

Title	2, 3の官能基をもつ有機スズ化合物の直接合成とその性状に関する研究
Author(s)	林, 隆俊
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29826
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)	林	隆	俊
学位の種類	工	学	博
学位記番号	第	1569	号
学位授与の日付	昭和43年12月26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	2, 3の官能基をもつ有機スズ化合物の直接合成とその性状に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授 吉川 彰一		
	(副査) 教授 大河原六郎 教授 新良宏一郎 教授 戸倉仁一郎		
	教授 松田 住雄		

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は炭素と結合するシアノ基、カルバモイル基、エーテル酸素などの官能基をもつ有機スズ化合物の直接合成法と、得られた多数の新化合物の性状に関する研究の成果をのべたもので、次の7章からなる。

第1章は、本研究の目的と、その内容について概述している。

第2章は、ハロニトリルとスズとを添加剤の存在下で直接反応させ、シアノ基をもつ有機スズ化合物を一段階で合成するという新しい方法と、得られたスズ化合物の性状についてのべている。例えばスズはくに対して、1.3倍の $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ のほか添加剤として Mg や THF を加え、 130°C で1.5時間、反応させると $\text{mp } 128\sim 129^\circ\text{C}$ の $\text{I}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ が得られた。この化合物を常温でアルカリ処理した後、 HCl 又は HBr を作用させると $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ 又は $\text{Br}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ が得られ、アルカリと共に加熱し、 HCl で処理後エステル化すれば $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)_2$ となることなどを認めた。

第3章では、同様の方法によって多数の $\text{X}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONRR}')_2$ 型化合物を合成し、その性状を検討した。IR スペクトルによるとカルバモイル基とスズとの間には相互作用が存在しており、その結果としてスズ化合物中の CONH_2 基はアルカリに対して、不安定であることを認めた。

第4章では、前章でのべたような官能基のスズへの配位に基づくカルバモイル基の特異性が $\text{X}_2\text{Sn}(\alpha\text{CH}_2\beta\text{CH}_2\text{CONRR}')_2$ 型化合物の X をアルキル基に置換したものや $\text{C}\alpha$, $\text{C}\beta$ にメチル基を導入したものではどのような影響をうけるかということについて検討した。その結果 $\text{C}\alpha$ や $\text{C}\beta$ にメチル基を導入してもカルバモイル基はスズに配位するが、 X をアルキル基に置換したスズ化合物中では、カルバモイル基はスズに配位しないことを認めた。

第5章では、カルバモイル基とアルコキシカルボニル基の2種の官能基を1分子中にもつスズ化合

物を合成し、その性状を検討した結果、官能基のスズへの配位は、スズと官能基との立体的な関係位置によっても大きく左右されることを認めた。

第6章では、官能基としてエーテル酸素をもつ有機スズ化合物を合成し、既述のスズ化合物と比較した結果、エーテル酸素をもつスズ化合物では、8-ヒドロキシキノリンとの安定な反応生成物が得られるなど、官能基をもたない、ジハロゲン化ジアルキルスズに近い性質を示すことを認めた。

第7章は、以上の内容をまとめたものである。

論文の審査結果の要旨

本論文は炭素と結合するシアノ基、カルバモイル基、エーテル酸素などを含む有機スズ化合物の直接合成法についてのべたもので、従来は複雑な多段階の反応によって合成されていたこれらの合成物を、特殊な添加剤の存在の下に、簡単な一段階反応によって収率よく、かつ経済的に、スズから直接合成する新しい方法を発見している。

また、これらの化合物の合成条件を詳細に検討して、製造法を確立するとともに、従来知られていなかった多くの新しいスズ合成物を、直接法によって合成することができた。それらの化合物の分子構造や性状についても、数々の新しい知見を提供している。

以上の結果は有機金属化合物の性質の解明と製造法に重要な貢献をするものであり、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。