



Title	ヨウ素, 一臭化ヨウ素触媒によるアルキルアルコキシシランのアルコキシ基-アルコキシ基交換反応の研究
Author(s)	伊藤, 克子
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35552
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)	伊藤 克子
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 7493 号
学位授与の日付	昭和 61 年 12 月 15 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	ヨウ素, 一臭化ヨウ素触媒によるアルキルアルコキシシランの アルコキシ基-アルコキシ基交換反応の研究
論文審査委員	(主査) 教授 桑田 敬治 (副査) 教授 池田 重良 教授 千原 秀昭 教授 吉川要三郎

論文内容の要旨

ヨウ素および一臭化ヨウ素が、アルキルアルコキシシランのアルコキシ基交換反応を選択的に促進する触媒として、大変優れたものであることを見出した。触媒活性は一臭化ヨウ素の方がヨウ素よりもかなり大きい。

0.1モル%程度の添加によって、多くのアルコキシシランを、高純度・高収率で合成することができた。第2-アルコキシ基, 第3-アルコキシ基を含む新物質10種について、 ^{13}C -NMRその他を測定し、報告した。

従来触媒として使われてきた酸や塩基とは異なり、ヨウ素および一臭化ヨウ素は常温で十分活性を示し、副反応を伴わないので、この触媒を使うことにより、アルコキシシランのアルコキシ基交換反応を常温付近で定量的に研究することが初めて可能になった。

これらの触媒によるアルコキシ基交換反応の平衡定数を、 20°C と 40°C において、ガスクロマトグラフィーにより測定した。取り扱った反応系は、アルコールシスでは、トリエチルアルコキシシランについて14種、ジエチルおよびジメチルジアルコキシシランについて10種、再分配反応では、ジメチルジアルコキシシラン等について8種である。

また、ヨウ素触媒によるトリエチルn-ブトキシシランとs-ブタノールとの反応およびその逆反応の速度を、 20°C , 30°C , 40°C で測定した。反応はアルコキシシラン, アルコールおよびヨウ素について、それぞれ1次であることを見出し、速度定数, ヨウ素の触媒係数を求めた。これらのデータから、活性化エンタルピーおよび活性化エントロピーを算出し、それぞれ $53.4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-102\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (正反応), $51.7\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-101\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (逆反応) の値を得た。

この優れた触媒作用の機構を明らかにするため、ヨウ素および一臭化ヨウ素と14種のアルコキシシランとの相互作用を調べ、電荷移動錯体の形成を確かめた。トリエチルエトキシシランとジエトキシジメチルシランについては、四塩化炭素溶液中でのヨウ素との電荷移動錯体の生成定数を測定し、前者では0.55、後者では0.61の値を得た。

この液相均一触媒反応は、2分子過程を経て進行し、遷移状態は触媒分子を含むものと考えられる。したがって、この反応機構は、ヨウ素または一臭化ヨウ素と、アルコキシシランまたはアルコールとの間に形成される電荷移動錯体を含む四中心遷移状態を通る過程が最も妥当なものと考え、これを提案した。

論文の審査結果の要旨

有機ケイ素化合物の反応は、有機化合物の反応と対比して興味深い問題である。

伊藤氏は、アルコキシシランの合成に有用なアルコキシシランの合成に有用なアルコキシ基交換反応に関する研究においてヨウ素および一臭化ヨウ素がこの反応を選択的に促進する触媒として大変優れたものであることを見出した。この触媒は、従来の酸や塩基触媒とは異なり、常温で十分活性を示し、副反応を全く伴うことなく、反応系は数時間以内に平衡に到達する。同氏はヨウ素および一臭化ヨウ素を触媒とするアルコキシ基交換反応とアルコールシス反応の詳細な速度論的並びに平衡論的研究を行い、一定の触媒濃度において反応はアルコキシシランとアルコールについてそれぞれ一次であることを確かめた。次いでアルコール過剰の条件下に種々のヨウ素濃度で擬一次反応速度定数を決定した。これらの値は、ヨウ素濃度とよい比例関係を示し、ヨウ素触媒を含めた反応速度定数を決定することができた。また、種々の温度において反応速度を測定し、活性化エネルギーと活性化エントロピーを決定した。これらの結果に基づき、反応の遷移状態がヨウ素、アルコキシシランまたはアルコールのそれぞれ1分子を含む四中心活性錯合体であると推定した。

同氏はさらにアルコキシシランがヨウ素と電荷移動錯体を生成することを見出し、その生成定数を決定したが、この結果は、上述の反応の遷移状態が電荷移動錯体の構造を持つものであることを示唆している。

上記の成果は、有機ケイ素化合物の反応における新しい触媒の発見と、この均一触媒反応系の反応速度並びに反応機構の詳細な研究に基づく興味ある新しい知見を含み、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。