

Title	核磁気共鳴法及び温度滴定法によるMethyltin ChloridesとLewis塩基の溶液内錯形成平衡の研究
Author(s)	酒井, 文彦
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33360
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

氏名・(本籍)	酒井文彦
学位の種類	薬学博士
学位記番号	第 6024 号
学位授与の日付	昭和 58 年 3 月 25 日
学位授与の要件	薬学研究科 薬品化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	核磁気共鳴法及び温度滴定法による Methyltin Chlorides と Lewis 塩基の溶液内錯形成平衡の研究
論文審査委員	(主査) 教授 佐々木喜男 (副査) 教授 岩田 宙造 教授 富田 研一 教授 枅井雅一郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、methyltin chlorides とルイス塩基の溶液内錯形成平衡に関する研究成果をまとめたもので、序論と本文 4 章および結論からなっている。

序論では、本研究の背景を概説するとともに、著者が行った研究の目的およびその内容について概略を述べている。

第 1 章では、NMR および温度滴定による curve-fitting 法を詳述したほか、NMR 法により Me_2SnCl_2 と 4-置換ピリジンとの錯形成を検討し平衡定数および錯体形成シフトを決定した。また、温度滴定法により Me_2SnCl_2 および MeSnCl_3 と電子供与性溶媒との錯形成について検討を行い、得られた熱力学的諸量から以下の知見を得ている。すなわち、 MeSnCl_3 + 4-置換ピリジン系で、この種の錯体の Donor-Acceptor 結合に高度の σ 性が存在すること、および Me_2SnCl_2 、 MeSnCl_3 と種々の電子供与性溶媒との錯形成において生成エンタルピーと溶媒の配位能力を表すパラメータ Donor Number (DN) との間に直線関係の存在を認めている。さらに熱力学的諸量と DN との関係から Me_2SnCl_2 、 MeSnCl_3 と N,N-diethyl acetamide, hexamethyl phosphoric triamide との 1 : 2 錯体が溶液中で主に trans 構造をとることを明らかにした。

第 2 章では、2,2'-bipyridine および 1,10-phenanthroline と Me_2SnCl_2 とのキレート錯体における metal 交換反応を NMR 線形解析法で検討し、両キレート錯体の metal 交換反応が解離機構で進行することを明らかにした。さらに溶媒効果についても検討を行い、配位力の強い溶媒ほど交換速度が増大することを認めた。

第3章では、溶存状態における Me_2SnCl_2 と $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot (2, 2'\text{-bipyridine})$ 錯体の動的挙動を検討する目的で、スピン-格子緩和時間 T_1 より相関時間 τ_c を、またこのものの温度依存性より分子の再配列に関する活性化エネルギー E_a を求めている。さらにこれらのパラメータに対する溶媒効果を検討し、配位力が強い溶媒ほど分子の再配列が拘束されていることを明らかにした。

第4章では、 ^1H , ^{13}C , ^{31}P の低温NMRスペクトルにより $\text{MeSnCl}_3 \cdot 2$ (hexamethyl phosphoric triamide) 錯体および $\text{MeSnCl}_3 \cdot 2$ (dimethyl sulfoxide) 錯体の溶液内構造の推定を行い、これら錯体が溶液中で三種の幾何異性体の平衡混合物として存在すること、明らかにした。

論文の審査結果の要旨

本論文は有機スズ化合物とルイス塩基の溶液内錯形成についてNMR法並に熱測定法によって検討を行ない得られたNMRパラメータ及び熱力学的諸量から、溶液内における錯体の量論、反応機構、溶存錯体の構造等につき検討を加えたもので錯体化学の領域に寄与するところ大である。よって本論文は博士論文として価値あるものである。