

【 5 】

氏名	山 瀬 嘉 明 やま せ よし あき
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 2 6 号
学位授与の日付	昭 和 3 6 年 3 月 2 3 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Friedel-Crafts 反応のアシル化に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教授 後藤良造 教授 田中正三 教授 城野和二郎

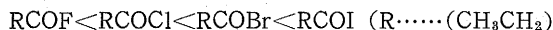
論 文 内 容 の 要 旨

Friedel-Crafts 反応のアシル化の機構については、現在「イオン機構」と「置換機構」との二つの考え方がある。「イオン機構」とは、アシル化の攻撃試剤がハロゲン化アシルと塩化アルミニウムとからなるアシリウム・イオンであるという考え方であり、「置換機構」とは、アシル化の攻撃試剤がハロゲン化アシルと塩化アルミニウムとから形成される錯化合物であるという考え方である。しかし、今日ではいずれの機構も否定することができず、とくに最近では両機構が同時に進行するのではないかという考えがあらわれてくるにいたっている。

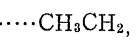


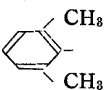
さきに、Calloway は Friedel-Crafts 反応のアシル化におけるハロゲン化アシルの反応性が $RCOF < RCOCI < RCOBr < RCOI$ の順で増大すると推定した。今アシル化が「イオン機構」にしたがうものとするれば、ハロゲン化アシルの反応性はアシリウム・イオン $RCO^{(+)}$ の平衡濃度の大小によって決定され、このアシリウム・イオン濃度は炭素—ハロゲン結合の分裂の難易に支配されるはずであるから、ハロゲン化アシルの反応性は $RCOF < RCOCI < RCOBr < RCOI$ の順に増大するであろう。しかし、「置換機構」によって進行する場合は、ハロゲン化アシルの反応性は錯化合物 $RCOX \cdot AlCl_3$ の反応性にほかならず、したがって炭素—ハロゲン結合の分裂の難易のほかにハロゲン原子の大きさによる立体障害が反応性に影響を及ぼし、 $RCOF > RCOCI > RCOBr > RCOI$ の順に反応性を減少させ、この両効果の重なりによって一般のハロゲン化アシルの反応性が Calloway の示す $RCOF < RCOCI < RCOBr < RCOI$ の順に必ずしも一致しない場合が起こり得ると考えられる。このような考えにもとづいて、Friedel-Crafts 反応における若干のハロゲン化アシルの相対的反応性を測定し、ハロゲン化アシルの性質が反応性に及ぼす影響を考察して、これらのアシル化の反応機構を論じた。

第1部では、参考論文その1に示す Calloway の方法にしたがって、ハロゲン化アセチル CH_3COX 、ハロゲン化プロピオニル CH_3CH_2COX 、ハロゲン化イソブチリル $(CH_3)_2CHCOX$ 、ハロゲン化シクロヘキサンカルボニル $\langle H \rangle-COX$ 、およびハロゲン化トリメチルアセチル $(CH_3)_3CCOX$ の相対的反応性を測定

し、ハロゲン化アシルの性質とその反応性の変化とを考察した。この結果、ハロゲン化アシル RCOX の R 基が CH₃ 基にくらべて大きな立体障害をもつようになると、反応性はハロゲン化アセチルの反応性の順にしたがわなくなる。すなわち、



しかし、R 基がさらに大きな立体障害をもつと、かえって反応性はハロゲン化アセチルの反応性の順に一致する。すなわち、RCOF < RCOC l < RCOBr < RCOI (R ⋯⋯ (CH₃)₃C) 一方ハロゲン化アシルによる種々の芳香族化合物のアシル化を行ってもハロゲン化アシルの反応性の順は変化しないことが明らかになった。

第 2 部では、参考論文その 1 および主論文第 1 部で得られた若干のハロゲン化アシルの相対的 反 応 性 の結果を、反応機構の立場から合理的に説明し、いかなる場合に「イオン機構」および「置換機構」が重要となるかを論じた。ハロゲン化アシル RCOX の R 基が立体障害をもつようになると、その反応性はハロゲン化アシルの反応性の順、RCOF < RCOC l < RCOBr < RCOI にしたがわなくなる。このことは一般のアシル化が「置換機構」によるものと考えると非常によく説明できる。錯化合物 R-C_X^{OAlCl₃} が攻撃試剤となるため、R 基の立体障害が小なときは、その反応性が炭素—ハロゲン結合の分裂の難易だけによって決定されるが、RCOF < RCOC l < RCOBr < RCOI (R ⋯⋯ CH₃) R 基の立体障害が大きくなるにつれて、その反応性が炭素—ハロゲン結合の分裂の難易のほか、これらの R 基のためにあらわれたハロゲン原子の立体障害の影響を受ける。RCOF < RCOC l < RCOBr > RCOI (R ⋯⋯ CH₃CH₂, -CH₂) RCOF < RCOC l = RCOBr > RCOI (R ⋯⋯ (CH₃)₂ CH, -, -) しかし、R 基がさらに大きな立体障害をもつと、かえってその反応性は RCOF < RCOC l < RCOBr < RCOI の順にしたがうようになる。このことは、アシル化が「イオン機構」によるものであると考えればよく説明できる。R 基の立体障害によって錯化合物の生成が不可能となるため RCO⁽⁺⁾ が攻撃試剤となるからで、反応性は炭素—ハロゲン結合の分裂の難易の順に一致する。RCOF < RCOC l < RCOBr < RCOI (R ⋯⋯ (CH₃)₃C, CH₃ ) また、活性化された芳香族化合物がアシル化される場合でも、芳香族化合物のかなり立体障害の大きい点のアシル化される場合でも、ハロゲン化アシルの反応性は変わらない。このことは、アシル化の反応機構がハロゲン化アシルの性質だけに支配されることを示すものである。

一般に、ハロゲン化アシル RCOX によるアシル化は、「置換機構」によって進行するが、基の立体障害が非常に大なるときは、「イオン機構」にしたがい、いずれの機構にしたがうかは、ハロゲン化アシルの性質だけによって決定され、反応の相手となる芳香族化合物の性質には影響されない。

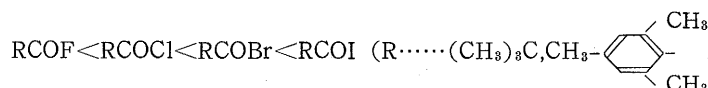
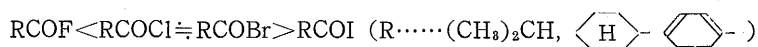
参考論文その 1 では、Calloway および Olivier の両方法を使用して、ハロゲン化ベンゾイル、ハロゲン化フェニルアセチルおよびハロゲン化メシトイルの反応性を測定した。その結果、一般のハロゲン化アシルの反応性がハロゲン化アセチルのそれと一致するという考えは誤りであって、必ずしも一致しないことが明らかになった。

参考論文その 2 ~ その 4 では、モリブデン酸コバルト系触媒によるクレオソート油の水素添加分解生成

油の 72°~80°C, 100°~110°C, 120°~140°C, 157°~163°C, 178°~184°C, 190°~200°C, および 200°~250°C の各留分について成分検索を行なった。

論文審査の結果の要旨

主論文は Friedel-Crafts 反応のアシル化に関するものである。従来この反応機構には「イオン機構」と「置換機構」とが考えられ、いずれの機構も今日まで否定されずにきた。とくに最近では、両機構が同時に進行するのではないかという考えがあらわれるにいたっている。山瀬嘉明はこの不明瞭な点を解明するために、次のように考察して、Calloway の方法を巧みに応用し、精細に実験を行なって各種のハロゲン化アシルの相対的反応性を測定している。すなわち、今アシル化が「イオン機構」にしたがうものとするれば、ハロゲン化アシルの反応性はアシリウム・イオンの $\text{RCO}^{(+)}$ 平衡濃度の大きさによって決定され、このアシリウム・イオン濃度は炭素—ハロゲン結合の分裂の難易に支配されるはずであるから、ハロゲン化アシルの反応性は $\text{RCOF} < \text{RCOCl} < \text{RCOBr} < \text{RCOI}$ の順に増大するであろう。しかし、「置換機構」によって進行する場合には、ハロゲン化アシルの反応性は、錯化合物 $\text{RCOX} \cdot \text{AlCl}_3$ の反応性にほかならず、したがって炭素—ハロゲン結合の分裂の難易のほかハロゲン原子の大きさによる立体障害が反応性に影響を及ぼし、 $\text{RCOF} > \text{RCOCl} > \text{RCOBr} > \text{RCOI}$ の順に反応性を減少させる。この両効果の重なりによって、一般のハロゲン化アシルの反応性が、Calloway の示す $\text{RCOF} < \text{RCOCl} < \text{RCOBr} < \text{RCOI}$ の順に必ずしも一致しない場合が起こり得るとしている。各種ハロゲン化アシルの相対的反応性の測定の結果は、



となり、一般にハロゲン化アシル RCOX によるアシル化は「置換機構」によって進行するが、R 基の立体障害が非常に大なるときは、「イオン機構」にしたがう。そしていずれの機構にしたがうかは、ハロゲン化アシルの性質だけによって決定され、反応の相手となる芳香族化合物の性質には影響されないと結論している。

参考論文その 1 は、測定の困難なハロゲン化アシルの反応性を Calloway および Olivier の両方法を使用して比較検討をしたもので、主論文の先駆をなすものである。

参考論文その 2~その 4 は、有機分析化学に関するもので、クレオソート油の水素添加分解生成油の成分検索を精密に行なったものである。

要するに、山瀬嘉明は有機化学の分野に豊富な知識とすぐれた研究能力とを有し、反応機構の分野に新しい興味ある知見を加え、寄与するところが少なくない。よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。

〔主論文公表誌〕

Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 34(1961), No.4

〔参考論文〕

1. Friedel-Crafts 反応のアシル化に関する研究 (第1報) ハロゲン化アシルの反応
(後藤良造と共著)
公表誌 日本化学雑誌 第81巻 (昭. 35) 第12号
2. クレオソート油の水素添加分解生成油の成分研究 (第1報) $72^{\circ}\sim 80^{\circ}\text{C}$, $100^{\circ}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 留分の成分検索
(日比野 脩ほか2名と共著)
公表誌 コールタール第12巻 (昭. 35) 第10号
3. クレオソート油の水素添加分解生成油の成分研究 (第2報) $120^{\circ}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 留分の成分検索
(日比野 脩ほか2名と共著)
公表誌 コールタール 第12巻 (昭. 35) 第11号
4. クレオソート油の水素添加分解生成油の成分研究 (第3報)
(尾形 強ほか2名と共著)
公表誌 コールタール 第12巻 (昭. 35) 第12号