

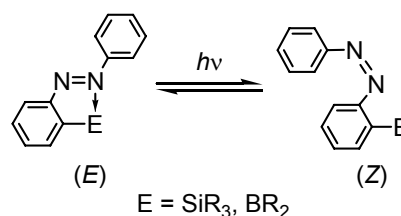
論文の内容の要旨

Control of Intramolecular Bond Formation in Silicon and Phosphorus Compounds Bearing an Azobenzene Moiety

(アゾベンゼン部位を有するケイ素およびリン化合物における分子内結合生成の制御)

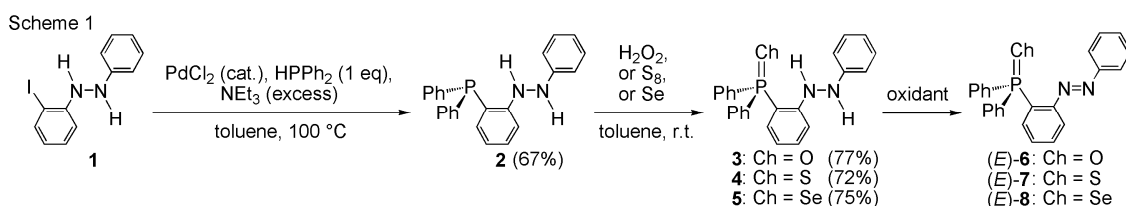
氏名 山村正樹

序 高周期典型元素化合物は様々な配位数を取ることができ、配位数に応じて、異なった物性や反応性を示す。通常、典型元素の配位数変換は外部から試剤を加えることによって達成されるが、光などの外部刺激によって配位数を制御することができれば、典型元素化合物の各配位状態に特有の物性や反応性の発現を自在に制御できると予想され、新しい反応制御手法の開発につながると期待される。筆者は修士課程において、フォトクロミック化合物であるアゾベンゼンの2位に電子受容能の高いシリル基を導入し、アゾ基からの分子内配位結合を光異性化によって制御するとともに、その反応性の発現の制御に成功した。しかし、この手法ではアゾ基が求核部位として作用するため、利用できる典型元素はケイ素やホウ素などの求電子性の元素に限定され、応用できる典型元素に一般性がなかった。筆者は博士課程において、ケイ素化合物について詳細に検討する一方、アゾベンゼンを利用した典型元素の配位数制御手法を一般化するため、2位に求核部位として機能するホスフィノ基を有するアゾベンゼンを合成し、ホスフィノ基のアゾ基への分子内求核攻撃を溶媒、添加剤および光により制御することを検討した。また、ケイ素置換アゾベンゼンについて、光照射ではなく結晶化による配位数の制御を行った。



2-カルコゲノホスホリルヒドラゾベンゼンおよびアゾベンゼンの合成と構造

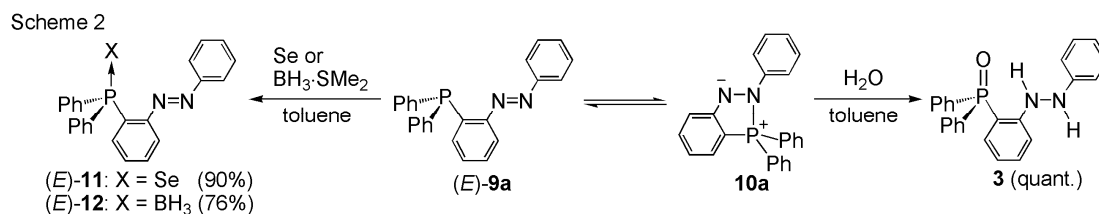
2-ヨードヒドラゾベンゼン(**1**)とビドロホスフィンとの Pd 触媒カップリング反応を用いて、2-カルコゲノホスホリルヒドラゾベンゼン **3-5** を合成した(Scheme 1)。各種スペクトルおよび X 線結晶構造解析より、**3-5** は分子内水素結合を有していることが明らかとなった。分子内水素結合によって、**3-5** は無置換ヒドラゾベンゼンより酸化されにくく、対応するアゾベンゼン(*E*)-**6-8** へと変換するためにはカルコゲンが低周期であるほど強い酸化剤が必要であった。アゾベンゼン(*E*)-**6-8** の X 線結晶構造解析において、カルコゲンとアゾ基との間に相互作用は見られなかった。しかし、紫外可視吸収スペクトルでは吸収極大波長の長波長シフトが観測され、光異性化しても(*E*)-**7** および(*E*)-**8** はまったく異性化されなかったことから、励起状態においてカルコゲンとアゾ基との間に相互作用があることが示唆された。



2-ホスフィノアゾベンゼンと分子内ホスホニウム塩との平衡

トリブチルホスフィンを用いてホスフィンスルフィド(*E*)-**7** を脱硫することにより、目的とする 2-ホスフィノアゾベンゼン(*E*)-**9a** を合成した。2-ホスフィノアゾベンゼン(*E*)-**9a** の X 線結晶構造解析を行ったところ、結晶中のリン周りの構造はトリフェニルホスフィンと同様の三配位構造であった。一方、(*E*)-**9a** のトルエン溶液の VT-³¹P NMR の測定を行ったところ、高温ではブロードであった一重線(δ_p -9.2)が、低温にすると二つの一重線(δ_p -10.3, 30.1)に分裂した。それぞれのシフト値から、高磁場側の一重線は 2-ホスフィノアゾベンゼン(*E*)-**9a** に、低磁場側の一重線はホスフィノ基がアゾ基に分子内求核攻撃した分子内ホスホニウム塩 **10a** に帰属され、二種類の化学種が平衡にあることが示唆された。高温では平衡がホスフィン(*E*)-**9a** に偏るが、温度が低下するにつれて分子内ホスホニウム塩 **10a** の比が増加した。この溶液ではサーモクロミズムが観測され、低温にすると溶液の色はアゾベンゼンの赤色から分子内ホスホニウム塩の黒色へと変化した。分子内ホスホニウム塩の黒色は電荷移動遷移による長波長の吸収に起因するものと考えられる。

2-ホスフィノアゾベンゼン(*E*)-**9a** と単体セレンまたはボランとの反応を行ったところ、それぞれホスフィンセレニド(*E*)-**11**、ホスフィンボラン(*E*)-**12** が得られた(Scheme 2)。一方、水との反応では、分子内ホスホニウム塩 **10a** の加水分解が進行し、ヒドラゾベンゼン **3** が定量的に得られた。この加水分解反応は、光延反応と類似した機構で進行していると考えられる。以上の結果より、(*E*)-**9a** はホスフィンとしての反応性と平衡を介しての分子内ホスホニウム塩の反応性をあわせ持つことがわかった。



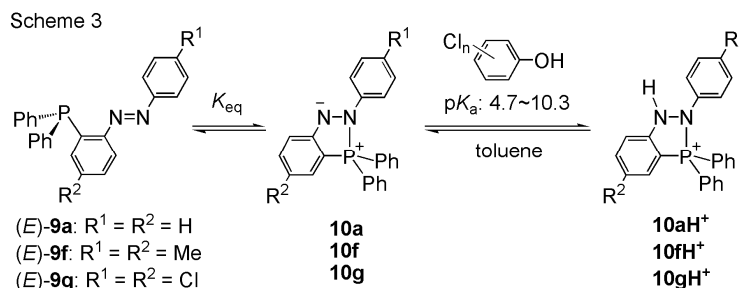
溶媒および添加剤によるホスフィンとホスホニウム塩の平衡の制御

様々な溶媒中で、2-ホスフィノアゾベンゼン(*E*)-9a と分子内ホスホニウム塩 10a の平衡における平衡定数および熱力学的パラメーターを算出した(Table 2)。溶媒のアクセプター性が大きくなるにつれて平衡が 10a に偏る傾向を示し、顕著な溶媒効果が見られた。エントロピーとの関係は明確でないものの、溶媒のアクセプター性とエンタルピーに明確な相関が見られた。分子内ホスホニウム塩 10a の窒素原子は負電荷を帯びているため、アクセプター性の溶媒とのドナー・アクセプター相互作用が大きく、その熱的安定化が平衡定数変化の原因であると考えられる。

Table 2.

solvent	AN	K_{eq} (-100 °C)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K·mol)
hexane	0.0	< 0.01	-	-
Et ₃ N	1.4	0.19	-11.9(0.2)	-83(1)
Et ₂ O	3.9	0.76	-14.1(0.2)	-84(1)
THF	8.0	8.25	-16.2(0.2)	-76(1)
toluene	8.2	4.00	-17.3(0.3)	-88(2)
AcOMe	10.7	11.9	-17.4(0.3)	-80(2)
CD ₂ Cl ₂	20.4	150	-20.9(0.3)	-80(2)
CDCl ₃	23.1	150 <	-	-

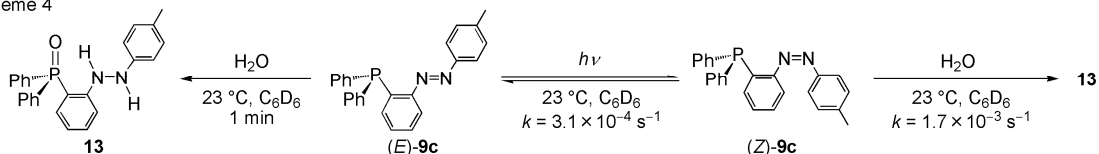
溶媒効果の結果を元に、酸性度の高い添加剤を加えることで平衡の制御を行うべく、2-ホスフィノアゾベンゼン(*E*)-9a、(*E*)-9f、および(*E*)-9g のトルエン溶液それぞれに、フェノールを一当量添加したところ、いずれの化合物においても、フェノールの添加にともなって平衡定数の増大が見られた(Scheme 3)。これは、分子内ホスホニウム塩 10a、10f、および 10g がフェノールとの水素結合によって安定化されたためであると考えられる。酸性度の異なる種々のフェノールを添加したところ、フェノールの酸性度の増加に伴い、分子内ホスホニウム塩 10 の ³¹P NMR における化学シフト値の低磁場シフトが観測された。このことは、10 の窒素上がプロトン化されたために窒素からリンへの電子供与能が低下し、リンの電子密度が小さくなったためと考えられる。また、4 位および 4' 位の置換基の変化に伴い、10 の窒素上の塩基性における置換基効果が見られた。



光照射によるホスフィンとホスホニウム塩の平衡の制御

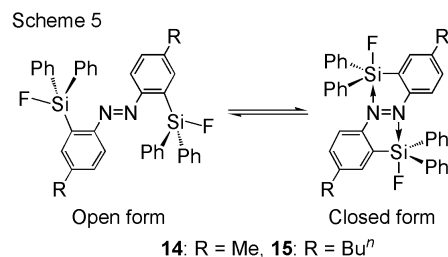
ホスフィン(*E*)-**9**においてアゾ基を*Z*体へ光異性化することで求電子部位であるアゾ基を空間的に遠ざければ、ホスフィノ基のアゾ基への分子内求核攻撃が不可能となり、分子内ホスホニウム塩 **10**との平衡の存在を完全に無くすることができる。分子内ホスホニウム塩 **10**は即座に加水分解されるため、この加水分解反応を平衡の存在の確認に利用した。2-ホスフィノアゾベンゼン(*E*)-**9c**は水と反応して即座に **13**を与えたが、(*E*)-**9c**の光異性化反応によって生成した(*Z*)-**9c**と水との反応では、反応が著しく減速した(Scheme 4)。この加水分解の反応速度は(*Z*)-**9c**から(*E*)-**9c**への熱異性化反応より若干速いものの同程度であることから、加水分解は(*E*)-**9c**を経由して進行したものと推察され、*Z*体では分子内ホスホニウム塩との間に平衡がないことが示唆された。すなわち、2-ホスフィノアゾベンゼン **9c**への光照射によって、分子内ホスホニウム塩 **10c**との平衡を制御できることが明らかとなった。

Scheme 4



ケイ素置換アゾベンゼンの結晶化による配位数の制御

二つのフルオロジフェニルシリル基を有するジアルキルアゾベンゼン **14** および **15** を合成した(Scheme 5)。溶液中の各種 NMR、目視による色および紫外可視吸収スペクトルにおいて同じ特徴を示したことから、**14** と **15** は溶液中においてほぼ同じ電子状態であると考えられる。しかし、X線結晶構造解析から、結晶状態では **14** は二つのケイ素が配位を受けない四配位状態であり、**15** は配位により五配位状態であることがわかった。化合物 **14** と **15** は、配位結合の強さにほとんど差が無いにもかかわらず、結晶化により結合回転を凍結することによって、解離平衡における二つの状態へそれぞれ分離されることを見出した。また、固体状態で **14** は赤色、**15** は黄色をそれぞれ呈しており、粉末の拡散反射スペクトルの測定により、**14** と **15** の吸収に有意な差が観測された。配位の有無が固体状態の色に影響を及ぼすことがわかった。ケイ素への配位によってアゾベンゼンの色が変化することを、初めて直接的に証明できた。



以上のように、アゾベンゼンを求電子部位または求核部位として活用することにより、光、熱、溶媒、置換基、添加剤、相変化によって、リンおよびケイ素の平衡状態にある異なる配位状態を制御することに成功した。また、配位数に応じた反応性などの特性の発現を制御できることを実証した。