

当るも八卦 当らぬも八卦

—有機スズ化合物との因縁—

松 田 治 和*

塩化ビニル樹脂を成型する際に安定剤として威力を発揮する有機スズ化合物というものがある。これは金属のスズと炭素との化学結合をふくむ化合物で、その種類も多いが、塩化ビニル樹脂が安価で身近な合成樹脂として量産されるようになる頃から急に注目され始めたものである。

この化合物を得るには出発原料としてまず4価のスズにブチル基が2個と塩素やヨウ素のようなハロゲンが2個ついたジブチルスズジハロゲン化物 $(C_4H_9)_2SnX_2$ を作る必要がある。ところがこの合成には、かなりまわりくどい方法をとらなければならず、その結果として安定剤としての最終製品がずいぶん高価なものになってしまう悩みがあった。しかしかりに



の式に従って、金属スズとハロゲン化ブチルとがうまく反応してくれたら、この合成はまったく簡単なプロセスになる。スズという金属は塩酸のようなハロゲン化水素とはすぐに反応するが、ハロゲン化ブチルのような有機物とは沸点で反応させても反応率が極めて低い。

周期表で同じ第4族にならぶケイ素 Si は、ケイ素樹脂の原料である。ケイ素樹脂をつくるときは、高温に加熱したケイ素に塩化メチルのガスを通し、(1)式と同じ形式の



の反応式に従って中間原料のジメチルジクロロシランを製造している。同じ第4族典型元素だからスズについても(2)式が進行しそうに思えるから、以前からスズを用いた(3)式の



反応が幾人かの人達によって試みられてきた。

* 松田治和 (Haruo MATSUDA), 大阪大学工学部, 石油化学科, 教授, 工博, 有機工業化学

有機金属化学の大御所である Harvard 大学の Rochow 教授もその一人で、彼はとけたスズに触媒として銅を加え、塩化メチルガスを吹込んで低収率ながらも(3)式の反応でジメチルスズジクロライド $(CH_3)_2SnCl_2$ を得ることに成功したが、研究用の試料程度の量であり、20年前にはこのものは高価な試薬でしかあり得なかった。

(1)式の反応を行うにはハロゲン化ブチルとして最も活性の高いヨウ化ブチルを使うべきだということは化学の常識として当然である。加えてヨウ素は南米チリとともに日本の特産品だから、わが国では低収率にもかかわらず(1)式によるプロセスが一部で行われていた。

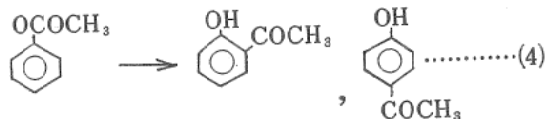
筆者がこの反応系に極めて簡単な、それほどこの実験室の薬品棚にもある試薬を微量加えると、(1)式の反応が驚くほどスムーズに進行することについて系統的な研究成果を発表し、その後続いて発表した数編の報告が(1)式のプロセスに対する再評価の端緒となったことは、かけだしの私にとっては大きな幸せであった。20年近くも経った近頃で、まだ特許法にふれないギリギリ程度の類似方法が出願されているのをみると、いささか頭にこないでもないが、発想の芽を提供するのが大学の使命と心得れば、それも結構だと思う。

とくに工業的に成立しないとされていた(3)式の反応に挑戦し、内容 100ml の鋼製耐圧容器にスズの箔をギッシリつめこみ、これならと思った少量の反応促進剤を3種組合せて加え、塩化メチルガスを詰め込んだのち反応させ、6時間後に祈る気持ちで蓋をあけたとき、つめこんだかさ高いスズがすっかり消え失せ、容器の底に目的物の結晶がたまっているのをみた時の感激は、青春の時代に得た忘れ得ぬ思い出である。工業化するまでになお数年を要したが、日本の

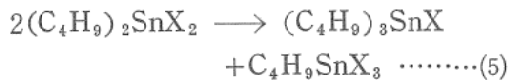
特産品として輸出できたことは貴重な経験であった。

(1)式や(2)式はハロゲン化アルキルだけでなく、官能基をもつハロゲン化物にも拡張することができる。このような化合物は工業的にはまだ確たる用途は開発されていないが、化合物自身が新規な物質だったから、化学構造論の上で興味ある課題が展開した。

このような研究を続けているうちに、研究室にはずいぶん多くの種類の有機スズ化合物が蓄積され始めた。そうなるとこの新しい化合物を利用して何か変わった反応ができないかということのを誰しも考えることになる。フェニルアセトートを塩化アルミニウムのような金属塩の存在下で加熱すると、(4)式のような転位反応が起こる。有機化学でよく知られた Fries 転移と呼ばれる反応である。



この反応の触媒として $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnX}_2$ を用いてみたが、目的とした Fries 転位は起こらなかった。ところが加えた $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnX}_2$ が $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnX}$ になっていることを修士課程の学生が発見してくれた。(5)式のように 2 : 2 でスズに結合していた基が 3 : 1 の結合形式に変る新しい反応である。



こうして得られるトリブチルスズ型化合物は、防カビ剤や殺菌剤として大きい用途をもつ物質であり、工業的にも意義のある発見であった

が、同時に筆者らにとっては、研究の発展が全く偶然の機会を契機にして起こることを身近に思い知らされたひとつの例であった。うまくいかないだろうと思いつつ、とにかくやってみた実験で思わぬ拾いものをしたわけである。

有機スズ化合物には不安定なものもあるが、一般に比較的安定なものが多いから触媒としては使いやすい便利さがある。これらを用いる触媒反応としてエポキシドの開環重合をやってみたが、これは予想通りに進行し、かなりの高重合物を得ることができた。最近になって空气中に排出される厩大な量の炭酸ガスを利用する目的で、エポキシドと炭酸ガスをくっつけるために有機スズ化合物を触媒に用いる研究を開始したが、順調に成果が出はじめている。

スズだけでなく、周期表の第 4 族、第 5 族と縦にならぶ典型金属化合物に対して、筆者は妙な興味を感じている。これらの族には、ゲルマニウム、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス(蒼鉛)など、古来から私達に身近な元素がならんでいる。そのわりに反応触媒としての活性はそれほど知られていない元素である。スズだけでなく、最近はこれらの有機金属化合物に手をのぼしはじめているが、面白いネタがかなりあるようで逐次発表の段取りにしている。

不思議な縁から有機スズ化合物に接し、振り返る間もなく続けてきたが、10年くらい前、筆者の生年月日に縁のある金属として、スズと明記されていることを占星術か何かの本で愚妻が発見したのはいささか驚いている。この占いが今後も当たるか当たらないかは別として、これからも研究対象として続けたいと思っている。