIst International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Madrid, Spain, July, 2004.
9. Keiichi Shimada, Kei Goto, Takayuki Kawashima, Kazuya Ishimura, Nozomi Takagi, and Shigeru Nagase, "Structural and Spectral Properties of Stable Sulfenate and Selenenate Anions", XXIst International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Madrid, Spain, July, 2004.
10. Takayuki Kawashima, "New Aspects in the Chemistry of Three-Membered Ring Compounds Containing a Highly Coordinate Main Group Element", The 7th IUPAC International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-7), Shanghai, P. R. China, August, 2004.
11. Naokazu Kano, Masaki Yamamura, Fuminori Komatsu, and Takayuki Kawashima, "Reactivity Control of the Organosilicon Compounds Bearing a 2-(Phenylazo)phenyl Group by Photoswitching of the Coordination Number of the Silicon Atom", The 7th IUPAC International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-7), Shanghai, P. R. China, August, 2004.
12. Isao Shimo, Tomoko Okumura, Kei Goto, and Takayuki Kawashima, "Synthesis and Coordination Chemistry of Novel Bowl-type Silanols and Germanols", The 7th IUPAC International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-7), Shanghai, P. R. China, August, 2004.
13. Tomohiro Agou, Junji Kobayashi, and Takayuki Kawashima, "The Coordination Ability of a 9-Phosphatriptycene Derivative", The 7th IUPAC International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-7), Shanghai, P. R. China, August, 2004.
14. Takayuki Kawashima and Naokazu Kano, "Synthesis and Properties of Phosphorus Compounds Bearing a 2-(Phenylazo)phenyl Group", The International Symposium on Dynamic Complexes 2004 (ISDC2004), Nagoya, January, 2005.

#### 国内学会における発表

1. 山村正樹・小松史宜・狩野直和・川島隆幸, アゾ基を分子内配位子として有する高配位有機ケイ素化合物の反応性の光制御, 第53回有機反応化学討論会, 大分, 2003年9月
2. 下 功郎・奥村知子・後藤 敬・川島隆幸, 新規な bowl 型シラノラトおよびゲルマノラト配位子を有するジルコニウム錯体の合成、構造、および触媒活性, 第50回有機金属化学討論会, 大阪, 2003年9月

3. 小林潤司・石田和徳・川口恵子・岩永宏平・川島隆幸, 新規な4座配位子を有する7配位ケイ素化合物の合成、構造、および反応, 第50回有機金属化学討論会, 大阪, 2003年9月
4. 大冨佳子・後藤 敬・川島隆幸, 新規なbowl型配位子を有する遷移金属錯体の合成と構造, 第33回構造有機化学討論会, 富山, 2003年10月
5. 稲垣 大・猿橋康一郎・後藤 敬・川島隆幸, 高配位ケイ素の特性を活用した三次元構造をもつ大環状化合物の合成, 第33回構造有機化学討論会, 富山, 2003年10月
6. 春日洋祐・猿橋康一郎・後藤 敬・川島隆幸, 高配位ケイ素の特性に基づく動的共有結合を活用した大環状化合物の合成, 第33回構造有機化学討論会, 富山, 2003年10月
7. 吾郷友宏・小林潤司・川島隆幸, 対称置換ホスファトリプチセンオキシドの新規合成法の開発、構造解析とホスファトリプチセン誘導体間の分光学的比較, 第33回構造有機化学討論会, 富山, 2003年10月
8. 大橋正樹・干場和永・狩野直和・川島隆幸, 4配位1,2-ヨードキセタン1-オキシドの熱分解反応および酸化剤としての応用, 第6回ヨウ素利用研究国際シンポジウム, 千葉, 2003年10月
9. 岩永宏平・小林潤司・川島隆幸, 新規なトリアリールシリル基を用いたプロ-5-シラトランの合成, 第8回ケイ素化学協会シンポジウム, 京都, 2003年10月
10. 佐瀬祥平・狩野直和・川島隆幸, 5配位リン-炭素結合を有する3員環化合物の合成と性質の解明, 第30回ヘテロ原子化学討論会, 富山, 2003年12月
11. 佐藤優気・成瀬有二・稲垣都士・狩野直和・川島隆幸, ジカルボキシラト架橋超原子価構造の安定性, 第30回ヘテロ原子化学討論会, 富山, 2003年12月
12. 中藤慎也・小林潤司・川島隆幸, 六員環骨格を有する新規な四座配位子を用いた高配位リン化合物の合成研究, 第30回ヘテロ原子化学討論会, 富山, 2003年12月
13. 島田恵一・後藤 敬・川島隆幸, bowl型立体保護基を活用した安定なセレネナートアニオン種の合成、構造、および反応, 第30回ヘテロ原子化学討論会, 富山, 2003年12月
14. 吉田麻子・後藤 敬・川島隆幸, 高配位ケイ素の特性を活用したカリックスアレーン二量体カプセルの合成研究, 日本化学会第84春季年会, 神戸, 2004年3月
15. 篠崎康裕・狩野直和・川島隆幸, 複数のジチオカルボキシラト配位子を有するジゲルマンの合成と構造, 日本化学会第84春季年会, 神戸, 2004年3月
16. 大冨佳子・後藤 敬・川島隆幸, bowl型イミド配位子を有するモリブデンイミド錯体の合成と応用, 日本化学会第84春季年会, 神戸, 2004年3月
17. 稲垣 大・後藤 敬・川島隆幸, 高配位ケイ素の超原子価結合を動的共有結合として活用した三次元大環状化合物の合成, 日本化学会第84春季年会, 神戸, 2004年3月
18. 春日洋祐・後藤 敬・川島隆幸, 高配位ケイ素の特性を活用した新規なエンドキャッピング法によるロタキサンの合成, 日本化学会第84春季年会, 神戸, 2004年3月
19. 吾郷友宏・小林潤司・川島隆幸, 9-ホスファトリプチセンを配位子とした遷移金属錯体の合成, 日本化学会第84春季年会, 神戸, 2004年3月
20. 山村正樹・狩野直和・川島隆幸, アゾ基を分子内配位子として有する5配位ヒドロシランの合成、反応および光異性化, 日本化学会第84春季年会, 神戸, 2004年3月
21. 川口恵子・小林潤司・川島隆幸, トリアリールメチル型4座配位子を有する新規な5配位シリカートの合成, 日本化学会第84春季年会, 神戸, 2004年3月
22. 下 功朗・後藤 敬・川島隆幸, 深いキャビティを有するbowl型シラノラト配位子を活用した新規なジルコニウム錯体の合成, 日本化学会第84春季年会, 神戸, 2004年3月
23. 岩永 宏平・小林 潤司・川島隆幸, 新規なトリアリールシリル基を用いたプロ-5-シラホスファトランの合成と反応, 日本化学会第84春季年会, 神戸, 2004年3月
24. 中藤慎也・小林潤司・川島隆幸, 6員環骨格を有する新規な4座配位子を用いたホスホニウム塩の発生と反応, 日本化学会第84春季年会, 神戸, 2004年3月
25. 渡辺佑樹・狩野直和・川島隆幸, アリール(B-ヒドロキシアルキル)スルフィドからジヒドロベンゾチオフェンの生成とその構造, 日本化学会第84春季年会, 神戸, 2004年3月
26. 島田恵一・後藤 敬・川島隆幸, ボウル型立体保護基により安定化されたセレネン酸アルカリ塩の合成, 日本化学会第84春季年会, 神戸, 2004年3月
27. 佐瀬祥平・狩野直和・川島隆幸, 5配位カルコゲナホスフィランの合成、構造および反応性とその理論的考察, 日本化学会第84春季年会, 神戸, 2004年3月

28. 大橋正樹・干場和永・狩野直和・川島隆幸, 3 配位 1,2-ヨードキセタンからのトリリチオ体の発生と応用, 日本化学会第 84 春季年会, 神戸, 2004 年 3 月
29. 下 功朗・後藤 敬・川島隆幸, 新規な bowl 型シラノールおよびゲルマノールの合成とジルコニウム錯体配位子としての応用, 第 17 回基礎有機化学連合討論会, 仙台, 2004 年 9 月
30. 中藤慎也・小林潤司・川島隆幸, 三つの 6 員環骨格を有する新規なカルバホスファトランの合成, 第 17 回基礎有機化学連合討論会, 仙台, 2004 年 9 月
31. 北園健一・後藤 敬・川島隆幸, ボウル型骨格を持つ新規なフルオラスホスフィンおよびそのパラジウム錯体の合成, 第 17 回基礎有機化学連合討論会, 仙台, 2004 年 9 月
32. 岩永宏平・小林潤司・川島隆幸, トリアリールメチル型 4 座配位子を有する 7 配位 14 族元素化合物の合成、構造および反応, 第 51 回有機金属化学討論会, 東京, 2004 年 10 月
33. 川口恵子・小林潤司・川島隆幸, 1-アクオ-5-カルバシラトランの合成、構造、および反応, 第 51 回有機金属化学討論会, 東京, 2004 年 10 月
34. 篠崎康裕・中川義清・狩野直和・川島隆幸・佐藤優気・成瀬有二・稲垣都土, カルボキシラート配位子で架橋された二つの高配位ケイ素を含むジシランの合成と構造, 第 51 回有機金属化学討論会, 東京, 2004 年 10 月
35. 島田恵一・後藤 敬・川島隆幸・高木 望・崔 隆基・永瀬 茂, システインおよびセレノシステインのニトロソ化およびニトロ化に関する合成モデル研究, 第 19 回生体機能関連化学シンポジウム, 東京, 2004 年 10 月
36. 岩永宏平・小林潤司・川島隆幸, トリアリールメチル型 4 座配位子を活用した高配位 14 族元素化合物の合成と構造, 第 9 回ケイ素化学協会シンポジウム, 東京, 2004 年 10 月
37. 川口恵子・小林潤司・川島隆幸, 5-カルバシラトランの合成、構造および反応, 第 9 回ケイ素化学協会シンポジウム, 東京, 2004 年 10 月
38. 山村正樹・狩野直和・川島隆幸, 2 および 2'位にケイ素置換基を有するアゾベンゼンの合成、構造、光異性化, 第 9 回ケイ素化学協会シンポジウム, 東京, 2004 年 10 月
39. 吉田麻子・稲垣 大・後藤 敬・川島隆幸, 高配位ケイ素を接合部として活用したカプセル型分子の合成研究, 第 9 回ケイ素化学協会シンポジウム, 東京, 2004 年 10 月
40. 下 功朗・後藤 敬・川島隆幸, ナノメートルサイズのデンドリマー骨格を持つシラノールの合成と応用, 第 9 回ケイ素化学協会シンポジウム, 東京, 2004 年 10 月
41. 島田恵一・後藤 敬・川島隆幸・石村和也・高木 望・永瀬 茂, ボウル型立体保護基を活用したカルコゲネナートアニオン種の合成、構造、および反応, 第 31 回ヘテロ原子化学討論会, 和歌山, 2004 年 12 月
42. 吉野惇郎・狩野直和・川島隆幸, アゾ基を分子内配位子として有する有機ホウ素化合物の合成と構造, 第 31 回ヘテロ原子化学討論会, 和歌山, 2004 年 12 月
43. 吉田麻子・後藤 敬・川島隆幸, 高配位ケイ素の特性を活用した分子カプセルの合成研究, 第 31 回ヘテロ原子化学討論会, 和歌山, 2004 年 12 月
44. 山村正樹・狩野直和・川島隆幸, リン置換基を有するアゾベンゼンの合成および光異性化, 第 31 回ヘテロ原子化学討論会, 和歌山, 2004 年 12 月
45. 北園健一・後藤 敬・川島隆幸, 二相系触媒反応のための新規な bowl 型ホスフィンの合成, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月
46. 岩永宏平・小林潤司・川島隆幸, 7 配位トリハロゲルマン類の構造および反応性に関する系統的研究, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月
47. 篠崎康裕・狩野直和・川島隆幸, 複数の  $\beta$ -ジケトナート配位子を有するジシランの合成研究, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月
48. 下 功朗・後藤 敬・川島隆幸, bowl 型配位子を用いたビス(シラノラト)ジルコニウムカチオン種の合成, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月
49. 川口恵子・小林潤司・川島隆幸, 5-カルバシラトラン-THF 錯体の合成と反応, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月
50. 吾郷友宏・小林潤司・川島隆幸, ジベンゾ-1,4-ジヒドロ-1,4-ホスファボリンの合成と反応, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月
51. 霜山達也・小林潤司・川島隆幸, 5-ホスファボラトランおよび 5-ホスファアラトランの合成と反応, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月

52. 中藤慎也・小林潤司・川島隆幸，三つの6員環骨格を有する6-カルバホスファトランとその互変異性体の反応，日本化学会第85春季年会，横浜，2005年3月
53. 吉野惇郎・狩野直和・川島隆幸，アゾ基を分子内配位子として有するカテコールボランの合成、光異性化およびルイス塩基との反応，日本化学会第85春季年会，横浜，2005年3月
54. 山村正樹・狩野直和・川島隆幸，アゾ基を有するトリアリアルホスフィンの合成、構造および反応，日本化学会第85春季年会，横浜，2005年3月
55. 島田恵一・後藤 敬・川島隆幸，bowl型分子を活用したシステインおよびセレノシステイン由来の活性窒素種に関する合成モデル研究，日本化学会第85春季年会，横浜，2005年3月
56. 山下 誠・後藤 敬・川島隆幸，新規なbowl型カルベン配位子を有するPd(0)錯体の合成および固相における空気からのO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>固定，日本化学会第85春季年会，横浜，2005年3月
57. 大長勇哉・渡辺佑樹・狩野直和・川島隆幸，5配位 1λ<sup>6</sup>,2-チアゼチジンの熱分解によるアジリジン生成反応とその立体化学，日本化学会第85春季年会，横浜，2005年3月
58. 石倉康寛・秋根茂久・後藤 敬・川島隆幸，架橋部にセレン官能基を有する架橋カリックス[6] アレーンの合成と構造，日本化学会第85春季年会，横浜，2005年3月