

Title	The Molecular Structures of Bridge Compounds : Diborane and Trimethylaluminum
Author(s)	Ogawa, Teiichiro
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1148">https://hdl.handle.net/11094/1148</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【 16 】

氏名・(本籍)	小 川 禎 一 郎 お がわ てい いち ろう
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 0 1 6 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 9 月 12 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	ブリッジ化合物の分子構造 —ジボランとトリメチルアルミニウム—
論文審査委員	(主査) 教授 広田 鋼蔵 (副査) 教授 桐山 良一 教授 宮沢 辰雄 教授 加藤 俊二

論 文 内 容 の 要 旨

ジボランを合成し、その真空紫外スペクトルを測定した。化学的に活性な化合物の赤外スペクトルを測定するためのセルを考察し、トリメチルアルミニウムの赤外スペクトルを遠赤外領域にいたるまで ( $4000\sim 65\text{ cm}^{-1}$ ) 測定した。トリメチルアルミニウムの遠赤外領域  $367\text{ cm}^{-1}$  と  $175\text{ cm}^{-1}$  とに二つの新しい吸収帯を見出した。実測された諸吸収帯を理論的取扱いにもとづいて帰属した。

ジボランの電子状態は、超共役を考え、三中心二  $\pi$  電子問題とし、LCAO-SCF の近似で計算した。遷移エネルギーの計算値は  $6.7\text{ eV}$  (禁制遷移) および  $10.5\text{ eV}$  (許容遷移) であって、実測値  $6.9\text{ eV}$  (弱い吸収帯) 及び  $9.2\text{ eV}$  (強い吸収帯) とよく対応している。

ジボランの基準振動の計算は Lord 及び Nielsen の帰属にもとづいて行なった。そのさい、力の定数の標準誤差に対する一般的考察をも行ない、新たにモデルの不十分さにもとづく力の定数の標準誤差を求める公式を導いた。力の定数のうち10ケは最小二乗法によりそれらの値を定め、それらの標準誤差をも求めた。ブリッジ伸縮の力の定数は  $1.77\pm 0.04\text{ md/\AA}$  で単結合のその約半分、また B-B の伸縮の力の定数は  $2.72\pm 0.21\text{ md/\AA}$  で結合を考えた事によく対応する値である。

トリメチルアルミニウムの基準振動の計算も同様な分子内ポテンシャルを基礎にして行なった。新たに見出した  $367\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯は、ブリッジ伸縮振動  $\nu_{17}$  に、また  $175\text{ cm}^{-1}$  のそれはメチル基のはさみ及び縦ゆれ振動  $\nu_{18}$  と  $\nu_{14}$  とに帰属した。

電子状態および基準振動の解析を通じて、次のような結論を得た。

(1) 紫外および赤外吸収スペクトルは、B-B Al-Al のような結合を考えるモデルで、よく説明できる。

(2) ブリッジにおける B-H, Al-C 結合は通常の結合よりかなり弱く、また方向性により乏しい。これはブリッジにおける結合の  $\pi$  的な性格とよく対応している。

(3) ブリッジの結合において、超共役相互作用が大きな役割をしている。

### 論文の審査結果の要旨

ジボランはいわゆる異常原子価を有する橋型化合物の代表であり、その研究は構造化学的に興味がある。したがってすでにこれについて多くの報告があるが、最終的結論を得ていない。本論文はジボランとこれに類似構造をとると思われるトリメチルアルミニウム (TMA) に関し、実験的及び理論的立場から、この種の研究を行なった成果である。

本論文では、まずジボラン  $B_2H_6$  の真空紫外スペクトルを測定し、従来報告の吸収帯 (1790 Å) の出現を確かめ、また TMA については特殊の測定セルを作って、遠赤外領域に新吸収帯 2 個 ( $367\text{ cm}^{-1}$  と  $175\text{ cm}^{-1}$ ) を見出した。

以上の結果を従来報告の結果に加えて、両者の構造として B-B と Al-Al 間にそれぞれ  $\sigma$  型結合を仮定する新モデルを提出し、これに基づき基準振動を計算した。その結果、ジボラン及び TMA 共に赤外吸収帯の帰属が妥当に行なえることを示した。ついで、この構造にたって電子状態のエネルギーを計算すると、真空紫外部に吸収帯の出現する事実を、理論的に導き得ることをも示した。

以上を要するに、小川君の研究は、まだ未確定のジボラン及び TMA に対して新分子モデルを提出し分子振動と電子スペクトルの両方の立場から、それが妥当なことを示した。したがってこの新しい知見を得た理由により、本研究は理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。