

論文審査の結果の要旨

氏名 岩永 宏平

本論文は4章からなり、第1章は序論、第2章は7配位トリハロゲルマンおよびトリクロロスタンナンの合成と構造、第3章は7配位トリハロゲルマンの反応、第4章はヒドロキシ基を有するトリアリールシランおよびトリアリールゲルマンの合成と反応について述べている。

第1章では、これまでに合成された5配位、6配位および7配位の14族元素化合物について述べている。そこで、三つの酸素原子を配位結合部位として有するトリアリールメチル基が、中性7配位典型元素化合物の性質を明らかにするにあたって有効であることを論じるとともに、同配位子の酸素原子を共有結合部位として用いた、アトランおよびプロ-アトラン型骨格を有する化合物について述べている。最後に、以上を踏まえ、トリアリールメチル基を用いて、いまだ系統的な研究例のない7配位14族元素化合物を種々合成し、その性質を明らかにすること、また、ヒドロキシ基を三つ有するトリアリールシランおよびゲルマンについて、配位子としての活用法を探るという研究目的が述べられている。

第2章では、トリアリールメチル基を有するトリハロゲルマンおよびトリクロロスタンナンを合成し、その結晶中および溶液中の構造について比較を行うとともに、理論計算による考察を行っている。トリクロロゲルマンおよびトリクロロスタンナンは、トリアリールメチル基の脱プロトン化に引き続く中心元素の導入により、対応するトリフルオロゲルマン、トリブロモゲルマンおよびトリヨードゲルマンは、トリクロロゲルマンに種々の試剤を添加することにより合成されている。特に脱メチル化剤である三臭化ホウ素やヨウ化トリメチルシランとの反応においても、ゲルマニウム上でのハロゲン交換が優先して起こることは興味深い。また、ベンゼン環上のメトキシ基の*p*位の置換基を種々変更したトリクロロゲルマンも合成している。得られた全てのトリハロゲルマンおよびトリクロロスタンナンについてX線結晶構造解析を行い、いずれも中性7配位典型元素化合物として妥当な構造を有していることを明らかにしている。さらに、配位部位である酸素原子と中心原子の原子間距離が、中心元素上のLewis酸性によって系統的に変化するということを明らかにしている。また、溶液中の構造についても考察しており、トリハロゲルマン類において、メトキシ基上の¹Hおよび¹³C NMR化学シフト値の変化が、結晶構造中の酸素原子-ゲルマニウム原子間距離と相関していることを明らかにし、溶液中の構造が結晶中の構造とよく対応しているということを見出している。トリハロゲルマン類についてNatural Bond Orbital解析およびAtom in Molecules解析を行い、酸素原子-ゲルマニウム原子間に結合性相互作用が存在することを示し、その性質について考察している。以上の成果は、中性7配位14族元素化合物について、その置換基および中心元素の変化について系統的に研究した点、また固相中、溶液中の状態および理論計算をあわせて総合的に考察した点で意義深い。

第3章では、トリハロゲルマン類と種々の試剤との反応性について考察している。アルカリ加水分解ではトリアリールメチルの炭素上への求核攻撃に引き続いて炭素-ゲルマニウム結合が開裂する一方、水素化リチウムアルミニウムとの反応では、同様の開裂反応と競争して、ゲルマニウム上での置換基交換によりトリヒドロゲルマンが生成することを明らかにしている。また、基質の違いにより、これらの反応の速度や生成比が大きく異なるという興味深い結果を見出している。さらに、ハロゲン化ホウ素との反応により、ゲルマニウム上でのハロゲン交換が進行することを見出し、理論計算によって試剤による反応性の違

いについて考察している。

第4章では、ヒドロキシ基を三つ有するトリアリアルシランおよびゲルマンについて検討している。トリアリアルシランと遷移金属試薬との反応を行い、リンやケイ素試剤からプロ-アトラン型化合物が生成したのと対照的に、オリゴマーないしポリマー状の複雑な混合物となることを見出している。次に、多量化反応の抑制を目的としてよりかさ高いトリアリアルシランおよびゲルマンの合成を試みている。鍵反応となるベンジル保護基の脱保護反応において、トリアリアルシランが競争する加水分解によりシラノールとなるのに対し、同様の手法でトリアリアルゲルマンが効率的に合成できることを明らかにしている。また、得られたトリアリアルゲルマンとリン試剤との反応について考察している。

なお、本論文は川島隆幸・小林潤司・永瀬茂・高木望との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できるものと認める。