OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | n-アルコキシカルボニルアルキルスズ誘導体の直接合成と関連化合物の性状に関する研究 |
| Author(s) | 野村, 正勝 |
| Citation | 大阪大学, 1969, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/29754 |
| 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。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

【19】

| | |
|---|---|
| 氏名・(本籍) | 野村正勝（のむらまさかつ） |
| 学位の種類 | 工学博士 |
| 学位記番号 | 第1697号 |
| 学位授与の日付 | 昭和44年3月28日 |
| 学位授与の要件 | 工学研究科応用化学専攻<br>学位規則第5条第1項該当 |
| 学位論文題目 | **n-アルコキシカルボニルアルキルスズ誘導体の直接合成と関連化合物の性状に関する研究** |
| 論文審査委員 | (主査)<br>教授 松田 住雄<br>(副査)<br>教授 堤 繁　教授 大河原六郎　教授 吉川 彰一<br>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 $\omega$-ハロ脂肪酸エステルとスズとの直接反応にによる n-アルコキシカルボニルアルキルグループを有する有機スズ化合物の合成と誘導体合成ならびにこれらの性状（おもに環構造と立体配座）を IR および NMR スペクトルから研究した結果をまとめたもので4つの章からなっている。

第1章は緒言で，官能基を有する有機スズ化合物に関する従来の研究の概観を行なっている。

第2章は直接反応による合成の結果を記している。ハロゲンが $\alpha$ 位（第2節）や $\beta$ 位（第3節）にあるハロエステルからは結晶性の新しい有機スズ化合物，$I_2Sn(C_2H_5CHCO_2CH_3)_2$ や $X_2Sn(CHRCHR'CO_2R'')_2$ (R, R' : H; $CH_3$, X : Br, I)〔Ⅰ〕を多数単離することに成功した。〔Ⅰ〕をアルカリ処理してえられる $Sn^{2+}(CH_2CHR'CO_2^-)_2$〔Ⅱ〕からハロゲン化水素酸や塩化チオニルを作用させ種々の誘導体を合成することができた。またグリニヤール試薬による反応物の検討から〔Ⅰ〕のほかに $X_3SnCHRCHR'CO_2R''$ も生成していることを間接的に確認した。ハロゲンが脂肪酸エステルの $\gamma$ 位（第4節）や $\delta$ 位（第5節）にある場合はそれぞれ下式の反応が生じていることを認めた。

$$2X(CH_2)_3CO_2CH_3+Sn\rightarrow(CH_3)_3SnX+(CH_3)_2SnX_2+X_2CH_3Sn(CH_2)_3CO_2CH_3$$〔Ⅲ〕$+\delta$-ブチロラクトン (X : Br, I)

$$2X(CH_2)_4CO_2CH_3+Sn\rightarrow(CH_3)_2SnX_2+CH_3SnX_3+X_2CH_3Sn(CH_2)_4CO_2CH_3$$〔Ⅳ〕$+X_2Sn-[(CH_2)_4CO_2CH_3]_2+[(CH_2)_4CO_2]_n$ (X : Br, I)

第6節ではハロゲン化メチルおよび $\beta$-ハロプロピオネートとスズの反応から $X_2CH_3Sn(CH_2)_2CO_2R$ 型化合物を合成し，グリニヤール試薬によるハロゲンのアルキル化反応とハロゲンによる開裂反応などを利用して種々の誘導体を合成した。

第3章では第2章で合成された種々の化合物について，IR および NMR スペクトルによる構造の研究を行なった。IR の $\nu_{c=0}$ 値から〔Ⅰ〕ではカルボニルの酸素が分子内でスズに配位した六座配位構造を有することを推定した。$R_2Sn(CHRCHR'CO_2R'')_2$ ではこの配位はない。構造推定のモデル化合物として $(CH_3)_{3-n}XnSn(CH_2)_2CO_2R$〔Ⅴ〕を選び，スズにハロゲンが結合すると上記の分子内配位が起ることを IR の $\nu_{c=0}$ 値ならびに NMR の $J_{Sn^{119}CH_3}$ 値より推察した。IR の $\nu_{c=0}$ 値から〔Ⅲ〕では溶液中で配位しない構造も共存するが〔Ⅳ〕ではもはやこの配位はないと推論した。〔Ⅰ〕と〔Ⅴ〕のうち $R_3MX_2$ と $R_2MX_4$ 型化合物については ベント則より 立体配座解析を行なった。

第4章は本論文の結果の総括である。

## 論文の審査結果の要旨

本研究はスズと種々の ω-ハロ脂肪酸エステルとの直接反応および生成する種々の n-アルコキシカルボニアルキルスズ誘導体の性状について検討したものである。

まず種々の β-ハロ脂肪酸エステルとの反応では $X_2Sn(CHRCHR'CO_2R'')_2$ 型化合物〔Ⅰ〕を多数単離確認すると共に〔Ⅰ〕の化合物をアルカリ処理してえた $Sn^{2+}(CH_2CHR'CO_2^-)_2$ から種々の誘導体合成法をみつけている。$X(CH_2)_nCO_2CH_3$ (n : 3, 4) との反応では $CH_3X_2Sn(CH_2)_nCO_2CH_3$ 型の化合物〔Ⅱ〕を単離すると共にそれぞれの系で特異な反応が起っていることを生成物の検索により確認している。$X(CH_2)_2CO_2R$ とスズとの反応系にハロゲン化メチルを共存させることによって $CH_3X_2Sn(CH_2)_2CO_2R$ 型化合物〔Ⅲ〕の生成を確認し，ハロゲンのグリニヤール試薬でのアルキル化によって，従来ハイドロスタネーション法でしかえられなかった化合物を新しい径路をへて合成している。

〔Ⅱ〕〔Ⅲ〕およびその誘導体よりえられる $\nu_{c=0}$ 値と $J_{Sn^{119}CH_3}$ 値の特異な変化をカルボニル酸素のスズへの分子内配位の結果として系統的にとき明かすと共にベント則の適用によって $R_3SnX_2$ および $R_2SnX_4$ 型化合物の立体配座の推定を行ない種々の IR および NMR データーの有機的関連づけに成功している。

以上の研究成果は官能基としてエステル基を有する有機スズ化合物の化学に多くの知見を与えると共に，官能基を有する有機スズ化合物の直接合成法の進歩に貢献するところ極めて大きなものがある。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。