Osaka University Knowledge Archive

Title	ジアルキルスズ型化合物の不均化反応によるトリアルキルスズ型化合物の合成に関する研究
Author(s)	森, 文男
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30118
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

【30】

氏名・(本籍)	森　文男（もり　ふみお）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 1993 号
学位授与の日付	昭和45年3月30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	**ジアルキルスズ型化合物の不均化反応によるトリアルキルスズ型化合物の合成に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 松田 住雄 (副査) 教授 堤 繁　教授 大河原六郎　教授 阿河 利男 教授 大平 愛信　教授 竹本 喜一　教授 桜井 洸 教授 田中 敏夫

論文内容の要旨

殺菌，殺虫効果のあるトリアルキルスズ型化合物（Tri）は，主としてグリニヤール法で合成した R_4Sn と $SnCl_4$ との再分配反応により製造されており，その工程ははんざつである。そこで本論文は工業的に比較的得やすくなったジアルキルスズ型化合物を原料とし，アルキル基の不均化反応により Tri を合成する新しい方法について検討し，さらにこの際のアルキル基の不均化過程の考察を行なったものである。

本論文は7章よりなり，第1章は序論で本論文に関係のある有機スズ化合物の概略および本論文の研究目的を述べている。

第2章より第4章までは一般式 R_2SnO (R=Me, n-Pr, n-Bu) の化合物に各種脂肪酸エステル（第2章），あるいは単に脂肪酸，フェノール（第3章）あるいは高級アルコール（第4章）などを適当なモル比で反応させ，熱処理すると比較的収率よく対応する Tri を合成できることを述べている。（たとえば R=Me で92%，R=n-Bu で82%）。これらの反応の中間には Sn-O-Sn 結合を有するスタノキサン構造を経ているものと推察し，事実 R_2SnX_2 (X=Cl, $OCOC_6H_5$ などの電気陰性基）型化合物よりも各種スタノキサン化合物の熱分解のほうが収率よく Tri を生成することが認められている。（たとえば $AcO\text{-}Me_2SnOSnMe_2\text{-}OAc$ で97%）。また高級アルコール（R'OH）との反応生成物 $R'O(R_2SnO)_nR'$ (n=1, 2, ……) において，R=n-Bu では n=1 型よりも $n \geqq 2$ 型のもののほうがブチル基の不均化が起りやすいが，n=1 型のものでも熱分解を十分に行なえばスタノキサン構造を経ることなく Tri を生成している（83%）。また R=Me では，n=1 のものは熱的に不安定と考えられ $n \geqq 2$ のものよりメチル基の不均化が起りやすく，さらに Me_2SnCl_2 と RONa (R=Me, n-Oct など）との反応生成物の熱処理においては，定量的に Tri を生成することなどを述べている。

また第5章では一般式 $X\text{-}R_2SnOSnR_2\text{-}X$ なるスタノキサン化合物で異なる置換基 X (F, Cl, OAc, NCS, OC_6H_5 など) を持つ2種の化合物の間で，Xが容易に不均化反応を起す事実を見出し，この方法を用いて各種の非対称型ジスタノキサン化合物を合成し，赤外線収スペクトルなどによりその2量体構造を検討した。

第6章では前章までに得られた各種のスタノキサン化合物を系統的に熱分解し，得られる生成物からアルキル基の不均化の過程を考察している。

第7章は第2章以下の成果の総括である。

論文の審査結果の要旨

本論文はジアルキルスズ型化合物を原料とし，従来はんざつな工程で合成されていたトリアルキルスズ型化合物を合成する新しい方法について検討したものである。まず脂肪酸，フェノールあるいは高級アルコールなどとジアルキルスズオキシドと単に熱処理するだけで，高収率でトリアルキルスズ型化合物を得る興味ある事実を見出し，またこのようなアルキル基の不均化反応は一般に R_2SnX_2 型の誘導体よりも $\text{-}R_2SnOSnR_2\text{-}$ 結合を有するスタノキサン化合物のほうが容易に起り，一方 $Me_2Sn(OR)_2$ 型の化合物ではメチル基の不均化反応はこの型のままでも定量的であることを明らかにしている。またスタノキサン化合物についても新しい不均化反応を見出し，この方法で各種の非対称型ジスタノキサンを合成し，それらの2量体構造を検討するとともに，本論文におけるアルキル基の不均化反応の過程について考察を行なっている。

以上の如く本論文はトリアルキルスズ型化合物の簡便な合成法として新しい分野を開拓したのみならず，アルキル基の不均化反応について興味ある知見を多く提供し，有機スズ化合物の分野に多大の貢献をなしたものと考えられる。よって本論文は博士論文として十分な価値あるものと認められる。