Osaka University Knowledge Archive

Title	有機スズ水素化物と有機スズオキシネートに関する分光学的研究
Author(s)	河上, 克彦
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29928
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【26】

氏名・(本籍)	河上克彦（かわかみかつひこ）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 1797 号
学位授与の日付	昭和44年9月11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	**有機スズ水素化物と有機スズオキシネートに関する分光学的研究**
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 松田 住雄　教授 塩川 二朗 教授 吉川 彰一　教授 竹本 喜一　教授 田村 英雄 教授 新良宏一郎

論文内容の要旨

本論文は二部からなっている。第一部では，有機スズ水素化物 R_xSnH_{4-x}（R：有機基，x = 1,2又は3)、および R_2SnHY（X：ハロゲン）を系統的に合成し，それらの核磁気共鳴 (NMR) および赤外線 (IR) 吸収スペクトルを測定することにより，Sn-H 結合に関する知見を得るとともに，有機基とスズ原子との間の相互作用を明らかにしている。

R_3SnH 系列においては，陽子のしゃへい値 τ(Sn-H) および伸縮振動の波数 ν(Sn-H) は，Rの電子吸引力から予想されるものとは反対の順序を示す。このことは，特にメチル基とスズ原子との間の凝似超共役効果が大きいためであろう。R_2SnHX 系列においても同じ結果が得られている。すべての有機スズ水素化物に対して，スズ原子上の置換基定数（Taft a_ε 値）の和と，スピンースピン結合定数 J(^{119}Sn-H) との間にはよい直線関係が見い出されている。また R_2SnHX は，一個のハロゲン原子の導入によって被配位能力を示すことを明らかにしている。

第二部では，有機スズオキシネート，R_3SnOx, R_2SnXOx, R_2SnOx_2, $RSnClOx_2$ および $RSnOx_3$ を系統的に合成し，スズ原子の配位数の拡大および配位数変化反応について論じ，UV ならびに IR スペクトルの測定から，これらのオキシネートは，二座配位のオキシン環を含むことを明らかにしている。したがって，R_3SnOx と R_2SnXOx および $RSnOx_3$ は，各々，新しい五又は七配位の有機スズキレート化合物である。

五配位のスズ錯体 R_3SnOx における Sn-N 配位結合は極性溶媒中で弱くなり，水の存在下では解離している。又，この錯体は，加熱することにより，六配位の R_2SnOx_2 に変化する。$R_2SnClOx$ も極性溶媒中において同様の挙動を示し，特にピリジンや水の存在下では，R_2SnOx_2 に移行する。またこの化合物はピリジンと熱との影響下では，$RSnClOx_2$ と R_3SnCl とに変化する。七配位錯体 $RSnOx_3$ は極少量の水により加水分解を受けて，$RSn(OH)Ox_2$ に変化する。

総括的に五および七配位の有機スズオキシネートは，極性溶媒又は熱の影響下で，六配位化合物に変化することを見い出している。

$(CH_3)_3SnOx$ および $(CH_3)_2SnOx_2$ のスピンースピン結合定数 $J(^{119}Sn\text{-}CH_3)$ は，各々対応するメチルスズメトキシドの値に非常に近い。したがって，スズ原子が五および六配位をとっているにもかかわず，これらの錯体は，凝似四面体構造をもつと結論されている。このことは，最近の$(CH_3)_2SnOx_2$ に対するX線結晶解析の結果とも一致する。

論文の審査結果の要旨

本論文は，有機スズ化学における基本的に重要な化合物である有機スズ水素化物と有機スズ配位化合物とを系統的に合成し，種々の分光学的手段を用いて，有機スズ化合物の構造化学的特徴を検討しようと試みたもので，次のような興味ある知見を得ている。

(1) トリアルキルスズ水素化物系列においては，特にメチル基とスズ原子との間に凝似超共役効果が顕著である。

(2) 種々の有機スズ水素化物においては，スズ原子核とそれに直接結合した陽子との間のスピンースピン結合定数 $J(^{119}Sn\text{-}H)$ と置換基定数（Taft a_ε 値）の和との間に定量的関係が存在する。

(3) 種々の有機スズオキシネートにおけるスズ原子は，その配位数を五，六のみなず，七まで拡大する。

また，特に五および七配位の有機スズオキシネートは，熱および極性溶媒の影響下では不安定で，興味あるスズ配位数変化反応をおこして六配位のオキシネートに移行する。

以上の研究成果は，有機スズ化学に重要な貢献をするものである。したがって，本論文は博士論文として価値あるものと認める。