

Title	アルコールのアシル化機構に関する研究
Author(s)	秋山, 文紀
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/29563">https://hdl.handle.net/11094/29563</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

【 1 】

氏名・(本籍)	秋 山 文 紀 あき やま ふみ のり
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1 4 1 6 号
学位授与の日付	昭 和 4 3 年 3 月 2 8 日
学位授与の要件	工 学 研 究 科 応 用 化 学 専 攻 学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
学位論文名	ア ル コ ー ル の ア シ ル 化 機 構 に 関 す る 研 究
論文審査委員	(主査) 教 授 戸 倉 仁 一 郎 (副査) 教 授 堤 繁 三 郎 教 授 小 森 三 郎 教 授 松 田 住 雄 教 授 新 良 宏 一 郎 教 授 大 河 原 六 郎 教 授 三 川 利 男 教 授 角 戸 正 夫 教 授 吉 川 彰 一 教 授 阿 河 愛 信 教 授 田 村 英 雄 教 授 塩 川 二 朗 教 授 大 平 愛 教 授 守 谷 一 郎 教 授 大 竹 伝 雄 教 授 桜 井 洸

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はアルコールを酸クロライドでアシル化する反応の機構と溶媒効果について研究を行ったもので緒論と5つの章からなっている。

緒論では、この分野のこれまでの研究を概説し、本研究の目的を明らかにし、その特徴について述べている。

第2章では *l*-メントールのアシル化反応速度定数を旋光度測定により求める方法を述べている。

第3章では酸クロライドがアシル陽イオンを中間体とする  $S_N1$  反応を行う際の機構を明らかにしている。すなわち、酸クロライドは第3級アルキルハライドのように炭素陽イオンの安定化がじゅう分でないため、第3級アルキルハライドほど簡単に  $S_N1$  機構をとり得ず、塩酸のような酸の存在下で溶媒の極性が高い時に  $S_N1$  機構を経る事を明らかにしている。更に  $S_N1$  反応と  $S_N2$  反応の境界領域についての解釈を述べている。

第4章では、 $S_N2$  アシル化について述べている。

*l*-メントールの如きシクロヘキサン環に直結したヒドロキシル基をもつアルコールのアシル化反応は通常のアアルコールのアシル化反応にくらべ異常に等速温度が低い事を明らかにしている。この原因として *l*-メントールのアシル化反応における遷移状態の立体的運動の抑制をあげている。

このため通常はあまり見られない同一機構の反応での置換基効果の逆転現象のおこることを明らかにしている。等速温度の溶媒依存性についても研究し、これをエネルギー変化に伴う溶媒のエントロピー変化が溶媒分子の構造的な特性と相互作用の強弱という極性因子によって支配されると説明している。更にこの等速温度の溶媒依存性が溶媒効果の解釈にどのように重大かという点に言及し、溶媒効果を全体的観点から論じている。

第5章では立体選択性の溶媒効果について述べている。すなわち、液体亜硫酸では通常の溶媒と異

なる選択性があらわれる事を示し、この原因を特殊溶媒和による遷移状態の差で説明している。

第6章では全体の総括を行っている。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は有機化学における基礎的な反応であるアルコールのアシル化反応（エステル化）を動力学的に研究したもので、 $S_N1$ （1分子求核反応）と  $S_N2$ （2分子求核反応）のおこる境界領域における溶媒の影響、アルコールおよびアシルクロライドの構造と反応機構の関係をあきらかにしたものである。

また  $S_N2$  反応では、芳香族アシルクロライドの置換基効果が電子親和性基でかえって逆転し、反応速度を低下させるのは、異常に低い等速温度によること、つまり活性化エントロピー変化の大きい反応系における特色であることを論じている。

また、エステル化反応によって光学活性アルコールの分割の可能性と溶媒の効果についても明らかにした。