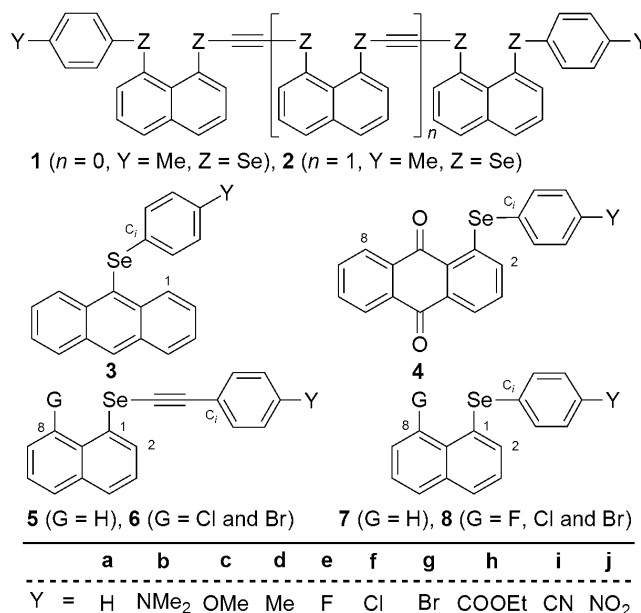


氏名（本籍）	山根 健太郎（和歌山県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第28号
学位授与日付	平成21年3月25日
専攻	システム工学専攻
学位論文題目	Construction of Combined System by Ethynyl Insertion in Extended Hypervalent Interactions at Naphthalene 1,8-Positions: Experimental and Theoretical Investigations 【邦題】ナフタレンの1,8-位における拡張超原子価結合にエチニル基を介在させた多原子直線状結合系の構築：実験的および理論的研究
学位論文審査委員	(主査) 教授 中西 和郎 (副査) 教授 坂本 英文 准教授 奥野 恒久

論文内容の要旨

【第1章 緒言】 非結合相互作用等の弱い相互作用は分子の微細構造を制御し、物質に高い機能を発現させることから盛んに研究がなされている。そのなかで私は第16族元素が関与する非結合相互作用を活用した、よく知られている3中心4電子(3c-4e)超原子価結合を更に拡張させた拡張超原子価結合に、様々な分野で用いられているエチニル結合を介在させた、多原子直線状結合系の構築を目指している。本研究ではその出発点として



1-(8-*p*-MeC₆H₄SeC₁₀H₆)Se(C≡CSeC₁₀H₆Se)_nC≡CSe-(C₁₀H₆SeC₆H₄Me-*p*-8')-1' [1 ($n = 0$) and 2 ($n = 1$)]を分子設計し、その構造決定因子について検討を行った。本研究を進める上で溶液中での構造解析の基準として、9-(arylselanyl)anthracenes [9-(*p*-YC₆H₄Se)Atc: 3]および1-(arylselanyl)anthraquinones [1-(*p*-YC₆H₄Se)Atq: 4]の¹Hおよび¹³C NMR化学シフトの有用性を明らかにした。またこれまでに報告例の少ない、エチニルカルコゲニル基についての基礎的な知見を得るため、8-substituted-1-(arylselanyl)naphthalene [1-(*p*-YC₆H₄C≡CSe)C₁₀H₇: 5 and 8-G-1-(*p*-YC₆H₄C≡CSe)C₁₀H₆: 6, $G = \text{Cl}$ and Br , $Y = \text{H}$ (a), OMe (c), Me (d), F (e), Cl (f), CN (i) and NO₂ (j)]を合成し、構造決定因子について検討を行った。また既に明らかにされているエチニル基を有さない8-substituted-1-(arylselanyl)naphthalene [1-(*p*-YC₆H₄Se)C₁₀H₇: 7 and 8-G-1-(*p*-YC₆H₄Se)C₁₀H₆: 8]との比較検討も行った。

【第2章 アリール基による配向効果の検討】 3および4は溶液および固体状態において、アントラセン環およびアントラキノン環とSe-C(Ar)とのなす角が90°の場合をA構造、180°の場合をB構造とし、またアリール基とSe-C(Atc)およびSe-C(Atq)が直交した場合をpd、平行した場合をpl構造と定義すると、すべての置換基Yでそれぞれ(A: pl)、(B: pd)構造を有する。このことを用いて⁷⁷Se NMR化学シフトδ(Se)から、アリール基に

よる配向効果およびその支配因子について既に明らかにされている。今回その発展として、従来から行われてきた¹Hおよび¹³C NMR化学シフト $\delta(\text{H})$ 、 $\delta(\text{C})$ を用いた解析法の適応範囲と限界、またアリール基による配向効果とその支配因子について検討を行った。その結果**3**、**4**が溶液状態での構造解析においてそれぞれ(A: pl)、(B: pd)構造の基準として非常に有用であることが明らかとなった。

【第3章 1-(アリールエチニルセラニル)ナフタレンの構造におけるエチニル基の効果】 **5**を合成し、構造決定因子について検討を行った。X線結晶構造解析の結果、図1に示したように置換基Yが電子供与性基である場合はA構造、電子吸引性基である場合にはB構造をとっていた。この結果は**7**の系と比較すると、全く逆の結果であった。結晶パッキングの観点から検討を行ったところ、**5a,c** および**d**は二量体構造をとっていた。量子化学計算の結果、**5a,c**および**d**は分子自

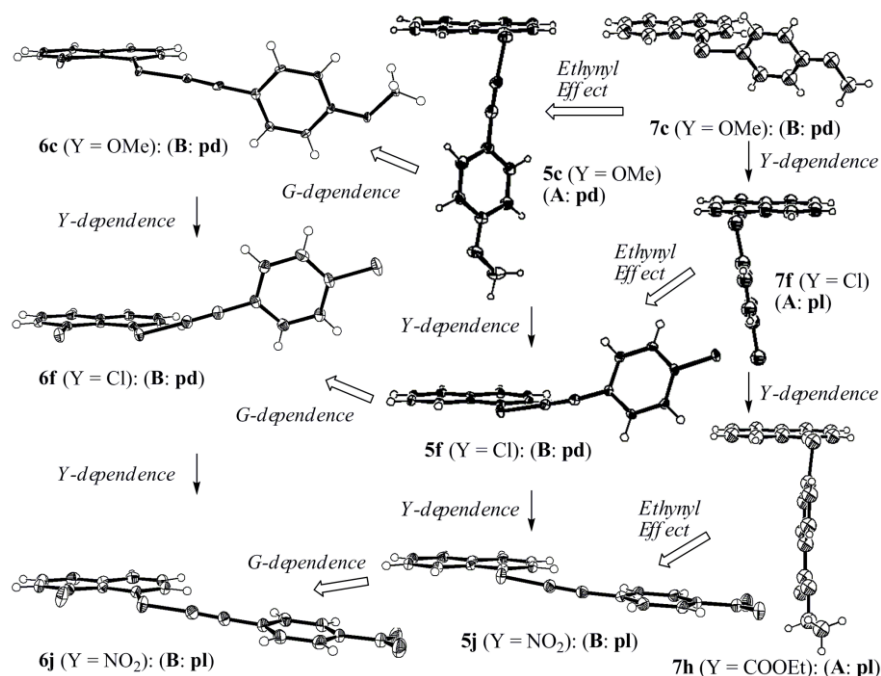


Figure 1. Summary of X-ray crystallographic analyses in 5-7.

体の安定性に加え、二量体構造をとることによる $\pi(\text{C}_{6A})\cdots\sigma^*(\text{Se}_{2B}-\text{C}_{sp})$ 型の3c-4e相互作用およびナフタレン環どうしによる π -stackingの効果が構造の安定化に寄与していることが明らかとなった。

【第4章 8-G-1-(アリールエチニルセラニル)ナフタレンの微細構造決定因子としての $n_p(\text{G})\cdots\sigma^*(\text{Se}-\text{C}_{sp})$ 3c-4e相互作用の役割】 次にナフタレンの8位に孤立電子対をもつハロゲンを導入した**6**を合成し、その構造への寄与について検討を行った。X線結晶構造解析の結果、図1に示したようにすべての置換基YでB構造をとっており、既に明らかにされている**8**の系と同様の結果であった。またSe-Clの距離がファンデルワールス半径の和より0.7 Å程度短かった。量子化学計算の結果から $n_p(\text{G})\cdots\sigma^*(\text{Se}-\text{C}_{sp})$ 3c-4e結合が構造の安定化に寄与していると明らかになった。また**5**、**6**の溶液状態での構造について、第2章で基準として有用であることを明らかにした**3**、**4**を用い解析を行ったところ、**5**は主にA、**6**はフェニル基の回転はあるがB構造に平衡が偏った構造であると解析された。

【第5章 エチニル基を介在した拡張超原子価結合系の構築とその一次元構成単位としての展開】

最後に**1**、**2**を合成し、これまでの知見を元に構造決定因子について検討を行った。図2に**1**のX線結晶構造解析の結果を示した。セレン原子間の距離はファンデルワールス半径の和より0.7 Å程度短く、Se---Se-C≡C-Se---Seの6原子がほぼ直線状に配列した構造であった。量子化学計算の結果から**1**が6c-10e多原子直線状結合を有し、構造の安定化に寄与していることが明らかとなった。また溶液状態の構造についてNMR化学シフトおよび量子化学計算を用い検討を行った。**1**、**2**ともにセレン原子と

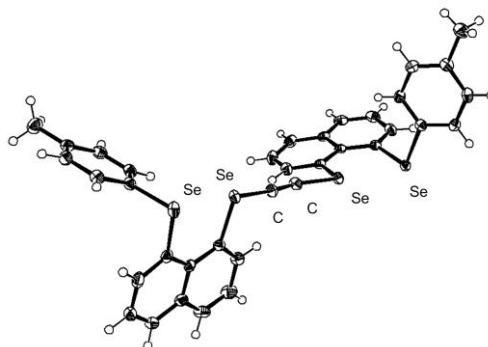


Figure 2. ORTEP drawing of **1** (50% probability thermal level).

エチニル基が直線状に配列した構造を有しており、溶液状態においてもそれぞれ6c-10e、10c-16e多原子直線状結合を有すると期待できる結果であった。

これらの結果は今後エチニル基が介在した拡張超原子価結合系の一次元構成単位としての展開が期待できる。

論文審査の結果の要旨

本研究は、第16族元素による拡張超原子価結合とエチニル基との複合材料を開発するための出発点を確立したものである。

第1章は、論文全体の緒言として、よく知られている超原子価結合をさらに拡張させた拡張超原子価結合に、様々な分野で用いられているエチニル結合を介在させた複合材料の開発とそれに伴う多原子直線状結合系構築の重要性を述べている。第2章では、多原子直線状結合系構築に際し、溶液状態での構造をNMR解析によって行えるよう、 ^1H および ^{13}C NMR化学シフトを用いた解析法の提案とその適応範囲や限界について言及している。第3章および第4章では、多原子直線状結合系構築のための基礎研究としてエチニル基導入による化合物の微細構造を決定する因子を解明している。これらの知見をもとに、第5章ではエチニル基を介在した多原子直線状結合系の構築に成功し、その一次元構成単位としての展開についてまとめている。実験面および理論面からアプローチによりエチニル基を有する超分子等の複合材料開発のための基礎を確立した。

本論文は、新規性、独創性ある成果であり、博士論文として十分な水準にある。このことは、権威ある論文誌に研究論文が公表され、国内外の学会において数多くの口頭発表等がなされていることから明らかである。

以上の研究成果から判断して、学位審査委員会の審査により本論文は博士論文として十分な水準にあると判断した。

最終試験の結果の要旨

平成21年2月4日に公聴会を開催し、全審査員出席のもとに学位申請者に対し、論文内容およびこれに関する事項について試問を行い、最終試験とした。申請者は、質問内容をきちんと把握し、適切な応答を行った。この際、本論文に全体の総括を追記するようにとの意見があり、その修正を加えて、学位論文として製本することとなった。この結果を受けて、学位審査委員会は最終判定会議を開催し、全員一致で最終試験を「合格」と判定した。