



Title	有機アンチモン硫化物に関する研究
Author(s)	大寺, 純蔵
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30184
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【3】

氏名・(本籍)	お　　て　　じ　　ぞう 大　　寺　　純　　蔵
学位の種類	工　　学　　博　　士
学位記番号	第　　2　2　3　8　　号
学位授与の日付	昭　和　46　年　3　月　25　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	有機アンチモン硫化物に関する研究
論文審査委員	(主査) 教　授　大河原　六郎 (副査) 教　授　松田住雄 教授 阿河利男 教授 堤　　繁 教授 竹本喜一 教　授　桜井　洸 教授 大平愛信 教授 笠井暢民

論　文　内　容　の　要　旨

本論文は、半極性結合を有する有機アンチモン化合物の、物理的、化学的性質を研究する目的で、最も簡単な、トリオルガノスチピンスルフィドを選び、そのSb-S結合の結合性及び、反応性について、研究した成果を述べたもので、その内容は、5章からなっている。

第1章は、本研究の目的とその内容についての概要を記述している。

第2章は、UV及びNMRスペクトルを用いて、トリオルガノスチピンスルフィドにおけるSb-S結合の結合性について検討を加えている。その測定結果より、対応するリン化合物の場合とは、全く逆に、Sb-S結合は、幾分かの、 $d\pi-p\pi$ bonding の寄与はあるが、本質的には、半極性結合であるという結論を得ている。

第3章では、トリオルガノスチピンスルフィドのSb-S結合の反応性について述べている。

まず、トリメチルスチピンスルフィドがハロゲン化アルキルと反応し、トリメチルスチピン、トリメチルアンチモンハロゲン化物及びアルキルジスルフィドを与えることを見出し、この反応に対して四中心型反応機構を推定している。ハロゲン化アシルとの反応では、ハロゲン化アルキルとの反応に於ける中間体に対応するトリメチルアンチモンハライドチオカルボキシラートが、単離されることを見出し、更にこれら化合物の固体状態或いは溶液中での挙動について、X線粉末写真、IR、NMRスペクトルを用いて検討している。又、トリオルガノスチピンスルフィドは、イオウ元素と反応しない安定なヘキサオルガノジチンと容易に反応し、トリオルガノスチピンと、ビス(トリオルガノスズ)スルフィドを与えることを見だし、以上すべての反応は、Sb-S結合の半極性的な性質に起因するとして説明されることを示している。

第4章では、トリメチルスチピンスルフィドがコバルト(Ⅱ)、亜鉛(Ⅱ)、カドミウム(Ⅱ)、および水銀(Ⅱ)のハロゲン化物、硝酸塩と1:1、2:1あるいは、4:1錯体を形成することを見出ししている。更に、塩化水銀、硝酸水銀とは、他の類似の配位子では、見られないイオウ—塩素、

イオウ—硝酸基交換反応が起こることを明らかにしている。2 : 1 金属ハロゲン化物錯体は、本質的に四配位構造をもつと推定され、2 : 1 コバルト錯体におけるCo-S 相互作用は、配位子の極性より、極在化率に支配されることを示している。2 : 1 コバルト硝酸塩錯体は、2座配位の硝酸基を含む6配位構造をもつと推定している。4 : 1 金属硝酸塩錯体は固体状態ではイオン構造をもつが、溶液中では2 : 1 錯体との平衡にあることを明らかにしている。

第5章では、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、トリオルガノスチビンスルフィドのSb-S 結合の結合性及び反応性について述べたもので、次のような結論を得ている。

- (1) Sb-S 結合は、幾分かの $d\pi-p\pi$ 結合の寄与はあるが本質的には半極性結合である。
- (2) トリオルガノスチビンスルフィドは、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アシル及びヘキサオルガノジチンと特異な反応をする。これらすべての反応は、Sb-S 結合の半極性的性質により説明される。
- (3) トリメチルスチビンスルフィドは、コバルト(II)、亜鉛(II)、カドミウム(II)、水銀(II)、のハロゲン化物、硝酸塩と1 : 1、2 : 1、4 : 1 錯体を形成し、塩化水銀、硝酸水銀とはイオウ—塩素、イオウ—硝酸基交換反応を起こす。

以上の結果は、有機アンチモン化学の進歩に新しい重要な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。