



Title	有機スズ化合物の熱分解に関する研究
Author(s)	山地, 安夫
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30445
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	やま	じ	やす	お
	山	地	安	夫
学 位 の 種 類	工	学	博	士
学 位 記 番 号	第	2400	号	
学位授与の日付	昭和46年10月28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	有機スズ化合物の熱分解に関する研究			
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 竹本 喜一
	教 授	桜井	洸	教 授 吉川 彰一
				教 授 大平 愛信
				教 授 笠井 暢民
				教 授 田中 敏夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機スズ化合物のうちで、 $\text{Sn-O}_2\text{C}$ 結合および Sn-S 結合を有する一連のジアルキルスズ型化合物の熱分解反応を行ない、陰性基の構造と分解挙動との関係、および塩化ビニル樹脂用安定剤としての性能との関係を明らかにしたもので、4章からなっている。

第1章は、 $\text{Sn-O}_2\text{C}$ 結合を有する化合物の熱分解に関する研究である。すなわちもっとも基本的な構造のジカルボキシラート $\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CR}')_2$ について、反応温度、時間などの反応条件が、生成物であるケトンやトリアルキルスズ型化合物の収率に及ぼす影響について調べ、これらの化合物を高収率で得る条件を見出した。一方、カルボキシラートの酸残基に $-\text{OR}'$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}'$ などの置換基を導入すると、置換基の部分にまず分解が起こり、分解によって生じた生成物がスズーアルキル基の開裂にも影響を与えることを述べている。また、置換基としてハロゲンを導入した場合では、ほぼ定量的にスズーハロゲン結合が生成し、酸残基の部分からスズを含まない有機化合物が生成することなどから熱分解過程を求めている。この系列の化合物についてはさらに詳しい知見を得るため、ジアルキルスズオキシドとハロゲンを含むエステル類との反応を行ない、有機化学的にも興味ある反応生成物を見出している。

第2章は、 Sn-S 結合を有する化合物を扱っており、この系列の化合物の場合にも、メルカプト残基における分解が全体の分解を律することを認めている。すなわす類似の構造をもつ $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R})_2$ と $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SCHR}'\text{CO}_2\text{R}')_2$ との間で、分解挙動が大きく異なることについて、スズーハロゲン結合を有する各種化合物を合成し、環構造と分解のし易さ、および分解生成物の種類との関連について究明した。また、 $-\text{CO}_2\text{R}'$ 基のかわりに $-\text{O}_2\text{CR}'$ 基を導入した化合物 $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CR}')_2$ では、第1章で検討した、 $\text{Sn-O}_2\text{C}$ 結合が安定な Sn-S 結合に代わって生成することを認めている。

本章においてもハロゲンを含む誘導体 $R_2Sn(SCH_2CO_2CH_2X)_2$ について検討し、スズ-ハロゲン結合の生成が、この場合も顕著であって、とくに $R=CH_3$ の場合では、分解生成物である1,4-ジチアンが同時に生成したジメチルスズジハライドと興味ある錯体 $[(CH_3)_2SnX_2]_2 \cdot S_2C_4H_8$ を生成することを見出している。

第3章では、前章までの熱分解反応の結果を考慮しつつ、塩化ビニル樹脂用安定剤としての性能を検討した結果、化合物自身が分解し易いものが一般に効果が高く、かつその分解生成物が熱安定効果に寄与することから塩化ビニル樹脂の熱時における安定化機構として、安定剤自身の分解生成物を考慮すべきことを提案し、さらに新しい安定剤として2種のすぐれた性能をもつ化合物 $R_2Sn(O_2CCH_2CH_2SCH_2CH_2CO_2R')$ 、 $R_2Sn(O_2CCH_2CH_2OR')$ を見出している。

第4章は、本論文の総括で、以上の結果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

有機スズ化合物は、近年、学術的にもまた工業的にも極めて興味ある対象として、とくに注目を集めている分野である。しかしながら、有機スズ化合物の熱分解現象についてはまとまった研究がまだ行われていない現状である。このような情勢において、本論文は有機スズ化合物のなかでも代表的な構造をもち、かつ工業的にも比較的入手しやすい2系列からなる多数の有機スズ化合物に関して、熱分解反応に関する研究を系統的に行なったものである。

すなわち、対象とした化合物は $Sn-O_2C$ 結合および $Sn-S$ 結合をもつ一連の化合物であるが、とくにスズに結合する陰性基の種類や構造に注目し、これらの構造と分解性状との間に要旨に述べた如く、新しい多くの知見を得ている。またこれら一連の有機スズ化合物はポリ塩化ビニル樹脂用の耐熱安定剤としても、極めて代表的な化合物であり、本論文では熱分解現象と安定剤としての性能との相関関係についても興味ある検討を加えている。その結果、耐熱安定剤としての性能には、安定剤自身の熱分解挙動が大きく関与し、かつそれらの分解生成物が熱安定効果に寄与することを見出したことから、ポリ塩化ビニル樹脂の安定化機構の上に新しい考察を行なうとともに、この考え方に従う新しい安定剤として、2種の優れた性能をもった化合物を見出している。

以上のように本論文は、学術的にもまた工学的にも貴重な貢献をなすところが多く、学位論文として充分価値あるものと認められる。