

氏名(本籍)	見間久智 (三重県)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第1,365号		
学位授与年月日	平成7年3月23日		
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当		
審査研究科	化学研究科		
学位論文題目	Transannular Bond Formation via Multicenter Through-space Interaction Between Heteroatoms Containing Selenium Atoms (セレン原子を含む多中心ヘテロ原子間相互作用による渡環結合の生成)		
主査	筑波大学教授	工学博士	古川尚道
副査	筑波大学教授	理学博士	安藤亘
副査	筑波大学教授	工学博士	細見彰
副査	筑波大学教授	理学博士	池田龍一

論文の要旨

本論文は、セレン原子を含む多中心ヘテロ原子間相互作用による渡環結合の生成についての研究をまとめたものである。分子内に複数個のヘテロ原子を有する中員環状化合物においてヘテロ原子同士が相互作用できる位置関係(近接効果)にあるときに、酸化反応でカチオン種を発生させる場合他のヘテロ原子が空間を通ず渡環相互作用によりカチオン種の発生を促進する。この場合基質や反応条件によりカチオンラジカル、ジカチオンや3中心4電子結合を持つ超原子価化合物が生成する。著者は主として中心ヘテロ原子にセレンを持つジアリール型化合物についてアルキル型配位子として硫黄、セレン、テルル、窒素を持つ環状、双環状化合物を合成し、新規なセレナジカチオン、セレナアザカチオン類の合成と反応について以下のような結果を得ている。セレン原子を有するセレナアゾシンの立体配座を ^1H , ^{13}C , ^{77}Se -VTNMRで明らかにし、一般に立体配座はboat-chairの平衡化合物であるが、酸化によるSe-N間の結合形成により立体配座はtwist-boat型になることを明らかにした。t-BuOClの反応で得られる高配位のクロロアザセレヌランの立体構造をX線結晶解析により解明した。次に双環性の1,11-(methanoselenomethano)-5H, 7H-dibenzo [b, g] [1,5] diselenocineを合成し、 ^1H , ^{13}C , ^{77}Se -NMRで立体配座をtwin-chair型と確認した。さらに酸化反応によるトリスセレニドジセレナジカチオンの生成と構造解析を行い、 ^{77}Se - ^{77}Se -NMRのカップリング定数により3個のセレン原子間に σ -結合が生じ、中心のセレン原子は3中心4電子の超原子価構造であることを決定した。また、分子力場計算よりトリスセレニドとそのジカチオンの安定構造を理論的に明らかにした。

上記と同様の方法を用いてN-Se-N3原子間の結合生成についての研究を行い、硫黄やセレンと同

様、窒素においても酸化反応により N-Se-N 間に新しい結合が生成することを¹⁵N-⁷⁷Se-NMR 結合定数より解明し、X-線構造解析により構造を証明した。

次にベンゼン環の2,6-位にmethylaminomethano基を有する2価セレニドを合成し酸化、加熱により2個の窒素原子を配位させたセレネニウム塩の合成を試み、脱アルキル化に伴う2価のセレネニウム塩が生成することを初めて見い出した。この化合物は各種の求核試剤との反応により電子移動を伴う酸化還元反応を行いグルタチオンペルオキシダーゼのモデル化合物となることを明らかにした。

審 査 の 要 旨

本論文は主としてセレン原子を中心とした環状ヘテロ原子化合物を用いて、Se-Se, Se-N, Se-Se-Se, N-Se-N等2～3個のヘテロ原子間相互作用を研究するため化合物の設計を行い、反応の機構、生成物の構造解析に各種のNMR手法、X-線回析、分子軌道計算等の新しい研究手段を駆使して研究を行った。カルコゲニド原子化合物では硫黄化合物の研究は数多いがセレン同族体については従来研究例が少なく、本論文は環状のセレニドを用いた2電子酸化反応でジカチオンを生成する反応について系統的な研究を行い、優れた成果を挙げ、ヘテロ原子化学の研究に貢献したと考えられる。

よって、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。