

Title	有機スズキレートに関する研究
Author(s)	小村, 倫弘
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/29768
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

氏名・(本籍)	小 村 倫 弘 こ むら みち ひろ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1 6 8 8 号
学位授与の日付	昭 和 4 4 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	有機スズキレートに関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 大河原六郎 (副査) 教授 田中 敏夫 教授 堤 繁 教授 松田 住雄 教授 阿河 利男 教授 大平 愛信

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は種々の有機スズキレート化合物を合成し、これら化合物の性質を物理化学的に研究した成果を述べたもので、その内容は 6 章からなっている。

第 1 章は、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 2 章は、配位数 5, 6 および 7 のスズを含む種々の有機スズトロポロン錯体を合成し、赤外および NMR スペクトルから得られた構造上の知見について述べている。即ち、ジメチルスズビス(トロポロネート)とジメチルスズハライドトロポロネートにおける C-Sn-C 骨格は直線ではないとの結論を得ている。また、ジメチルスズクロリドトロポロネートは 80°C 以上で速かに不均化反応をおこし、トリメチルスズクロリドとメチルスズクロリドビス(トロポロネート)とを生成することを見出している。

第 3 章では、ジオルガノスズジクロリドのジピリジルおよびフェナントロリン錯体を合成し、それらの遠赤外スペクトルから、Sn-Cl 伸縮振動は配位子の配位により約 100cm^{-1} 低波数側に移動すること、および 350cm^{-1} 附近の吸収には Sn-N 結合の寄与が大きいことを示唆している。更にジメチルスズジクロリドのジピリジル錯体では、メチル基は互にトランス位にあることを見出している。また分光光度法によってアセトニトリル中におけるジメチルスズおよびジブチルスズジクロリド、四塩化スズとジピリジルとの錯体の安定度定数を決定し、溶液中ではジオルガノスズジクロリドの場合には 1:1 錯体、四塩化スズの場合には 1:1 錯体のほかに 2:1 錯体(橋かけしたジピリジルを含む)が生成していることを明らかにしている。

第 4 章では、ジオルガノスズビスオキシネートにおけるオキシシは二座で配位し、その安定度定数は遷移金属錯体の場合に匹敵する大きさであることを明らかにしている。

第 5 章では、トロポロンとオキシシの両配位子を含む二種のメチルスズ混合錯体をはじめて単離

し、それらについて溶液中における配位子交換反応の温度依存性を明らかにしている。

第6章では、以上の結果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は工業的用途の多い有機スズ化合物のうち、特にキレート化合物を対象として行った基礎的研究であって、次のような結論を得ている。

- (1) ジメチルスズビス(トロポロネート)およびジメチルスズハライドトロポロネートにおいては C-Sn-C 骨格は一直線ではない。
- (2) ジメチルスズクロリドトロポロネートは 80°C 以上で不均化反応をおこし、トリメチルスズクロリドとメチルスズクロリドビス(トロポロネート)を生成する。
- (3) ジメチルスズジクロリドのジピリジル錯体ではメチル基は互にトランス位にあり溶液中では 1 : 1 錯体を形成しているが四塩化スズとジピリジルの場合は 1 : 1 のほか 2 : 1 の錯体も生成することを見出している。
- (4) ジオルガノスズビスオキシネートにおけるオキシンは二座配位であり、それらの安定度定数は対応する遷移金属錯体に匹敵する大きさである。
- (5) トロポロン、オキシソルホン両配位子を含むメチルスズ混合錯体をはじめと単離し、それらの溶液中における配位子交換反応の温度依存性について論じている。

以上の結果は、有機スズ化合物の化学の進歩に新しく多くの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。