

氏名（本籍）	梅園 悟（大阪府）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第88号
学位授与日付	平成30年3月23日
専攻	システム工学専攻
学位論文題目	Properties of 10-Ethynyl-10H-Phenothiazines and Intermolecular Interaction of Their Halogen Addition Compounds
学位論文審査委員	(主査) 教授 橋本 正人 (副査) 教授 坂本 英文 准教授 奥野 恒久

## 論文内容の要旨

アセチレン化合物は生化学や材料化学分野などの合成中間体として有用であり、近年、ヘテロ原子を導入し、 $\pi$ 共役系の拡張による物性の向上が期待されている。特にヘテロ原子として窒素原子が結合したアセチレン化合物はイナミンと総称され、窒素原子の孤立電子対がアセチレン結合の  $p$  軌道と共役する。電子豊富なため反応性が高く、取り扱いが困難なことから 1958 年に最初のイナミン **2a** の合成以来、報告例は多くはない。**2a** に内包するフェノチアジン骨格は硫黄上の酸化数に変化しても大きな構造変化が生じない骨格であるため、本研究では 10-エチニル-10H-フェノチアジン誘導体を用い、イナミンの電子状態の変化による物性と反応性を評価した。

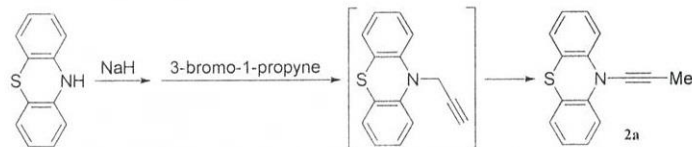
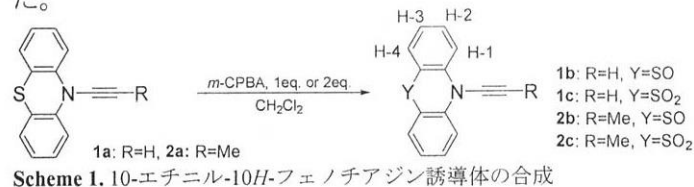


Figure 1. 転位反応により偶然合成された最初のイナミン化合物

2章では **1b-c**, **2b-c** を *m*-クロロ過安息香酸 (*m*-CPBA) による **1a**, **2a** の硫黄上の酸化により合成した。(Scheme 2) **1a-2c** において硫黄上の酸化数による電子状態の変化を NMR スペクトル、結晶構造ならびに DFT 計算から議論した。スルホキシド (SO) ではスルフィド (S) と比較して、すべての水素原子の化学シフトが低磁場シフトするという常識的な挙動を示した。一方でスルホン ( $\text{SO}_2$ ) では SO と比較してフェノチアジン環の 1,9-位とアセチレン末端の置換基の水素原子の化学シフトのみが高磁場シフトするという常識的ではない挙動が認められた。(Figure 1) 結晶内では SO から  $\text{SO}_2$  での分子内  $\text{S}\cdots\text{N}$  間距離が縮小し、S から SO では観測されなかった挙動が認められた。この分子内  $\text{S}\cdots\text{N}$  間距離の伸縮は DFT 計算においても支持され、渡環相互作用により窒素原子上の負電荷が上昇することが示唆された。NMR スペクトルにおいて観測された異常な挙動は窒素原子上の負電荷の上昇により説明がつき、その影響はアセチレンを通じて末端の置換基までもに伝播することを示した。



Scheme 1. 10-エチニル-10H-フェノチアジン誘導体の合成

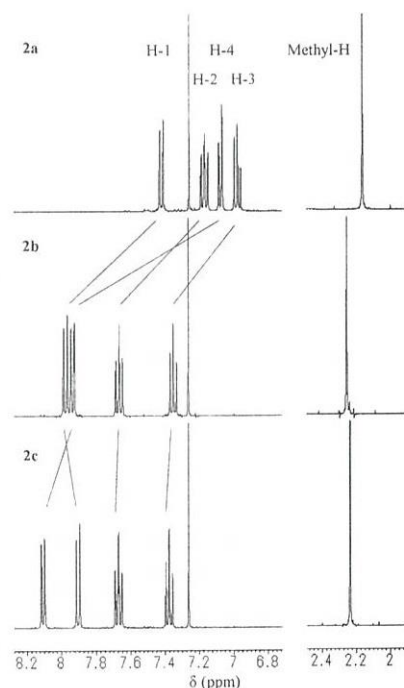
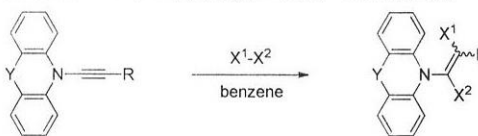


Figure 2. 10-エチニル-10H-フェノチアジン誘導体 **2a-c** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

3章では **1a-3c** に対してハロゲン付加反応を行い、位置・立体選択性を検討した。(Table 1) トリメチルシリル基 (TMS) が結合したアセチレン化合物の ICl 付加は Si の隣接基関与により、位置・立体選択性に富むことが知られている。しかし、entry 3 では位置選択性を示したが、立体選択性に乏しい結果となり、隣接基関与以外の影響が示唆された。I<sub>2</sub> 付加 (entries 5-8) においては *E* 選択性を示すことから一般的なハロゲン付加としてハロニウムイオン中間体を經由すると提案された。しかし、同じ中間体を經由すると考えられる ICl 付加において *Z* 体も生成していることから、ハロニウムイオンではなくカルボカチオン中間体を經由することが想定された。Br<sub>2</sub> 付加 (entries 9-12) においては SO<sub>2</sub> では *Z* 選択性を示した。一方で S では立体選択性が逆転し、硫黄原子上の酸素原子の影響が考えられた。DFT 計算により反応中間体の構造を求めるとカルボカチオン中間体が最安定構造として得られた。(Figure 3) 静電反発、立体反発により *anti form* では *Z* 選択性、*syn form* では *E* 選択性を示すと想定され、両構造のエネルギー差から立体選択性を明らかにした。

4章ではハロゲン付加反応により得られた化合物の結晶構造から分子間相互作用が確認された。(Figure 4) *E-13c*、*E-10c*、*E-7c* においては系統的な分子間 C-X...O=S のハロゲン結合を形成しており、それぞれ Cl...O = 2.929(3) Å [10.4%]、Br...O = 2.934(4) Å [12.9%]、I...O = 3.034(4) Å [13.3%] の値を示した。X...O の収縮率からハロゲン結合の強度は I > Br > Cl だと判明した。さらにハロゲン結合の強度は n<sub>o</sub> と σ\*<sub>C-X</sub> のエネルギー差に依存するため、DFT 計算から n<sub>o</sub> と σ\*<sub>C-X</sub> のエネルギー準位を求めた。n<sub>o</sub> は3つの化合物で一定であり、σ\*<sub>C-Cl</sub> = -1.0 eV、σ\*<sub>C-Br</sub> = -1.7 eV、σ\*<sub>C-I</sub> = -2.3 eV であることから DFT 計算からもハロゲン結合の強度は I > Br > Cl と明らかにした。

Table 1. ハロゲン付加反応の位置・立体選択性



entry	Ynamine	R	Y	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	products	<i>Z</i> : <i>E</i> ratio
1	<b>1c</b>	H	SO <sub>2</sub>	I	Cl	<b>4c</b>	60:40
2	<b>2a</b>	Me	S	I	Cl	<b>5a</b>	0:100
3	<b>2c</b>	Me	SO <sub>2</sub>	I	Cl	<b>5c</b>	63:37
4	<b>3c</b>	TMS	SO <sub>2</sub>	I	Cl	<b>6c</b>	85:15
5	<b>1a</b>	H	S	I	I	<b>7a</b>	5:95
6	<b>1c</b>	H	SO <sub>2</sub>	I	I	<b>7c</b>	0:100
7	<b>2a</b>	Me	S	I	I	<b>8a</b>	7:93
8	<b>3c</b>	Me	SO <sub>2</sub>	I	I	<b>8c</b>	2:98
9	<b>1c</b>	H	SO <sub>2</sub>	Br	Br	<b>10c</b>	80:20
10	<b>2a</b>	Me	S	Br	Br	<b>11a</b>	40:60
11	<b>2c</b>	Me	SO <sub>2</sub>	Br	Br	<b>11c</b>	75:25
12	<b>3c</b>	TMS	SO <sub>2</sub>	Br	Br	<b>12c</b>	100:0

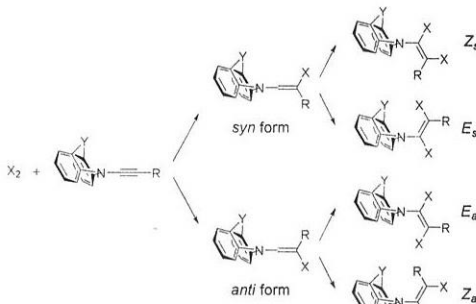


Figure 3. ハロゲン付加の反応機構の提案

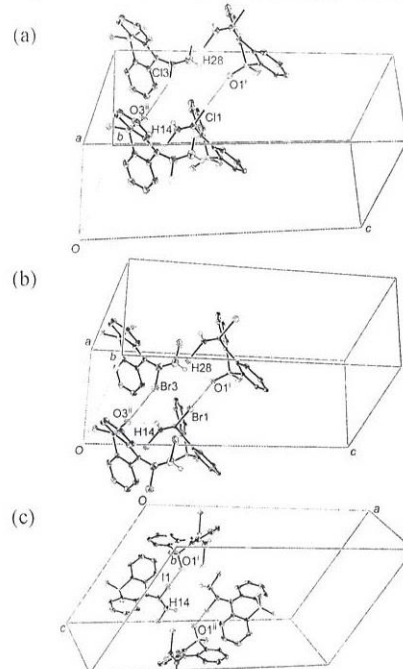


Figure 4. ハロゲン付加体の結晶構造 (a) *E-13c*: X = Cl [Symmetry codes: (i) *x*, *y*+1, *z*; (ii) *x*-1, *y*, *z*] (b) *E-10c*: X = Br [Symmetry codes: (i) *x*, *y*+1, *z*; (ii) *x*-1, *y*, *z*] (c) *E-7c*: X = I [Symmetry codes: (i) *x*, -*y*+1, *z*-1/2; (ii) -*x*+1/2, *y*+1/2, -*z*+3/2]

## 論文審査の結果の要旨

提出された学位論文について、2月1日の博士論文公聴会後に審査委員3名にて審議を行った。その結果、論文内容は掲載済み、あるいは掲載予定の投稿論文に基づく部分をはじめ、それ以外の部分も併せ、データや議論の健全さなど、特段の問題はないものと判断した。但し、いくつかタイプミスなどがあるため、修正が必要であることが指摘された。掲載済み論文も、後期課程進学後の2報を含めて5報あり、業績としても適切であると判断した。したがって、最終試験の結果もあわせ、全員一致で学位授与に値するものとの結論を得た。

## 最終試験の結果の要旨

2月1日に、審査員3名全員出席のもとで公聴会(講演40分、質疑40分)を実施した。参加者は40名程度であった。論文の背景や研究内容、議論などについて10件程の質問がなされ、申請者は的確に回答および討論を行っていた。以上のことから、審査委員会は講演および質疑応答が適切になされていたと判断し、最終試験合格に値すると結論した。