

Title	Sb-0又はSb-S結合を有する二, 三の五価有機アンチモン化合物に関する研究
Author(s)	進藤, 瑞生
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29756
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【13】

氏名・(本籍)	進 藤 瑞 生 しん どう みず お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1 6 9 1 号
学位授与の日付	昭 和 4 4 年 3 月 2 8 日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	Sb-O 又は Sb-S 結合を有する二、三の五価有機アンチモン化合物に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 大河原六郎 (副査) 教授 田中 敏夫 教授 堤 繁 教授 松田 住雄 教授 阿河 利男 教授 大平 愛信

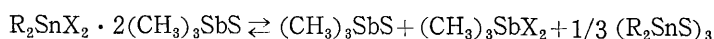
論 文 内 容 の 要 旨

本論文は Sb-O 及び Sb-S 結合を有する五価の有機アンチモン誘導体の合成と、これら化合物の性質を物理化学的に研究した成果をのべたもので、緒言、本文二章及び結論とからなる。

緒言は本研究の目的と、その内容について記述している。

第一章は、Sb-O 結合を有する化合物について記述している。すなわち、分子量及び IR スペクトルから、 $(\text{CH}_3)_3\text{SbX}_2$ ($\text{X}=\text{OCOR}, \text{NO}_2$) 型化合物は共有結合性の Sb-O 結合を有し、X が axial にある三方両錐構造をもっていることを明らかにし、 $\text{X}=\text{NO}_2$ に関して報告されていたイオン構造が誤りであることを指摘している。また、Sb-O-Sb 骨格をもつ化合物、 $\text{O}_3\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Sb-O-Sb}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ における末端の Sb-O(NO_2) 結合には、かなりのイオン性があることを認めている。一方、カテコール塩 ($\text{R}_3\text{Sb} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$) については、NMR, IR スペクトル及び分子量測定の結果から、これまで報告されている R_3SbX_2 型化合物とは異なった構造を有することを明らかにしている。

第二章では、Sb-S 結合を有する最も簡単な化合物である硫化物、 R_3SbS について研究している。すなわち、これら硫化物は単量体であり、また IR, NMR スペクトルから、これら化合物は高分子状の酸化物、 $(\text{Ph}_3\text{SbO})_n$ とは異なり、Sb-S 結合には π -結合性が存在し、対応するリン及びヒ素化合物と類似の構造を有することを見出している。しかし、その化学的性質は、それら化合物とは著しく異なっている。たとえば R_3SbS とスズ(IV)ハロゲン化物との反応ではリン及びヒ素化合物では一般的におこる錯体生成がごく限られた場合のみみられ、S-X の交換が極めて容易におこることは見出している。更に錯体が生成する場合においても、極性溶媒中では S-X の交換がおこり、下記のような極めて特異な平衡が存在することを明らかにしている。



これらの結果は、Sb-S 結合が、P-S あるいは As-S 結合にくらべて極めて反応性に富むことを示すものであり、 R_3SbS が一座配位子としても特異な存在であることを明らかにしたものである。

結論では、以上の結果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、Sb-O 及び Sb-S 結合を有する有機五価アンチモン化合物を多数合成し、その物理化学的性質の基礎的研究を行なったもので、つぎのような結論を得ている。

- (1) Sb-O 結合を有する $(CH_3)_3SbX_2$ ($X=OCOR, NO_2$) 型化合物では、Sb-O 結合は共有結合性であり、X が axial にある三方両錐構造であるが、カテコール塩では、上記の如き三方両錐以外の構造をとっている。
- (2) Sb-S 結合を有する R_3SbS 型化合物においては、Sb-S 結合は P-S あるいは As-S 結合にくらべて反応性にとむ。

以上の結果は、有機アンチモン化合物の化学の進歩に新しい多くの知見を与えるものである。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。