

論文審査の結果の要旨

氏名 山村 正樹

本論文は7章からなり、第1章は序論、第2章はカルコゲノホスホリル基を有するヒドラゾベンゼンとアゾベンゼンの合成、構造および反応、第3章は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の制御、第4章はホスフィノアゾベンゼンの錯体生成、第5章は二つのホスフィノ基を有するアゾベンゼンの合成、および反応、第6章は二つのシリル基を有するアゾベンゼンの結晶化による二つの配位状態の単離、第7章は本研究における結論について述べている。

第1章では、分子スイッチについての概念について例を挙げて述べている。また、典型元素の配位数変換の例を挙げ、これらの反応に可逆反応が多く、物性の制御に繋がることが多いことから、典型元素の配位数制御を分子スイッチに応用することが有用であることを述べている。これらの知見を基に、分子スイッチとしてよく用いられているアゾベンゼンとケイ素、リンといった典型元素を組み合わせることで、新規な分子スイッチの開発を目指した研究目的を設定している。

第2章では、2位にカルコゲノホスホリル基を有するヒドラゾベンゼンとアゾベンゼンを合成し、その構造および反応性について述べている。目的物は、2-ヨードヒドラゾベンゼンとビドロホスフィンとのPd触媒カップリング反応によって合成し、各種スペクトルおよびX線結晶構造解析より、ヒドラジン部位とカルコゲノホスホリル基のカルコゲン元素との間に分子内水素結合を有していることを明らかにしている。また、これらのヒドラゾベンゼンを酸化して、対応するアゾベンゼン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ることを見出している。また、合成したカルコゲノホスホリル基を有するアゾベンゼンの紫外可視吸収スペクトルおよび光異性化反応の結果が、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を明らかにしている。ヒドラゾベンゼンおよびアゾベンゼンと2位のカルコゲノホスホリル基との相互作用によって、物性や反応性が変化することを見出したという点で意義深い。

第3章では、2位にホスフィノ基を有するアゾベンゼンを合成し、その分子内ホスホニウム塩との平衡について述べている。2-ホスフィノアゾベンゼンと分子内ホスホニウム塩とは溶液中で平衡にあることを ^{31}P NMR測定から明らかにしている。この平衡は温度変化、溶媒効果、および酸の添加によって制御できることを見出している。また、ホスフィンからホスホニウム塩へとリンの配位状態が変化することによって、電子状態が大きく変わり、溶液の色が変化する様子を観測している。この平衡は外部刺激に応じて物性が変化することから、分子スイッチとしての要件を満たしていることを示したことは意義深い。また、2-ホスフィノアゾベンゼンの置換基を種々変えることによって光異性化反応を進行させることに成功し、異性化によってホスホニウム塩との平衡を制御できることを明らかにしている。熱や酸だけでなく、光によっても平衡を制御できることを示したことは意義深い。

第4章では、第3章で合成した2-ホスフィノアゾベンゼンを配位子とした金属錯体の生成について述べている。リチウムイオン、塩化亜鉛と分子内ホスホニウム塩とのアミド錯体を与えることをNMRおよびX線構造解析により明らかにしている。また、金属の種類によって配位結合の強さが異なり、ホスホニウム塩の色が変化する様子を観測している。一方、タングステンや白金といった遷移金属とは、2-

ホスフィノアゾベンゼンとのホスフィン錯体を与えることを明らかにしている。以上のように金属の種類によって、配位状態が変化することを示したことは意義深い。

第5章では、2および2'位に二つのホスフィノ基を有するアゾベンゼンを合成し、その特異な反応性について述べている。このアゾベンゼンはNMRでは分子内ホスホニウム塩との平衡は観測されないが、水との反応で分子内ホスホニウム塩の加水分解体を与えることから、平衡の存在を明らかにしている。熱分解を行うと、アゾ基の切断が進行し、環状ビスイミノホスホランが生成するという興味深い反応を見出している。この反応は平衡にある分子内ホスホニウム塩において、隣接するホスフィノ基が窒素間の結合を切断したものと考察している。

第6章では、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の結晶構造と物性について述べている。アゾベンゼン上に異なるアルキル基を有する二つの化合物を合成し、溶液中の各種NMRおよび紫外可視吸収スペクトルが、ほとんど同じ特徴を示すことを見出し、二つの化合物が溶液中においてほぼ同じ電子状態であることを明らかにしている。X線結晶構造解析から、結晶状態では二つのケイ素がそれぞれ配位を受けない四配位状態と配位を受けた五配位状態の異なる二つの配位状態を取っていることを明らかにしている。また、固体状態で四配位状態は赤色、五配位状態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、二つの配位状態の吸収に有意な差を観測している。ケイ素への配位の有無によってアゾベンゼンの色が変わることを、初めて直接的に明らかにしている。

なお、本論文は川島隆幸・狩野直和との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できるものと認める。