



Title	第4B族元素を含む2重結合化合物の安定性と反応性に関する理論的研究
Author(s)	工藤, 貴子
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1939
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	工 藤 貴 子
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 7 0 1 3 号
学位授与の日付	昭 和 60 年 10 月 25 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	第 4 B 族元素を含む 2 重結合化合物の安定性と反応性に関する理論的研究
論文審査委員	(主査) 教 授 笛野 高之
	(副査) 教 授 又賀 昇 教 授 樺田 栄一 教 授 村橋 俊一
	教 授 斉藤 太郎

論 文 内 容 の 要 旨

第 4 B 族金属元素であるケイ素やゲルマニウムを含む 2 重結合化合物は長い間夢の化合物とされ、多くの関心を集めてきた。しかし、これらの 2 重結合化合物は現在のところ、非常にかさ高い置換基による立体保護によってのみ存在可能であり、同族の炭素 2 重結合化合物と大きく異なっている。本研究では非経験的分子軌道法を用いて、ケイ素やゲルマニウムを含む 2 重結合化合物 ($>Si=C<$, $>Si=Si<$, $>Si=O$, $>Si=S$, $>Ge=C<$, $>Ge=Ge<$) の構造、安定性及び反応性を理論的に解明することにより、有機ケイ素及び有機ゲルマニウム化学が同族の炭素の化学である有機化学と同じ拡がりを持つための基盤を築くことを目的とした。

まず基底状態における構造と電子状態の特性を検討することにより、ケイ素及びゲルマニウムは炭素と同様に確かに 2 重結合を形成しうることを明らかにした。これらの 2 重結合の安定性に関しては長い間理論と実験との間に論争があったが、含ケイ素及び含ゲルマニウム 2 重結合化合物はポテンシャルエネルギー面の極小点に位置し、他の異体性とは大きな反応障壁により隔てられており、それ自身は安定して存在しうることを見出した。ケイ素やゲルマニウムの化合物においては、2 重結合構造と 2 価構造とはほぼ同じ熱力学的安定性を示すが、置換基の電子論的効果により、2 重結合構造を熱力学的に大きく安定化させることを指摘した。又、励起状態とプロトン化状態においても同様な研究を行なって炭素化合物と比較することにより、その構造と電子状態の特性を明らかにした。

ケイ素やゲルマニウムの 2 重結合化合物の反応性に関する研究は始まったばかりで、多くの興味ある未知の問題を含んでおり、その早急な解明が待たれている。これらの反応機構を明らかにするため、まず、ケイ素-酸素 2 重結合化合物の 2 量化反応のポテンシャルエネルギー面を計算した。2 量化反応は

反応障壁無しの大きな発熱反応であり、非常に容易に起こることが明らかになった。又、その多量体であるポリシロキサン類の有用性に対する興味から、2, 3, 4量体の構造及び電子状態を調べ、各多量体の特徴やそれらを形成するケイ素-酸素結合の特異性を指摘した。更に、極性試薬との反応性を明らかにするため、水や塩化水素などの付加反応のポテンシャルエネルギー面を計算した。2量化反応と同様に付加反応もほとんど反応障壁無しで容易に進行する発熱反応である。これらの事実は類似の炭素化合物が2量化や付加反応に対して速度論的に非常に安定であるのと著しく対照的である。含ケイ素、含ゲルマニウム2重結合化合物の高反応性はフロンティア軌道因子と電荷因子の2つによって支配されることを明らかにした。これらの因子を比較的小さな置換基の電子論的效果により制御することによって含ケイ素、含ゲルマニウム2重結合化合物の高反応性を低下させうることを見出したのは非常に有意義であると思われる。

論文の審査結果の要旨

本論文は、第4B族元素としてのケイ素およびゲルマニウムを含む2重結合化合物の安定性と化学反応性について、非経験(ab initio)分子軌道法による理論的研究の成果をまとめたものである。対象は $\text{Si}=\text{C}$, $\text{Si}=\text{Si}$, $\text{Si}=\text{O}$, $\text{Si}=\text{S}$, $\text{Ge}=\text{C}$, $\text{Ge}=\text{Ge}$ 結合を有する分子にわたっており、論文はこれらのおおのおおを順次にとり上げてSCF計算、必要に応じて配置間相互作用(CI)計算した結果に考察を加えるという形式をとっている。

内容上は、本論文は構造と安定性についての考察と反応性についての検討との二面にわたるものである。前者の構造・安定性については、まず基底状態の電子構造を明らかにし、SiおよびGe原子がC原子と同様に安定な2重結合を形成して、分子はポテンシャルエネルギー曲面の極小点に位置するものであること、特に $\text{Si}=\text{Si}$ および $\text{Ge}=\text{Ge}$ 結合の分子は他と異なってトランス型に変形した非平面安定構造をとることなどを示した。また、これら化合物の熱力学的安定性は置換基の電子効果によって大きく変動させうることを指摘した。次いで、励起状態とプロトン化状態に対しても同様の研究を行い、炭素化合物との比較においてその構造上の特性を明らかにしている。

化学反応性に関しては、特に $\text{Si}=\text{O}$ 結合化合物の2量化反応を取扱い、これが反応障壁なしに極めて容易に進行する発熱反応であることを示した。さらに、3, 4量体が形成する場合の $\text{Si}-\text{O}$ 結合の特異性を明らかにした。加えて、含ケイ素および含ゲルマニウム化合物に対する H_2O および HCl などの極性試薬の付加反応過程についてポテンシャルエネルギー曲面の計算を行い、いずれも錯体形成を経て反応障壁なしに極めて容易に進行する発熱反応であることを明らかにした。これら分子の高反応性は、いわゆるフロンティア軌道因子に加えて静電因子によって強く支配されるものであることを結論し、これら因子の寄与を置換基の電子効果を通して制御しうることを提案している。以上の内容は、第4B族元素を含む有機化合物の化学を飛躍的に前進させる基礎研究の一つであると考えられ、この分野に大きく貢献するものであると期待される。よって、博士論文として十分な価値があるものと判断される。