

ORGANOHETEROATOM CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Reactivity Control and Development of Fluorescent Molecules by Taking Advantage of an Azobenzene”

Allylsilane **1** and tetrahydrodisiloxane **2** bearing azobenzene moieties were synthesized. The coordination numbers of the silicon atom was controlled by photoisomerization between *E*- and *Z*-isomers of the azobenzenes. Such switching of the coordination numbers fruited the reactivity control in the presence of KF and water; intramolecular allylation in **1** and cleavage of the Si–C bonds in **2** could be controlled by irradiation. Furthermore, upon the introduction of a highly electron-accepting boron substituent to an azobenzene, this derivative glows green with a light-emitting efficiency 30,000 times greater than that of unsubstituted azobenzene. Thus, we have succeeded in developing the novel azobenzene **3** with the highest fluorescent quantum yield and revealed its origin by theoretical calculations.

1. (1)-7) *J. Organomet. Chem.*, **692**, 313-325 (2007).
2. (1)-8) *Chem. Commun.*, **2007**, 559-561.
3. (1)-10) *Tetrahedron Lett.*, **48**, 4033-4036 (2007).

(2) “Syntheses and Optical Properties of Donor- and Acceptor-containing Hetero- π -Conjugated Molecules”

The hetero- π -conjugated molecules bearing a group 15 or 16 element as a donor and a boron atom as an acceptor show good fluorescent properties. We have synthesized ladder-type fused molecules **4** and **5**, which have nitrogen or sulfur atoms as a donor. These molecules showed bathochromic shifts in absorption and fluorescent spectra. Moreover, we have prepared the common synthetic precursors **6** and **7**, which have bromo groups on the periphery of molecules, and succeeded in tuning their optical properties by the introduction of donor substituents instead of Br.

1. (1)-4) *Chem. Commun.*, **2007**, 3204-3206.
2. (1)-5) *Chem. Eur. J.*, **13**, 8051-8060 (2007).

(3) “Fluoride Ion Transport by Using Cationic Hetero- π -Conjugated Molecules”

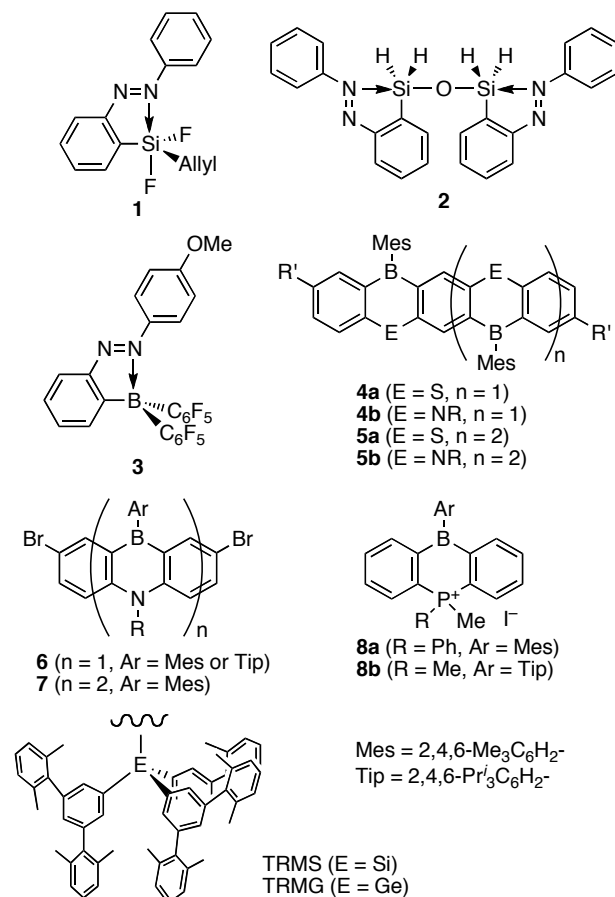
The detection of fluoride ion in water and its removal from water phase are important research subjects because of its relationship to dental care and osteoporosis. We have designed novel hetero- π -conjugated molecules **8a,b** based on the tricoordinated organoboron compounds, which have a phosphonium moiety as a cationic part. **8a,b** showed an excellent phase transporting ability of fluoride ion from water to organic phase. Furthermore, **8b** could remove fluoride ion from water phase even by using as a solid, and thus, the transport of fluoride ion from water to solid phase was achieved.

1. (1)-6) *Chem. Lett.*, **36**, 976-977 (2007).
2. (1)-9) *Chem. Commun.*, **2007**, 1133-1135.

(4) “Olefin-polymerization Active Zr Complexes Bearing Bowl-shaped Ligands Based on Group 14 Elements”

The olefin-polymerizations by non-Cp Zr complexes have been widely investigated. Among them, much attention has been paid to the Zr complexes bearing silanolato ligands because they are related with silica-supported group 4 complexes, which are useful heterogeneous catalysts for olefin polymerization. We have prepared novel Zr complexes bearing bowl-shaped silanolato or germanolato ligands, $[\text{Bn}_2\text{Zr}(\text{OR})_2]$ (R = TRMS, or TRMG) and revealed their structures by X-ray crystallographic analysis. Since these complexes showed catalytic activities for olefin polymerization, they are useful for construction of novel homogeneous model systems of silica-supported catalysts. The reaction of $[\text{Bn}_2\text{Zr}(\text{OTRMS})_2]$ with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ afforded the first cationic Zr complex bearing silanolato ligands.

1. (1)-11) *J. Organomet. Chem.*, **692**, 2115-2119 (2007).
2. (1)-12) *Chem. Lett.*, **36**, 776-777 (2007).



有機ヘテロ原子化学研究室

研究ハイライト

(1) アゾベンゼンを用いた反応制御および蛍光性分子の開発

アゾベンゼン部位を有するアリルシラン **1** およびテトラヒドロジシロキサン **2** を合成した。光照射による *E* 体と *Z* 体の間での光異性化に伴い、ケイ素の配位数のスイッチングに成功した。配位数スイッチに伴いフッ化カリウムと水の存在下での反応性がそれぞれ制御可能であり、**1** では分子内アリル化反応の進行のオン・オフを、**2** ではケイ素-炭素結合の切断のオン・オフを光照射によって制御することができた。さらに、電子受容性の高いホウ素置換基を結合させた類縁体では、光を照射すると異性化の代わりに強い蛍光を発することを見出した。アゾベンゼンは蛍光を発しないという常識を打破し、史上最高の蛍光量子収率を示すアゾベンゼン **3** の開発に成功し、その蛍光発光の原因を理論計算により解明した。

1. (1)-7) *J. Organomet. Chem.*, **692**, 313-325 (2007).
2. (1)-8) *Chem. Commun.*, **2007**, 559-561.
3. (1)-10) *Tetrahedron Lett.*, **48**, 4033-4036 (2007).

(2) ドナー・アクセプター型ヘテロπ共役分子群の合成と光物性制御

ドナーとして 15 族、16 族元素を有し、アクセプターとしてホウ素原子を有するヘテロπ共役分子は蛍光特性を有する。今回ドナーとして窒素または硫黄を有する化合物をラダー型に拡張した分子群 **4**, **5** を合成した。これらの化合物の吸収、発光波長は分子長の伸長に伴って深色移動した。また分子周縁にプロモ基を有する共通の前駆体 **6**, **7** を用いて、分子周縁に種々のドナー性官能基を導入し、蛍光波長を様々なチューニングすることに成功した。

1. (1)-4) *Chem. Commun.*, **2007**, 3204-3206.
2. (1)-5) *Chem. Eur. J.*, **13**, 8051-8060 (2007).

(3) カチオン性ヘテロπ共役分子を用いたフッ化物イオン輸送

フッ化物イオンは腐蝕や骨粗鬆症の原因となるため、その検出、および水相からの除去は重要な研究課題である。今回 3 配位ホウ素原子を基盤とし、分子内にカチオン性部位を導入したヘテロπ共役分子 **8a,b** を合成し、水相から有機相へのフッ化物イオン輸送を検討したところ、極めて高い相間輸送能を示すことを明らかにした。さらに、**8b** では固体として用いた場合でも水相のフッ化物イオンを効率的に除去できることがわかり、固相-水相でのフッ化物イオ

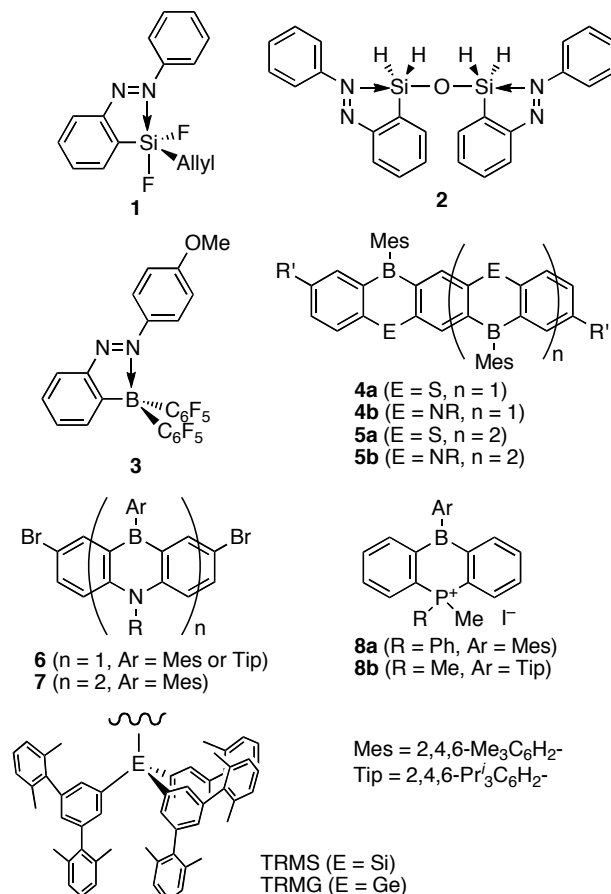
ン輸送を達成した。

1. (1)-6) *Chem. Lett.*, **36**, 976-977 (2007).
2. (1)-9) *Chem. Commun.*, **2007**, 1133-1135.

(4) bowl 型 14 族元素配位子を用いたオレフィン重合活性 Zr 錯体の合成

非 Cp 配位子を有する Zr 錯体を用いたオレフィン重合は近年盛んに研究されているが、その中でもシラノラト配位子を用いた錯体については、シリカゲル担持錯体との関連性から特に注目を浴びている。今回 bowl 型の形状を有するシラノール、ゲルマノールを用いて $[Bn_2Zr(OR)_2]$ ($R = TRMS$ or $TRMG$) を合成し、X 線解析によりその構造を明らかにした。また、これらの錯体は実際にオレフィン重合活性を示し、オレフィン重合の機構解明における適切なモデル化合物になりうることを示した。さらに $B(C_6F_5)_3$ と反応させることにより、シラノラト配位子を有するカチオン性の Zr 錯体の合成に初めて成功した。

1. (1)-11) *J. Organomet. Chem.*, **692**, 2115-2119 (2007).
2. (1)-12) *Chem. Lett.*, **36**, 776-777 (2007).



1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) N. Kano, H. Miyake, and T. Kawashima, "Hypervalent Silicon and Phosphorus Atoms in Single Molecules: Synthesis and Properties of Phosphoranylalkoxysilicates and a Phosphoranyloxysilicate", *Chem. Lett.*, **36**, 1260-1261 (2007).
- 2) K. Iwanaga, J. Kobayashi, and T. Kawashima, "Study on the Electronic Effect on Coordinating Donors in Heptacoordinate Trichlorogermanes", *Tetrahedron*, **63**, 10127-10132 (2007).
- 3) W. Su, J. Kobayashi, A. Ellern, T. Kawashima, and J. G. Verkade, "Steric Stabilization of a Monomeric Proalumatrane: Experimental and Theoretical Studies", *Inorg. Chem.*, **46**, 7953-7959 (2007).
- 4) T. Agou, J. Kobayashi, and T. Kawashima, "Development of a General Route to Periphery-Functionalized Azaborines and Ladder-Type Azaborines by Using Common Intermediates", *Chem. Commun.*, **2007**, 3204-3206.
- 5) T. Agou, J. Kobayashi, and T. Kawashima, "Electronic and Optical Properties of Ladder-Type Heteraborins", *Chem. Eur. J.*, **13**, 8051-8060 (2007).
- 6) T. Agou, J. Kobayashi, Y. Kim, F. P. Gabbaï, and T. Kawashima, "Phase Transfer of Fluoride Ion by Phosphonioborins", *Chem. Lett.*, **36**, 976-977 (2007).
- 7) M. Yamamura, N. Kano, and T. Kawashima, "Intramolecular Allylation of the Azo Group of 2-(Allylsilyl)azobenzenes and Its Photocontrol", *J. Organomet. Chem.*, **692**, 313-325 (2007).
- 8) J. Yoshino, N. Kano, and T. Kawashima, "Synthesis of the Most Intensely Fluorescent Azobenzene by Utilizing the B-N Interaction", *Chem. Commun.*, **2007**, 559-561. (Inside Front Cover Page)
- 9) M. H. Lee, T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, and F. P. Gabbaï, "Fluoride Ion Complexation by a Cationic Borane in Aqueous Solution", *Chem. Commun.*, **2007**, 1133-1135.
- 10) M. Yamamura, N. Kano, and T. Kawashima, "Photoswitching of the Reactivity Involving Hydrosilylation of a 1,1,3,3-Tetrahydrodisiloxane Bearing Two Azo Groups", *Tetrahedron Lett.*, **48**, 4033-4036 (2007).
- 11) I. Shimo, K. Goto, and T. Kawashima, "Syntheses and Characterization of Alkylzirconium Complexes Containing Two Silanolato Ligands with a Bowl-shaped Framework", *J. Organomet. Chem.*, **692**, 2115-2119 (2007).
- 12) K. Goto, I. Shimo, T. Okumura, and T. Kawashima, "Synthesis and Crystal Structure of a Zirconium Complex Containing Germanolato Ligands and Its Catalytic Activity for Ethylene Polymerization", *Chem. Lett.*, **36**, 776-777 (2007).

(2) その他

2. 総説・解説

- 1) 狩野直和、川島隆幸, 「典型元素の配位数の光制御：典型元素置換基を有するアゾベンゼンの性質と応用」, *TCI メール*, **136**, 2-13 (2007).
- 2) 川島隆幸, 「史上最高の蛍光量子収率を示すアゾベンゼンを合成」, *科研費NEWS*, **1**, 6 (2007).

3. 著書