

【203】

氏名	竹田義行 たけだよしゆき
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第71号
学位授与の日付	昭和39年9月29日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科工業化学専攻
学位論文題目	Studies on Organotin Compounds (有機錫化合物に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 宍戸圭一 教授 小田良平 教授 野崎 一

論文内容の要旨

この論文はベンジル錫、アルリル錫、低級アルキル錫の新合成法、その反応機構等について研究した結果をまとめたもので序論のほか6章からなっている。

序論は従来の研究概要を述べたものであるが、近時有機錫化合物が種々の応用を見るに至ったので、その製造について再検討を要するに至り、該化合物の直接合成を試みる本研究の立場を明らかにしている。

第1章においては塩化ベンジルと金属錫粉末との直接反応について再検討したところを述べている。該反応はさきに本学工業化学教室において見出されたものであるが、これを合成に応用する時、間々再現性を欠くことがあり、その原因が不明であった。反応媒体その他を種々に変化させて検討した結果、絶対無水の状態では両者は全く反応しないことを発見して、先ずその間の事情の一部を明らかにし、又用いる錫粉、接触剤となるべき微量の水、塩基性物質、その他について留意すべき点を示した。

塩化ベンジルのほか今回新しく核置換塩化ベンジル多数についてこの反応を行ない、ドリベンジル錫について9種、ジベンジル錫について8種の誘導体を合成し、置換基の影響について論じた。

さらにアルファ置換塩化ベンジル誘導体について研究し、これが錫化合物を与えないでビベンジル体となることを認めたが、その原因は該当有機錫化合物の分解性にあるとなし、別途に合成したアルファ置換ベンジル錫について、これを例証し、またベンジル錫においても、その分解点以上に加熱した時にはビベンジルになることを明らかにし、反応機構を説明している。

第2章はジアルリル錫化合物の直接合成を取扱ったものである。アルリル基はベンジル基と相似た性質を示すことに注目し、反応助剤、反応媒体、反応条件を種々に変えてアルリルおよびその高級同族体数種につき合成を行なったが、またいわゆるアルリル転移反応がこの場合にも存在し、しかもその転移が有機金属化合物生成の段階において既に起こっていることを示した。

第3章は低級アルキルのジおよびトリ置換錫化合物の直接合成に関するものである。ヨウ化ブチルと錫粉とをジエチレングリコールジメチルエーテル中で反応させればヨウ化ジブチル錫が、エチレングリコー

ルモノメチルエーテル中で反応させればヨウ化トリブチル錫が得られることを見出し、反応溶媒の撰択によりジ置換体あるいはトリ置換体が自由に合成できることを示した。

第4章はジ置換有機錫化合物と金属錫粉との反応を調べたところを記したものである。上記の溶媒選択によるジあるいはトリ置換体の合成は従来知られなかったものであるが、その機構を明らかにするためこの研究を行なったものである。塩化ジベンジル錫と錫粉とを水の中で反応させると、塩化トリベンジル錫と塩化第一錫とになること、塩化ジブチル錫と錫粉とをエチレングリコールモノメチルエーテル中で反応させると塩化トリブチル錫と塩化第一錫とになることを明らかにし、トリ置換体ができる経路を示した。

第5章はこれ等の反応が遊離基を含むものであらうと考えて行なった研究を記したもので、ニトロベンゼンあるいはベンゾキノンの存在下では金属錫と塩化ベンジルとの直接反応が行なわれないことを示している。

第6章は以上に述べた各種有機錫化合物の有機酸塩、たとえば醋酸塩を作り、その性情を明らかにしたところを記載したものである。

論文審査の結果の要旨

有機錫化合物は近時種々の応用を見るに至ったものであるが、その製造はかなり複雑で、再検討を要すべきものである。著者はこの点に鑑み、有機ハロゲン化合物と金属錫粉末との、いわゆる直接合成を取り上げ、溶媒その他の選択により、一応の成功をおさめたものである。

塩化ベンジルと錫粉との直接反応は、さきに本学工業化学教室で見出されたものであったが、その反応に再現性を欠くことがあった。著者は種々検討を重ね、その原因の一つ一つをそれぞれ解明し、しかも好収量をあげ得るように改良した。また各種誘導体についても多数の新化合物を合成しその性情を明らかにした。

アルリル錫についても種々の研究を行なっているが、いわゆるアルリル転移反応において、従来のグリニャー反応では、反応生成物の転移結果のみが知られていた訳であるが、著者は中間に生成する有機金属化合物の段階において既に転移が起こっていることを示した。

ブチル錫化合物の合成において、従来の方法ではトリおよびジ置換体の混合物を生成し、蒸留などによって両者を分別することを要したが、著者は反応溶剤の選択によっていずれか一方のみを自由に合成する新手法を見出している。

以上の各反応において著者はその反応機構をも明らかにすべく、研究に力をそそぎ、ある程度の成功を見ているが、また各化合物についてもよくその性質をきわめている。

これを要するに本研究は、有機錫化合物の直接合成に関し、各種の必要数値をよく検討して工業的応用の途を開き、同時に学術的にも反応機構をよく解明したものであって、学術上、工業上寄与するところがすくなくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。