



Title	無機固体担持フッ素塩試薬の開発とその反応
Author(s)	山脇, 潤子
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33481
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)	山 脇 潤 子
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 5 7 9 8 号
学位授与の日付	昭和 57 年 9 月 30 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	無機固体担持フッ素塩試薬の開発とその反応
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 花房 昭静
	(副査) 教 授 村田 一郎 教 授 泉 美治 助教授 安藤 喬志

論 文 内 容 の 要 旨

無機固体表面上に担持された試薬を用いる固一液二相有機合成法は、有機合成化学における新しい方法論の一つとして今後の発展が期待される分野である。一方、フッ化アルカリはフッ素アニオンの強い水素結合能のために潜在的塩基として働くことが知られている。本研究において、このフッ化アルカリの潜在的塩基性が上述の固体表面に担持するという手段によってより有効に利用できることを見出し、実用的な無機固体担持試薬の一種としてこれを発展させた。

まず、ヨウ化メチルによるフェノールの O-メチル化反応において、担体として用いる無機固体の種類や形状、フッ化アルカリの種類、担持量、乾燥法、及び溶媒など諸条件を検討し、アセトニトリルもしくは 1, 2-ジメトキシエタン溶媒中の KF-アルミナあるいは CsF-アルミナ試薬がアルキル化の最適条件であること、又 KF-モレキュラーシーブや KF-セライトも有効な試薬となることを明らかにした。これらフッ素塩担持試薬は、無担持のフッ素塩よりもアルキル化促進剤として高い反応性を示すだけでなく、フッ素塩本来の吸湿性が押さえられて取り扱い易く、しかも固一液二相反応の特徴を生かして後処理は至って簡便である利点をもつ。

実際に種々のハロゲン化アルキルを用いてプロトン性化合物の C-, N-, O-, S-アルキル化物が温和な条件下良い収率で得られた。KF-アルミナ試薬は、フェノール性水酸基だけでなく中性アルコールの O-アルキル化を促進する高い反応性を示し、クラウンエーテルの合成や、アミド、ラクタム類の N-アルキル化反応にも優れた試剤として応用できた。この試薬は、脱離反応や、マイケル付加反応、アルドール縮合反応など塩基触媒反応にも有効であり、固体塩基としての有用性が確立された。

更に反応性と物性の両面からの検討を加えることにより、フッ素塩担持試薬における活性種として、i) フッ素塩と担体との物理的相互作用により活性化された担体上のフッ素アニオン、ii) 同じく担体上の水和フッ素アニオン、iii) フッ素塩と担体との化学的相互作用により生じた塩基性物質の3つの可能性を提示した。そしてフッ素塩担持試薬による固-液二相有機反応の機構において、フッ素塩と担体と水の各々の相互作用が重要であることを結論した。

論文の審査結果の要旨

実験室における有機合成では、一般に均一系の溶液内反応を用いることが多い。しかし、近年、界面活性剤を利用した不均一系の液相間界面反応も用いられるようになってきた。

本研究は、フッ素陰イオンが関与する有機化学反応について、種々の無機固体にフッ素塩を担持させて、液相固相間の界面反応とした場合の効果を、有機合成、化学反応性、反応機構などの観点から検討したものである。無機固体としては、シリカゲル、セライト、アルミナなどが、有機化学反応としては、C、N、O、S原子上のアルキル化、ハロゲン化合物の脱ハロゲン化水素、求核付加や縮合による炭素-炭素結合生成などが、研究対象となった。

これらの無機固体担持フッ素塩試薬は、いずれの反応においても有効に働き、フッ素塩単独では進行し難いアルコール類のアルキル化やハロゲン化合物からの三重結合生成も、この方法によって容易に進行することを明らかにした。また、アミド類、ラクタム類などのN-アルキル化の選択性を著しく向上させ、縮合反応においては、固体塩基として作用することを見出した。このほか、グリコール類からのクラウンエーテル合成に応用し、この方法が従来法よりも優れていることを示した。

さらに、これらの無機固体担持フッ素塩試薬について、走査電子顕微鏡や粉末X線回折などによる観察も行ない、他の実験とも総合して、有機化学反応との関連性を考察し、反応機構を推論した。

以上のように、山脇君の研究は、幾つかの有機化学反応において、無機固体が触媒として作用すること、および、反応の選択性に大きな効果を及ぼすことを確証したものであり、理学博士の学位論文として十分価値あると認める。