

| | |
|---------------|--|
| Title | スズ（IV）クロリドおよび関連化合物－有機ドナー付加錯体の溶液中における構造と熱力学的研究 |
| Author(s) | 松林, 玄悦 |
| Citation | |
| Issue Date | |
| oaire:version | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/29772 |
| 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 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 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) | 松 林 玄 悦 まつ ばやし げん えつ |
| 学位の種類 | 工 学 博 士 |
| 学位記番号 | 第 1 6 9 9 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 | スズ(IV)クロリドおよび関連化合物—有機ドナー付加錯体の溶液中における構造と熱力学的研究 |
| 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

本論文は種々のスズ(IV)-クロリドと電子供与性有機分子との付加錯体ならびに関連せる錯体の合成と立体化学ならびに溶液内における熱力学的研究をまとめたもので、5章からなっている。

第1章は序論であって、スズ(IV)錯体に関する従来の研究経過をのべ、これにもとづいて本研究の目的とその内容について概説している。

第2章は、溶液中におけるスズ(IV)クロリド(A)-2,2'-ジピリジル(Bipy)系の熱力学的研究であり、アセトニトリル中における錯体生成反応 $A + \text{Bipy} \rightleftharpoons A \cdot \text{Bipy}$ に伴う熱力学的諸量 (ΔG , ΔH , ΔS) を決定している。

その際アセトニトリルのスズ(IV)クロリドに対する溶媒和エンタルピーも求められている。またスズと同じくIV族のケイ素(IV)およびゲルマニウム(IV)-クロリドの場合には、スズ(IV)化合物の時と異なり、塩素イオンの解離がおり、ジピリジル錯体はたとえばシリコニウムカチオン $[(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{Bipy}]^+ \text{Cl}^-$ の形で存在することを指摘している。

第3章は、ジメチルスズ(IV)ジハライド—有機カルボニルドナー錯体の単離、立体構造ならびに溶液内における安定度定数に関するものである。すなわち従来知られていない型のジメチルスズジハライド—有機カルボニルドナー1:1付加錯体を単離し赤外線吸収スペクトルの解析から錯体に対して固体状態では二つのメチル基と一つのハロゲンがエクアトリアル位を占める三方両錐構造あるいはそれに近い構造であると結論している。さらに1,2-ジクロロエタン中におけるジメチルスズジクロリド—芳香族カルボニルドナー1:1錯体の安定度定数を分光光度法によって求め、その値の小さいことが5配位のジメチルスズジハライド—カルボニルドナー錯体を安定に単離しうる要因の一つであると提案している。

第4章は、陽子核共鳴吸収によるメチルスズクロリドならびに、そのカルボニルドナー錯体の研究

に関するものである。著者は種々の溶媒中におけるメチルスズクロリドの陽子核共鳴吸収スペクトルを測定し、 Sn-CH_3 プロトンのケミカルシフトと、スズと CH_3 プロトンとのスピンスピン結合定数との間に相関々係があることを見出している。このことは、溶媒分子がスズに配位することによっておこるスズのまわりの構造変化によるものと説明している。

さらに N, N-ジメチルベンズアミドおよびその誘導体における二本の N- CH_3 シグナルの帰属を明らかにするとともに、N- CH_3 シグナルの温度依存性から、 SnCl_4 , GeCl_4 および SiCl_4 と N, N-ジメチルベンズアミドとの相互作用について研究した結果、 SnCl_4 とはカルボニル酸素で相互作用をするが、後二者とはアミドの酸素および窒素の両方が相互作用をすることを見出している。

第5章は、結論であって各章で得た結果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文はスズ(IV)クロリドならびに関連化合物と電子供与性有機分子との付加錯体の立体化学ならびに溶液内における熱力学的研究について述べたもので、特に溶液内における金属化合物と有機分子との相互作用について定量的に考察したものである。

アセトニトル中におけるスズ(IV)クロリドと 2,2'-ジピリジルとの付加錯体の生成反応に対する熱力学的諸量を決定している。またジメチルスズ(IV)クロリドと種々のカルボニルドナー 1:1 付加錯体を単離し、その立体構造を明らかにするとともに、1,2-ジクロロエタン中における錯体の安定度定数を求めている。この型の 1:1 付加錯体は本研究において初めて単離されたものである。

さらに陽子核共鳴吸収スペクトルの測定から種々の有機溶媒中におけるメチルスズクロリドの立体構造を明らかにするとともに、N, N-ジメチルベンズアミドにおける二つの CH_3 プロトンシグナルの帰属を決定し、このドナーとスズ(IV)との相互作用は同族のケイ素(IV)ならびにゲルマニウム(IV)化合物の場合と異なることを明らかにしている。

以上の結果は有機スズ化合物の溶液内における性質を明らかにし、特に他の同族元素化合物との相違点を解明している点において、有機金属の化学反応論に寄与するところが大きく、博士論文として価値あるものと認める。