

Title	有機スズ塩類の構造に関する研究
Author(s)	安田, 清
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29243
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

【 18 】

氏名・(本籍)	安 田 清 やす だ きよし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1 2 0 4 号
学位授与の日付	昭 和 4 2 年 3 月 2 8 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	有機スズ塩類の構造に関する研究
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 吉川 彰一 教授 阿河 利男 教授 角戸 正夫 教授 桜井 洸 教授 守谷 一郎 教授 大竹 伝雄

論 文 内 容 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、「有機スズ塩類の構造に関する研究」と題し、緒論、本文5章と結論とからなっている。

緒論においては、本研究の目的についてのべている。

第1章は溶液中におけるトリメチルスズ水酸化物 (I) の特異性について述べている。すなわち、本論文ではスズ-酸素結合をもつ有機スズ化合物のうちで、もっとも簡単な組成をもつ (I) が無極性溶媒中で2量体として存在することを見出している。また IR スペクトルから溶液中では、この2量体は酸素原子よりスズ原子への弱い配位によって生成するものであり、生成した2量体は、スズ-酸素からなる4員環構造をもつものと推定している。

第2章では、(I) の基準振動の計算を行なっている。その結果、溶液中の IR の $500\sim 600\text{ cm}^{-1}$ にあらわれる3つの吸収帯は Sn-O, Sn-C 伸縮振動に起因するものであることが明確にされ、また実測された IR の強度は互にカップルしている2つの振動の位相を考慮に入れてよく説明されるとのべている。

第3章では (I) の結晶構造を X線によって解析している。その結果、ほぼ平面的な配列をもつトリメチルスズ基が水酸基の酸素によって橋かけされた分子鎖が針状方向に沿ってならび、鎖は特異な、らせん構造をなしていることを見出している。

第4章では、トリメチルスズフッ化物 (II) の結晶構造について論じている。(II) の構造に関しては従来2つの可能性が示されていたが、本論文では、IR、ラマンスペクトルの結果と X線回折の結果を総合し、平面トリメチルスズ基がフッ素原子によって橋かけされた構造が妥当であると結論している。

第5章では、トリメチルスズ硝酸塩 (III) およびその水和物を合成し、その IR の結果より、平面トリメチルスズ基が硝酸基の弱い橋かけをうけて配位高分子を形成していることを見出している。さらにジアルキルスズ硝酸塩類についてつぎに示す型の化合物： $(\text{NO}_3)_2 \text{R}_2\text{SnOSnR}_2(\text{OH})$, (IV); $(\text{NO}_3)_2 \text{R}_2\text{SnOSnR}_2(\text{NO}_3)$, (V); $\text{R}_2\text{Sn}(\text{NO}_3)(\text{OH})$, (VI); $\text{R}_2\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, (VII) の多数を合成しそれらの相互間の関係を検討し、(V) および (VI) については、有機溶媒中で一種の平衡があり、極性溶媒中では (VI) に、無極性溶媒中では (V) に平衡が片寄る傾向があることを見出している。ついで (V) (VI) の構造を、IR と分子量測定の結果に基づいて提案している。

結論では、以上の結果を酸素原子 (またはフッ素原子) よりスズ原子への配位という観点から統一的に考察している。

論文の審査結果の要旨

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、つぎのような結論をえている。

- (i) トリメチルスズ水酸化物、フッ化物および硝酸塩は、結晶状態では、いずれも酸素またはフッ素原子からスズ原子への配位がおこり、平面トリメチルスズ基が、OH, F, または NO_3 基によって橋かけされた分子鎖が形成されている。

酸素原子からの配位は有機溶媒中でもおこり、その結果トリメチルスズ水酸化物は 2 量体を形成している。

ジアルキルスズ硝酸塩類においても同様な配位結合のあることが示される。これらの化合物の物理的・化学的の性質は配位の強さで説明できる。

- (ii) 新しい型の化合物 $\text{R}_2\text{Sn}(\text{NO}_3)(\text{OH})$ および一連のジアルキルスズ硝酸塩類を合成し、それら相互間の関連を明確にした。

これらの結果は、この方面の学術の進歩に新しい幾多の知見を与えたものである。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。