

## 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

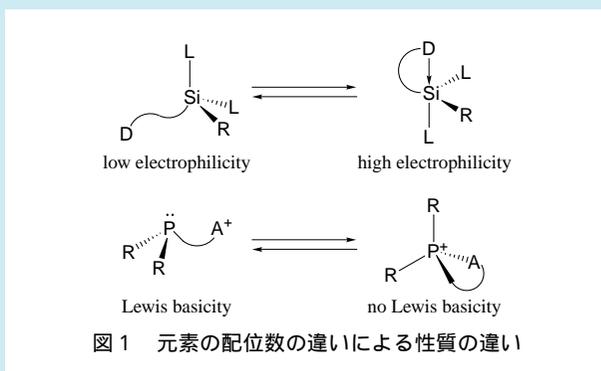
東京大学 大学院理学系研究科

狩野 直和

川島 隆幸

### 1. はじめに

典型元素化合物において、各元素はそれぞれ固有の配位数、酸化数、結合状態を示すが、適切な分子設計と合成手法の下では、通常ではみられない原子価状態を比較的容易にとり、特徴的な構造、性質を示すようになる。また、典型元素化合物の反応性は配位数に大きく依存する。例えば、周期表で炭素のすぐ下に位置するケイ素は通常は $sp^3$ 炭素と同様に4配位構造をとるが、適切な配位子を有する場合には5配位や6配位といった高配位状態をとることが可能になる。高配位ケイ素化合物では4配位ケイ素化合物と比べて中心ケイ素の求電子性が増すと同時にケイ素上の置換基の求核性が高まることから(図1)、玉尾酸化等<sup>1</sup>、高配位ケイ素の性質を中間体や遷移状態において利用した合成反応が種々開発されている。また、リン原子が3価3配位状態をとる有機リン化合物は遷移金属に対する配位子として汎用されているが、5価4配位や5価5配位になるとその利用は圧倒的に少なくなる。



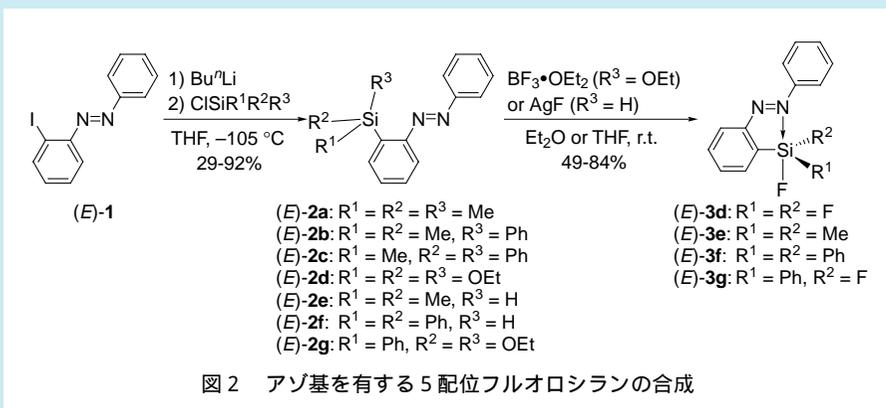
このような配位数に基づく元素特性を鑑みると、ある種の外部刺激を利用して任意のタイミングで典型元素の酸化状態や配位数を自在に操れるようになれば、典型元素化合物の物性・反応性の制御に基づいた新たな反応制御手法の開発へつながると考えられる。例えば、ある時点では活性な配位状態をとり、別の時点では不活性となるような配位状態をとるというように、配位状態を容易に切り替えられるようになれば、共重合反応の制御等にも利用できるであろうし、基質に利用すれば保護・脱保護の新しい手法を提供できる可能性がある。

しかし、典型元素が通常とは異なる配位状態をとる化合物は一般に不安定であることが多く、何らかの安定化が必要である。例えば、低配位化合物を安定化するには、自己多量化を防ぐために典型元素上にかさ高い置換基を導入するという立体保護手法がよく用いられている。また、高配位化合物は、しばしば有機反応における中間体として振る舞うことからわかるとおり容易に脱離反応が進行するため、中心元素の電子密度の低下と分極した結合の安定化のための電子求引基の導入や、エントロピー的に有利にするための多座配位子の利用が必要となる。このように異常配位状態の安定化には分子設計における制約がある。配位数を可逆的に制御するためには中心元素と配位子の位置関係の制御が不可欠であるが、置換基は上記のような要請を満たす必要があるため、異常配位状態の安定化と外部刺激による骨格制御の二点を可能にする置換基を有する典型元素化合物の開発は、これまで困難であった。

光に応答して骨格が変化する物質はいくつか知られているが、その中でもアゾベンゼンについては光異性化する光応答性分子として種々の性質の光制御に使われた多くの例が報告されている<sup>2</sup>。我々はアゾベンゼンの骨格が適度な剛直性と柔軟性を兼ね備え、なおかつアゾ基が試剤によってルイス塩基あるいは求電子部位として機能することに着目した。すなわち、アゾベンゼンを典型元素と相互作用する分子内配位子として使用すれば、*(E)*-体と*(Z)*-体の二つの異性体間の可逆的な光異性化によって、典型元素の配位数を制御できるであろうと着想した。そこで、アゾベンゼンの2位に典型元素置換基を導入し、アゾ基を光応答部位かつ配位部位あるいは求電子部位として利用することとした。その結果、これまでにケイ素、ホウ素、リンの典型元素化合物の配位数を光照射によって制御し、いくつかのモデル系について構造、物性、反応性を光制御できることを実証してきた。本稿では、これらの方法論の開発を主眼として、アゾベンゼン部位を有する典型元素化合物における典型元素の配位数の制御手法とその応用について紹介するとともに、典型元素置換基を有するアゾベンゼン自体の性質について述べる。

## 2. ケイ素の配位数変化に基づくシランおよびシリカートの構造の光制御

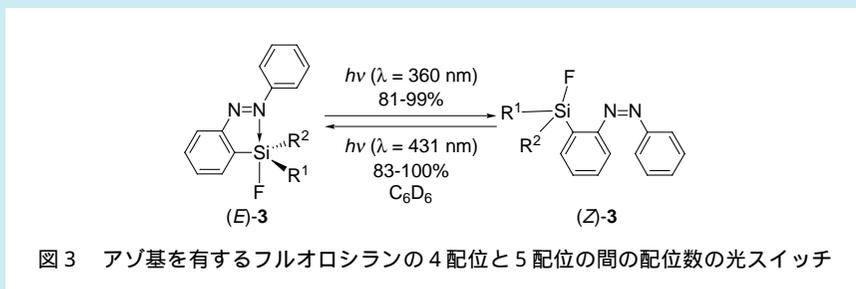
2-ヨードアゾベンゼン (*E*)-**1** に対して -105 °C の低温下でブチルリチウムを作用させて調製したリチオ体を経由して 2-(フェニルアゾ)フェニル基をケイ素上に導入した (図 2)<sup>3,4</sup>。ケイ素の配位状態は <sup>29</sup>Si NMR によって調べることが出来るので、合成した 2-(フェニルアゾ)フェニル基を有するケイ素化合物と対応するフェニル基を有する化合物とを比較したところ、化学シフト値の差は ± 2 ppm 以内であり、ケイ素はアゾ基からの配位の寄与がほとんどない 4 配位状態であることがわかった。ケイ素上にフッ素化することでケイ素部位の求電子性が高まると予想されたので、モノヒドロシラン (*E*)-**2e**, (*E*)-**2f** に対してフッ化銀を作用させることによりモノフルオロシラン (*E*)-**3e**, (*E*)-**3f** を合成し、ジエトキシシラン (*E*)-**2g** およびトリエトキシシラン (*E*)-**2d** に BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub> を作用させることでジフルオロシラン (*E*)-**3g**, トリフルオロシラン (*E*)-**3d** を合成した。合成した (*E*)-**3d-g** の <sup>29</sup>Si NMR の化学シフト値を対応するフェニル誘導体と比較したところ、(*E*)-**3d-g** の場合には 11 ppm 以上高磁場シフトしていた。すなわち、ケイ素上にフッ素原子を有する化合物では、溶液中においてアゾ基からの配位を受けた 5 配位ケイ素の寄与が大きいことがわかった。この配位の有無は X 線結晶構造解析によっても確認しており、フッ素原子の無い場合には結晶状態においてかさ高いケイ素置換基が窒素とは反対側に位置する配座をとる。それに対して、フッ素原子が一つでもあるとケイ素原子は窒素原子の孤立電子対と重なる配座をとることで歪んだ三方両錐構造となり、5 配位状態をとることがわかった。フッ素原子が置換することによる窒素 - ケイ素配位結合の形成は、アゾ基以外の配位子でも見られるように、電気陰性度の高いフッ素原子が結合することによるケイ素の求電子性の増大が原因であると言える。



ケイ素の配位状態の違いは、結晶の色の違いによって目視で区別できる。フッ素原子を有しない4配位のケイ素置換アゾベンゼンでは赤色または橙色を呈するのに対して、5配位のケイ素置換アゾベンゼン (E)-3d-g は黄色である。紫外可視吸収スペクトルにおいて、4配位の (E)-2a-g は塩化メチレン溶液中で  $\pi - \pi^*$  遷移に由来する吸収が 325-327 nm に観測され、 $n - \pi^*$  遷移に由来する吸収が 441-456 nm に観測される。無置換アゾベンゼン ( $\pi - \pi^*$  318 nm,  $n - \pi^*$  441 nm) と比較して若干ながら赤色移動しており、電子供与基であるケイ素置換基の誘起効果によって、 $n$ 軌道および $\pi$ 軌道のエネルギー準位がいずれもわずかながら上昇したことがわかる。対照的に、5配位ケイ素置換アゾベンゼン (E)-3d-g では  $\pi - \pi^*$  遷移に由来する吸収極大がレッドシフトして約 336-349 nm に観測され、 $n - \pi^*$  遷移に由来する吸収極大は逆にブルーシフトする。その結果、(E)-3d と (E)-3g では  $n - \pi^*$  遷移に由来する吸収は  $\pi - \pi^*$  遷移の吸収のすそに隠れてしまうため、明確には観測されない。窒素からケイ素への配位結合の形成によって  $n$ 軌道は大きく安定化され、 $\pi$ 軌道は  $\pi^*$ 軌道に対して相対的に不安定化されたことになる。

超高圧水銀灯と色ガラスフィルターを用いて  $\pi - \pi^*$  遷移に相当する波長領域 ( $\lambda = 360$  nm) の光を (E)-3d-g に照射すると、それぞれ対応する (Z)-3d-g へと 81-99% の高収率で異性化した (図3)。異性化後の色は橙色となり、340 nm 付近の吸収極大は減少し、かわりに  $n - \pi^*$  遷移に由来する 440 nm 近辺に吸収極大が観測された。さらに (Z)-体に対してこの波長領域の光 ( $\lambda = 431$  nm) を照射することで、(Z)-体から (E)-体へと戻すことができた。

光異性化後の (Z)-体のケイ素の配位状態を <sup>29</sup>Si NMR で調べると、(E)-体と比較して低磁場シフトしており、フェニル置換体とほぼ同様の化学シフト値であることから、(Z)-体では4配位であることが明らかとなった。特に、フルオロジフェニルシリル体では (E)-3f と (Z)-3f の両方の異性体を単離することができ、ケイ素が5配位状態と4配位状態の両方の構造を X線結晶構造解析によって明らかにし、構造の変化を確認することができた。



4 配位状態と 5 配位状態の光スイッチができたので、この手法を利用してケイ素の別の配位数の光スイッチへと展開することとした。5 配位の次となれば 6 配位であり、分子内配位を受けたシリカートは 6 配位状態を形成するので、(E)-3d のシリカートへの変換によりケイ素のさらなる高配位化を試みた。すなわち、トリフルオロシラン (E)-3d に対してフッ化カリウムと 18-クラウン-6 を加えてフッ素化することにより、シリカート (E)-4d へと変換した (図 4)<sup>5</sup>。シリカート (E)-4d は黄色であり、アゾ基の  $\pi - \pi^*$  遷移に由来する吸収波長付近の光を照射するとほぼ定量的に異性化が進行し、赤橙色のシリカート (Z)-4d が生成した。また、(Z)-4d から (E)-4d への光異性化もほぼ定量的に進行したため、(E)-体と (Z)-体の間で双方向にほぼ定量的な光異性化が進行した。低温での  $^{19}\text{F}$  NMR、 $^{29}\text{Si}$  NMR と X 線結晶構造解析から、(E)-4d はケイ素が 6 配位の歪んだ八面体構造であり、(Z)-4d ではケイ素が 5 配位の三方両錐構造であることがわかった (図 5)。いちばん大きな構造変化は C-Si-F に見られ、(E)-4d では  $99.47(5)^\circ$ 、 $164.73(6)^\circ$  であったが、(Z)-4d では  $117.77(19)^\circ$ 、 $126.67(19)^\circ$  と大きく変化している。また、(E)-4d では  $95.76(5)^\circ$  であった F-Si-F も、(Z)-4d では  $115.53(16)^\circ$  と変化している。試剤を加えずに光を照射することで、これだけ大きなケイ素周りの構造変化を引き起こすことが出来たわけであり、シリカート 4d の配位数を 5 配位と 6 配位の間で光スイッチし、それに伴いケイ素周りの構造を制御することに成功したと言える。

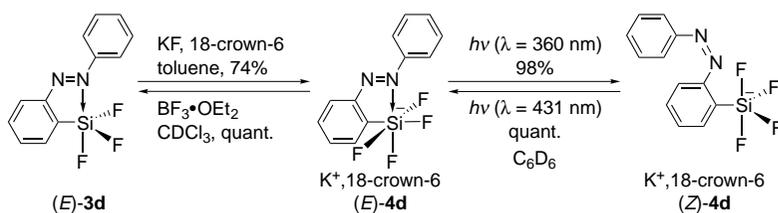


図 4 アゾ基を有するテトラフルオロシリカートの 5 配位と 6 配位間の配位数の光スイッチ

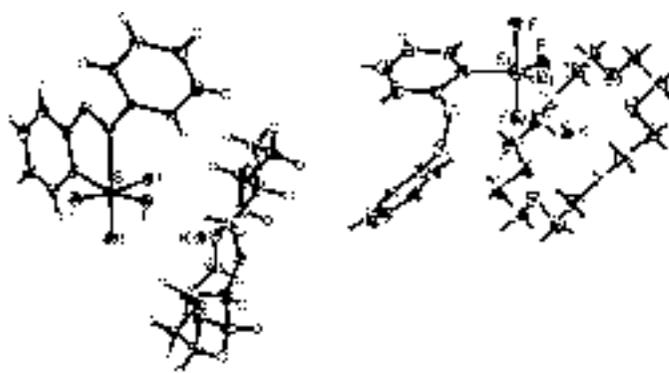


図 5 アゾ基を有するテトラフルオロシリカート (E)-4d と (Z)-4d の ORTEP 図

これまでもアゾベンゼンの光異性化を利用して物性の光スイッチを行った例は多いが、ほとんどの場合に置換基はアゾ基のパラ位やメタ位に位置しており<sup>2</sup>, (*E*)-体と(*Z*)-体のそれぞれにおける置換基の位置関係や方向を制御することで性質の光制御を達成している。従来の例とは異なり、アゾベンゼンの2位に位置する典型元素とアゾ基の孤立電子対の位置関係の変化を利用してケイ素周りの構造を光スイッチしているところが、この系の特徴である。有機置換基をケイ素上に導入した化合物においても、この手法を用いて置換基の方向をスイッチすれば、アゾ基のパラ位の置換基の方向性の制御と組み合わせることで、様々な物性の光制御へと応用できるであろう。

### 3. ケイ素の配位数変換によるジシロキサンの反応の光制御

これまで光照射によってケイ素化合物の構造を制御できることを示したが、では反応性までも制御できるであろうか。先に示したトリフルオロシラン (*E*)-**3d** の安定性について調べると、溶液中で徐々に加水分解し、1,1,3,3-テトラフルオロジシロキサン (*E,E*)-**5** を与えることがわかった(図6)<sup>6</sup>。(*E,E*)-**5**では分子内に二つのアゾベンゼン部位を有するが、アゾベンゼンが結晶中でスタックしやすいことを反映して、結晶中ではケイ素-酸素-ケイ素部位をスペースとしてアゾ基が交差しながら二つのアゾベンゼンが3.4-3.6 nmの距離で重なった配座をとる。ジシロキサン (*E,E*)-**5**は遮光下、室温で2日間静置するとさらにゆっくりと分解し、(*E*)-**3d** とオリゴシロキサン (*E*)-**6n** ( $n = 2, 3$ ) の混合物を与えた。(*E,E*)-**5**は光照射によって反応が促進され、2時間の光照射で(*E,E*)-**5**はすべて消失した。この場合、(*Z*)-**3d** とともに二つのアゾ基が異性化した4配位ジシロキサン (*Z,Z*)-**5** が生成した。(*Z,Z*)-**5**は暗所下、室温で静置すると(*E*)-**3d** を与え、(*E*)-**3d** を与える速度が(*E,E*)-**5**の場合よりも著しく加速した。

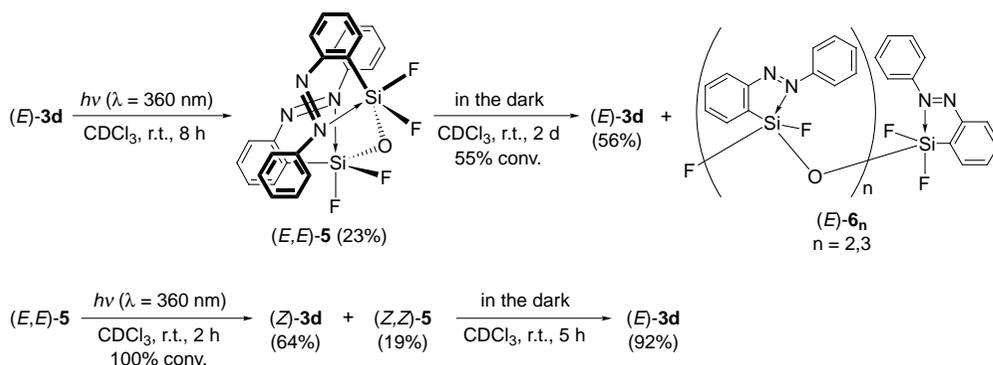
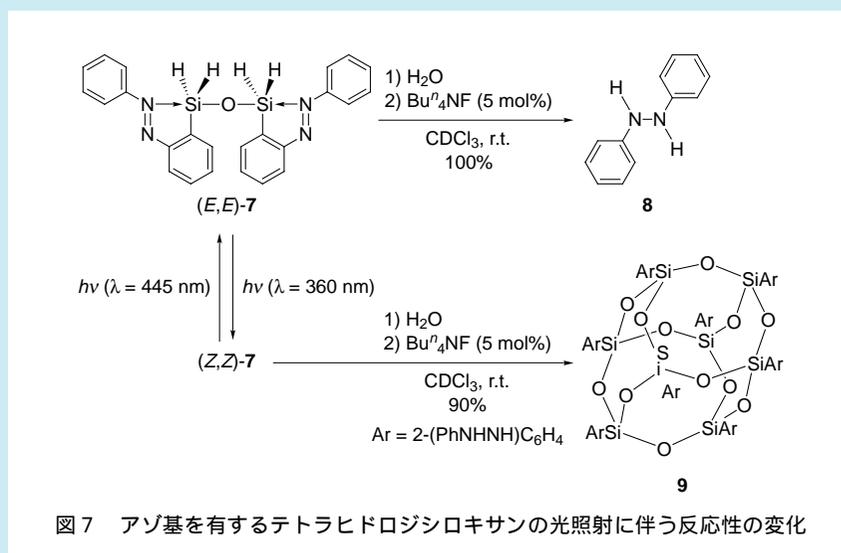


図6 アゾ基を有するテトラフルオロジシロキサンの光照射に伴う反応性の変化

(*E,E*)-**5**のフッ素をすべて水素に置き換えた(*E,E*)-**7**では、光照射の前後でさらに著しい反応性の変化が見られた。(*E,E*)-**7**に対して触媒量のテトラブチルアンモニウムフルオリド(TBAF)存在下、加水分解を行ったところ、炭素-ケイ素結合が切断されてジフェニルヒドラジン**8**が生成した(図7)<sup>7</sup>。一方、光照射によって定量的に生成する4配位ケイ素化合物(*Z,Z*)-**7**に対して同様の反応を試みたところ、アゾ基は還元されるものの、炭素-ケイ素結合は切断されないままのシルセスキオキサン**9**が得られた。すなわち、炭素-ケイ素結合切断を伴う反応性の違いを光照射により制御することが出来た。



#### 4. ケイ素の配位数変換によるアリルシランの反応の光制御

前述の例からもわかるように、有機ケイ素化合物の反応性はケイ素の配位数によって大きく異なることが知られている。反応機構の詳細については省略するが、反応性の違いの原因は、5配位状態や6配位状態ではケイ素と置換基の間の結合は分極した三中心四電子結合となるため、書式の上での形式的な電荷配置とは逆に置換基の求電子性が高くなり、4配位状態よりも活性化されていることにある。通常は系外から試剤を加えてケイ素の配位数を4配位から5配位や6配位へと変化させて高反応性活性種を調製するが、先に述べたとおり、アゾ基を用いれば試剤を加えずともケイ素の配位数制御を光照射のみによって達成することが可能である。そこで、ケイ素試薬を用いた反応として有名な細見 - 櫻井反応<sup>8</sup>の制御を試みるべく、アゾ基の分子内配位を有するアリルシランの反応性の光制御について検討した。

アゾ基を有するアリルジフルオロシラン(*E*)-**10**を合成し、その配位状態を多核NMRやX線結晶構造解析で調べたところ、予想通り(*E*)-**10**ではケイ素が5配位状態であり、光照射によって得られる(*Z*)-**10**では4配位状態であることが確認できた<sup>9,10</sup>。ここで、求電子剤としてベンズアルデヒドを作用させたが、反応はまったく進行しなかった。そこで、(*E*)-**10**の活性化のために18-クラウン-6存在下でフッ化カリウムを作用させたところ、アゾ基がアリル化されたシリカート**11**が生成した(図8)。一方、(*E*)-**10**から(*Z*)-**10**へと光異性化させた後に、暗所で18-クラウン-6存在下でフッ化カリウムを作用させても、反応はまったく進行しなかった。しかし、そこに光を照射すると反応は進行し、(*E*)-**10**の場合と同様に**11**が生成した。5配位の(*E*)-**10**と4配位の(*Z*)-**10**は光照射によって相互に変換できることから、アリルシランの反応が進行するか否を光照射によってスイッチできたと言える。いくつかの対照実験の結果から、(*E*)-**10**からの**11**の生成は、ケイ素原子から窒素原子へのアリル基の転位がγ位で進行する分子内反応であり、反応の進行には窒素の配位によるアリル基の求核性の増大のみならず、ケイ素のルイス酸性の増加、アゾ基の分極の上昇、六員環遷移状態の経由といったことが大きな役割を果たすことが明らかとなった。

アゾ基を基質としてみなせば、アリル化反応を含む上記の多段階反応について、(Z)-体と(E)-体はそれぞれ保護された状態と脱保護された状態に相当し、保護・脱保護を波長の異なる光照射で行ったと言えなくもない。

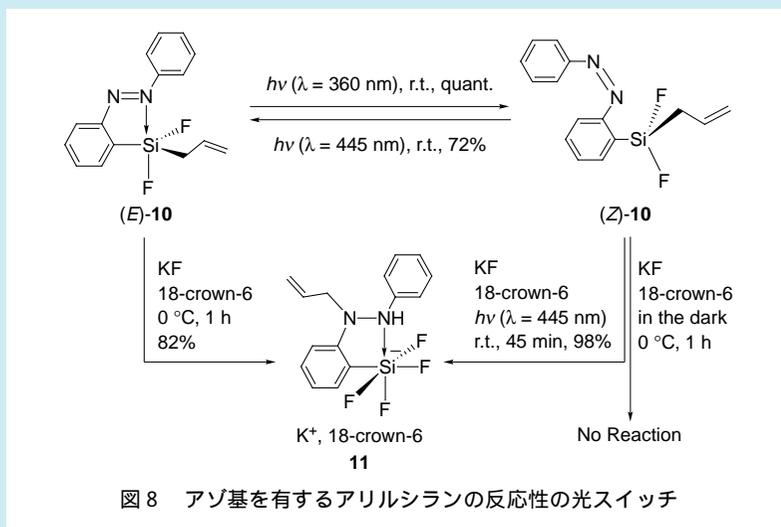
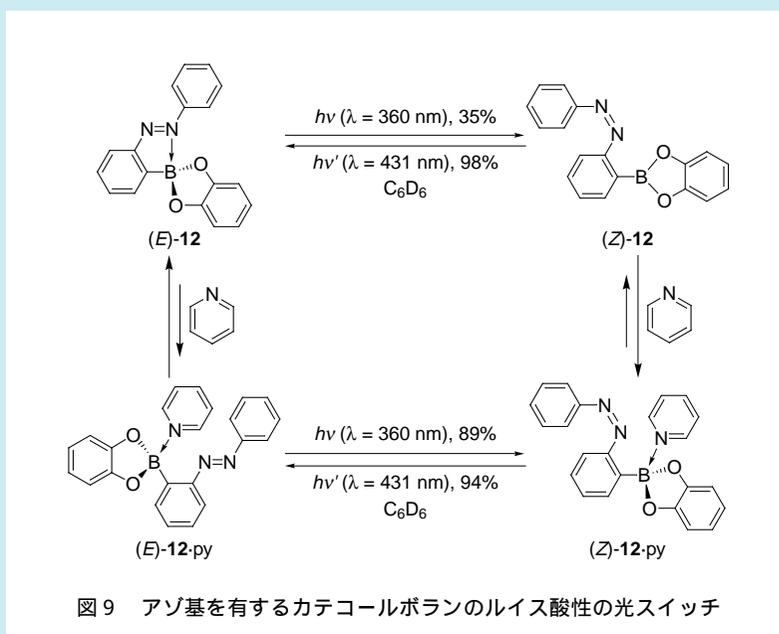


図8 アゾ基を有するアリルシランの反応性の光スイッチ

## 5. アゾベンゼン部位を有するホウ素化合物のルイス酸性の光制御

典型元素部位の活用方法として、ケイ素の場合のように置換基の求核性の増大を利用する他に、典型元素自体の性質を変える方法が挙げられる。例えば、有機ホウ素化合物はルイス酸性を有するため、有機合成においてルイス酸触媒として利用されている。ホウ素化合物をルイス酸触媒とする反応の進行を制御するための基礎研究として、アゾベンゼン部位を有するカテコールボランの配位数を光制御することによって、そのルイス酸性を制御するとともに、ピリジンとの錯形成を指標にしてそのルイス酸性の変化を評価した。

アゾベンゼン部位を有するボロン酸から脱水縮合で調製したカテコールボラン(E)-12のベンゼン溶液に光照射を行ったところ、さほど異性化率は高くないものの、双方向に光異性化が進行することが確認できた(図9)<sup>11</sup>。カテコールボラン(E)-12および(Z)-12に対して1当量のピリジンを作用させたところ、その<sup>11</sup>B NMRは(Z)-12で大きく高磁場シフトし、ピリジンをルイス塩基とする錯体の形成が明らかとなった。それに対して、(E)-12ではピリジンを加えた場合の化学シフト値変化がほとんどなかった。分子内配位によってピリジンの分子間配位が妨げられるため、ピリジンとほとんど錯形成しないと考えられる。また、ピリジンを加えた後も光異性化反応は可逆的に進行した。すなわち、(Z)-12・pyに対して光照射をすると、(E)-12・pyと(E)-12の平衡は(E)-12の方へ大きく偏ることから、カテコールボランと錯形成していた大部分のピリジンはホウ素からはがされたフリーな状態となった。ピリジンの当量を変えた場合の<sup>11</sup>B NMRの化学シフト値から錯形成定数を求めたところ、(E)-12から(Z)-12へと光異性化を行うことによって錯形成定数が約300倍変化することがわかった。このように、ピリジンとの錯形成を指標とした結果から判断して、ホウ素化合物のルイス酸性の光制御に成功したと言える。



## 6. ホスフィノアゾベンゼンと分子内ホスホニウム塩の間の平衡制御

これまで述べたケイ素やホウ素では、アゾ基が求核部位として機能していた。では、アゾ基が求電子部位として機能する場合には、典型元素の配位数制御は可能であろうか。通常の原子価状態で求核剤・ルイス塩基として振る舞う典型元素化合物としては、有機リン化合物がある。例えば、ホスフィン遷移金属への配位子として汎用されている。有機リン化合物の配位数を制御することができれば、遷移金属への配位能力と錯体の触媒活性の発現が制御できるようになると期待される。

そこで、ケイ素やホウ素と同様にリチオアゾベンゼンにクロロジフェニルホスフィンを作用させて合成を試みたが、目的とするホスフィンがまったく得られなかった。合成方法を種々検討した結果、2-ヨードアゾベンゼン(*E*)-1をヒドラゾベンゼンに変換後、ジフェニルホスフィンとのクロスカップリング、硫化、および酸化を経てホスフィンスルフィド(*E*)-14を合成し、そこからトリブチルホスフィンを用いて脱硫反応を行うことで、2-ジフェニルホスフィノアゾベンゼン(*E*)-15が合成できた(図10)<sup>12</sup>。なお、(*E*)-14はリチオアゾベンゼンとジフェニルチオホスフィン酸クロリドとの反応でも合成できる<sup>13</sup>。ホスフィノ基は一般に求電子的ではなく求核的に振舞うため、アゾ基が電子受容体となると期待される。しかし、得られた化合物(*E*)-15は、結晶状態ではアゾ基の窒素原子とリン原子との間に相互作用が見られないホスフィン構造をとっていた。ただし、(*E*)-15のトルエン溶液はサーモクロミズムを示し、100 °Cでは赤色を呈したのに対して、-78 °Cの低温では黒色を呈するという、通常のアゾベンゼンとは異なる挙動を示した。また、<sup>31</sup>P NMRの化学シフト値も顕著な温度依存性を示し、60 °C以上では-9.2 ppmに一重線を与え、20 °Cから-60 °Cではシグナルがブロードとなり、-60 °C以下では30.1 ppmと-10.3 ppmにそれぞれ一重線を与えた。高磁場側のシグナルはホスフィン構造に帰属され、低磁場側のシグナルはGIAO計算で予想した値との比較から分子内ホスホニウム塩16に帰属された。この

分子内ホスホニウム塩 **16** は、ホスフィン部位がアゾ基へと分子内攻撃することにより生成したものと考えられる。低温での黒色は双性イオンである **16** の分子内電荷移動遷移に相当し、高温での赤色は (*E*)-**15** のアゾ基の  $\pi - \pi^*$  遷移に由来すると考えられる。

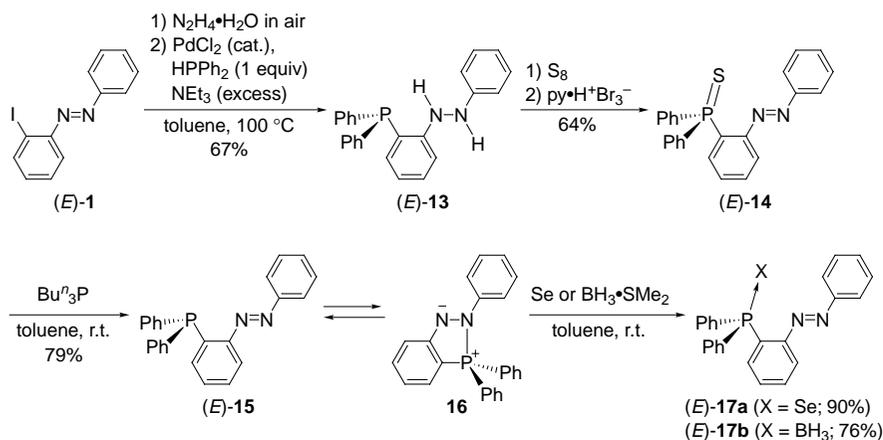
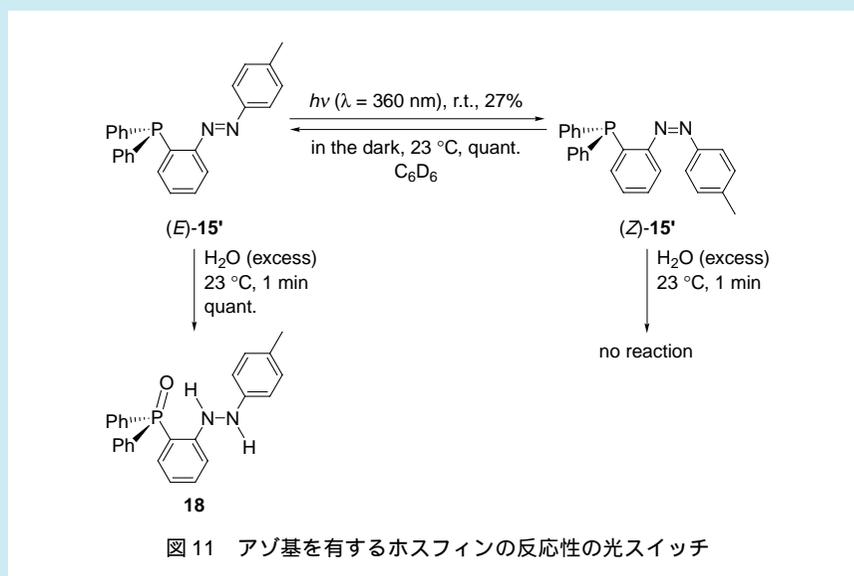


図 10 アゾ基を有するホスフィンの合成とその分子内ホスホニウム塩との平衡

これらの結果を考慮すると、室温ではホスフィン (*E*)-**15** と分子内ホスホニウム塩 **16** が平衡状態にあることがわかった。昇温すると平衡が (*E*)-**15** へ寄り、降温すると **16** へ寄るというように、温度を変化させることでホスフィン (*E*)-**15** とホスホニウム塩 **16** の間の平衡を制御できた。ここで、平衡状態にある反応溶液に対して単体セレンおよび  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  を作用させると、ホスフィンセレニド (*E*)-**17a** およびホスフィンボラン (*E*)-**17b** がそれぞれ生成し、通常のホスフィンとしての反応性を有していることが示された。しかし、通常のホスフィンとは異なり、容易に水との反応が進行する。例えば、4'位にメチル基を有する類縁体 (*E*)-**15'** では微量でも水が存在すると、アゾ基が還元されたホスフィンオキシド **18** が速やかに生成した。つまり、2-ホスフィノアゾベンゼンから誘導される分子内ホスホニウム塩は、光延反応<sup>14</sup> の中間体と同様の性質を示すことが確認できた。すなわち、反応性からもホスフィンと分子内ホスホニウム塩の間の平衡の存在が支持された。

では、光による配位数制御が可能であるかということ、(*E*)-**15** に照射しても異性化は進行しなかった。ただし、メチル基を有する (*E*)-**15'** では光異性化が進行し、(*Z*)-**15'** を与えた (図 11)<sup>13</sup>。ここで、(*E*)-**15'** と (*Z*)-**15'** の水との反応の様子を追跡すると、(*E*)-**15'** は速やかに水と反応して、1分後には完全に消失したのに対して、(*Z*)-**15'** ではまったく変化が見られなかった。(*Z*)-**15'** でも最終的には熱異性化が起こるために **18** を与えるが、限定された時間内では分子内ホスホニウム塩との間の平衡という反応性を光制御することができた。

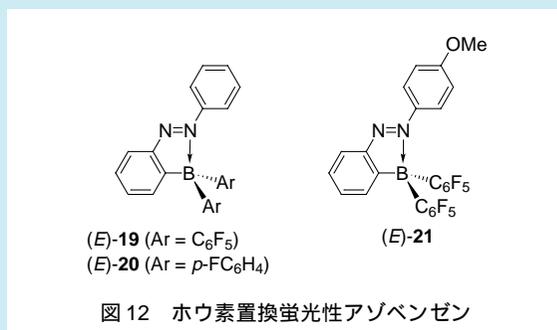


## 7. ホウ素置換基を有する蛍光性アゾベンゼンの開発

これまで述べてきたように、2 位に典型元素置換基を有するアゾベンゼンは黄色、橙色、赤色、黒色といった多彩な色を示す。実際、アゾベンゼンは置換基を変えることでさらに多様な色彩を呈し、アゾ染料の基本骨格となっている。アゾ染料は世界の染料の工業生産量のうちの約半分にも達し、染料の分野では重要な位置を占めている。色素の中には光を吸収するだけでなく、吸収した光を蛍光として放出する蛍光性色素も存在するが、アゾベンゼンでは光異性化が進行するために、光を照射しても室温では有意な蛍光を示さない。アゾベンゼンを配位子とするパラジウム錯体<sup>15</sup>や会合体<sup>16</sup>を形成する場合には弱いながらも例外的に蛍光を発することが報告されているものの、パラジウム錯体の蛍光量子収率はわずか  $10^{-5} \sim 10^{-3}$  程度に過ぎない。

我々はアゾ基の窒素と典型元素の間の相互作用が保持されつつ光異性化を起こすアゾベンゼン化合物の合成を行ってきたが 2 位にホウ素置換基を有するアゾベンゼンの場合にはケイ素の場合と比較して異性化率がかなり低く、より効率的に光異性化するホウ素置換アゾベンゼン化合物を探索する必要があった。その一環としてアゾベンゼンの芳香環上の置換基やホウ素上の置換基を種々検討し、置換基の種類と分光学的性質の関係について調べていたところ、アゾベンゼンの 4' 位に電子供与基を有する場合や、ホウ素上に電子求引基を有する場合には 3 配位と 4 配位の間の平衡が 4 配位の方に偏り、吸収スペクトルにおける赤色シフトの程度が大きくなるということがわかった。しかも、配位結合の強さが強くなるにつれて異性化率は低くなり、化合物によっては異性化が進行しなくなった。そのため、当初の目的であった配位数制御には不適切であるという結果となった。しかし、異性化しない化合物のうち、二つのペンタフルオロフェニル基を有するホウ素置換アゾベンゼン (E)-19 では、その溶液が室内光の下で緑色の蛍光を発することを見出した (図 12)<sup>17</sup>。蛍光量子収率を測定すると、ヘキサン溶液中、室温で

0.23 とアゾベンゼンとしてはかなり高い値であった。ここで、ペンタフルオロフェニル基を *p*-フルオロフェニル基に変えた (*E*)-**20** では、まったく蛍光を示さなかった。窒素 - ホウ素配位結合の強さと蛍光の強さとの関連が予想されたので、芳香環上の置換基を種々検討したところ、アゾベンゼンの 4 位にメトキシ基を有する化合物 (*E*)-**21** はさらに蛍光強度が強く、ヘキサン溶液中、室温での蛍光量子収率が 0.76 となった。この値はアゾベンゼン誘導体としては史上最高の値である。無置換アゾベンゼンの蛍光量子収率として報告されている値と比較すると、約 3 万倍も効率よく蛍光発光することとなる。



このホウ素置換アゾベンゼンが蛍光を示す原因を理論計算と実験によって明らかにした。窒素 - ホウ素配位結合によってアゾベンゼンの構造変化を抑制するとともに、窒素の *n* 軌道の準位を下げて  $\pi$  軌道の準位を相対的に上げることで、 $\pi - \pi^*$  遷移に基づく一重項励起状態が基底状態からの最低励起一重項状態となる。その結果、最低励起一重項状態から基底状態への遷移が許容遷移となり、吸収した光エネルギーを蛍光として効率よく取り出すことができたと考えられる。

この研究を始めたときにはアゾベンゼンにホウ素置換基を導入することで蛍光性を示すようになることを予想していなかったが、アゾベンゼンを配位子とするパラジウム錯体よりも顕著に強い蛍光を発する。高価なパラジウムの手を借りずとも、典型元素の力をもってアゾベンゼンに対してより強い蛍光特性を与えることが可能となった。

## 8. おわりに

光照射によるアゾベンゼンの異性化を鍵として、典型元素化合物の性質や構造をスイッチさせる方法のモデルを紹介した。本手法は他の典型元素へと応用可能であると考えられ、紹介した典型元素以外にも各元素固有の特性を動的に制御できると期待される。この考え方をきっかけに新たな典型元素化合物における実用的な配位数制御手法を開発できれば、典型元素の配位状態に応じた活性化と不活性化の手法を利用した反応制御へと応用が可能となるはずである。ホウ素上のマスキング・アンマスキングによる有用な合成方法の開発が最近報告されており<sup>18</sup>、そのような用途に応用できれば幸いである。本研究内容はあくまでも基礎的な内容であり、直接的にすぐに応用へと結びつくものではない。ただ、従来とは異なる考え方を含んでいるつもりなので、このような考え方が何かのきっかけとしてお役に立てば幸いである。また、典型元素化合物と格闘する過程で、蛍光性アゾベンゼンという予想しなかった副産物まで得ることができた。典型元素化合物の世界には、機能性材料への応用が期待できる宝の鉱脈が発掘されずに眠っているに違いない。

以上、本寄稿論文で紹介してきた研究は東京大学大学院理学系研究科化学専攻において遂行されたものであり、文献に記載したすべての学生の真摯な努力に深く感謝する。

## 参考文献

1. (a) Tamao, K.; Ishida, N.; Tanaka, T.; Kumada, M. *Organometallics* **1983**, *2*, 1694. (b) 玉尾皓平, 有機合成化学協会誌, **1988**, *46*, 861.
2. (a) *Molecular Switches*; Feringa, B. L., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2001. (b) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348. (c) Feringa, B. L.; van Delden, R. A.; Koumura, N.; Geertsema, E. M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1789. (d) Ichimura, K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1847.
3. Kano, N.; Komatsu, F.; Kawashima, T. *Chem. Lett.* **2001**, 338.
4. Kano, N.; Komatsu, F.; Yamamura, M.; Kawashima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7097.
5. Kano, N.; Komatsu, F.; Kawashima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10778.
6. Kano, N.; Yamamura, M.; Komatsu, F.; Kawashima, T. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 192.
7. Yamamura, M.; Kano, N.; Kawashima, T. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4033.
8. (a) Hosomi, A.; Sakurai, H. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1295. (b) Hosomi, A. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 200.
9. Kano, N.; Yamamura, M.; Kawashima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6250.
10. Yamamura, M.; Kano, N.; Kawashima, T. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 313.
11. Kano, N.; Yoshino, J.; Kawashima, T. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3909.
12. Yamamura, M.; Kano, N.; Kawashima, T. *Inorg. Chem.* **2007**, *45*, 6497.
13. Yamamura, M.; Kano, N.; Kawashima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11954.
14. (a) Mitsunobu, O. *Synthesis* **1981**, *1*, 1. (b) Hughes, D. L. *Organic Reactions*; Wiley: New York, 1992; Vol. 42, pp 335-656.
15. (a) Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H.; Grutsch, P. A.; Santhanam, M.; Kutal, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8153. (b) Ghedini, M.; Pucci, D.; Crispini, A.; Aiello, I.; Barigelletti, F.; Gessi, A.; Francescangeli, O. *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 565.
16. (a) Shimomura, M.; Kunitake, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5175. (b) Han, M.; Hara, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10951.
17. Yoshino, J.; Kano, N.; Kawashima, T. *Chem. Commun.* **2007**, 559.
18. Noguchi, H.; Hojo, K.; Suginome M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8153.

### 執筆者紹介

狩野 直和 (Naokazu Kano)

東京大学 大学院理学系研究科 准教授

[ご経歴] 1993年 東京大学理学部化学科卒業, 1998年 同大学大学院理学系研究科博士課程修了(指導教官, 岡崎廉治), 1998年 電気通信大学電気通信学部助手, 1998年 東京大学大学院理学系研究科助手, 2006年 マサチューセッツ工科大学博士研究員, 2007年より現職。理学博士。

2004年 有機合成化学協会研究企画賞, 2005年 ケイ素化学協会奨励賞

[ご専門] 有機元素化学

川島 隆幸 (Takayuki Kawashima) 東京大学 大学院理学系研究科 教授

[ご経歴] 1969年 東京大学理学部化学科卒業, 1974年 同大学大学院理学系研究科博士課程修了(指導教官, 稲本直樹), 1974年 同大学理学部助手, 1976年 アイオワ州立大学博士研究員, 1977年 ヌタ大学博士研究員, 1990年 同大学理学部講師, 1992年 同大学助教授, 1998年より現職。理学博士。

[ご専門] 有機反応化学