

# ORGANOHETEROATOM CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

### (1) “Creation of Functional $\pi$ -Conjugated Molecules Based on a Dibenzoheteraborin Skeleton”

Optical properties of  $\pi$ -conjugated molecules are strongly affected by their HOMO-LUMO energy gap. We expected to be able to effectively decrease the HOMO-LUMO energy gap by the introduction of electron-withdrawing boron and electron-donating group 15 or 16 elements in the same  $\pi$ -conjugated skeleton, because donor-acceptor interactions between these heteroatoms can narrow the energy gap efficiently. In addition, the Lewis acidity of the boron center could be controlled by the property of introduced heteroatoms. From these standpoints, we have synthesized dibenzoheteraborins **1** and **2**, and investigated the properties of these hetero- $\pi$ -conjugated molecules. For compounds **1**, the longest absorption band was red-shifted in order of O, S, and Se, while the fluorescence quantum yield of the selenium compound was largely reduced, probably because of heavy-atom effect. In the case of azaborine derivatives **2**, we have introduced cationic moiety on the periphery of the molecules in order to enhance the Lewis acidity as well as water solubility, resulting in selective ion sensing of cyanide ion in water. Meanwhile, introduction of a boryl group to the azaborine skeleton has allowed multi-sensing of fluoride and cyanide ions. Furthermore, we have synthesized dendrimer-type azaborines in order to utilize high extinction coefficient of the azaborine, and we have revealed that the dendritic azaborines can function as a light-harvesting antenna.

1. (1)-1 *Chem. Asian J.*, **4**, 42-49 (2009).
2. (1)-2 *Chem. Eur. J.*, **15**, 5056-5062 (2009).
3. (1)-3 *Chem. Commun.*, **2009**, 1894-1896.
4. (1)-4 *J. Organomet. Chem.*, **694**, 3833-3836 (2009).
5. (1)-5 *Org. Lett.*, **11**, 3534-3537 (2009).

### (2) “Synthesis of Sn(II)-containing Dipyrromethene Derivative and the Reversible Control of Its Optical Properties”

A dipyrromethene, a partial skeleton of porphyrin, forms stable complexes with various main group elements and transition metals, working as a monovalent bidentate ligand. Among them, a boron-dipyrromethene complex (BODIPY) is known to have excellent optical properties and used as a platform of opto-functional molecules. On the other hand, group 14 element analogues of BODIPY were rare. Here, we have synthesized compound **3** containing reactive divalent Sn as the central element. It was found that absorption characteristics of **3** were similar to those of BODIPY, while **3** showed very weak fluorescence. On the other hand, treatment of **3** with AgOTf resulted in fluorescence emission with a moderate

fluorescence quantum yield, indicating that the optical properties of the dipyrromethene  $\pi$ -system can be controlled by changing the energy level of lone pair on the Sn atom.

1. (1)-6 *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10836-10837 (2009).

### (3) “Development of Sila-Friedel-Crafts Reaction and Its Application to the Synthesis of Dibenzosiloles”

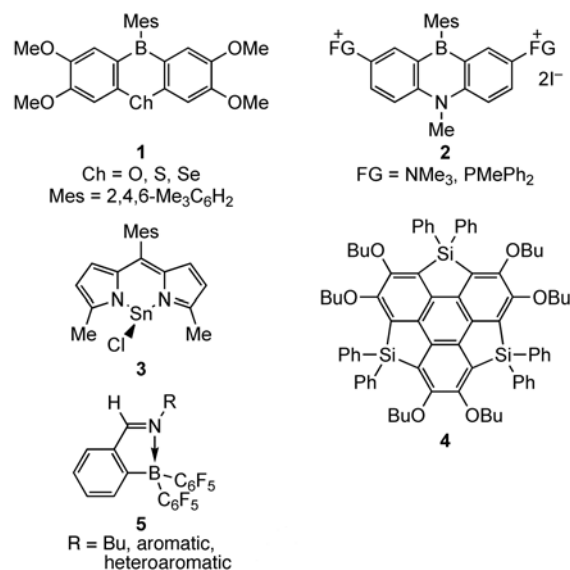
Linear extension of  $\pi$ -conjugated molecules has been actively investigated, because the characteristics of  $\pi$ -conjugated molecules are drastically improved by the elongation of the  $\pi$ -systems. On the other hand, although the properties of two-dimensionally extended  $\pi$ -conjugated molecules, represented by graphene, have attracted much attention, their syntheses are challenging, and thus development of an effective synthetic method is desired. Here, we have developed sila-Friedel-Crafts reaction and succeeded in synthesizing trisilasumanene **4** using this method.

1. (1)-7 *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 14192-14193 (2009).

### (4) “Synthesis of 2-Borylbenzylideneamines and Their Application to Cyanide Ion Sensing”

We already succeeded in providing azobenzenes with fluorescence by introducing a bis(pentafluorophenyl)boryl group at the 2-position of azobenzene and utilizing the resulting N-B dative bond. Here, we have synthesized fluorescent aldimines **5**, by application of the present concept. The adduct formation of **5a** (R = *p*-(Me<sub>2</sub>N)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) with cyanide ion resulted in fluorescence quenching, revealing that **5a** can be used as a cyanide ion sensor.

1. (1)-8 *J. Org. Chem.*, **74**, 7496-7503 (2009).



# 有機ヘテロ原子化学研究室

## 研究ハイライト

### (1) ジベンゾヘテラボリン骨格を基盤とする機能性 $\pi$ 共役分子の創製

$\pi$  共役系分子の光学特性は、分子の HOMO-LUMO ギャップの大きさに大きく影響を受ける。我々は、電子受容性が高く LUMO を下げる性質をもつホウ素と、孤立電子対をもち HOMO を上げる性質をもつ 15 および 16 族元素を同一分子中に組み込めば、HOMO-LUMO ギャップを一段と減少させることが出来るものと期待した。また、導入した元素の性質により、ホウ素の Lewis 酸性の制御も同時に達成しようと考えた。そのような観点から、ジベンゾヘテラボリン **1, 2** を合成し、これらのヘテロ  $\pi$  共役分子の性質について検討を行った。**1** においては、酸素、硫黄、セレンの順で、最長波長吸収がレッドシフトすることを見出した。一方で蛍光量子収率は、セレン化合物において重原子効果により大きく減少していた。アザボリン誘導体 **2** において、ホウ素の Lewis 酸性と分子の水溶性を同時に向上させるために、カチオン性官能基を導入した。この改良によって、水中での選択的シアン化物イオンセンシングに成功した。周縁部にボリル基を導入したアザボリン誘導体では、フッ化物イオンやシアン化物イオンの多段階センシングに成功した。さらに、ジベンゾアザボリンの高い吸光係数を活用し、その骨格をユニットとする dendritic 構造を合成し、その光捕集アンテナ機能を明らかにした。

1. (1)-1) *Chem. Asian J.*, **4**, 42-49 (2009).
1. (1)-2) *Chem. Eur. J.*, **15**, 5056-5062 (2009).
1. (1)-3) *Chem. Commun.*, **2009**, 1894-1896.
1. (1)-4) *J. Organomet. Chem.*, **694**, 3833-3836 (2009).
1. (1)-5) *Org. Lett.*, **11**, 3534-3537 (2009).

### (2) Sn(II) を有するジピロメテンの合成と発光特性の可逆的制御

ポルフィリンの部分骨格であるジピロメテンは、1 価 2 座配位子として種々の典型元素や遷移金属イオンと錯体を形成することが知られている。中でもホウ素錯体、BODIPY は優れた光学的性質を有することが知られている。一方、典型元素として 14 族元素を導入した例は極めてまれであった。今回、高い反応性を有するスズ 2 価化学種を中心元素として導入した化合物 **3** を合成した。**3** の吸収特性は BODIPY と類似していたが、**3** はほとんど蛍光を発しないということがわかった。一方、**3** に対して  $\text{AgOTf}$  を作用させたところ、中程度の量子収率で蛍光を発するようになり、スズ原子上のローンペアのエネルギー準位によって光学特性を制御しようことを見いだした。

1. (1)-6) *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10836-10837 (2009).

### (3) シラ-Friedel-Crafts 反応の開発とジベンゾシロール類の合成への応用

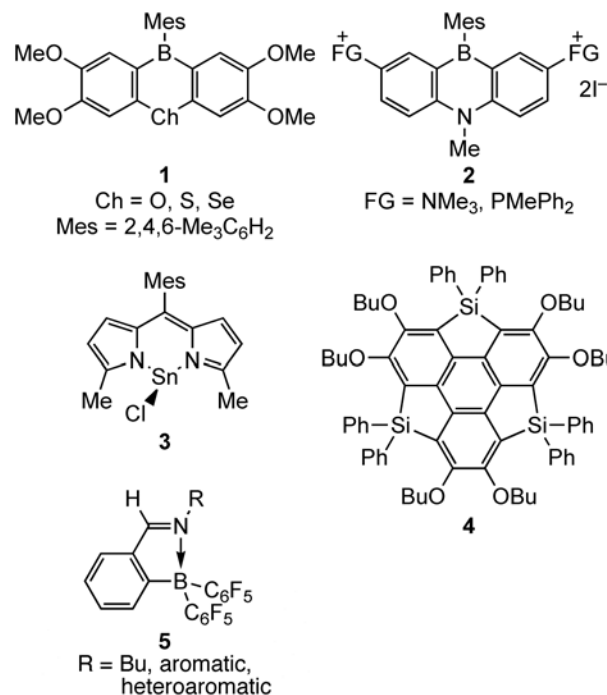
$\pi$  共役分子の特性は、分子の  $\pi$  共役系を拡張していくことによって大きく変化することから、 $\pi$  共役系を一次的に拡張した分子群の開発が盛んに行われている。一方、グラフェンに代表されるように二次元的に  $\pi$  共役系を拡張した分子群の特性が、近年注目を集めるようになってきたが、このような分子を合成するには新たな有機合成化学的手法の開発が不可欠である。今回我々は、Friedel-Crafts 反応と類似の機構によるケイ素化反応を独自に開発し、これを用いてトリシラスマネン **4** の合成に成功した。

1. (1)-7) *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 14192-14193 (2009).

### (4) 2-ボリルベンジリデンアミンの合成とシアン化物イオンセンサーとしての応用

我々は、アゾベンゼンの 2 位にビス (ペンタフルオロフェニル) ボリル基を導入し、窒素-ホウ素配位結合を利用することで、アゾベンゼンの蛍光発光特性の発現に成功している。この手法を置換アルジミンに適用し、蛍光性アルジミン **5** の開発に成功した。アルジミン **5a** ( $\text{R} = p\text{-(Me}_2\text{N)C}_6\text{H}_4$ ) とシアン化物イオンとの反応で生成した付加体では蛍光が消光されたことから、**5a** はシアン化物イオンのセンサーとして利用可能であることを見出した。

1. (1)-8) *J. Org. Chem.*, **74**, 7496-7503 (2009).



## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) J. Kobayashi, K. Kato, T. Agou, and T. Kawashima, "Synthesis of Dibenzochalcogenaborins and Systematic Comparisons of Their Optical Properties by Changing a Bridging Chalcogen Atom", *Chem. Asian J.*, **4**, 42-49 (2009).
- 2) T. Agou, M. Sekine, J. Kobayashi, and T. Kawashima, "Detection of Biologically Important Anions in Aqueous Media by Dicationic Azaborines Bearing Ammonio or Phosphonio Groups", *Chem. Eur. J.*, **15**, 5056-5062 (2009).
- 3) T. Agou, M. Sekine, J. Kobayashi, and T. Kawashima, "Synthesis and Reactivity of a Bis(dimesitylboryl)azaborine and Its Fluoride Sensing Ability", *Chem. Commun.*, **2009**, 1894-1896.
- 4) T. Agou, M. Sekine, J. Kobayashi, and T. Kawashima, "Multi-step Detection of Cyanide Ion by a Bis(dimesitylboryl)dibenzoazaborine", *J. Organomet. Chem.*, **694**, 3833-3836 (2009).
- 5) T. Agou, T. Kojima, J. Kobayashi, and T. Kawashima, "Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Dendrimers Based on Azaborines", *Org. Lett.*, **11**, 3534-3537 (2009).
- 6) J. Kobayashi, T. Kushida, and T. Kawashima, "Synthesis and Reversible Control of the Fluorescent Properties of a Divalent Tin-Dipyrrromethene", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10836-10837 (2009).
- 7) S. Furukawa, J. Kobayashi, and T. Kawashima, "Development of a Sila-Friedel-Crafts Reaction and Its Application to the Synthesis of Dibenzosilole Derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 14192-14193 (2009).
- 8) J. Yoshino, N. Kano, and T. Kawashima, "Fluorescence Properties of Simple N-Substituted Aldimines with a B-N Interaction and Their Fluorescence Quenching by a Cyanide Ion", *J. Org. Chem.*, **74**, 7496-7503 (2009).
- 9) S. Miyasaka, J. Kobayashi, and T. Kawashima, "Enhancement of the Lewis Acidity by Substitution of Sulfur-containing Hetero Aromatics in Triarylboranes", *Tetrahedron Lett.*, **50**, 3467-3469 (2009).
- 10) M. Yamamura, N. Kano, and T. Kawashima, "Synthesis, Structure, and Reactivity of Pentacoordinate Hydrosilanes Bearing a 2-(Phenylazo)phenyl Group", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **635**, 1295-1299 (2009).
- 11) J. Kobayashi, Y. Domoto, and T. Kawashima, "Inclusion of C<sub>60</sub> into the Hexagonal Columnar Space Formed by Intra- and Intermolecular CH $\cdots$  $\pi$  Interactions", *Chem. Commun.*, **2009**, 6186-6188.
- 12) N. Kano, Y. Daicho, and T. Kawashima, "Formation of a 2-Amino-4*H*-3,1-benzoxathiin from a Tetracoordinated 1,2-Thiazetidone via the Aza-Pummerer Type Rearrangement", *J. Sulfur Chem.*, **30**, 245-249 (2009).
- 13) K. Goto, Y. Takahashi, and T. Kawashima, "Synthesis and Structural Characterization of a Mixed Aggregate Containing a Lithium Thiolate and a Lithium Amide", *J. Sulfur Chem.*, **30**, 365-369 (2009).
- 14) J. Kobayashi and T. Kawashima, "Perfectly "Anti-Apicophilic" Phosphoranes: Conversion of a 1-Hydro-5-carbaphosphatranes into 1-Alkyl and 1-Aryl-5-carbaphosphatranes", *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **184**, 1028-1035 (2009).

### (2) その他

## 2. 総説・解説

- 1) 川島隆幸, 狩野直和: 「超原子価ジスルフィド結合の開発と特性解明」, 理学部ニュース, **40**, 13 (2009).

## 3. 著書

- 1) T. Kawashima and J. Kobayashi, "Product class 18: pentacoordinated phosphoranes" in "Science of Synthesis", ed by F. Mathey (Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, New York, 2009), Vol. 42, 953-975.
- 2) 狩野直和: 「クリックケミストリー」, 東大式現代科学用語ナビ, 東京大学理学系研究科・理学部編 (化学同人, 2009), 76-77.