



Title	有機アンチモン化合物に関する研究
Author(s)	松村, 喜雄
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30382
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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

氏名・(本籍)	まつ 松	むら 村	よし 喜	お 雄
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	2311	号	
学位授与の日付	昭和46年3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	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 大平愛信 教授 田中敏夫 教授 堀 繁 教授 松田住雄			
	教授 阿河利男 教授 桜井 洸 教授 笠井暢民			

論文内容の要旨

本論文は種々の新しい有機アンチモン化合物を合成し、Sb-配位子結合の物理的、化学的諸性質を明らかにする目的で行なった研究の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章では、 SbCH_2Sb 骨格をもつビスジメチルスチビノメタンおよびビスジフェニルスチビノメタンを初めて合成し、それから種々の五価の有機アンチモン誘導体を得ている。又、ビスジフェニルスチビノメタンの酸分解によって得られたビスジクロロスチビノメタンが一般のビスジオルガノスチビノメタンの合成原料として有用なことを示している。得られた全化合物の赤外線 (IR) 吸収スペクトルを測定し、 SbCH_2Sb 骨格に特徴的な吸収がKBr 領域に3本現われることを見出し、それらを高波数測から $\rho(\text{CH}_2)$ 、 $\nu_{\text{asym}}(\text{Sb}-\text{C}-\text{Sb})$ および $\nu_{\text{sym}}(\text{Sb}-\text{C}-\text{Sb})$ と帰属し、メチル化合物の場合には、 $\rho(\text{CH}_2)$ と $\nu_{\text{av}}(\text{Sb}-\text{C}-\text{Sb})$ との間に直線関係があることを見出ししている。

第3章では、Sb-S 結合を持つ安定な化合物を得ることを目的としてチオール、チオカルボン酸およびチオグリコール酸などとトリオルガノアンチモンジアルコキシド $\text{R}_3\text{Sb}(\text{OR}')_2$ との反応を行っており、チオールとの反応では酸化環元分解が起ってしまうがチオカルボン酸、チオグリコール酸との反応ではSb-S 結合を持つトリオルガノアンチモン化合物が合成されている。又、トリオルガノアンチモングリコーレートについても同様な反応から合成し、得られた化合物の構造について分子量、IR、およびPMR スペクトルから推定を行なっている。

第4章では、種々のテトラアリアルアンチモン錯体 R_4SbL ($\text{R}=\text{Phenyl}$ or $p\text{-tolyl}$; $\text{L}=\text{oxine}$ or $\beta\text{-diketone}$) を合成し、分子量、IR、UV およびPMR スペクトルからこれらの化合物が六配位のアンチモン原子を含むことを明らかにしている。

第5章では、以上の研究で明らかになった事柄の要点を記述している。

論文の審査結果の要旨

本論文は、種々の新しい有機アンチモン化合物を合成し、その構造およびSb-配位子結合の性質を検討しようと試みたもので、次のような興味ある結果を得ている。

- (1) SbCH_2Sb 骨格を持つ新しい有機アンチモン化合物の合成法を確立した。
- (2) これらのメチル誘導体においては $\rho(\text{CH}_2)$ と $\nu_{\text{av}}(\text{Sb-C-Sb})$ との間に直線関係が成立し、その関係はSb-C結合に使われるSbの軌道のS性の変化と関連している。
- (3) Sb-S結合を持つトリオルガノアンチモン化合物は熱的に不定定であるが、チオカルボキシレート、チオグリコレート誘導体は比較的安定に存在する。
- (4) トリオルガノアンチモンチオグリコレートおよびグリコレートの構造は、一般のトリオルガノアンチモン化合物と異なり、 C_3Sb が同一平面上に無く、Sbの配位数は六まで拡大する場合がある。
- (5) テトラアシルアンチモン化合物では、アンチモン原子は六配位までとることができる。

以上の研究成果は、有機アンチモン化学に重要な貢献をするものである。したがって本論文は博士論文として価値あるものと認める。