OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on Nonbonded Interactions in Organic Selenium Compounds : Based on 1,8-Disubstituted Naphthalene Systems
Author(s)	Hayashi, Satoko
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3178726
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

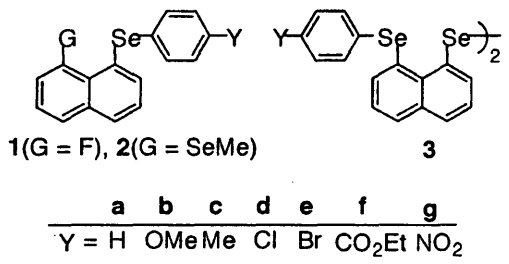
https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

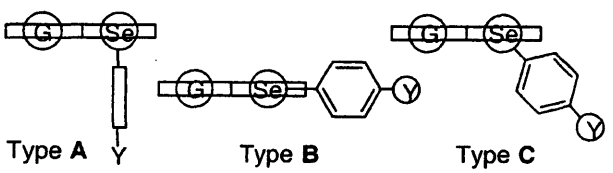
氏名	林（はやし） 聡子（さとこ）
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 15718 号
学位授与年月日	平成12年9月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	Studies on Nonbonded Interactions in Organic Selenium Compounds: Based on l, 8-Disubstituted Naphthalene Systems （有機セレン化合物における非結合相互作用の研究： 1，8-ジ置換ナフタレン系を用いて）
論文審査委員	（主査） 教授 小田 雅司 （副査） 教授 中筋 一弘　教授 髙橋 成年　助教授 川瀬 毅

論文内容の要旨

有機セレン化学における重要な課題の一つは、セレン原子が関与する非結合相互作用（弱い相互作用）の解明にある。これは、2中心2電子結合（2c-2e）に代表される古典的な化学結合（強い相互作用）は分子の安定性やその骨格形成に重要であるのに対して、弱い相互作用はその微細構造の決定や高機能性の発現に大きく寄与するためである。このような観点から、1-(アリールセラニル）ナフタレンの8-位に置換基Gを導入した化合物（8-G-1-（p-YC_6H_4Se)-$C_{10}H_6$（**1**(G=F)，**2**(G=MeSe)）および1-［8-(p-YC_6H_4Se)$C_{10}H_6$］SeSe［$C_{10}H_6(SeC_6H_4Y$-p)-8']-1'（**3**):Y=H, OMe, Me, Cl, Br, COOEt, NO_2）におけるSe…G非結合相互作用の研究を行った。研究の推進にはab initio MO計算を駆使した。またナフタレンの配座をtype**A**，type**B**，type**C**に分類して論議を行った（Scheme 1）。



Scheme 1



研究を開始するにあたり、まず非結合相互作用の有効な表記法を考案した。すなわち、分子錯体R_2Z…X-Xにおける Z…X-X 結合に代表される電荷移動型の n（Z）…σ^*（X-X）結合を非対称な3c-4eで表記できることを論証し提案した。この考え方に基づいて以下の研究を行った。

F…Se間における非結合相互作用を解明するため、**1b**を合成し、その単結晶を得て、X線結晶構造解析を行った。その結果、F…Se-C（An）原子がナフタレン環と同一平面上に存在し、直線状の相互作用を行うことが明らかとなった（type**B**）。これは、非対称な3c-4e型のF…Se-C非結合相互作用を明確に証明するものである。この場合、フッ素原子は、電子供与体として作用していることは注目に値する。同様にSe…Se間における非結合相互作用を解明するため、**2a**，**2b**，**2d**の単結晶を得て、X線結晶構造解析を行った。その結果、**2a**，**2b**，**2d**の構造は、それぞれ、

type **C**-type **C** pairing、pseudo type **A**-type **B** pairing、pure type **A**-type **B** pairing として記述できることが判明した。これらの構造は、**2b**, **2a**, **2d** の順に連続的に変化し、**2a** では2c-4e 型の π^* (Se…Se)、**2b**, **2d** では3c-4e 型の n (Se) … π^* (Se-C) の寄与が大きいことを証明した。

3a のX線単結晶構造解析を行い、その構造は、**3a** の 4 個の Se 原子が直線状に並列する特異な構造であることを明らかにした。この 4 個の Se 原子の直線状並列およびその安定性は、この直線の方向性を持つ 4 個の Se 原子の p 軌道の重なりによる4c-6e 生成に起因することを ab initio MO 計算を用いて証明した。

NMR 法を有機セレン化学に有効に活用する観点から GIAO 理論に基づく ^{77}Se NMR 化学シフトの計算を行い、その適応条件や方法を詳しく検討した。この結果を、**2** の2c-4e、3c-4e および **3** の4c-6e に適用した。その結果、^{77}Se 化学シフトに対する置換基効果等の伝達機構が3c-4e や4c-6e といった非結合相互作用を経由することを実験・理論の両面から明らかにした。

論文審査の結果の要旨

共有結合で結ばれていない原子間の非結合相互作用は、エネルギー的には共有結合に比べてずっと小さいが、有機化合物の単分子および分子集合体としての物性に大きな影響を及ぼす。

本論文は、近接した空間配置をもつ 1, 8-ジ置換ナフタレンをモデル系として、従来あまり研究されていない、有機セレン化合物におけるセレン原子と分子内の近傍に配置された他の原子との非結合相互作用を詳細に研究している。研究は、種々の誘導体の合成、X-線結晶構造解析による詳細な分子構造の解明、^{77}Se-NMR 化学シフトへの置換基効果および ab initio 分子軌道計算等を総合して遂行し、その結果、1, 8-位に配置されたフッ素－セレン、セレン－セレン原子間、さらに系を拡大して 4 個のセレン原子間にも明瞭な非結合相互作用が存在することを明らかにするとともに、それらの相互作用の本質についても論考している。

これらの成果は、セレンを一員とするカルコゲン元素の関与する非結合相互作用の研究に重要な貢献をなすもので、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。