

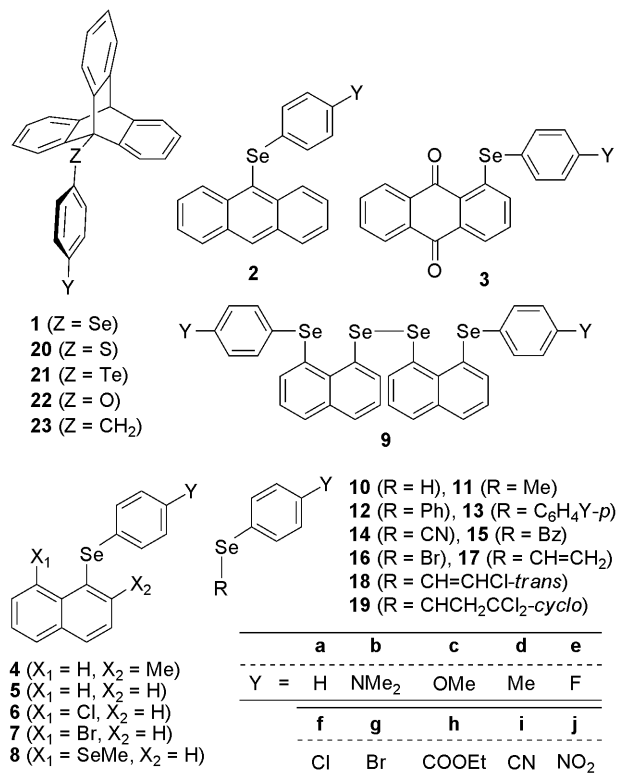
氏名（本籍）	中本 貴士（和歌山県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第26号
学位授与日付	平成21年3月25日
専攻	システム工学専攻
学位論文題目	Orientational Effect in Aryl Selenides: Structural, Spectroscopic, and Theoretical Investigations Based on 9-Arylselanyltriptycenes 【邦題】アリアルセレニドにおける配向効果：9-(アリアルセラニル)トリプチセンを用いた構造決定、分光学的および理論的研究
学位論文審査委員	(主査) 教授 中西 和郎 (副査) 教授 桶矢 成智 准教授 大須賀 秀次

論文内容の要旨

【第1章】 核磁気共鳴 (NMR)分光法は、化学の様々な分野において有用な研究手段として確立されており、NMR 化学シフトは、日常的に反応の追跡や構造決定など幅広く活用されている。⁷⁷Se

NMR 化学シフト ($\delta(\text{Se})$)の値は、セレン化合物の構造に敏感であるため、有効な構造解析の手段として用いられている。しかしながら、 $\delta(\text{Se})$ の実験値から溶液中の微細構造を決定することは困難である。したがって、 $\delta(\text{Se})$ に基づく溶液中の構造決定は興味深い研究課題といえる。種々のアリアルセレニド (ArSeR , $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Y}-p$)において、Ar 基の配向が $\delta(\text{Se})$ に大きく影響することが知られている。ArSeR における Ar 基の配向は2つに分類できる。1つは Se-C_R結合と Ar 基平面が同一平面となる配座、もう一方は互いに直交する配座である。以下、各々を平面型

Chart 1

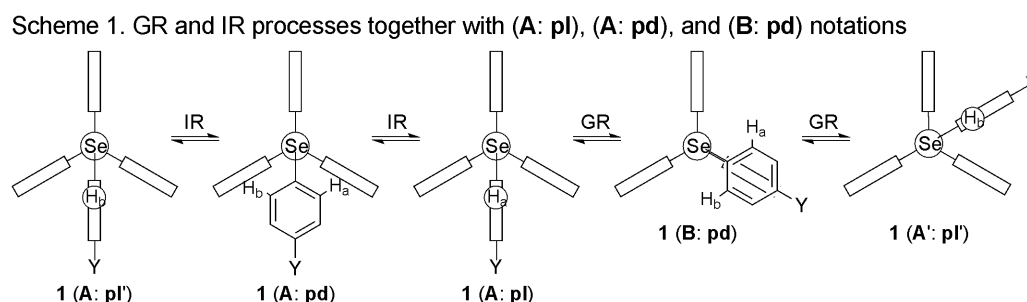


(planar: **pl**)構造、直交型 (perpendicular: **pd**)構造と表す。配向効果に着目すると、溶液中のセレニドの構造がよく理解できる。そのためには、**pl**および**pd**構造に固定された化合物を解析の基準として適用する必要がある。今回、**pl**構造の基準として9-(アリアルセラニル)トリプチセン (ArSeTpc:

1)を適用した (Chart 1 参照)。これまでに **pl** および **pd** 構造の基準として、それぞれ 9-(アリールセラニル)アントラセン (**2**)および 1-(アリールセラニル)アントラキノン (**3**)が実験的、理論的に確立されている。

本研究では、**1** をもとにアリールセレニドにおける配向効果の詳細を明らかにすることを目的とした。2 章では、**1** の立体化学を詳細に検討した。第 3 章では、**1** を **pl** 構造の新たな基準として確立し、 $\delta(\text{Se: } \mathbf{1-3})$ を用いて **4-19** の溶液中の構造解析に応用した。第 4 章では、アリール基の配向効果が他の 16 族元素にも拡張できるのか検討した。

[第 2 章] **1** の固体中および溶液中の立体化学を、X 線結晶構造解析および動的 NMR 解析、量子化学計算により検討した。Scheme 1 に **1** の分子内回転 (ギア回転 (GR)および孤立回転 (IR))を示した。Scheme 1 に示した (**A: pl**)構造は **1** の最安定配座であり、(**B: pd**)および(**A: pd**)は、それぞれ GR および IR の遷移状態に対応する。**1a** (Y=H) 、**1b** (Y=NMe₂)、**1c** (Y=OMe)、**1f** (Y=Cl)、**1j** (Y=NO₂)の結晶構造から、**1** の結晶構造は置換基に寄らず (**A: pl**)であることが示された。**1a**、**1c**、**1i**、**1j**について動的 ¹H NMR 解析を、**1a**、**1b'** (Y=NH₂)、**1i**、**1j**について量子化学計算を行った。それらの結果から、溶液中でも **1** は安定な(**A: pl**)構造をとっていることが示された。また、GR および IR の回転障壁は、p(Se)– $\pi(\text{C}_6\text{H}_4)$ –p(Y)共役に依存していることが示唆された。



[第 3 章] **1** が $\delta(\text{Se})$ に基づく構造決定において、信頼できる基準化合物であることを確立するため、温度可変 ⁷⁷Se NMR を測定した。Figure 1 に、213 K における $\delta(\text{Se: } \mathbf{2})_{\text{SCS}}$ vs $\delta(\text{Se: } \mathbf{1})_{\text{SCS}}$ のプロットを示した。両者には非常に良い相関が見られた ($y = 0.96x - 1.40$, $r^2 = 0.998$)。その結果、 $\delta(\text{Se: } \mathbf{1})$ の温度依存性はこれまで **pl** の基準として適用してきた $\delta(\text{Se: } \mathbf{2})$ と比べて非常に小さく、基準として

より優れていることが示された。また、 ^{77}Se NMR の結果からも、**1** の溶液中の構造は(A: **pl**)であることが支持された。したがって、 $\delta(\text{Se: 4-19})_{\text{SCS}}$ を **pl** および **pd** 構造の基準である $\delta(\text{Se: 1-3})_{\text{SCS}}$ でプロットすることにより、**4-19** の溶液中の構造を決定した。

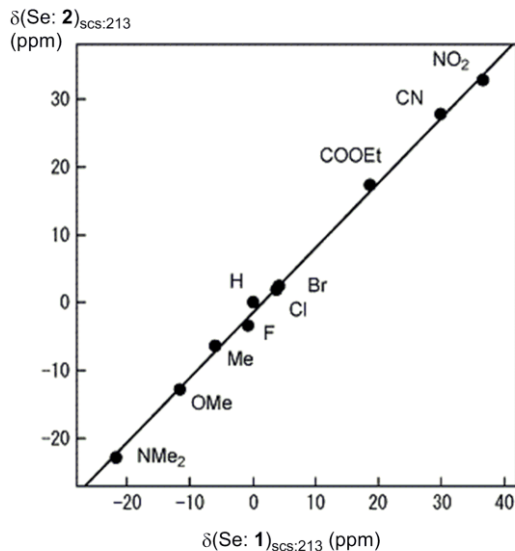


Figure 1. Plot of $\delta(\text{Se: 2})_{\text{SCS:213}}$ versus $\delta(\text{Se: 1})_{\text{SCS:213}}$

[第 4 章] ArSe 基の **pl** 配座の安定性と $p(\text{Z})-\pi(\text{C}_6\text{H}_4)-p(\text{Y})$ 共役の相関について検討するため、**1** に加えて **20-23** ($\text{Z} = \text{O}, \text{S}, \text{Te}, \text{and } \text{CH}_2$, Chart 1 参照) を解析の対象とした。**20a**、**20j**、**22a**、**22j**、**23a** の構造を X 線結晶構造解析により決定した。これらは全て(A: **pl**)構造であった。**1** ($\text{Z} = \text{Se}$) および **20** ($\text{Z} = \text{S}$) について、動的 NMR 解析により GR および IR の回転障壁 (ΔG^\ddagger) をもとめた。 $\Delta G^\ddagger_{\text{GR: 1}}$ と $\Delta G^\ddagger_{\text{GR: 20}}$ および、 $\Delta G^\ddagger_{\text{GR: 1}}$ と $\delta(\text{Se: 1})$ の間には良い相関が見られた。また **1** および **20-23** に加えて、モデル分子 $p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{SeMe}$ について量子化学計算を行い、 $\Delta G^\ddagger_{\text{GR}}$ と $\Delta G^\ddagger_{\text{IR}}$ の理論値を見積もった。実験値と理論値は良い一致を示した。これらの結果から、Ar 基の配向効果において、 $p(\text{Z})-\pi(\text{C}_6\text{H}_4)-p(\text{Y})$ 型共役安定化が大きく寄与していることが示された。

以上より、アリールセレニドにおける ArSe 基の配向性は、 $p(\text{Se})-\pi(\text{C}_6\text{H}_4)-p(\text{Y})$ 型共役に大きく依存していることを明らかにし、**pl** 構造における配向効果を確立した。また、9-(アリールセラニル)トリプチセン (**1**) を適用することにより、**pl** 構造をとるセレニドの $\delta(\text{Se})$ の新たな基準を確立することができた。 $\delta(\text{Se: 1-3})_{\text{SCS}}$ を解析の基準として適用し、種々のセレニドの溶液中の構造を決定した。

論文審査の結果の要旨

核磁気共鳴 (NMR) 分光法は、化学の様々な分野において有用な研究手段として確立されており、NMR 化学シフトは、日常的に反応の追跡や構造決定など幅広く活用されている。本研究は、NMR 化学シフトに基づき、フェニル基の配向効果を活用して溶液中における有機芳香族系化合物の構造決定法を確立したものである。

溶液状態でも固体状態でも、平面型構造をとっている9-(アリアルセラニル)トリプチセンの⁷⁷Se NMR化学シフトを用いた解析法を考案し、

第1に、9-(アリアルセラニル)トリプチセンの立体化学を明らかにした。

第2に、9-(アリアルセラニル)トリプチセンの⁷⁷Se NMR化学シフトを基準とした解析法を確立し、種々の化合物の構造決定に応用して、その適応範囲と妥当性を明らかにした。

第3に、第16族元素である酸素、硫黄、セレン、テルルの孤立電子対とフェニル基の π 軌道との共役(配向効果)の強さを、実験面および理論面からアプローチして、評価した。

本論文で確立されたNMR化学シフトを用いた有機芳香族系化合物の構造決定法は、新規性、独創性に富、実用性ある成果であり、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。