

氏 名	田 中 陽 子
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1770 号
学位授与の日付	平成 10 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Theoretical and Experimental Studies on the Reactivities of Group 14 Inter-elements Compounds (14族インターエレメント化合物の反応性に関する理論的および実験的研究) (主査) 論 文 調 査 委 員 教 授 玉 尾 皓 平 教 授 伊 藤 嘉 彦 教 授 中 辻 博

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、14族インターエレメント化合物、すなわち14族元素と14族元素、16族元素、アルカリ金属、アルカリ土類金属および遷移金属との結合を有する化合物の反応性についての理論的および実験的研究の結果をまとめたものである。本論文は、緒言、二部、六章から構成されている。

第一部は第一章と第二章からなり、第一章では、14族元素と遷移金属との結合を含む化合物、第二章では、14族元素とアルカリ金属との結合を含む化合物の反応性に関する理論的研究について述べている。

第一章では、パラジウム錯体を触媒とするアセチレンのシリルスタニル化反応に関する理論的研究をおこなった。アセチレンのシリルスタニル化反応は、高い位置および立体選択性を有していることが知られている。モデル化合物を用いた反応のシミュレーションを非経験的分子軌道計算によっておこない、シリルスタニル化反応の位置選択性の違い、およびアセチレン上の置換基による位置選択性への効果を検討した。その結果、実験結果における配向性と反応性は、電子的要因、熱力学的要因および立体的要因に起因することを明らかにした。

第二章では、(アルコキシシリル) リチウム、すなわちシリレノイドの自己縮合反応における反応機構の理論的解析を、非経験的分子軌道計算によりおこなっている。モデル化合物として $(\text{MeO})\text{H}_2\text{SiLi}(\text{H}_2\text{O})_2$ を用い、まずその最安定構造を求めた。この構造を有するシリルリチウム二分子の、ケイ素-ケイ素間距離を近づけていくことにより、自己縮合反応のシミュレーションをおこなったところ、以下のような知見が得られた。まず、反応性中間体が形成される。次に遷移状態において、求核性を有するケイ素が、求電子性を有するケイ素へ背面から攻撃し、 $\text{S}_\text{N}2$ 型反応により、ケイ素-ケイ素結合が生成する。このとき、攻撃される分子のリチウムと酸素とが相互作用して、ケイ素-酸素結合の切断が誘起され、リチウムメトキシドが脱離する。その結果、ジシラニルリチウムが生成し、実験結果と一致した。この反応では、求核剤として働く分子のケイ素上の立体化学は保持され、求電子剤として働く分子のケイ素上の立体化学は反転することが示された。

第二部は第三章から第六章までで構成されており、三つの2-(ジメチルアミノ)フェニル基が14族原子に結合した新しい三脚型配位子の設計、合成、構造および反応について述べている。

第三章では、トリス[2-(ジメチルアミノ)フェニル]ヒドロシラン、ヒドロゲルマン、シラノール、ゲルマノールを合成し、それらの構造解析をおこなった。X線結晶構造解析により、ヒドロシラン、ヒドロゲルマンのSi-HおよびGe-H結合長が著しく短くなっていることを明らかにした。これは、3つの2-(ジメチルアミノ)フェニル基による立体圧縮効果によるものである。また、シラノール、ゲルマノールのX線結晶構造解析の結果から、ヒドロキシ基が一つのアミノ基と分子内水素結合をしていることを明らかにした。

第四章では、トリス[2-(ジメチルアミノ)フェニル]ゲルミルリチウムの合成と、固体状態および溶液中での構造につ

いて検討した。第三章で合成したヒドロゲルマンに、*tert*-ブチルリチウムを作用させて、対応するゲルミルリチウムを得た。これをトルエンから再結晶することで、薄黄色の結晶を得た。X線結晶構造解析の結果から、リチウムはゲルマニウム原子と結合すると同時に、一つのアミノ基による分子内配位をうけていることがわかった。その結果、ゲルマニウム原子まわりは大きくひずんでおり、Ge-Li結合は大きく分極している。また、温度可変NMR測定から、トルエン溶液中では単量体と二量体との平衡状態にあることがわかった。

第五章では、第四章で合成したゲルミルリチウムに種々の求電子試薬を反応させて、ゲルマニウム-炭素、ゲルマニウム-ケイ素、およびゲルマニウム-スズ結合を含む化合物の合成をおこなった。得られた化合物のX線結晶構造解析の結果から、ゲルマニウム上に導入される置換基の嵩高さに応じて（ジメチルアミノ）フェニル基がその位置をかえることがわかった。

第六章では、ゲルミルリチウムと固体セレンとの反応をおこなった。その結果、ゲルマニウム-セレン結合からなる四員環化合物が生成することを見いだした。この化合物の分子構造は、X線結晶構造解析により明らかにした。また、 ^1H NMRの測定の結果から四員環化合物の生成機構を考察した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、14族元素を中心とするインターエレメント有機化合物、すなわち14族元素とアルカリ金属、14族元素、16族元素および遷移金属との結合を有する化合物の、合成、構造および反応について、理論的および実験的見地から研究をおこない、その結果を二部六章からなる論文としてまとめたものである。得られた主な結果は、以下の通りである。

1. パラジウム錯体を触媒とするアセチレンのシリルスタニル化反応の反応機構を、非経験的分子軌道計算により検討している。その結果、アセチレンのシリルスタニル化反応では、電子的要因、熱力学的要因および立体的要因が関与して、高い位置および立体選択性が引き起こされることを明らかにした。

2. (アルコキシシリル) リチウムの自己縮合反応の反応機構について、非経験的分子軌道計算を用いて検討している。(アルコキシシリル) リチウムは、一分子が求核剤として、もう一分子が求電子剤として働き、遷移状態においてケイ素-ケイ素結合の形成とケイ素-酸素結合の切断がおこる。その結果、 β -(アルコキシ)ジシラニルリチウムおよびリチウムアルコキシドが生成することを明らかにした。

3. 三つの2-(ジメチルアミノ)フェニル基が14族原子に導入された、新しい三脚型配位子の設計、合成、構造および反応について実験的研究をおこない、この配位子に特徴的な知見を得ている。ヒドロシラン、ヒドロゲルマンは、短いSi-H、Ge-H結合を有し、シラノール、ゲルマノールでは、一つのジメチルアミノ基とヒドロキシ基との間に分子内水素結合があることを、X線結晶構造解析により明らかにした。

4. 上記のヒドロゲルマンから合成したゲルミルリチウムでは、固体状態において、一つのジメチルアミノ基がリチウムに分子内配位した単量体で存在するが、溶液中では単量体と二量体間の平衡が存在していることを、温度可変NMRにより明らかにした。

5. 上記のゲルミルリチウムとセレンとの反応において、予想されるゲルマンセレノールではなく、ゲルマニウム-セレン結合からなる四員環化合物が生成することを見いだし、その生成機構について検討した。

以上、要するに、本論文は、14族インターエレメント化合物の特異な構造や反応性について、理論的および実験的見地から論じており、その成果は、学術上、応用上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認められる。また、平成10年9月22日、論文内容とそれに関連する事項について諮問をおこなった結果、合格と認めた。