

Title	ポリエチレングリコール誘導体または固体坦体を用いるアルキル化反応に関する研究
Author(s)	須方, 一明
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36555
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【34】

氏名・(本籍)	須	かた	かず	あき
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	8313	号	
学位授与の日付	昭和63年	7月	29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	ポリエチレングリコール誘導体または固体担体を用いるアルキル化反応に関する研究			
論文審査委員	(主査)			
	教授	岡原	光男	
	(副査)			
	教授	永井	利一	教授 野村 正勝 教授 大城 芳樹
	教授	米山	宏	

論文内容の要旨

本論文は精密化学品合成のための効果的なアルキル化方法の開発に関する研究成果をまとめたもので、4章から成っている。

第1章は緒論で、本研究の目的と意義を述べ、本研究の占める位置を明らかにしている。

第2章では、ポリエチレングリコール(PEG)またはPEGアルキルエーテル(PEGエーテル)を、相間移動触媒または溶媒とする種々のアルキル化反応の結果をまとめている。すなわち液-液二相間でのWilliamson合成およびフェニルアセトニトリル(PAN)の α -アルキル化において、PEGまたはPEGエーテルが触媒として有効であること、また、PEGジアルキルエーテルを溶媒に用いることにより、3-アミノフェノールのO-イソプロピル化および窒素ヘテロ環化合物のN-アルキル化が選択的に行われることを明らかにしている。さらに、スルフィナートアニオンのアルキル化において、PEGを触媒または溶媒として用いることにより、スルホンのみが高収率で得られることを示している。

第3章では、固体担体存在下におけるアルキル化反応の検討結果を述べている。すなわち、アルミナに担持したKOHまたはNaOHがPANの選択的 α -モノアルキル化の塩基として、また粉末KOHとアルミナの混合物がアミド類の選択的N-モノアルキル化の塩基として非常に有効であり、アルミナなどの固体上での反応が溶液中とは異なった選択性を示すことを明らかにしている。さらに、イオン交換能も相間移動触媒作用も持たないアンバーライトXAD樹脂に、アニオン種を簡単な含浸法により担持させるだけで、その求核性が著しく増大することを明らかにしている。

第4章では、結論として本研究で得られた主要な知見を総括している。

論文の審査結果の要旨

アルキル化反応は有機合成化学上重要な反応の一つで、近年とくに精密化学品合成のために効果的なアルキル化手段が求められている。本研究は種々のアニオン種の簡便かつ選択的なアルキル化法の開発を目的として行われた研究結果をまとめたもので、その主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1) 安価で入手し易い相間移動触媒であるポリエチレングリコール (PEG) またはそのエーテル類 (PEGエーテル) を用いる液-液二相系における Williamson 合成の際の、反応に及ぼすアルカリの種類および濃度の影響を検討し、最適反応条件を明らかにしている。
- (2) ピロール、インドールなどの含窒素ヘテロ環化合物の PEG ジエチルエーテルを溶媒とするアルキル化の際に、粉末 KOH を用いる固-液系で N-アルキル化が選択的に起こることを見出している。
- (3) 双性求核体であるスルフィナートアニオンのアルキル化において、PEG400 を溶媒とした場合、高収率で S-アルキル化物 (スルホン) のみが得られることを明らかにしている。
- (4) アルミナ担持水酸化アルカリを用いるフェニルアセトニトリルのアルキル化およびアルミナ/粉末水酸化カリウム混合物を用いるアミド類のアルキル化の際に、溶媒、アルキル化剤、アルミナの種類などがモノアルキル化の選択性に及ぼす影響を調べ、選択性向上の理由を明らかにしている。
- (5) イオン交換能も相間移動触媒能も持たないマクロポラスポリマー樹脂に、KCN などの塩を担持させるだけで、そのアニオン種の求核性が著しく増大し、効果的なアルキル化が起こることを見出している。

以上のように本論文はアルキル化反応に関して有効な方法を開発し、その利用に関して基礎的な知見を与えたもので、その成果は有機合成化学ならびに有機工業化学分野に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。