

氏名	工藤清 くどう きよし
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第1226号
学位授与の日付	昭和54年11月24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	フッ化水素-三フッ化ホウ素系における芳香族化合物の一酸化炭素によるホルミル化反応の速度論的研究

論文調査委員 (主査) 教授 竹崎嘉真 教授 岡野正弥 教授 武上善信

論文内容の要旨

本論文は芳香族化合物のフッ化水素 (HF) - 三フッ化ホウ素 (BF_3) 系における錯体形成の平衡論的研究および一酸化炭素 (CO) によるホルミル化反応の速度論的研究をまとめ、錯体形成とホルミル化反応機構との関連性を明らかにしたもので緒論と4章から成っている。

緒論は本研究のこれまでの背景とこの研究の目的について述べたものである。

第1章は基礎的実験として HF に対する BF_3 および CO の溶解度ならびに HF- BF_3 系に対する CO の溶解度測定 ($-20\sim 40^\circ\text{C}$) とこれらの系における電導度測定を行なった結果を述べている。HF- BF_3 系への溶解度は純 HF 中より幾らか増すが電導度測定結果ホルミルカチオンの生成は起ってないことを明らかにした。

第2章は HF および HF- BF_3 系に対する芳香族炭化水素 (ArH: ベンゼン, トルエン, m-キシレン, メチレン, テトラリン, インダン, ジフェニル, ナフタレン) の溶解度測定, HF- BF_3 -ArH 系の BF_3 平衡圧測定および電導度測定から平衡定数 K_p およびイオン解離定数 K_i を求め HF- BF_3 系における各 ArH の相対的塩基性について述べている。

まず HF 中へのベンゼンの溶解度は ArH の種類による大きな違いは認められない。しかし、 BF_3 の共存する系では各 ArH の溶解量は著しく増すと共に ArH の種類によって大きく変化する。例えばベンゼンに対してメチレンの溶解度は約 2×10^3 倍にも達し置換基効果が大きく現われてくる。ここで三分子等モル錯体 ($\text{ArH} \cdot \text{HF} \cdot \text{BF}_3$) が形成されていると仮定し平衡定数 K_p を求めた。又、この系の電導度測定結果、錯体の一部がイオン解離しており、この解離定数 K_i と K_p 値との間に定性的な相関関係があることを明らかにした。

第3章では60余種の ArH についてホルミル化反応を試み、この反応の適用性と置換基効果、異性体分布について調べ、この中からベンゼン, トルエン, m-キシレン, メチレン, テトラリン, インダン, ジフェニル, ナフタレン, アニソールおよびフェノールを選び本反応機構について速度論的見地から定量的に検討した結果、まず置換基効果は電子供与性の強いもの程反応性を増し、トルエンでの異性体分布は

完全なパラ配向性を示す。又、メシチレンの反応性はその塩基性に反してベンゼンの 1/50 低い予想外の結果が得られた。

次に各ホルミル化の反応初速度は CO 圧と基質濃度に対して一次であり、 BF_3 圧とはそれぞれ逆数との間に直線関係があることを明らかにした。又、低温で単離したメシチレンの三成分等モル固体錯体と CO との間にホルミル化が進行することを見出した。これらの事実を考慮して、実験速度式を満足する最も妥当な機構は芳香族等モル非解離錯体 ($\text{ArH} \cdot \text{HF} \cdot \text{BF}_3$) と溶解 CO との反応である。この機構に基づく速度式から求められたベンゼンに対する相対速度定数は ArH の種類によって $2 \sim 6 \times 10^{-3}$ の範囲で大きく変る。一方、この速度式から求められた芳香族の錯体形成の平衡定数 K_e はトルエンより m-キシレン、メシチレンの順に小さくて先の K_p とは全く逆の傾向が得られた。そこで、反応系での芳香族等モル錯体は Olah らの σ -錯体のみならず分極性の π -錯体が存在するとし、CO との反応に関与するのは π -錯体であると推定した。この時 K_e は π -錯体、 K_p は π -、 σ -錯体の和の平衡を意味することになり K_p と K_e のちがいがうまく説明された。更にこの反応の遷移状態はプロトン化 π -錯体に対する CO の協奏的な挿入付加反応であると考えることよりトルエンのパラ配向性ならびにメシチレンなどの異常性を合理的に説明することが出来た。

論文審査の結果の要旨

本論文は BF_3 共存下 HF 溶媒中における芳香族化合物 (ArH) と CO とよりアルデヒド類を合成する反応に関して、基質の錯体形成の平衡と CO の附加反応の速度との夫々について基礎的データの獲得とこの結果に基づき反応機構を論じたものである。

得られた成果は次の通りである。

- (1) HF に対する BF_3 及び CO の溶解度及び HF- BF_3 系に対する溶解度と電導度の実測による基礎物性値の決定及び HCOF , $\text{HCOF} \cdot \text{BF}_3$, HCO^+ の非存在の推論。
- (2) HF- BF_3 系中への各種 ArH の溶解量の測定の結果、 BF_3 圧と共に溶解量が増加して又 ArH における置換基の影響が極めて著しいこと、 BF_3 平衡圧と電導測定により二種類の平衡定数 (圧について K_p , イオン解離について K_i) を求め ArH の相対塩基性について考察し、三分子等モル錯体 ($\text{ArH} \cdot \text{HF} \cdot \text{BF}_3$) が形成されていることを推論した。
- (3) 60 余種の ArH について CO 附加反応の速度測定を試み反応の難易、異性体分布に及ぼす置換基の効果についての定量的な結果からその置換基効果と上述の塩基性との間に一定の関連性がなく場合によっては逆の傾向すら生ずることもあることを明かにした。
- (4) CO 附加速度は $[\text{CO}] \cdot [\text{ArH}]$ に比例し、又速度と BF_3 圧は夫々逆数が比例すること、又メシチレン・ $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$ 錯体 (固体) と CO との間にホルミル化が進行することも実証した。
- (5) 上記の速度式を満足するいくつかの反応機構の内での他の事実をも最もよく説明し得るものとしては非解離錯体と溶解 CO との反応である事を推論し、速度式より求めた錯体生成の平衡定数 K_e は K_p と全く逆の傾向にあるが、反応に関与するものは共存する σ 、 π 両錯体の内の π 錯体であることにより K_e , K_p の値の違いを旨く説明することが出来た。又遷移状態をプロトン化 π 錯体に対する CO の協奏的

な挿入附加反応と考えることによりパラ配向性と、ArH によっては現れてくる反応の異常性をも説明することが出来た。

以上の成果は HF 中におけるルイス酸によるホルミル化反応について基礎的な解明に成功したのみならず、之に基き例えばトルエンよりパラトルアルデヒドを経てテレフタル酸を合成する工業的プロセス成功の端を開いたもので工業上學術上貢献する所少しとしない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。