

氏名(本籍)	なか 仲	ほど 程	つかさ 司	(沖縄県)
学位の種類	博士(理学)			
学位記番号	博甲第1,858号			
学位授与年月日	平成10年3月23日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審査研究科	化学研究科			
学位論文題目	Syntheses and Conformational Properties of σ -Bonded Dicationic Compounds Containing Selenium Atoms at the Central Position (セレン原子を中心原子とする σ -結合ジカチオン類の合成とその構造)			
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	関口 章	

論文の内容の要旨

立体的に近接した位置に複数個のカルコゲン原子を持つ環状化合物を合成し、各種の酸化剤を用いて、一つのカルコゲン原子上にカチオンを発生させると、近接した位置にある他のカルコゲン原子から空間を通した相互作用が働き、2個のカルコゲン原子間ではジカチオンが、3個のカルコゲン原子間では中心原子が高配位型となる3原子が直線に並んだジカチオンが生成する。本論文はそれらの単離と構造の解析、反応性についてまとめたものである。

第1章では、カルコゲン原子の内セレン原子が中心となるジカチオン、超原子価構造を持つジカチオン、さらには4中心以上のセレン原子間相互作用についての現在に至る研究の展開と、有機化学の中でのセレン原子の役割やセレン化合物の特徴がまとめられている。

第2章では、環内に二重結合を有するジベンゾセレネピン及びそのモノオキシドを合成し、濃硫酸中で処理するとジカチオンが発生する。その際に2個のセレン原子間の立体配座に変化が起こり、boat-chairからtwin-boatになると同時に、ジカチオン ($>Se^+-Se^+<$) と環内のエチレン結合との間にも $p\pi-(>Se^+-Se^+<)$ 相互作用によるジカチオン生成を各種スペクトルの測定により確認した内容が述べられている。

第3章では酸素とセレン原子で架橋された、1,11-(メタノオキソメタノ)-5*H*, 7*H*-ジベンゾ[*b, g*][1,5]ジセレンシンの合成とそのモノメチル体の合成、2個の異性体(エキソ, エンド体)の存在と熱異性化の研究が報告されている。

第4章では、1位にセレン、5位に酸素を有する新規なジベンゾオキサセレンシンの合成と2種のコンホメーション(boat-chairとtwist-boat型)の存在を確認している。また、セレン原子のメチル化や酸化を行うとセレン-酸素間の相互作用により、この化合物はただ一種のtwist-boat型コンホメーションに固定されてしまうことを明らかにしている。

第5章では、1,11-(メタノセレンメタノ)-5*H*, 7*H*-ジベンゾ[*b, g*][1,5]ジセレンシンと酸素同族体を合成し、酸化後、トリフロロメタンスルホン酸無水物との反応によりジカチオンを発生させると、twin-boat型にコンホメーション変化を起こし、架橋したジセレナ、オキサセレナジカチオンが生成し、X-線結晶構造解析によりそれらの構造を明らかにしている。また、3-21G^(*)を用いた*ab initio*分子軌道計算から、セレンランジカチオン

の電子状態を明らかにしている。

第6章では今まで存在が知られていない、4個以上のセレン原子間相互作用の研究を行うために、4個のセレン原子を近接位に固定した1,8-(8-フェニルセレノナフチルセレノ)ナフタレンを合成し、NOPF₆を用いてジカチオン、及びテトラカチオンを発生させると、ジカチオンではほぼ直線型の構造になるが、テトラカチオンでは2組のジカチオン構造を取ることを⁷⁷Se-NMRと*ab initio*計算による分子構造の解析により明らかにしている。

審 査 の 結 果 の 要 旨

著者はセレン原子の特徴を生かした、セレン原子間相互作用の研究により各種の新しいセレン化合物の合成、⁷⁷Se-NMRやX-線結晶構造解析による構造の解明、分子軌道計算による電子状態の解析等を行い、ヘテロ原子化学の分野に新しい概念の導入を試み多くの成果を得ている。

特にSe-Se間ジカチオンとエチレン型二重結合の相互作用による新規分子種の合成は初めての例である。第3章、4章で明らかにされた、セレンジカチオン種のコンホメーションの動力学的変化の研究や、安定なセレノニウム塩やSe-イリドに対する酸素原子の空間相互作用によるコンホメーションの固定化は、セレン原子化合物の立体化学を研究する上での研究指針を与えるものとして注目される。著者の合成した、超原子価構造を持つセレナジカチオンの構造決定は初めての例である。酸化によるカルコゲン原子間でのジカチオン生成と還元による母核化合物への再変換が可逆的に起こり、この変化は分子ヒステリシスを持つ化合物の特性を備えており有機分子素子として、基礎・応用化学的に多くの関心を集め、ヘテロ原子化学の分野に大きな貢献を行っている。また、4個のセレン原子間での相互作用の存在と多カチオンの構造についての研究は新しい分子化学領域を作るものとして高く評価される。

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。