

氏名（本籍）	中井 孝仁（和歌山県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲 第56号
学位授与日付	平成24年3月23日
専攻	システム工学専攻
学位論文題目	Fine Structures of 1-(Arylchalcogena)naphthalenes and 1-(Arylsulfinyl)naphthalenes with Factors to Control the Structures: Experimental and Theoretical Investigations 【邦題】アリアルカルコゲナナフタレンおよびアリアルスルフィニルナフタレンの微細構造と構造支配因子の解明：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元素Zの関与する $p(Z)-\pi(C=C)$ および $p(Z)-\pi(Ar)$ 共役は、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。 π 共役系高分子や発色する π 共役有機化合物はその一例であり、これらは特異な電子・光機能性を有する付加価値の高い材料として期待されている。このように有機化合物における π 共役は、電子による吸収や放射、NMR化学シフト等のエネルギー変化を伴いつつ有用な特性をもたらすとともに、化合物の微細構造や反応性を制御する。そこで、1-(アリアルカルコゲナ)ナフタレン（セレン含む、硫黄、酸素およびテルル誘導体）をモデルとして、第16族元素導入による微細構造のおよびその支配因子の解明を目指した。

本研究では、1-(p - YC_6H_4Z) $C_{10}H_7$ [$Y = H$ (a), NMe_2 (b), OMe (c), Me (d), F (e), Cl (f), Br (g), $COOEt$ (h), CN (i), NO_2 (j)]: **1** ($Z = O$), **2** ($Z = S$), **3** ($Z = Se$), **4** ($Z = Te$)をモデル化合物として、それらを合成し、その構造決定因子について検討を行った。構造決定は、単結晶X線構造解析と共に、溶液中においても構造を決定した。

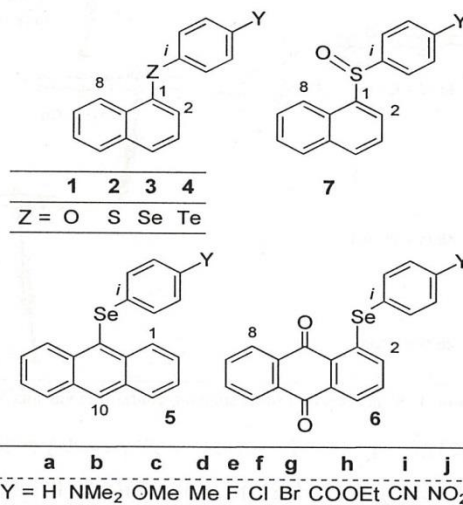
溶液中で構造決定を行うためには、その解析の基準として、9-(arylselanyl)anthracenes [9-(p - YC_6H_4Se)Atc: **5**]および1-(arylselanyl)anthraquinones [1-(p - YC_6H_4Se)Atq: **6**]の 1H , ^{13}C および ^{77}Se NMR化学シフトの有用性を明らかにした。

また**1-4**の構造の支配因子を明らかにするために、量子化学計算を行った。この量子化学計算の結果は、溶液中における構造解析にも大いに役立った。**2**のオキシド

誘導体である1-(p - YC_6H_4SO) $C_{10}H_7$ (**7**)についても同様に研究を行った。その結果、**7**の微細構造は、**1-6**に見られるものとは本質的に異なり新規な微細構造群を形成することを明らかにした。

【第2章 アリアル基による配向効果の検討】

5および**6**の溶液および固体状態の構造を表記するため、アントラセン環およびアントラキノン環とSe-C(Ar)結合のなす角が 90° の場合を**A**構造、 180° の場合を**B**構造と定義した。またアリアル基とSe-C(Atc)結合およびSe-C(Atq)結合が直交した場合を**pd**、平行した場合を**pl**構造と定義した。**5**および**6**はすべての置換基Yに対して、それぞれ(**A**: **pl**)、(**B**: **pd**)構造を有する。このことにより、**5**および**6**の 1H , ^{13}C および ^{77}Se NMR化学シフトが、アリアル基による配向効果およびその支配因子の解明に大変有用であることを詳解した。すなわち**5**および**6**のNMR化学シフトを用いれば、アリアル基を有する化合物の溶液状態の構造解析を詳細に解析できることを論証した。



【第3章、第4章 1-(アリアルカルコゲナ)ナフタレンの微細構造とその支配因子の解明】

1, 2, 4を合成し、X線結晶構造解析を行った。その結果、3の結果を加えた図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構造であった。スキーム1に、1-4のp(Z)- π (Ar)およびp(Z)- π (Nap)共役の機構を示した。次に、5および6のNMR化学シフトを用いて1-4の溶液状態における構造を詳細に解析した。図2に示すように、1, 2, 4の構造は3の構造と酷似していたが、NMR化学シフトに対する効果は、1の系では60%程度と小さかった。量子化学計算により、1-4のエネルギープロファイルを作成した結果、これらは実験結果とよく一致するものであった。すなわちp(Z)- π (Ar)およびp(Z)- π (Nap)共役が、1-4の微細構造を支配する重要な因子であることを実験および理論の両面から解明・実証した。

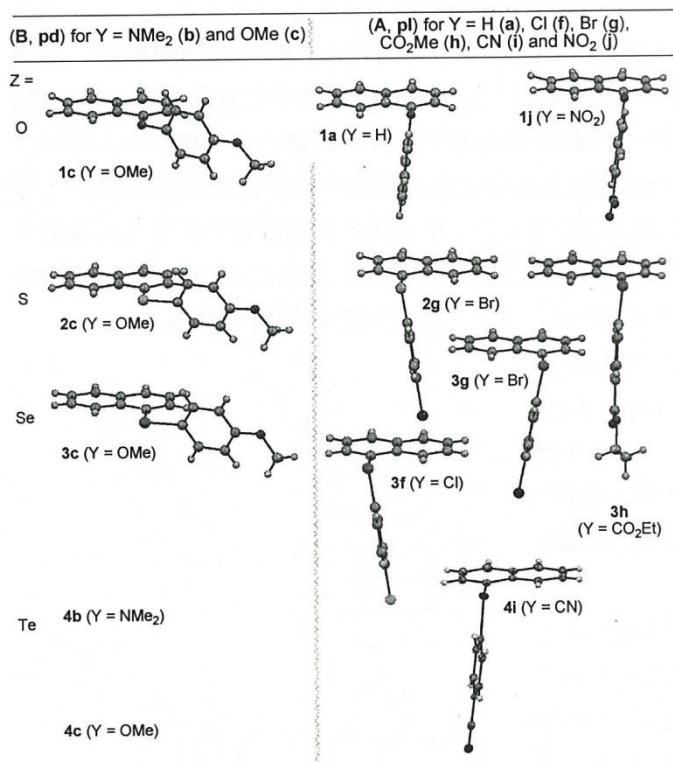
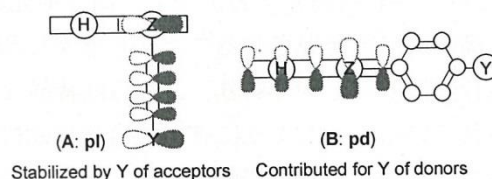


Fig. 1 Structures of 1S4 in crystals, containing various Y.



Scheme 1 Factors to stabilize the A and B Conformations.

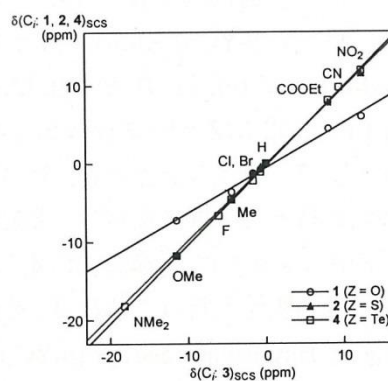


Fig. 2 Plots of $\delta(C_i)_{scs}$ of 1 (blue), 2 (red), and 4 (black) versus $\delta(C_i)_3scs$.

【第5章 1-(アリアルスルフィニル)ナフタレンの微細構造とその支配因子の解明】

次に1-(p-YC₆H₄SO)C₁₀H₇ (7)における微細構造の決定とその制御因子を解明した。この場合、硫黄のp軌道に酸素が付加するため、p(Z)- π (Ar)およびp(Z)- π (Nap)共役が消失する。固体状態と溶液状態における構造解析の結果、図3に示したように2の硫黄に酸素が付加した7の構造は全ての置換基Yにおいて、(A: pd)構造となった。この(A: pd)構造は、5の(A: pl)構造等とは全く異なり、新規な微細構造群を形成する。量子化学計算から、p(O)- π (Nap)およびp(O)- π (Ar)相互作用の寄与の重要性を明らかにした。

カルコゲンやスルホキドを導入した芳香化合物の微細構造制御を可能にした。この結果は、電子的・光学的に付加価値の高い物質創生への応用が期待される。

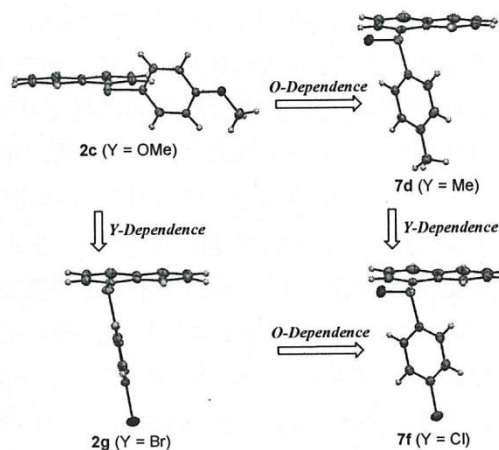


Fig. 3 O- and Y-Dependences in 2 and 7.

論文審査の結果の要旨

本研究は、有機典型元素化合物の化学が発展するために必要な極めて重要な $p-\pi$ 共役相互作用と呼ばれる概念を、第 16 族元素を含む現実の化合物を用いて、その微細な構造を決定する因子として確立した。特に有機典型元素化合物における $p-\pi$ 共役相互作用は、原子番号が大きくなるに従って急激に減衰すると信じられていたため、本研究において、第 16 族元素の第 5 周期にあたるテルルにおいても $p-\pi$ 共役相互作用が重要な役割を果たしていることを確認したことは注目される。この結果は、有機典型元素化合物の材料科学への応用という意味に於いても、重要な出発点を確立したものである。

本研究で用いた第 16 族元素を含む有機典型元素化合物のいくつかについて、単結晶による X 線結晶構造解析を適用して構造を決定した。また、溶液状態において NMR 解析を適用することにより、アリール基の平面性を巧みに応用して、採用したすべての化合物の微細構造の決定に成功したことも注目に値する。 $p-\pi$ 共役相互作用の概念は、さらに、これらの実験結果を精度の高い分子軌道計算を適用して確立したものである。

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 24 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。