



Title	スズ (IV) アセチルアセトン誘導体の研究
Author(s)	川崎, 吉包
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28966
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	川崎吉包
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 948 号
学位授与の日付	昭和 41 年 3 月 28 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	スズ(IV) アセチルアセトン誘導体の研究
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 洋 教授 守谷 一郎 教授 大竹 伝雄

論文内容の要旨

第一章 緒論

- 1) 有機スズ錯体の構造を明らかにする目的もって二三の新しいスズアセチルアセトン錯体を合成した。
- 2) $XX'Sn(acac)_2$ の X, X' の電気陰性度をかえることにより、これら錯体の赤外線吸収スペクトル NMR スペクトルの研究を行なった。
- 3) 分光学的方法を用いて構造の推定を行なった。
- 4) 上に得た結果を考察することにより触媒として有用なスズの性質を知る事を目的とした。

第二章 スズアセチルアセトン錯体の合成。

新しく合成したスズ錯体の型は次の 5 種類である。

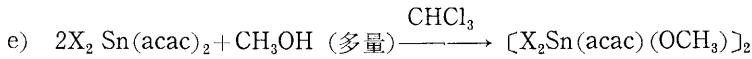
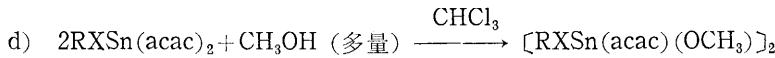
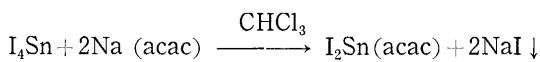
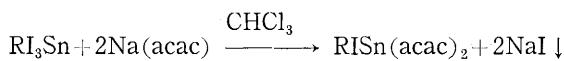
- a) $R_2Sn(acac)_2$
- b) $RXSn(acac)_2$
- c) $X_2Sn(acac)_2$
- d) $[RXSn(OCH_3)(acac)]_2$
- e) $[X_2Sn(OCH_3)(acac)]_2$

これらはいずれも 6 配位の錯体である。

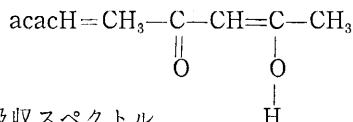
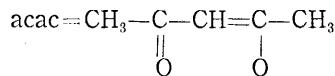
合成方法。

- a) $R_2SnCl_2 + 2NaOCH_3 \xrightarrow{CH_3OH} R_2Sn(OCH_3)_2 + 2NaCl \downarrow$
- b) $R_2Sn(OCH_3)_2 + 2acacH \xrightarrow{CH_3OH} R_2Sn(acac)_2 + 2CH_3OH$
- c) $SnX_4 + 2acacH \xrightarrow{H_2O} X_2Sn(acac)_2 + 2HCl$

$X = I$ のときは



$R =$ アルキル, アリル基, $X =$ ハロゲン



第三章 赤外線吸収スペクトル

1) $XX'Sn(acac)_2$ 型化合物において X, X' の置換基効果を利用し今まで問題のあったアセチルアセトン錯体の赤外線吸収スペクトルの帰属を明らかにした。

2) $Sn - O$ 伸縮振動の帰属を明らかにした。

3) 赤外線吸収スペクトル及びラマンスペクトルの交互禁制律を使って $(CH_3)_2Sn(acac)_2$, $(C_2H_5)_2Sn(acac)_2$, $(CH_3)_2Pb(acac)_2$ の構造は二つのメチル基が中心金属に関してトランス型である事を明らかにした。

4) メトキシ基を含んだ新しい型のスズ錯体の赤外線吸収スペクトルを測定し, これらの化合物は

メトキシ基でブリッジした $\begin{array}{c} O \\ \backslash \\ Sn \\ \diagup \\ O \end{array} \begin{array}{c} O \\ \diagup \\ Sn \end{array}$ の四員環構造を持っていることを明らかにした。これらの化

合物が他のスズアルコキシ化合物にくらべて空気中の水分に対して安定なのはこれら 4 員環構造によるものと考えられる。

第四章 NMR スペクトル

1) ケミカルシフトに対する置換基効果を $XX'Sn(acac)_2$ についてしらべた。クロロホルム中での NMR スペクトルの測定よりアセチルアセトンの γ プロトン及びメチルプロトンのケミカルシフトは置換基 X, X' の電気陰性度が大きくなるほど低磁場へ移ることがわかった。又このケミカルシフトは赤外線吸収スペクトルから得られた $Sn - O$ 伸縮振動, $C = O$ 伸縮振動との間に直線関係のあることがわかった。

2) $R_2Sn(acac)_2$ の型の化合物においては四個のメチル基, 二個の γ プロトンは磁気的に同等であることがわかった。このことよりこの型の化合物はトランス構造をしている事がわかった。

3) $RXSn(acac)_2$ ($R =$ アルキル) においては常温ではトランス型であるが低温ではシス型になり中間の温度では両者が共存していることがわかった。

4) $C_6H_5XSn(acac)_2$ においてはフェニル基の内部回転を仮定することにより NMR スペクトルを説明した。スペクトルの温度変化よりこの回転の障壁のポテンシャルエネルギーは約 4kcal/mole と

推定した。

5) $X_2Sn(acac)_2$ の構造はひずんだ八面体構造と推定した。

第五章 総括

1) 本研究で得たスズ錯体はいずれも六配位の構造を取っている。 $R_2Sn(acac)_2$ の構造は、赤外線及び NMR スペクトルの結果よりトランス型構造と考えられる。しかし $RXSn(acac)_2$ 型化合物は低温ではシス型と考えられる。

2) 置換基効果は誘起効果が支配的である事がわかった。

3) 六配位のスズ錯体は皆かなり安定であることがわかった。

論文の審査結果の要旨

本論文は工業的に重要な役割を演じている有機スズ化合物の触媒作用を考察する基礎を与える目的をもって有機スズのアセチルアセトン錯体を合成し、それらの構造研究の成果をまとめたものであって、緒論、本文3章、結論とからなっている。

緒論においては、有機スズ化合物が工業的に触媒として利用されているにもかかわらず、これらの構造や機構に関する研究がほとんどなされていないことを指摘し、簡単なモデル物質を合成しその構造研究を行なうことが重要であることを述べている。

第2章では有機スズのアセチルアセトン錯体の合成法が述べられている。著者は三種の合成法を考案し、 $R_2Sn(acac)_2$ (I), $RXSn(acac)_2$ (II), $X_2Sn(acac)_2$ (III), 型の化合物12種類を合成しているがのうち9種類は新化合物である。ついで上記三種の型の化合物からアセチルアセトン基1個をメトキシ基と置換してえられる全く新しい型の化合物すなわち

$[RXSn(acac)(OCH_3)]_2$ (IV), $[X_2Sn(acac)(OCH_3)]_2$ (V) 型に属する新化合物7種をえている。

第3章では第2章に述べられた化合物を中心として、これらの赤外線吸収スペクトルを測定し、その帰属を行なっている。この帰属からの結論はスペクトルの振動数がスズ上の置換基によって支配的影響をうけているということである。たとえば $C=O$ と帰属される振動数は置換基の電子吸引性が大となる程低波数側へシフトし、 $Sn-O$ と帰属される振動数は高波数側へシフトする。このことは置換基が電子を吸引するとアセチルアセトンの酸素がスズに強く配位し、そのため $Sn-O$ 伸縮振動が高波数側へシフトし $C=O$ 伸縮振動が低波数側へシフトすると考えて説明できる。

つぎに、(I)型化合物および $(CH_3)_2Pb(acac)_2$ について赤外線吸収スペクトルとラマンスペクトルとを測定し、 $Sn-C$ の伸縮振動について赤外とラマンスペクトルとの交互禁制律を適用して、金属に直接結合している2個のR基がトランスの位置にあることを推定している。(IV)および(V)型の化合物についての赤外線吸収スペクトルは対応する(II)および(III)型化合物のものとほとんど同じであるが、 $1020-970\text{ cm}^{-1}$ および $530-480\text{ cm}^{-1}$ に新しい強い吸収があらわれる点が異なっており、それぞれ $\nu(H_3C-O)$ および $\nu(Sn-OCH_3)$ に帰属される。これらは通常見出されているものよりかなり低波数側にシフトしていることからメトキシ基の酸素原子は2個のスズ原子にブリッジし

ているものと考えられる。

第4章はNMRスペクトルからの構造推定について述べてある。種々の(I) (II) および(III)型化合物におけるアセチルアセトンのメチルプロトンおよび γ -プロトンのNMRスペクトルはスズ原子上の置換基の電気陰性度の和が大きい程、低磁場へシフトする。この現象は第3章でのべた赤外線吸収スペクトルのC=O, Sn—O伸縮振動のシフトの解釈と同じく、アセチルアセトン基の電子がスズ原子にいくぶん流れ込む効果を考えることによって説明できる。(I)型化合物においてはアセチルアセトンのメチルプロトンおよび γ -プロトンによるNMRスペクトルには、それぞれ1本の鋭い吸収線を示し、4個のメチル基、2個の γ -プロトンがそれぞれ等価であることを示唆している。したがって赤外線吸収スペクトルおよびラマンスペクトルからえられたトランス構造を支持することになる。(II)型化合物については、20°Cにおけるスペクトルはトランス型として説明されるが、低温では γ -プロトンによる吸収は2本に、メチルプロトンによるものは2本のダブレットになるからシス型であり、中間の温度ではトランス型およびシス型に対応するスペクトルが同時にあらわれる所以両型が平衡状態にあるものと考えている。(III)型化合物についてはメチル基のシグナルは2本にスプリットし γ -プロトンは1本である。高温における測定、溶媒を変化せしめた場合の測定結果および双極子モーメントの値、などを総合して考えると(III)型化合物は歪んだトランス型八面体構造をしていると推定される。

以上のように本研究では、(I) (II) (III)型の6配位のスズビスマセチルアセトネート、および(IV) (V)型の化合物計19を合成しこれを試料として使用しているがそのうち16は新化合物である。これらの試料を使用し、主として赤外線吸収スペクトル、ラマンスペクトル、NMRスペクトルを測定しつぎのような結論をえている。

- (1) リガンドのスペクトルの解釈は、スズ上の置換基の誘起効果によって説明できる。
- (2) (I)型化合物ではアルキル基はトランス位にある。
- (3) (II)型化合物は常温でトランス(R, Xにつき)型であり、常温以下ではシス型とトランス型の平衡混合物である。
- (4) (III)型化合物は歪んだトランス型と考えられる。
- (5) (IV) (V)型の化合物は二つのメトキシ基のブリッジを含んだSn—O 4員環構造をもつてゐる。

これらの結果は有機スズの化学構造に対して重要な貢献をしたのみならず、工業的に重要な有機スズ触媒の機構を解明する上に重要な資料を提供するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。