



Title	モノおよびジオルガノアンチモン（V）化合物に関する研究
Author(s)	西井, 昇
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/30752">https://hdl.handle.net/11094/30752</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> 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)	西 井 昇
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 2 7 8 1 号
学位授与の日付	昭 和 4 8 年 3 月 2 4 日
学位授与の要件	工学研究科石油化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	モノおよびジオルガノアンチモン(V)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 松田 住雄 教授 大平 愛信 教授 阿河 利男 教授 竹本 喜一 教授 桜井 洸 教授 笠井 暢民 教授 田中 敏夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、従来ほとんど研究のおこなわれていなかったモノおよびジオルガノアンチモン化合物を安定な化合物としてはじめて単離し、これら化合物の性状および構造を明らかにする目的で行なった研究の成果をまとめたもので、その内容は6章からなっている。

第1章では、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、熱的に不安定なモノおよびジアルキルアンチモン化合物  $R_n SbX_{5-n}$  ( $n=1,2$ ) の X 原子の一つを二座配位子であるアセチルアセトナート基 (acac) で置換することにより、空气中、室温で安定な  $RSbCl_3(acac)$  および  $R_2SbX_2(acac)$  をはじめて合成している。えられた化合物の分子量、赤外線 (IR) 吸収および核磁気共鳴 (PMR) スペクトルを測定し、これらの化合物は、すべて単量体で、六配位の八面体構造をとっており、 $RSbCl_3(acac)$  では R 基はアセチルアセトナート基と同一平面上に、また  $R_2SbX_2(acac)$  では二つの R 基が互いにトランス位にある構造をしていることを見出している。

第3章では、一連のジハロジアリール (アセチルアセトナート) アンチモン(V)化合物  $(p-YC_6H_4)_2SbX_2(acac)$  を合成し、それら化合物の分子量、IR および PMR スペクトルの測定の結果から、これらは溶液中ですべて単量体で、二種の六配位構造をもつ有機典型金属化合物としては非常にめずらしい構造異性体の混合物として存在することを明らかにしている。また PMR スペクトルの温度依存性より、これら異性体は溶液中で平衡関係にあることを見出し、この平衡に及ぼす溶媒、置換基 X および Y の影響を検討し、PMR シグナルの帰属を行なっている。

第4章では、ヘキサメチルホスホルトリアミド (HMPA) の様な中性の配位子(L)をドナーとするモノオルガノアンチモンテトラクロリドの熱的に安定な配位化合物  $RSbCl_4L$  をはじめて単離している。分子量、IR および PMR スペクトルの測定から、これらは、いずれも六配位構造をとっているこ

とを明らかにし、特に  $\text{CH}_3\text{SbCl}_4\text{L}$  ( $\text{L}=\text{ピリジンN-オキシド}$ または $\gamma\text{-ピコリンN-オキシド}$ ) の場合、溶液中で二種の構造異性体が存在することを見出している。

第5章では、ジオルガノアンチモントリクロリドについて、中性の配位子を用い、熱的に安定な配位化合物  $\text{R}_2\text{SbCl}_3\text{L}$  を新しく合成している。分子量、IR および PMR スペクトルの測定からいずれも六配位構造をとっていることを明らかにし、 $\text{C-Sb-C}$  骨格は基本的に直線構造をとっていると結論している。

第6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、その化学的性状及び立体構造に関する研究をまとめたものであって、次のような興味ある結論を得ている。

- (i) 二座配位子であるアセチルアセトンを用いて、新しい安定な六配位モノ及びジアルキルアンチモン化合物の合成法を確立した。
- (ii) これら化合物はいずれも八面体構造をとりモノアルキル誘導体では、アルキル基はアセチルアセトナート基と同一平面上に、ジアルキル誘導体では、二つのアルキル基は互いにトランス位にある。
- (iii) ジアリールジハロ (アセチルアセトナート) アンチモン(V)化合物においては、溶液中で二種の異性体が存在し、それらは互いに平衡関係にある。
- (iv) 中性の配位子をドナーとするモノ及びジオルガノアンチモン(V)クロリドの配位化合物の合成法を確立した。これら化合物でもアンチモン原子は六配位をとって安定化している。
- (v) モノメチル誘導体は、溶液中で二種の構造異性体として存在し、ジアルキル誘導体では、 $\text{C-Sb-C}$  骨格は直線構造をとる。

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。