

氏名（本籍）	谷奥 章人（和歌山県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第62号
学位授与日付	平成25年3月26日
専攻	システム工学専攻
学位論文題目	Structural Features of Organic Chalcogenide Dihalides and Organic Selenium Compounds with Two Se Atoms in Proximity in Space: Experimental and Theoretical Investigations 【和訳】有機カルコゲン化合物のジハライドおよび空間的に近い位置に2個のセレン原子を有する有機セレン化合物における構造特性：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 橋本 正人 准教授 林 聡子

## 論文内容の要旨

【第1章 緒言】 近年、第2周期元素およびより高周期な元素の関与する化合物は、その化学的および構造特性から反応化学、構造化学、材料化学の分野で急速に発展してきた。硫黄やセレン等の第16族元素を含む有機カルコゲン化学における重要な課題の一つは、カルコゲン原子の関与する非結合相互作用の解明にある。非結合相互作用に代表される比較的弱い相互作用は分子の微細構造の制御や高機能性の発現など多くの化学現象に重要な役割を担っているためである。有機カルコゲニドとハロゲンの反応およびそれら付加体の構造に見られる超原子価結合はその一例であり、国内外で広く研究されている。そこで有機カルコゲン化合物のジハライドおよび空間的に近い位置に2個のセレン原子を有する有機セレン化合物を合成し、それらの構造特性を実験および理論の両面から解明・実証することを目指した。

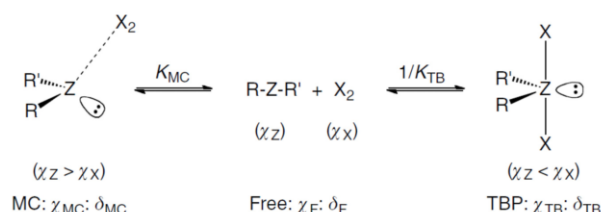
【第2章 溶液中における有機カルコゲニドのハロゲン付加体の構造と結合様式の解明】 まず溶液中における有機カルコゲニドのハロゲン付加体の構造とその結合様式を決定するための基礎的かつ簡便な方法の構築を目指した。すなわち、溶液中における有機カルコゲニドのハロゲン付加体の構造についてNMR法を駆使して詳細に研究した。Table 1に示したように、カルコゲン原子周辺の電子的および立体的状態を加味した指標は理論的にも裏付けられ、溶液中における多様な有機カルコゲニドとハロゲンからなる付加体の構造に適応可能であることを実証した。

【第3章 1,2-ビス(アリールカルコゲナ)ベンゼンの微細構造とその支配因子の解明】 2章で論じたドナー性分子中において2つのカルコゲン原子が近接空間に位置した場合、どのような相互作用が支配因子となるかを研究した。標的化合物を1,2-Bis(arylchalcogena)benzenes [1,2-(*p*-YC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Z)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **3-1** (Z = Se), **3-2** (Z = S), and **3-3** (Z = O)]として、

**Table 1.** Summary of the general rule on the basis of electronegativity<sup>a</sup>

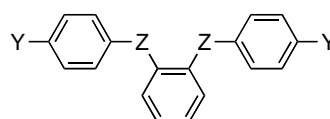
M ( $\chi_x$ )	F (4.10)	Cl (2.83)	Br (2.74)	I (2.21)
O (3.50)		MC	MC	MC
S (2.44)	TBP	TBP	MC	MC
Se (2.48)	TBP	TBP	TBP	MC
Te (2.01)	TBP	TBP	TBP	TBP

<sup>a</sup> Values proposed by Allred-Rochow are employed.

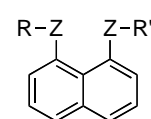


**Table 2.** Structures of **3-1–3-6** in crystals

	a	b	c	d	e	R, R'	Me, Me	Me, Ph	Ph, Ph
<b>3-1</b>	-	BB	BB	AB	AB	<b>3-4</b>	CC	CC	AB
<b>3-2</b>	-	-	CC	-	AA	<b>3-5</b>	CC	AB	AB
<b>3-3</b>	(AB)	(BB)	-	-	CC	<b>3-6</b>	BB	AB	AB

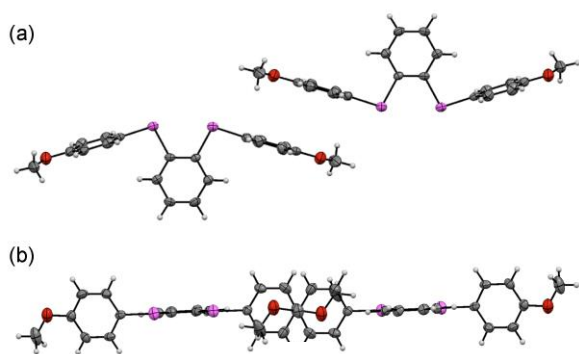


<b>3-1</b> (Z = Se)					
<b>3-2</b> (Z = S)	a	b	c	d	e
<b>3-3</b> (Z = O)	Y = H	OMe	Cl	CN	NO <sub>2</sub>

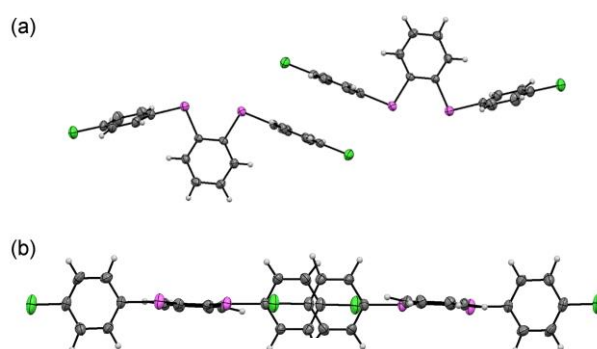


<b>3-4</b> (Z = Se)
<b>3-5</b> (Z = S)
<b>3-6</b> (Z = O)

それらを合成し、結晶中における構造とその決定因子を研究した。1,2-Bis(chalcogena)- naphthalenes [1-RZ-8-R'ZC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>; **3-4** (Z = Se), **3-5** (Z = S), and **3-6** (Z = O)]を比較化合物として、ベンゼン系における相互作用を分類、解析した。**3-1-3-6**の固体状態の構造をTable 2にまとめた。Zが硫黄の**3-2c**およびZがセレンの**3-1d**および**3-1e**ではナフタレン系から予想される構造が観測されたのに対して、**3-1b**および**3-1c**では、予想に反しBB構造が観測された。これら構造について、量子化学計算およびクリスタルパッキング効果の寄与を含めて検討した。その結果、**3-1b**では置換基Yの電子的効果によって構造が支配されていること、**3-1c**ではYの電子的効果および分子間 $\pi$ - $\pi$ 相互作用の両方が構造安定化に寄与していることを明らかにした (Fig. 1およびFig. 2参照)。また溶液中における**3-1** (Z = Se)の構造についても<sup>77</sup>Se NMR法を駆使して研究した。



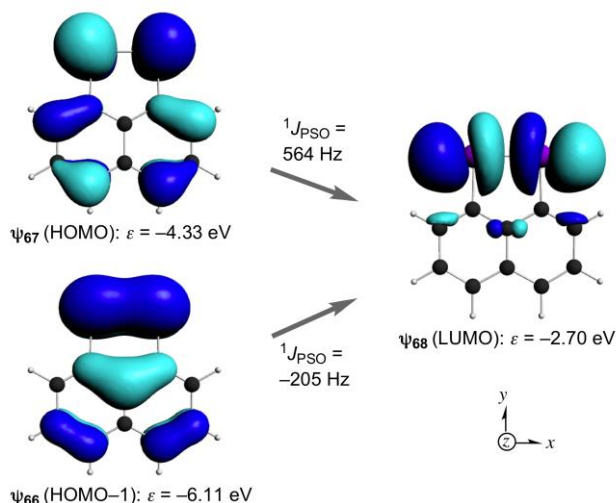
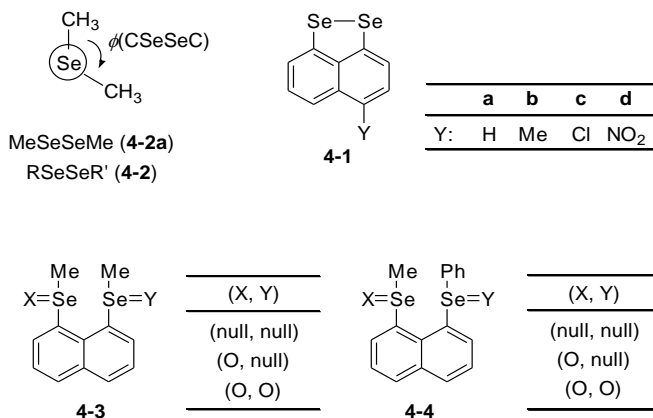
**Fig. 1.** Crystal packing of **3-1b**: (a) side view and (b) top view.



**Fig. 2.** Crystal packing of **3-1c**: (a) side view and (b) top view.

【第4章 セレン化合物のスピン-スピン結合定数(<sup>n</sup>J(Se, Se)(n = 1-4))の解釈】 2章および3章において、セレン化合物の溶液中での構造解析に<sup>77</sup>Se NMR法は大変有用であった。ケミカルシフト $\delta$ (Se)は、化合物の構造変化に非常に敏感である所以である。一方、セレン原子間のスピン-スピン結合定数(<sup>n</sup>J(Se, Se))は核間の電子相関に依存するため、結合核周辺の重要な情報を提供してくれる。そこで空間的に近い位置に2個のセレン原子を有する4-置換ナフト[1,8-c,d]-1,2-ジセレンオール(**4-1**; Y = H (a), Me (b), Cl (c), NO<sub>2</sub> (d))を合成し、<sup>1</sup>J(Se, Se)を測定したところ、既報のジメチルジセレンド誘導体(**4-2**) ( $\leq 67$  Hz)と比較して極めて大きい値を与えた。一方、非結合相互作用を介する<sup>n</sup>J(Se, Se)では、ナフタレン系で大きな<sup>4</sup>J(Se, Se)が観測されており、関連性に興味をもたれる。そこで、分子軌道法に基づいた結合および非結合間の<sup>n</sup>J(Se, Se)(n = 1-4)について研究した。MeSeSeMe(**4-2a**)をモデルとして量子化学計算を行った結果、<sup>1</sup>J(Se, Se)は典型的な二面角( $\phi$ (C<sub>Me</sub>SeSeC<sub>Me</sub>))依存性を示した。またFig. 3に示したように**4-1a**の<sup>1</sup>J(Se, Se)に対する寄与はPSO項が最も大きく、HOMO  $\rightarrow$  LUMOとHOMO-1  $\rightarrow$  LUMO遷移が支配的であった。他方、<sup>4</sup>J(Se, Se)に対する寄与はFC

**Chart 1**



**Fig. 3.** MO analysis of <sup>1</sup>J<sub>PSO</sub>(Se, Se; **4-1a**): main contributions from the  $\psi_{67}$  (HOMO)  $\rightarrow$   $\psi_{68}$  (LUMO) and  $\psi_{66}$  (HOMO-1)  $\rightarrow$   $\psi_{68}$  transitions are depicted.

項が支配的であった。 $^2J(\text{Se}, \text{Se})$ は二面角依存性を示し、 $^3J(\text{Se}, \text{Se})$ は、FC項が支配的であることを実験および理論の両面から解明・実証した。

## 論文審査の結果の要旨

近年、第3周期以上の高周期元素の関与する化合物は、その化学的および構造的な特性から反応化学、構造化学、材料化学等の分野で急速に発展してきた。硫黄やセレン等の第16族元素を含む有機カルコゲン化学における重要な課題の一つは、カルコゲン原子の関与する弱い相互作用の解明にある。閉殻的相互作用に代表される弱い相互作用は分子の微細構造の制御や高機能の発現等の多くの化学現象に重要な役割を担っているためである。とりわけ、有機カルコゲニドとハロゲンの反応およびその付加体の構造は、両元素のもつ特性と密接に関連するため極めて重要な研究対象であり、国内外で広く研究が行われている。

本研究では、有機カルコゲン化合物のジハライドの溶液状態における構造を決定するために不可欠な基準を、NMR化学シフトを適用して実験的に確立し、その理由を理論的に解明・証明した。この成果は、有機典型元素化合物の溶液状態の構造をNMR法により解明する重要な出発点を確立したといえる。また空間的に近い位置に2個のセレン原子を有する種々の有機セレン化合物を合成し、X線結晶構造解析法を用いて、その固体状態における構造を決定した。さらにそれらの構造的な特性を実験および理論の両面から解明・実証した。このことは、この分野における今後の研究の基盤を確立したといえる。

学位審査委員会は、以上の研究成果は、博士論文として十分な水準にあると判断した。なお、学位論文はこれまでの審査過程における指摘を念頭に改訂された。

## 最終試験の結果の要旨

平成25年2月8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、やや分野の異なる研究者からの質問に対しても適切に応答を行った。本公聴会の問答をふまえて修正等を行い、学位論文を完成することとなった。この結果を受けて、学位審査委員会は同日に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。