



基質の吸着状態を利用する高選択的反応

小川, 治雄

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

1985-09-27

(Date of Publication)

2014-03-19

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙0984

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2000984>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・(本籍)	お 小 川 治 雄 (新潟県)
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博ろ第 3 号
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位授与の日付	昭和 60 年 9 月 27 日
学位論文題目	基質の吸着状態を利用する高選択的反応

審 査 委 員	主査 教授 正 井 満 夫
	教授 北 條 卓 教授 岸 本 昇 三

論 文 内 容 の 要 旨

反応基質をシリカゲルやアルミナに代表される無機固体に担持した場合、合成反応上どのような利点が生じるかを研究した。研究の特色は、表面分光学により得られた吸着に関する情報に着目して、通常の溶液反応では達成できないような基質の反応性および反応の選択性を設計、開発する点にある。また、反応分子の動的過程（反応条件下）での吸着状態の解明も本研究の特色である。

1. カルボン酸がアルミナ上に吸着する場合、カルボキシル基は陰イオンになって表面に吸着する一方、残基はアルミナ上に付き出した状態で吸着することが知られている。そこで、同時に二つのカルボキシル基で吸着出来ないテレフタル酸を原料とし、一方のカルボキシル基をアルミナ上に吸着させておき、そこへジアゾメタンを通じることによりメチルエステル化をおこなったところ、その結果は、吸着していない方のカルボキシル基のみが反応し、選択的にテレフタル酸モノメチルが得られた。この方法は他のジカルボン酸に適用可能であり、脂環状や脂肪族直鎖ジカルボン酸が選択的にモノメチルエステル化されることが分かった。さらに、本方法はジボランによる還元反応にも適用可能であり、テレフタル酸から 4-カルボキシベンジルアルコールを選択的に得ることが出来た。
2. 直鎖脂肪族ジカルボン酸を原料として吸着試料を調製した場合、それを用いた反応結果から、吸着したジカルボン酸はアルミナ上に単分子膜状の分子集合体を形成することが推論された。この吸着状態を選択的反應に利用することを目的として、1, 10-デカンジカルボン酸（メチレン炭素数： $n = 10$ ）と $n = 3 \sim 6$ の直鎖脂肪族ジカルボン酸のいずれかの混合物を予めアルミナに吸着し、そこへジアゾメタンを通じたところ、 $n = 10$ の長鎖ジカルボン酸のモノメチル化物のみを選択的に得ること

ができた。このまったく新しい選択性は、均一に混ざり合った二種のジカルボン酸が単分子膜状に吸着し、その膜内のメチレン鎖により n の小さい方のカルボキシル基の反応が阻害されることに起因する。すなわち、メチレン鎖による阻害を幾何学的に受けにくい、長いメチレン鎖を持つジカルボン酸のカルボキシル基のみが、選択的にモノメチル化されたのである。

一つのカルボキシル基がアルミナ上に吸着し、一方のカルボキシル基がアルミナ表面上に付き出した吸着種で形成される単分子膜については、以下のことが分かった、1) スベリン酸 ($n = 6$) では被覆率が1から約0.25の間で形成され、2) 単一成分のみでなく、二種のジカルボン酸を成分とした時においても形成され、3) 二種のジカルボン酸の吸着量の比が大きな時ほど、4) また互いのメチレン鎖の長さの差が小さい時ほど両者は良く混ざり合い、アルミナ上に単分子膜を形成する。

3. ジメチル硫酸によるアルコールやカルボン酸のメチル化に吸着法を適用すると、従来法で必要なアルカリなしで反応が容易に進行した。特に、第三アルコールを含むアルコールにおいて定量的なメチル化が可能となった。アルミナ上に吸着することにより新たに基質の反応性が出現したのである。吸着力がカルボン酸やフェノールに比べて弱く、吸着および生成物の脱離が容易と期待されるアルコールでは、その反応は触媒反応となった。

さらに、本方法により、ジオールおよびジカルボン酸の一方のみを選択的にモノメチル化出来ることが分かった。ジカルボン酸を基質とした反応ではジオールの場合と異なり、吸着していない方の官能基の反応性が高いために反応に選択性が生じた。すなわち、ジカルボン酸の一方のカルボキシル基が吸着することにより、残った一方のカルボキシル基に、酸二量体構造をとれなくなったことからくる結果として、溶媒和されていない単量体の状態が生じ、それにより、吸着していないカルボキシル基に新たな反応性の出現することが分かった。

4. シリカゲルに単にアルコールを吸着し、そこへジアゾメタンを通すだけで、不安定なアルコールをも含むアルコールおよび立体障害の大きなフェノールのメチル化が、強酸性の触媒を必要とせず室温で完結した。すなわち、第一アルコール、第二アルコールのみならず、第三アルコール、立体障害の大きいフェノール類、更には分子内に二重結合を持つアルコールにも適用でき、相当するメチルエーテルを定量的に得ることができた。このように本方法は、非常に簡便で穏和なメチル化法であり、酸に敏感な基質に対しての適用も可能であることが分かった。本反応では吸着することにより基質の反応性が新に出現したことになる。

吸着状態については、アルコールがシリカゲル1 gあたりに4.0 mmol で飽和吸着することから単分子膜に近い状態にあることが推察できた。また、吸着したアルコールは高温で処理したシリカゲル上でアルコキシドを形成し、110 °C では分極した状態で吸着しており、また110 °C で処理したシリカゲル上ではジアゾメタンがジアゾニウムシリケートで吸着している可能性のあること、およびアルコールやジアゾメタンの吸着には表面水酸基の関与していることが推論された。

5. アルコール類およびフェノール類を予め無機固体担体上に担持しておき、そこへケテンを通じると、基質の立体障害にもかかわらず定量的に酢酸エステルを生じることが分かった。この反応が触媒反応であるかどうかも含めた詳細な反応機構については今後の研究を待たねばならないが、担体上に

吸着した水がこの反応に深く係わりを持っていることが分かった。この反応では、担体を用いることにより、担体表面に吸着した水分も反応系に組み込まれた新たな反応が開始されたことが分かった。

以上、無機固体に予め吸着した反応基質に試薬を導入する反応方法の特色は、次の4項目に分類される。

- 1) 吸着した官能基の化学的性質が変化し、反応性が低下する。
- 2) 吸着した官能基の化学的性質が変化し、反応性が出現する。
- 3) 分子がある官能基で吸着し、これらが単分子膜状の分子集合体となることにより、吸着に関与しない官能基の反応性が阻害される。(基質分子の膜状の分子集合体の形成により、膜内にある官能基と試薬との反応がそれを取り巻くメチレン鎖のため阻害される。)
- 4) 分子がある官能基で吸着することにより、吸着に関与しない官能基の潜在していた反応性が出現する。(基質分子の配向により、吸着していない官能基間の相互作用が減少し、潜在していた反応性が出現する。)

これら1)から4)の化学的性質や状態の変化は、無機固体上に反応基質を吸着させることにより新しく付与され、その性質を利用することにより目的とした高選択的の反応を達成できた。

一方、無機固体上に吸着した基質の反応環境下における吸着状態に関して以下の知見を得た。すなわち、

- (1) カルボキシル基がカルボン酸陰イオンでアルミナやシリカゲル上に吸着し、残基を固体表面から突き立てた吸着姿勢をとる。
- (2) ジカルボン酸では、一つのカルボキシル基が(1)のような吸着姿勢をとるため、もう一方のカルボキシル基は固体表面に吸着していない状態をとる。
- (3) 脂肪族直鎖ジカルボン酸ではミセル様の分子集合体を形成する。
- (4) その時の吸着していないカルボキシル基は、アルミナのシクロヘキサソル懸濁液中では、シクロヘキサソルと溶媒和しない単量体となる。
- (5) 混合した二種類の脂肪族直鎖ジカルボン酸のアルミナ上への吸着は、同種のジカルボン酸の集団がアルミナ上に“島”を形成して吸着する場合と、異種のジカルボン酸が均一に混ざり合って吸着する場合がある。
- (6) アルコールの水酸基はシリカゲル、アルミナおよび二酸化チタン上にアルコキシドで吸着する。
- (7) ジオールでは適当な系を選べば、一方の水酸基がアルミナ上にアルコキシドとして吸着し、もう一方の水酸基を含む残基はアルミナ表面から突き出た吸着姿勢をとる。

論文審査の結果の要旨

分子内に2個の同一の官能基を有する化合物で、それら官能基の片方のみが選択的に反応して得られる生成物、例えばテレフタル酸とジアゾメタンから片方だけメチル化されたテレフタル酸モノメチルエステル、を高い選択性で合成するのは従来の方法では困難である。この論文では2ヶの同一の官能基の

片方を介して有機化合物を固体表面に吸着させておき、残る一方を試薬と反応させて上記の困難さを回避する方法を論じている。固体表面の吸着の可逆性を考慮し、有機反応基質の反応の場を制御する点で独創性に富み、かつ、有機合成化学の見地から試みられることの少なかった反応である。さらに近年の触媒作用の研究に代表される表面科学の進展をとり入れて、有機反応の細部に迄考察が及んでおり、これによって本論文で提唱された方法の合成化学分野への応用性を広げている。以下に章を追って内容の概要を述べる。

序論では吸着分子の反応性について既往の論文を比較的詳細に論評した。吸着して反応性が適度に制御されることを報告した論文は、塩化クロミル、水素化ホウ素リチウムやオゾンなどの通常は試薬と呼ばれる側を論じ、この論文におけるように反応基質（上記の例ではテレフタル酸）の方を吸着して反応性を制御した例は非常に少い。また、吸着剤である固体は高表面積で表面に酸点や塩基点を有するもの、とくに活性アルミナの例が多い。

第1章では活性アルミナに吸着したテレフタル酸をジアソメタンと反応させて、テレフタル酸モノメチルエステルを高選択率で合成する場合の条件を広範に、かつ、詳細に調べた。その結果、フタル酸のようにカルボキシル基が隣接している（オルソ位）反応基質以外では、吸着している方のカルボキシルの反応性は著しく抑制されてモノメチル化が選択的に進行することを確認した。さらに、活性アルミナのように固体酸を有する固体に吸着したテレフタル酸は単分子膜を形成するので選択率が高いが、吸着率が低い程吸着剤の抑制作用が強く選択率が高くなることがわかった。

第2章ではメチレン基の数が異なる2種類の直鎖脂肪酸ジカルボン酸（両末端にカルボキシル基）が混合して吸着しているとき、メチレン基の数の差を利用してモノメチルエステルを一方のジカルボン酸のみから得る可能性を調べた。メチレン基数が10のものと3～6のものを混合吸着させた。メチレン基数が多い基質が選択的にモノメチルエステルエステル化した。2種のジカルボン酸のうち長い方が多いと、両ジカルボン酸が単分子膜中で均一に分布し、この選択性に好ましい影響があることがわかった。

第3章では上記の基礎的知見に基づいて、活性アルミナに吸着したアルコール類、フェノール類、ジオール類およびジカルボン酸とジメチル硫酸の間の反応を試みた。赤外分光法を用いて吸着姿勢を確かめ、さらに表面科学的知見を引用しながら反応の結果を解析した。反応性に乏しい水酸基をもつアルコールやフェノールは活性アルミナに吸着して、比較的高収率でメチル化した。とくにアルコールは活性アルミナに弱く吸着するので、この反応は触媒反応として進行することがわかった。

第4章ではアルコール類と、水酸基に隣接してアルキル基を有するフェノール類をシリカゲルに吸着させて、ジアソメタンでメチル化することを試みた。従来、強酸を触媒とする液相反応ではメチル化が困難であった反応基質（第3級アルコール、立体障害の大きなフェノールおよび分子内に2重結合をもつアルコール）も、温和な条件で、比較的容易にメチル化されるという価値の高い結果を得た。

第5章では吸着アルコールと吸着フェノールをケテンによってアセチル化することを試みた。吸着する固体にはシリカゲルと活性アルミナを用い気相でケテンを流した。吸着アルコールと吸着フェノールが元来立体障害があったにも拘らず、ほぼ定量的にアセチル化反応が進行して、それぞれに対応

する酢酸エステルが得られた。

本研究は吸着という簡単な方法で反応の場を制御することについて、その方法を全くの出発点から基礎的諸条件および応用性までを研究したものであり、分子内の2個の同一の官能基の片方のみを選択的に反応させる新しい方法、および、従来の合成法で困難であったメチル化とアセチル化両反応についても、対応する官能基を吸着させることによりその反応性を制御して温和な条件で進行させる全く新しい方法、と2種の方法について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。

よって学位申請者小川治雄は、理学博士の学位を得る資格があると認める。