



Title	ビス-ジオルガノスチビノアルカンを含む金属カルボニル錯体に関する研究
Author(s)	福本, 隆治
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31083
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

氏名・(本籍)	ふくもとたかはる
学位の種類	福本隆治
学位記番号	工学博士
学位授与の日付	第 3087 号
学位授与の要件	昭和 49 年 3 月 25 日
学位論文題目	工学研究科石油化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当 ビス-ジオルガノスチビノアルカンを含む金属カルボニル錯体に 関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 大河原六郎 (副査) 教授 竹本 喜一 教授 園田 昇 教授 大平 愛信 教授 阿河 利男 教授 笠井 暢民 教授 桜井 洸 教授 林 晃一郎

論文内容の要旨

本論文は、 $>\text{Sb}(\text{CH}_2)_n\text{Sb}<$ ($n=1, 3$) 骨格を有する有機アンチモン化合物であるビス-ジオルガノスチビノアルカン、 $\text{R}_2\text{Sb}(\text{CH}_2)_n\text{SbR}_2$ の配位子としての基礎的諸性質を明らかにすることを目的とし、それらを含む金属カルボニル錯体を合成し、その構造を検討した研究の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なっている。

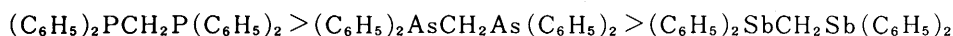
第 I 章の緒言では、本研究の目的とその内容についての概要を記述している。

第 II 章では、ビス-ジオルガノスチビノアルカンの単核金属カルボニルに対する配位様式を検討するために、金属 (Cr, Mo, W) カルボニルおよび $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を選んで、それらの CO 置換あるいはキレートオレフィン置換反応により種々の新しい金属カルボニル誘導体、すなわち錯体 [I] $\text{M}(\text{CO})_n(\text{R}_2\text{SbCH}_2\text{SbR}_2)$ ($n=5$; $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $n=4$; $\text{M}=\text{Fe}$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$)、[II] $[\text{M}(\text{CO})_n]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SbCH}_2\text{Sb}(\text{CH}_3)_2]$ ($n=5$; $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$, $n=4$; $\text{M}=\text{Fe}$)、[III] $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{SbCH}_2\text{SbR}_2)]_2$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)、[IV] $\text{M}(\text{CO})_4[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sb}(\text{CH}_2)_3\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) を合成している。錯体 [I] は、本来二座配位子である $\text{R}_2\text{SbCH}_2\text{SbR}_2$ が単座配位子として挙動している興味深いものであることをみいだしている。錯体 [III] では、それらが架橋配位子として働いている。また錯体 [II] では、メチルアンチモン化合物が架橋配位子として挙動している。一方 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sb}(\text{CH}_2)_3\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ を含む錯体 [IV] では、その Sb 配位子がキレート型で挙動している。このように $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sb}(\text{CH}_2)_3\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ は同じタイプの P 配位子 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ($n=1, 2, 3$) と同様にキレート型で容易に挙動するが、 $\text{R}_2\text{SbCH}_2\text{SbR}_2$ はキレート構造をとりにくいことが明らかにされている。

第 III 章では、第 II 章で得られた錯体 [I] の金属に配位していない Sb 原子で $\text{M}'(\text{CO})_5\text{THF}$ ($\text{M}'=\text{Cr}, \text{W}$) の弱く配位している THF を置換させることによって容易に珍しいタイプの非対称金属カルボニル

錯体および対称錯体、 $(\text{CO})_5\text{M}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCH}_2\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{M}'(\text{CO})_5$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; \text{M}'=\text{Cr}, \text{W}$) を合成しうることをみいだしている。

第Ⅳ章では、複核の金属カルボニルに対する $\text{R}_2\text{SbCH}_2\text{SbR}_2$ の挙動を検討するために、また同じタイプの P, As 配位子との比較のために、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ の誘導体である $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{ECH}_2\text{ER}_2)$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{E}=\text{Sb}, \text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{E}=\text{Sb}, \text{As}, \text{P}$) および $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}'_2\text{C}_2)(\text{R}_2\text{ECH}_2\text{ER}_2)$ ($\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) 型錯体を新しく合成している。これらの錯体は溶液中で配位子 $\text{R}_2\text{ECH}_2\text{ER}_2$ が金属—金属結合をもつ Co—Co 間に架橋している興味ある構造をもっているものと推定されている。またこれらの錯体での配位子交換反応を PMR スペクトルにより検討を加え、Sb, As, P 配位子の求核性の順序は次のようであると結論している。



第Ⅴ章の総括では、以上の結果をまとめて述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、ビス—ジオルガノスチビノアルカンを含む種々の新しい金属カルボニル錯体の合成と構造に関する研究をまとめたもので次のような結論を得ている。

- (Ⅰ) 単核金属カルボニルに対して、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sb}(\text{CH}_2)_3\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 型の Sb 配位子はキレート型で挙動するが、 $\text{R}_2\text{SbCH}_2\text{SbR}_2$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) 型の Sb 配位子は、架橋型あるいは特に興味深い単座配位子型で挙動する。
- (Ⅱ) 新しく合成した錯体 $(\text{CO})_5\text{M}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCH}_2\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) を有効に利用することによって珍しい非対称金属カルボニル錯体を合成しうる。
- (Ⅲ) $\text{R}_2\text{SbCH}_2\text{SbR}_2$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) 型配位子を含む新しいコバルトカルボニル錯体では、溶液中でそれらの配位子が Co—Co 間に架橋している構造をもっている。

以上の結果は有機アンチモン化合物を配位子とする遷移金属錯体の発展に新しい多くの基礎的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。