

Title	有機スズ錯化合物に関する研究
Author(s)	和田, 正徳
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28942
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	和田正徳 わだまさのり
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 939 号
学位授与の日付	昭和 41 年 3 月 28 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	有機スズ錯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 小森 三郎 教授 三川 礼 教授 松田 住雄 教授 堤 繁 教授 戸倉仁一郎 教授 新良宏一郎 教授 桜井 洸 教授 守谷 一郎 教授 大竹 伝雄

論 文 内 容 の 要 旨

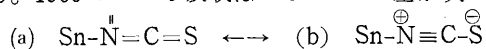
有機スズ化合物は工業的用途が豊富で多数の誘導体が報告されているが、1960年頃までの研究には特許を目的としたものが多く、信頼出来る基礎的研究は少ない。化合物の合成法や構造も、多くは有機ケイ素化学の知識に基づいており、有機スズ化学としての特色あるものは少ない。しかし、例えば有機ポリシロキサン $[R_2SiO]_x$ と有機スズオキサイド $[R_2SnO]_x$ のように前者が一般に有機溶媒に可溶性の粘性の高い液体物質であるに反し、後者は白色粉末の不溶性物質である。1961年に著者の属する研究室で見出された $XR_2SnOSnR_2X$ ($X=Cl, OSi(CH_3)_3$) の二量体構造(図1)はこの問題に関連して、非常に興味あるものである。本研究はこの事実をさらに追求しその知識から有機ケイ素化合物にない新しい type の有機スズ化合物の合成に応用することを目的とする。その為に図1から次の問題を提起した。

- (1) $[XR_2SnOSnR_2X]_2$ 中の二種類の置換基 X のうち、選択的に一方のみを反応させる。
- (2) 物理化学的方法でこの二種類の置換基の存在を確かめる。
- (3) 五配位を含むより簡単な化合物を合成し、その物性を研究する。
- (4) その他有機ケイ素化合物に見られる新しい type の有機スズ化合物を合成し、構造を調べる。

(1)については極性有機溶媒中で有機塩基を用いて加水分解反応により、 $XR_2SnOSnR_2OH$ なる化合物を合成した。この化合物も二量体として存在する。

(2)に関しては $XR_2SnOSnR_2X$ および $XR_2SnOSnR_2OH$ の置換基 X に赤外活性な NCS 基を導入す

ることにより解決を図った。(SCN)R₂SnOSnR₂(NCS)の赤外吸収スペクトルにはNC伸縮振動が2040 cm⁻¹附近と異常に低い1960 cm⁻¹附近に見られ、予想通り置換基には二種類存在することがわかる。1960 cm⁻¹の吸収はこのNCS基が次の共鳴構造の(a)の寄与が増した為と考えられる。



これは図2のようにNCS基が分子間で橋かけをした為と考えることによりうまく説明がつく。同様な考えをXR₂SnOSnR₂OH型の化合物にあてはめると図3のような構造が推定でき、(Sn-)OH基の安定性と関連すると思われる。また(SCN)R₂SnOSnR₂OHの赤外吸収スペクトルには1960 cm⁻¹のNC伸縮振動はみられない。これは図3の構造を支持していると考えられる。

以上の結果から[R₂SnO]_xはSn-O-Sn骨格が分子間で会合した三次元高分子と考えることにより[R₂SiO]_xとの物性の相違も説明がつく。また一般のジアルキルスズ誘導体の反応の過程にしばしばジスタノキサン化合物が単離されるのも、上に述べたような二量体構造により非常に安定化されるものと思われる。

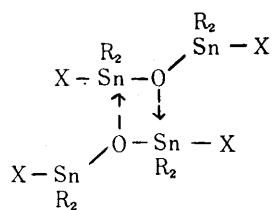
(3)についてはClR₂SnOOCR'あるいはXR₂Sn(ox)を合成しその物性を研究した。ClR₂SnOOCCH₃は分子量の測定から溶液中で単量体として存在し、その赤外吸収スペクトルからCOO基がエステル型でなくキレート型でスズと結合していることがわかる(図4)。ClR₂SnOOCHは一水和物として単離された。六配位のスズを含む化合物と考えられる。XR₂Sn(ox)および(C₆H₅)₃Sn(ox)はR₂SnX₂(X=Cl, NCS)あるいは(C₆H₅)₃SnClとキレート試薬の8-キノリノールとの反応で得られる。8-キノリノールが無色の化合物であるのに反しスズ化合物は黄色の結晶である。紫外吸収スペクトルの結果を一般の金属オキシネートのスペクトルから類推して五配位のスズを含むキレート構造(図5, 6)をしていると推定される。

(4)に関しては次の様な有機スズ錯化合物を合成し、その構造を赤外吸収スペクトルから推定することができた(図7~図11)。いずれも四以上の配位数をもつスズ原子を含む化合物である。

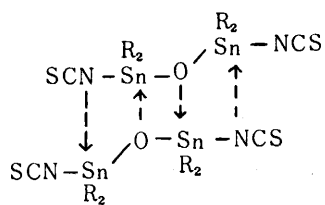
- (a) [(CH₃)₃Sn(OH₂)₂][⊕] B[⊖](C₆H₅)₄
- (b) [(CH₃)₃Sn(NCS)₂][⊖] N[⊕](CH₃)₄
- (c) (CH₃)₃SnNCS·pyridine
- (d) [(CH₃)₂SnX₄][N(CH₃)₄]₂ (X=Cl, NCS)
- (e) (CH₃)₂Sn(NCS)₂·dipyridine

また(CH₃)₃SnNCS自身も固体中で図12に示すような分子間で配位しあって高分子状になった化合物であることもわかった。

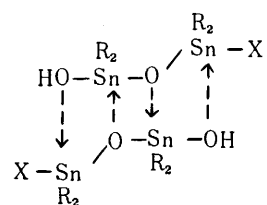
以上の結果は有機ケイ素化学に見られない現象であり有機スズ化合物の特色を示している例と思われる。また有機スズ化合物が無機化合物に近い性質を持っていることを示している。



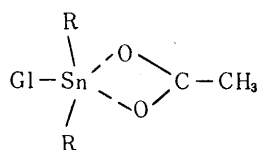
(1)



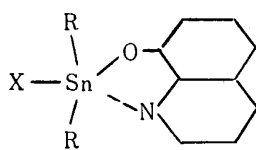
(2)



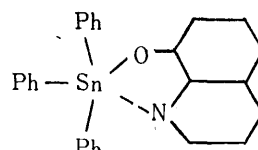
(3)



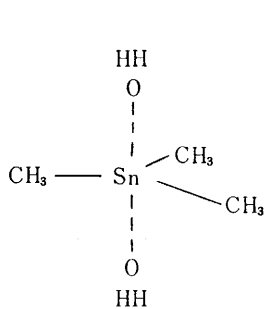
(4)



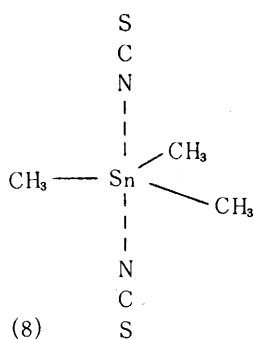
(5)



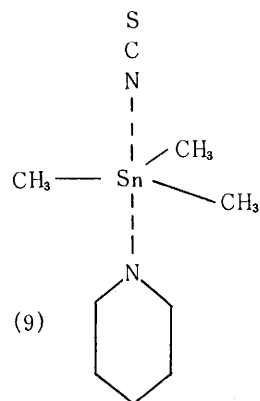
(6)



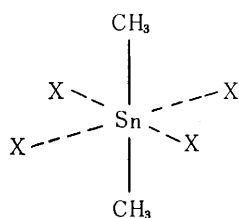
(7)



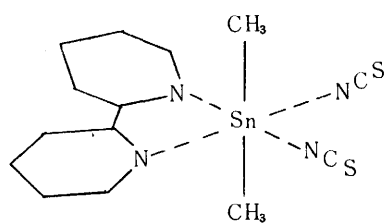
(8)



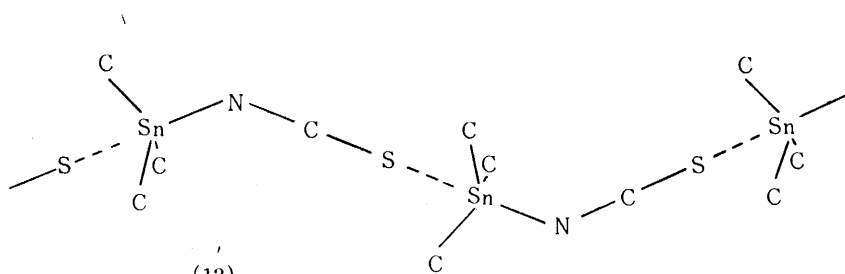
(9)



(10)



(11)



(12)

論文の審査結果の要旨

本論文は工業的用途の豊富な有機スズ化合物について、主として構造化学的見地からの基礎研究を行なったもので「有機スズ錯体の研究」と題し、緒論、本文（6章）と結論とからなっている。

緒論では本研究の目的を概説している。第1章では、Sn-O-Sn 結合をもつ有機スズ化合物のうちもっとも簡単な $\text{XR}_2\text{SnOSnR}_2\text{X}$ (X=ハロゲン) 型のジスタノキサン類が、二量体として存在することに注目し、これら二量体中に存在する官能基Xについて置換反応を研究している。これら化合物中にある官能基Xには二種類あり、そのうち一種類は容易に置換をうけ、たとえば $\text{XR}_2\text{SnOSnR}_2(\text{OH})$ 型化合物がえられることを確認しこの化合物に含まれる OH 基が他の有機金属化合物には見られない安定なものであることを見出している。

第2章では、ジスタノキサン $\text{ClR}_2\text{SnOSnR}_2\text{Cl}$ と酢酸あるいはギ酸との反応により $\text{ClR}_2\text{SnOOCR}'$ 型の化合物を合成し、その構造を研究している。酢酸塩の場合には分子量と赤外吸収スペクトルとの結果から、アセトキシ基 CH_3COO はキレート状にスズ原子に二座配位し、この結果スズは5配位状態になっており、一方ギ酸塩は一水和物の形でえられ、スズ原子は6配位と考えている。いずれも、これまで有機スズ化学では珍しい化合物である。

第3章では、ジスタノキサンのイソチオシアネート類を合成している。この化合物を合成した理由は SnNCS 結合は赤外吸収スペクトルにおいて岩塩および臭化カリ領域に顕著な吸収を示すので SnCl 結合をもつ化合物にくらべて赤外吸収スペクトルの研究に便利であると考えたからである。第1章でのべたように $\text{XR}_2\text{SnOSnR}_2$ 型化合物 (X=NCS) は二種類の NCS を有することが、この場合にも確認され、 $\text{XR}_2\text{SnOSnR}_2(\text{OH})$ 型化合物は一種類の NCS を有し、OH は第1章でのべたと同じ様な特徴をもっていることが明らかになった。これらの結果を総合して、一般に二量体ジスタノキサン誘導体では単に Sn-O-Sn 結合間の配位にもとづく Sn-O 4員環の形成のみならず Xあるいは OH からの分子内配位も二量体構造の形成に寄与していると考えている。

第4章では、従来極性溶媒中ではキレートでないと報告されているトリフェニルスズオキシネートについての研究がのべてある。著者は紫外吸収スペクトルを測定し、無極性溶媒中ではこの化合物はキレートであることを示し、スズ-窒素結合の特徴の一つを明確にしている。

第5章には有機スズカチオンを含む新しい化合物 $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ の合成とその構造がのべられているが、このカチオンは平面三角形のトリメチルスズ基の両側から水分子がスズに配位してできた5配位のスズカチオンであることを、赤外吸収スペクトルから推定している。

第6章には有機スズアニオンを含む新しい型の化合物 $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{NCS})_2]^- [(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ 等の合成とその構造研究がのべられているが、このアニオンも平面三角形のトリメチルスズ基の両側から NCS⁻ がスズ原子に配位してできた5配位のスズアニオンであることを赤外吸収スペクトルから推定してい

る。

結論では上記の結果が総括されている。

以上要するに本論文は工業的用途の豊富な有機スズ化合物について構造化学的見地からの基礎的研究を行なって、この方面の学術上の進歩に新しい幾多の知見を与えたものである。特にジスタノキサ
ン誘導体の研究に重点がおかれているが、これらのうち二、三のものは、ウレタン生成反応の触媒と
して類例をみない活性を有することが最近協同研究者により見出されその機構の解明が急がれている
のであるが、本研究はその機構解明への指針を与える点でも重要と考えられる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。