The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Halogen bonding of astatobenzene and astatopentafluorobenzene with thiourea
Author(s)	床井, 健運
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/96392
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（床井　健運　）	
論文題名	Halogen bonding of astatobenzene and astatopentafluorobenzene with thiourea （アスタトベンゼンおよびアスタトペンタフルオロベンゼンとチオウレアのハロゲン結合）

論文内容の要旨

[緒言]

アスタチン(At)は第6周期のハロゲン族の元素であり、近年^{211}Atがα線核医学治療の核種として注目を浴びている。Atは放射性元素であるため微量しか取り扱えず、分光法が使用できない。化学において重要な化学結合の情報は不足しており、Atの基礎化学や分子設計おいても化学結合の研究が非常に重要である。ハロゲン族元素はルイス塩基との間にハロゲン結合を形成することが知られている。現在ハロゲン結合は結晶工学や薬剤開発などにおいて重要な役割を果たしている。原子番号が大きいハロゲンは強いハロゲン結合を形成する傾向があり、アスタチン(At)は強固なハロゲン結合を形成することが予測される。しかし、Atのハロゲン結合は相対論的効果を考慮すると、ヨウ素(I)と同程度になるという理論予測が存在する。通常、ハロゲン結合エネルギー(HBE)は分光法を用いて測定されるが、Atには適用できない。手法の制約がある中、過去にAtのハロゲン結合の研究が行われた。溶媒抽出法を用いてAt化合物とルイス塩基の錯生成定数を測定し、その値をヨウ素化合物の値と比較することで、Atの方がハロゲン結合が強いと結論付けている。しかし、この結果は上記の理論計算と一致せず、溶液中であるため溶媒和の影響があり、錯生成定数とハロゲン結合の強さが単純な関係にあるか分からない問題がある。本研究の目的は、溶媒和がない気相でAt化合物のHBEを決定することである。そこで、Atに適用可能なガスクロマトグラフィー（GC）と量子化学計算を組み合わせた新しい方法を開発し、At化合物のHBEを決定した。最初にAtの同族元素を用いてGC実験を実施し、ルイス塩基カラムに対する吸着エンタルピー(Δ*H*)の測定を行いHBEとΔ*H*の関係性を調べた。次にAt化合物のΔ*H*を実験的に決定しHBEを導出した。最後にAtのハロゲン結合をより深く理解するために、量子化学計算による電子状態解析を行った。

[Atの同族元素のガスクロマトグラフィー実験]

ハロゲン化合物としてハロペンタフルオロベンゼン（C_6F_5X, X = Cl, Br, I）とハロベンゼン（C_6H_5X, X = Cl, Br, I）を選び、ルイス塩基としてチオウレア担持シリカゲル樹脂を使用した。まず、C_6F_5XおよびC_6H_5Xとチオウレア樹脂を用いたGC実験を行い、Δ*H*を決定した。C_6F_5Xでは、ハロゲン結合の強さの順番に従い-Δ*H*が増加した。一方、C_6H_5Xの-Δ*H*はすべての化合物で同程度であり、C_6H_5Xでは水素結合が吸着に関与していることが予測された。次にC_6H_5X -チオウレア及びC_6F_5Xチオウレアにおいて、量子化学計算を行い、HBEを計算した。測定したΔ*H*と決定したHBEの関係を調べたところ、C_6F_5X -チオウレアでは直線関係になることがわかった。

[At化合物のガスクロマトグラフィー実験]

C_6H_5AtとC_6F_5Atの合成を行い、チオウレア樹脂を用いてGC実験を行った。C_6H_5Atは同族元素の化合物より-Δ*H*が大きいことが示唆された。C_6H_5Atは水素結合よりもハロゲン結合の方が強く、ハロゲン結合の影響が吸着に現れたと考えられる。C_6F_5Atの-Δ*H*は他のC_6F_5Xの-Δ*H*よりも明らかに大きかった。開発した手法でC_6F_5At のHBEを決定した結果、他のC_6F_5Xよりも大きく、C_6F_5Atのハロゲン結合が著しく強いことが示された。量子化学計算によると、C_6F_5At-チオウレアのハロゲン結合距離が相対論効果により増加することが示されたが、HBEにはほとんど影響しなかった。HBEを詳細に解析すると、相対論的効果によりC_6F_5Atの静電相互作用は減少するが、軌道電子間の反発力の減少による安定化により、HBEは大きく変化しないことが示唆された。

本研究で初めて、気相におけるC_6H_5AtとC_6F_5Atのハロゲン結合を調べることに成功し、At化合物は強固なハロゲン結合を形成することが明らかになった。本成果はAtのハロゲン結合の理解と強固なハロゲン結合を利用した薬剤開発応用のための重要な知見となると期待される。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　床井　健運　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主 査　教授	笠松　良崇
	副 査　教授	塚原　聡
	副 査　教授	豊嶋　厚史

論文審査の結果の要旨

申請者の博士学位への申請論文「Halogen bonding of astatobenzene and astatopentafluorobenzene with thiourea （アスタトベンゼンおよびアスタトペンタフルオロベンゼンとチオウレアのハロゲン結合)」に対して、2024 年 2 月 5 日に厳正に審査を実施した。

論文では、初めて溶媒などの影響のない気相系で原子番号の大きなハロゲン元素であるアスタチン（At）のハロゲン結合エネルギーを測定することに成功したこと、量子化学計算により相対論効果の影響が結合に表れていることが報告された。

ハロゲン元素の中でもヨウ素（I）よりも原子番号の大きな At は、安定な同位体を持たないため、短寿命で放射性の同位体を製造し、極微量の状態で実験に用いなければならず、その性質の多くは未知の状態である。また、原子番号が 85 番と大きいため、相対論効果の影響により同族元素とは異なる性質を持つ。これまで At のハロゲン結合（ハロゲン化合物とルイス塩基との結合）に関しては、理論計算により相対論効果の軌道分裂の効果が大きく影響するという興味深い予測がなされていた。しかし、水溶液系の反応において AtI という化合物に対する研究のみしか報告されておらず、結合エネルギー自体を求めるには至っていなかった。さらに、溶媒和の影響も考えられるため、同族元素間での結合の強さの比較にも懸念があった。

今回の床井君の研究では、気相系で At のハロゲン結合エネルギーを求めるために、ガスクロマトグラフィーによる吸着エンタルピーの導出からハロゲン結合エネルギーを求めるための新規手法を同族元素を用いた基礎実験により確立し、At に適用した。アスタトベンゼンに加えて、新規にアスタトペンタフルオロベンゼンの合成を行い、チオウレアを担持したカラムへの吸着エンタルピーを求め、同族元素に対して調べたデータからの外挿により、これら At 化合物のハロゲン結合エネルギーを決定することに成功した。樹脂との吸着にハロゲン結合が主に働くアスタトペンタフルオロベンゼンでは、ハロゲンの原子番号が増えるにつれてハロゲン結合エネルギーが増加すること、At が強固なハロゲン結合を形成することが示された。相対論効果を考慮した量子化学計算による考察を行い、軌道分裂の影響によりハロゲン結合エネルギーが若干低くなること、その結果、計算値が実験結果と良く一致することが示された。

これらの成果は新規性が非常に高く、学術的な価値も高い。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。