

氏名(本籍)	益 富 豊 (東京都)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第1,364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	Studies on the Syntheses and Reactivities of Hypervalent Organochalcogen Ate-Complexes (アート型高配位有機カルコゲン化合物の合成と反応)
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 岡 本 健 一
副査	筑波大学教授 工学博士 細 見 彰

論 文 の 要 旨

本論文は、近年新しい化学の分野の一つとして注目されているヘテロ原子の化学、中でも周期律表16族カルコゲン原子(S, Se, Te)を中心原子とする超原子価を有するアート型錯体の合成と反応性についての研究をまとめたものである。

研究は2部に別れている。初めにジアリール型のスルフィド、セレニド、テルリドと有機リチウム化合物の反応において、スルフィド、セレニドは反応しないが、テルリドは低温でもリチウム化合物との配位子交換が瞬時に起こることを見出し、反応を低温下(-100℃)の ^1H , ^{13}C , ^{125}Te -NMRにより追跡し、トリアリールテルリドのアート型錯体の存在を初めて確認し、配位子の交換が極めて速いことを見出している。またフッ素原子を置換したアリール基を配位子としたときにはアート型錯体はより安定化されると共に配位子交換反応は中間体のアート型錯体においてアピカル-アプカル位でのみ起こることも確認している。

次にジアリールカルコゲンオキシドと有機リチウム試薬の反応では低温下、硫黄は炭素配位子のみ、セレンは炭素、酸素両配位子の交換反応が起こる。一方、テルロキシドではTe-C, Te-C結合の開裂が起こるが、-100℃の低温下の反応によりトリアリールテルロキシド型アート錯体になることを ^1H , ^{13}C , ^{125}Te , Li-NMR, FAB-Mass等により確認し、低温下での反応溶液の処理により錯体の単離に初めて成功した。このようなアート型錯体が存在することは今まで仮定されてはいるが、本研究の著者はその存在を各種低温NMRの研究で初めて明らかにしている。

審 査 の 要 旨

本論文は超電子価を持つカルコゲン化合物のうちでも、特にアート型錯体の合成と反応に焦点を絞り、近代的な各種核磁気共鳴装置、低温下での反応追跡等により特にテルル化合物でトリアル型錯体の存在の確認、トリアリアルオキシド型錯体ではその単離に初めて成功した点は評価される。これらのアート型錯体についての安定性や反応性について分子軌道法に基づく理論的考察が不十分であり、反応性の研究についても今後の展開が必要と考えられるが、本研究で明らかにされたカルコゲニド型アート錯体の存在は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。