

氏名(本籍)	佐藤 総一 (大分県)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第1,228号		
学位授与年月日	平成6年3月25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	Studies on the Syntheses, Characterization, and Reactivities of Hypervalent Organochalcogen Compounds Having Four Ary Ligands (4つのアリアルリガンドを有する高配位有機カルコゲン化合物についての合成、性質及び反応性の研究)		
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	理学博士	徳丸 克己
副査	筑波大学教授	工学博士	細見 彰

論 文 の 要 旨

本研究はカルコゲン原子(硫黄, セレン, テルル)を中心原子とする高配位化合物, 特に配位子が全て炭素の化合物の合成と構造, 及び反応性についての研究をまとめたものである。高配位化合物とは, 炭素を中心原子とした有機化合物では外殻電子が最高8個までのオクテット則が適用されるのに対し, 周期律表3列以降, 14~17族元素ではオクテット則に従わないいわゆるデセット・ドデセットを有する化合物として知られており, その結合特性や構造が注目されているが, 組織的な研究がなされていない。

著者は従来ほとんど知られていない炭素を配位子とする高配位カルコゲン化合物の合成法や不安定分子の確認を低温の核磁気共鳴を用いることにより初めて成功した。またカルコゲン元素間の高配位化合物の安定性, 擬回転の容易さについての定量的な研究を行い, ヘテロ原子化学研究の方法を開拓することに成功した。全体は7章にまとめられている。

第一章では高配位化合物についての従来の研究がまとめられ, 本研究を行うためのバックグラウンド, 意義が述べられている。

第二章と第三章では, 従来不安定でその存在の確認が行われていなかったテトラアリアルスルラン・セレヌランを低温 ^1H -, ^{13}C -, ^{77}Se -NMRの測定を行うことによりその存在と安定性を研究し, テトラアリアルテルランとの比較により3つの高配位カルコゲン元素化合物の安定性は $\text{Te} > \text{Se} > \text{S}$ であることを明らかにした。この方法論を用いて従来存在の確認もなされていない2,2'-ビフェニリレ

ジフェニルカルコゲン化合物について S, Se では確認に成功し, Te ではその単離を行った。

第四章では、高配位のテトラアリアルカルコゲヌランの反応性のうち、カップリング反応によるジフェニルカルコゲニドとビフェニルの生成反応について温度可変 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ を用い追跡し、速度論の研究を行い、いずれの化合物も一次反応式に従い、活性化パラメータの算出によりこの反応はエンタルピー支配であること、活性化エネルギーは $\text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ となること等、反応性の定量的な尺度を初めて明らかにしている。

第五章ではビス(2,2'-ビフェニリレン)カルコゲヌランの合成及び擬回転についての速度論的研究がなされている。とりわけ, S, Te についてはその構造を X-線回折法を用いて解析することに成功し、いずれも三方両錐であることを明らかにした。擬回転の速度測定は温度可変 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ を用いて行い、反応性は $\text{Te} > \text{Se}$ であること、S については速度の測定が不可能であることが述べられている。

第六章ではビス(2,2'-ビフェニリレン)カルコゲヌランと各種アルコール、フェノール、チオール類との反応が試みられ、著者はとりわけセレヌランとフェニルセレンオールとの反応で中間体に新しい高配位セレヌランが生成することを $^{77}\text{Se-NMR}$ を用いて明らかにしている。

第七章では光学活性の高配位テルランの合成を試みている。光学活性のビス[2,2'-(1,1'-ビナフチル)]テルランを、光学活性1,1'-ビナフチル基を配位子とし、4塩化テルルとの反応でジアステレオマーの単離を行ったことが報告されている。

審 査 の 要 旨

本研究は炭素化合物には見られない高配位結合を有するカルコゲン元素化合物の新しい合成、構造の決定、反応性について系統的な検討、定量的な研究を行い、デセットを有する高配位の炭素リガンドのみを有するカルコゲン化合物群について硫黄、セレン化合物の存在の確認を初めて行い、反応性については安定性と平行にあり、安定性の順位は $\text{Te} > \text{Se} > \text{S}$ と結合エネルギーの小さいほど、中心原子の電気陰性度の小さいものほど安定であるという結論を得た。反応性についても活性プロトンをも有する化合物との反応で中間体に新しい高配位化合物の生成すること、反応性は $\text{Te} > \text{Se} > \text{S}$ となることを明らかにしている。このように本研究は有機化学に新しい概念を導入したこと、不安定な分子種の確認や速度論的取り扱いを各種 NMR を用いて行うことにより研究方法を確立した等、有機化学の進歩に寄与した点が高く評価される。

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。