



Title	有機金属 (Si、Sn、Sb) ハロ酢酸塩の反応性に関する研究
Author(s)	岡田, 武弘
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/30763">https://hdl.handle.net/11094/30763</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">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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</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

[5]

氏名・(本籍)	岡	田	武	弘
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	2769	号	
学位授与の日付	昭和48年3月24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	有機金属(Si、Sn、Sb)ハロ酢酸塩の反応性に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 (副査) 教授	大河原六郎 松田 住雄	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、ほとんど未開拓の分野である有機金属 (Si、Sn、Sb) カルボン酸塩の反応性を検討することを目的とし、カルボン酸塩としては、有機金属 (Si、Sn、Sb) ハロ酢酸塩を選んで、Metal-Oxygen 結合の影響下にある有機リガンド部分の挙動を研究した成果をまとめたもので、その内容は、緒言、本文3章、および総括とから成っている。

緒言では、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1章では、トリメチルケイ素トリブROM酢酸塩とトリフェニルホスフィン (モル比1:1) との反応が、シクロペンタジエン共存下では、ジブROMケテンのシクロ付加体を高収率で与えること、およびジエチル (トリメチルシリル) アミン共存下において良い収率で挿入反応生成物を与えることから、この反応が、新しいジブROMケテン源となりうることを、みいだしている。

第2章では、トリフェニルホスフィンと、種々の有機金属 (Si、Sn、Sb) ハロ酢酸塩 (トリクロル酢酸塩、ジブROM酢酸塩) との反応が、ハロケテン源となりうることを、およびトリメチルケイ素ジブROM酢酸塩の反応が、エノールホスフォニウム型中間体を経ることを、アセトニトリル中でのPMRの結果からつきとめ、他のハロケテン生成反応も、類似の中間体を経るものと考え、このエノールホスフォニウム型中間体を生成するためには、 $\alpha$  一位に、Br、Cl のように立体的に大きく、電子吸引性の置換基が、二つ以上なければならないと推定し、このような特異な反応性を、Metal-Oxygen 結合の特異な結合性によるものとしている。

第3章では、トリメチルメタル (Sn、Sb) ハロ酢酸塩誘導体にみられる新しい脱離反応について述べている。すなわち、電子吸引性の置換基、Br、Cl、CNを $\alpha$  一位にもつ酢酸塩にみられるような脱炭酸反応が、フェニルやメチルのような置換基をもつブROM酢酸塩においては、全くみられず、トリメチルメタル臭化物と、対応する酸ポリエステルを与えることを述べている。この反応を、トリブ

ロム酢酸、トリクロル酢酸、メタノール共存下に行なうと、トリブロムアセトオキシ、トリクロルアセトオキシ、メトキシジフェニル酢酸が、それぞれえられることから、この反応において、 $\alpha$ -ラク톤の1,3-dipolar ionic isomer か、そのprecursor が、活性種として存在しているものと考え、このような特異性を、フェニルやメチル基による、 $\alpha$ -C <sup>$\sigma^+$</sup> -Br <sup>$\sigma^-$</sup> の安定化によると推定している。

総括では、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、有機金属 (Si, Sn, Sb) ハロ酢酸塩の反応性について述べたもので、次のような結論をえている。

- (i) トリフェニルホスフィンと、トリメチルケイ素トリブロム酢酸塩との反応が、新しいジブロムケテン源となりうる。
- (ii) トリフェニルホスフィンと、種々の有機金属 (Si, Sn, Sb) ハロ酢酸塩 (トリクロル酢酸塩、ジブロム酢酸塩) との反応も、ハロケテン源となる。この反応は、エノールホスフォニウム型中間体を経て進行する。
- (iii) トリメチルメタル (Sn, Sb) ブロム酢酸塩のうち、 $\alpha$ -一位に、フェニルやメチルのような置換基をもつものは、新しい脱離反応をおこし、 $\alpha$ -ラク톤の1,3-dipolar ionic isomer を中間に生成する。

以上の結果は、有機金属化合物を用いる、有機合成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。