2020年度 化学・バイオ工学実験 B

実験課題

テーマ N

2.12 アセトアルデヒドの合成(ヘキスト・ワッカー反応)

2.13 エチルベンゼンの不均化反応(フリーデル・クラフツ反応)

視聴日 2020 年 11 月 5 日・10 日・11 日 提出日 2020 年 11 月 1 8 日

B8TB3040 斉藤依緒

2.12 アセトアルデヒドの合成 (ヘキスト・ワッカー反応)

1. 緒言

有機化学反応においては、触媒として金属を用いるものが多くある。ヘキスト・ワッカー反応はこの代表例であり、パラジウム、銅の二種類の金属錯体を用いる均一系触媒反応である。今回はエチレンの酸化によるアセトアルデヒドの合成から、これらの触媒の働きについて学ぶ。

2. 原理

■反応の概要

ヘキスト・ワッカー反応によるエチレンの酸化は以下の三段階の反応式であわらされる。

- $(1) \texttt{エチレンの酸化} \quad \mathrm{C_2H_4} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{PdCl_2} \longrightarrow \mathrm{CH_3CHO} + 2\,\mathrm{HCl} + \mathrm{Pd}^0$
- (2)パラジウムの再生反応 $Pd^0 + 2 CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2 CuCl$
- $(3) 銅再生反応 \quad C_2H_4 + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow 4\,CuCl_2 + 2\,H_2O$

このことから、エチレン一分子をアセトアルデヒドに変換するのに Pd が 1 分子、その Pd を再生するのに Cu が 2 分子必要であることがわかる。

この反応をサイクル状で表すと以下の図の通りとなる。

■FID-GC による分析法

今回用いたガスクロマトグラフは、水素炎イオン化型検出器 (FID) を用いたものである。

FID では、水素を酸素雰囲気下で燃焼させて水素炎を発生させる。カラムを抜け、分離が終わった物質が水素炎に近づくとイオンが発生し、このイオンにより発生する電流によって物質が検出される。

信号の強さは発生するイオンの量により決まるため、概ね炭素数に比例した強度のピークが得られる。

3. 実験方法

3.1 試薬

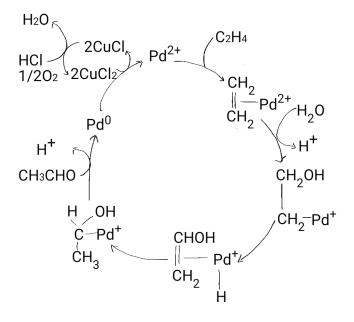


図1 触媒反応サイクル

試薬	濃度	使用量	実際の使用量
エチレン	-	-	-
PdCl_2	-	0.1g	0.1002g
$\mathrm{CuCl}_2 \cdot 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}$	-	10g	9.99g
塩酸	0.06M	$100 \mathrm{mL}$	$100 \mathrm{mL}$
1-プロパノール	-	-	0.0044g

- $\operatorname{CuCl}_2 \cdot \operatorname{2H}_2\operatorname{O}$ は鮮やかな淡青色であり、塩酸に溶解させた溶液も同様の淡青色であった。
- PdCl₂ は赤褐色の粉体であった。

3.2 実験装置

今回の実験では、以下のような反応器を用いた。

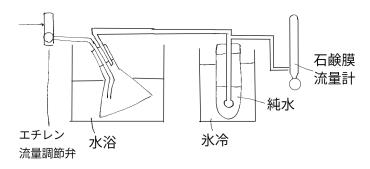


図2 反応器

3.3 実験操作

実験操作のフローチャートを示す。

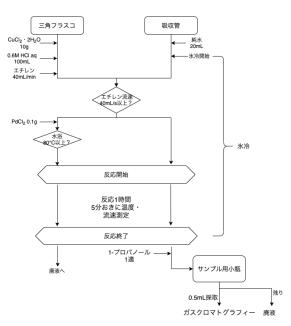


図3 フローチャート

- 1. 三角フラスコに $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ を 10[g] 測りとり、分注器を用いて塩酸を 100mL 加えて溶解させた。
- 2. 吸収管に純水を 20mL 入れ、反応器に接続して氷冷した。
- 3. 三角フラスコを反応器に接続し、エチレンを供給した。
- 4. エチレンの流量を石鹸膜流量計で測定し、 $40 \mathrm{mL/min}$ 以上になった後に三角フラスコに塩化パラジウムを添加した。
- 5.80℃以上の温度の水浴に浸し、反応を開始した。反応は1時間行い、5分おきに温度、流速を測定した。
- 6. 反応終了後、吸収管に残った液体にマイクロシリンジで 1-プロパノールを一滴加え、混合したのちにサンプル用小瓶に移した。
- 7.6 の混合溶液を 0.5 μL、ガスクロマトグラフに打ち込んで分析した。

4. 結果

実験中の観察結果

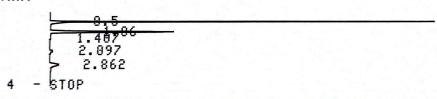
- PdCl₂ を CuCl₂ · 2 H₂O の塩酸溶液に溶かすと青緑色に変化した。
- 実験中、溶液は反応がすすむにつれて青緑色から緑色に変化した。

ガスクロマトグラフィー結果

ガスクロマトグラフ分析の結果を以下に示す。

また、得られたピークについて帰属を以下に示す。





CHROMA Sample Report	0 04	:6A			FILE METHOD	9 441
PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1 2 3 4	0.5 1.06 2.097 2.862	37296 36596 2307 8810	٧		43.873 43.049 2.713 10.363	6
	TOTAL	85009			100	_

図4 GC 結果

保持時間 [min]	物質	ピーク面積比
0.5	エチレン	37296
1.06	アセトアルデヒド	36596
2.097	アセトン	2307
2.862	1-プロパノール	8810

収率・添加率計算

以下の計算には、式量として表の値を用いた。

ol]

■使用モル数計算

エチレン、 $PdCl_2$ 、 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ それぞれの試薬の使用モル数を以下のように計算した。エチレンの平均流量に関しては5分おきに測定した流量の算術平均を用いた。

エチレン

使用量 [L] :
$$\frac{38.63[\text{mL/min}] \times 60[\text{min}]}{1000[\text{mL/L}]} = 2.32[\text{L}]$$

標準状態の気体のモル体積 22.4[L/mol] を用いて計算を行った。

使用量 [mol] :
$$\frac{2.32[L]}{22.4[\text{L/mol}]} = 0.104 \times [\text{mol}]$$

• PdCl₂

使用量 [mol]:
$$\frac{0.1002[g]}{177.33[g/mol]} = 5.65 \times 10^{-4}[mol]$$

• $CuCl_2 \cdot 2H_2O$

使用量 [mol] :
$$\frac{9.99 [\mathrm{g}]}{170.48 [\mathrm{g/mol}]} = 5.86 \times 10^{-2} [\mathrm{mol}]$$

■アセトアルデヒド生成量

ガスクロマトグラフィーで得られた結果から、以下の式を用いアセトアルデヒドの生成量を求めた。

$$(1-\mathcal{I}$$
ロパノール $[\mathbf{g}]) imesrac{\mathit{T}$ セトアルデヒド面積}{1-\mathcal{I}}ロパノール面積

生成量 [g]:
$$0.0044$$
[g] $\times \frac{36596}{8810} \times 5.74 = 0.105$ [g]

また、式量から生成量 [mol] を計算すると以下のような結果が得られた。

生成量 [mol] :
$$\frac{0.105[g]}{44.05[g/mol]} = 2.39 \times 10^{-3}[mol]$$

■Pd ターンオーバー数

Pd 一分子あたりに生成したアセトアルデヒドの分子数を求めた。

ターンオーバー数 [-] :
$$\frac{2.39 \times 10^{-3} [\mathrm{mol}]}{5.65 \times 10^{-4} [\mathrm{mol}]} = 4.21$$

また、ターンオーバー頻度は触媒 1[mol] 単位時間あたりに変換できる物質の分子数である。

ターンオーバー頻度
$$[\mathbf{s}^{-1}]$$
: $\frac{4.21}{3600[\mathbf{s}]} = 1.7 \times 10^{-3}[\mathbf{s}^{-1}]$

■エチレン基準のアセトアルデヒド収率

全てのエチレンがアセトアルデヒドに転化した (収率 100 %) と仮定すると、反応式 (1) のエチレンのカルボニル化反応より、アセトアルデヒドは 0.104 [mol] 生成するはずである。今回生成したアセトアルデヒドは $2.39 \times 10^{-3} [mol]$ であるため、

収率 [%]:
$$\frac{2.39 \times 10^{-3} [\text{mol}]}{0.104 [\text{mol}]} \times 100 = 2.30 [\%]$$

■Cu(II) の転化率

反応式 (2) のパラジウムの再生反応より、パラジウム 1 分子を再生するのに銅 2 分子が必要であることがわかる。ここから、反応によって消費された銅のモル数は反応したパラジウムの 2 倍であると考える。また、アセトアルデヒドー分子の生成にパラジウムが一分子必要なため、

反応した銅 [mol]: 2.39×10^{-3} [mol] $\times 2 = 4.78 \times 10^{-3}$ [mol]

転化率は供給量に対する反応量の割合であるため、

転化率 [%] :
$$\frac{4.78 \times 10^{-3} [\mathrm{mol}]}{5.86 \times 10^{-2} [\mathrm{mol}]} = 8.16 [\%]$$

5. 考察

今回、反応前後で溶液の色に変化が見られた。

反応前の溶液の淡青色は Cu^{2+} のアクア錯体によるものであると考える。また、反応がすすむにつれて溶液が緑色に変化したが、これは Pd^0 錯体の溶液が黄~橙色であり、色が混ざったことにより緑色になっていると考える。また、反応がすすむにつれて Cu^{2+} が Pd の再生に使われて Cu^+ に変化したために青色が薄くなったと考える。

また、今回の反応では溶媒に塩酸を用いた。これは、パラジウムと銅がルイス酸として働くため、中和して活性を失わないように強酸を用いたと考える。特に、パラジウム・銅は HSAB 則に基づくとソフトルイス酸であるため、ハードな酸であるプロトンを加えたと考える。

しかし、文献 1 によるとワッカー酸化の反応速度は pH が小さいほど遅くなり、さらに Cl^- も反応を阻害するという結果が得られている。

反応式 (1) では生成物として塩酸が生じるため、過剰量の塩酸は平衡を左に偏らせると考える。

したがって、今回の実験の溶媒に塩酸を用いることが適切かどうかは疑問が残る。これを検証するためには、 塩酸濃度や酸の種類、また文献にあるような他の種類の酸を加えた対象実験を行う必要がある。

6. 設問

1

1. 諸言参照

2

質量測定においては、まれにシリンジの先から液滴が落下したり、天秤に異物が乗っていたりすることがあり、これにより質量が大幅に変化する可能性がある。体積測定は、このような状況が生じていないかどうかを確認するために行う。

3

Aldehyde-selective wacker-type oxidation of unbiased alkenes(US9586883B2 United States Patients)

今回の実験と同様、パラジウム触媒と塩化銅触媒を用いたワッカー反応によりオレフィンを酸化し、カルボニル基を持つ化合物を生成した例である。酸化率 (生成したアルデヒド、ケトンの割合) は 89% であり、アルデヒドの収率は 78% だった。この特許においては、窒素による求角攻撃を可能にするために窒素を含む触媒を添加している。その中でも $AgNO_3$ は酸化率、アルデヒド収率共に高い値を記録した。また、Pd 触媒として塩化 Pd ではなく $PdCl_2(PhCN)$ を用いていた。これらの結果から、以下の二点について考察する。

- アセトアルデヒドの収率向上については、今回は用いたオレフィンがエチレンであったことから、逆マルコフニコフ則にかかわらずアルデヒドが生成する。そのため、今回の条件においては酸化率をあげることが重要である。 $AgNO_3$ を用いることが窒素による求核攻撃を可能にする点で有効であることが上記の特許に示されていたため、窒素源触媒を添加することがアセトアルデヒドの収率向上に繋がると考える。
- Pd 基準ターンオーバー頻度の向上には、オレフィンと錯体を形成しやすい Pd 触媒が求められる。上記の特許においては $PdCl_2(PhCN)$ を用いていた。また、酢酸パラジウムを触媒に用いた反応例も存在した。このことから、予めパラジウムを錯体にしておくことが有効であると考える。また、5 に示した通り溶媒に塩酸を用いることはパラジウムの再生反応を阻害し、ターンオーバー頻度を下げると考えられる。

4

波数	帰属	振動の様子
2900~3150	C-H 伸縮	$\Leftrightarrow C \to -\leftarrow H \Rightarrow$
$820 \sim 1500$	C-H 変角	C-H ↑ \downarrow
$1700 \sim 1820$	C=O 伸縮	$\Leftrightarrow C \to = \leftarrow O \Leftrightarrow$
	2900~3150 820~1500	2900~3150 C-H 伸縮

伸縮振動には、全対称伸縮振動 (\Rightarrow C \rightarrow = \rightarrow C \Rightarrow) と逆対称伸縮振動 (\Leftrightarrow C \rightarrow = \leftarrow C \Rightarrow) がある。エチレンでは、これらの振動モードが別々のものとして $1900 \mathrm{cm}^{-1}$ 付近と $1500 \mathrm{cm}^{-1}$ 付近の二箇所に検出されているため、本来の C=C 伸縮振動モードとして検出されていない。

5

• TCD キャリアガスと、成分を含むガスの熱伝導率の差を測定する測定法である。検出器にはフィラメントが設置されており、電圧を印加して加熱する。ガスによりフィラメントの温度が変化すると、抵抗値が変化することで電圧の変化が検出される。

- MS(EI) 成分に電子ビームを当てることで、成分と同じ質量の分子イオンを生成する。このイオンをフラグメントイオンといい、このイオンの質量を計測することで検出する。
- FID 2. 原理を参照

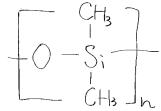
これら三種類の検出方法について、以下の表にまとめる。

検出方法	試料の破壊	対象物質	適応濃度
TCD	無	全ての化合物	ppb~
MS(EI)	有	イオン化が可能なもの (高分子などは不可能)	ppb~ 0.1%
FID	有	炭素原子を多く含むもの	ppm~

6

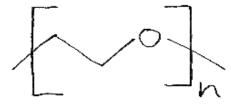
• ポリジメチルシロキサン

低極性のため、低極性の物質と吸着することで分離する。このことから、この物質を固定層とする GC では、低極性物質の保持時間が長くなる。



• ポリエチレングリコール

分子中に水酸基を多く含むため高極性であり、極性の高い物質を強く吸着する。このため、高極性物質の保持時間が長くなる。



これらの固定層は両方とも極性による吸着率の違いを利用した分離を行う。これらを混合し、様々な極性の固 定層を作ることが可能である。

7. 参考文献

- http://www.perkinelmer.co.jp/tabid/2297/Default.aspx ガスクロマトグラフの検出器には何があって、特徴は何? | クロマト分析 日々の Q&A PerkinElmer Japan
- https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/chromatograph/gc/ ガスクロマトグラフ (GC) の原理と応用 | JAIMA 一般社団法人日本分析機器工業会
- https://www.chem-station.com/blog/2005/05/ir.html IR の基礎知識| Chem-Station (ケムステ)
- https://dbsearch.biosciencedbc.jp/Patent/page/ipdl2_JPP_an_2010139381.html 公開特許公報
 (A) アセトアルデヒドの製造方法
- The Oxidation of Olefins with Palladium Chloride Catalysts

- Dr. Juergen Smidt Dr. W. Hafner Dr. R. Jira Dr. R. Sieber Dr. J. Sedlmeier Dr. A. Sabel 1962,2
- https://www.chem-station.com/odos/2009/06/wacker-wacker-oxidation.html ワッカー酸化 Wacker oxidation | Chem-Station (ケムステ)
- Aldehyde-selective wacker-type oxidation of unbiased alkenes US9586883B2 United States Zachary
 K. WickensBill MORANDIRobert H. GrubbsKacper SkakujSarah M. BronnerCurrent Assignee
 California Institute of Technology CalTech
- https://www.an.shimadzu.co.jp/gc/support/faq/fundamentals/detector.html 検出器 GC 分析の基礎:株式会社島津製作所
- ボルハルトショアー現代有機化学 (第6版)[上] 訳:村橋俊一 (株) 東京化学同人 2012/9/30
- ボルハルトショアー現代有機化学 (第6版)[下] 訳:村橋俊一 (株) 東京化学同人 2016/9/20

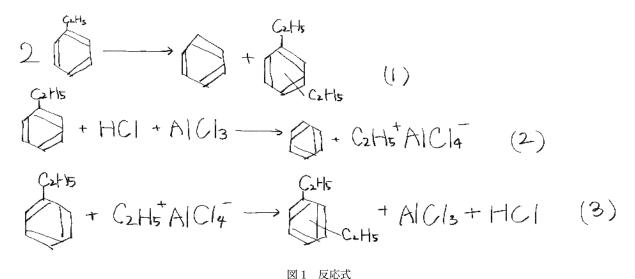
2.13 エチルベンゼンの不均化反応 (フリーデル・クラフツ反応)

1. 緒言

今回の実験では、フリーデルクラフツ反応を取り扱った。この反応はベンゼンのアルキル化に広く工業的に応用されている反応である。また、触媒として塩化アルミニウムを用いる点で特徴的である。今回は、反応物としてエチルベンゼンを用い、ジエチルベンゼンを合成した。

2. 原理

今回取り扱うフリーデルクラフツ反応は、一般的に反応式 (1) で表される。まず、ハロゲン化アルキルとルイス酸触媒である塩化アルミニウムが結合することでカルボカチオンが生成し、ベンゼンに対して求電子攻撃をする。これによりベンゼノニウム中間体が生成し、プロトンが脱離することでアルキル化が完了する。今回は、反応物としてエチルベンゼンを用い、第一段階で塩酸と反応させることでカルボカチオンの分極性錯体を生成する (反応式 2)。この反応によりベンゼンが生じるため、今回はベンゼン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼンの三種類の物質が関連する不均化反応となる。



3. 実験方法

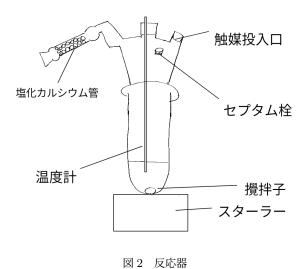
3.1 試薬

試薬	濃度	使用量
エチルベンゼン	-	$30 \mathrm{mL}$
AlCl_3	-	1g
$\mathrm{NaHCO}_{3}\mathrm{aq}$	$10~\rm wt\%$	9 mL

- NaHCO₃ aq は各試験管に 3mL ずつ使用した。
- エチルベンゼンの比重を 0.866[g/mL], モル質量を 25.98[g/mol], 塩化アルミニウムのモル質量を 133.34[g/mol] とすると、エチルベンゼンの使用量は 0.245[mol], 塩化アルミニウムの使用量は 0.0075[mol] と計算された。

■3.2 実験装置

今回の実験では、以下のような反応容器を用いた。



■3.3 実験操作

実験操作のフローチャートを示す。

- 1. 塩化カルシウム管を作成し、実験装置を組み立てた。
- 2. 反応容器にエチルベンゼンを入れ、400rpm で攪拌を開始した。
- 3. 試験管三本に NaHCO₃ aq をそれぞれ 3mL ずつ入れた。
- 4. 反応容器に AlCl₃ を 1g 一度に加えた。この時点を反応開始とした。
- 5. 反応開始から 10 分後に一度攪拌を止め、固体が沈殿してから上澄を 1mL 採取し、試験管に移した。
- 6. 試験管に加えた液体が白色になるまで攪拌した。この攪拌が終わった時点で反応終了とした。
- 7. 1500rpm で 30 秒間遠心分離を行い、完全に有機層と水層を分離させた。
- 8. 分離した有機層のみをバイアルに移し、ガスクロマトグラフィーで分析した。
- 9. 6~8(図の※) を t=30min,60min でも同様に行った。

t=30で採取したサンプルは、有機層を取り出す際に水層が混入した。

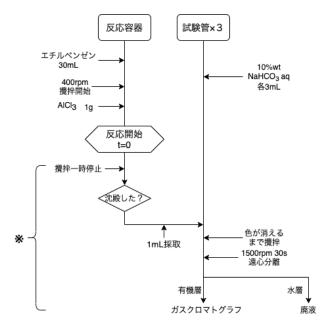


図3 フローチャート

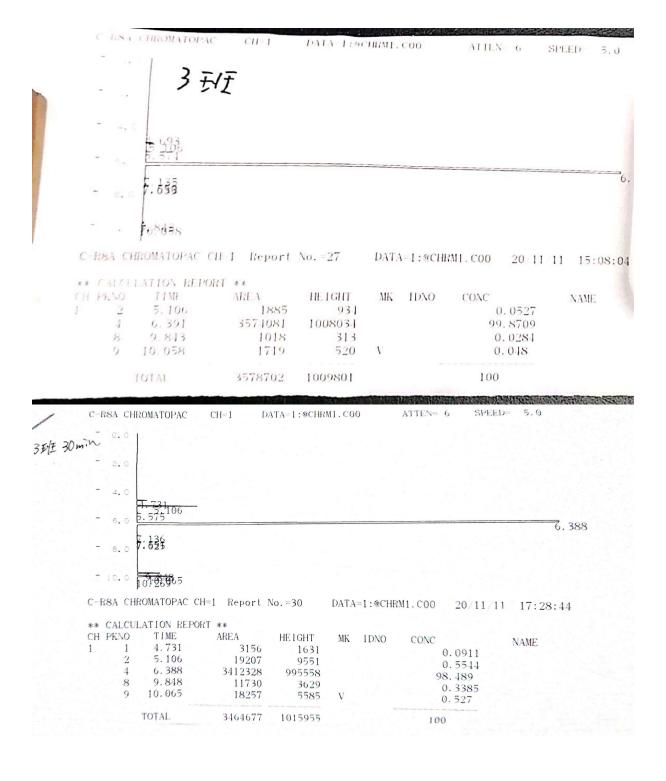
4. 結果

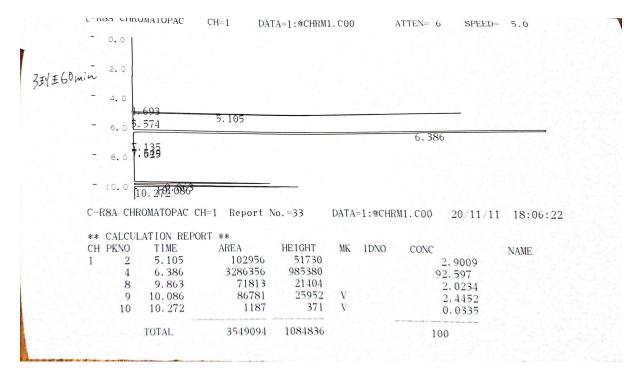
実験中の観察結果

反応開始直後は白色の懸濁液だったが、開始 2 分 30 秒あたりから溶液が黄色に変色し始めた。反応開始 22 分 ごろには濃い黄色になった。また、試験管で分液を行った際、NaHCO $_3$ aq と混合すると二酸化炭素と思われる気体が発生した。

ガスクロマトグラフィー結果

t=10,30,60min の時のガスクロマトグラフィー結果を以下の図に示す。





また、保持時間から各ピークの帰属を判定した。この結果と各ピークの面積を t=10,30,60 min それぞれについて以下の表に示す。

t=14.50min

保持時間 [min]	物質	ピーク面積比
5.106	ベンゼン	1885
6.391	エチルベンゼン	3571081
9.813	o-ジエチルベンゼン	1018
10.058	p-ジエチルベンゼン	4719

t=36.38min

保持時間 [min]	物質	ピーク面積比
4.731	*	3156
5.106	ベンゼン	9551
6.388	エチルベンゼン	3412328
9.848	o-ジエチルベンゼン	11730
10.065	p-ジエチルベンゼン	18257

t=63.23min

保持時間 [min]	物質	ピーク面積比
5.105	ベンゼン	102956
6.386	エチルベンゼン	3286356

保持時間 [min]	物質	ピーク面積比
9.863	o-ジエチルベンゼン	71813
10.086	p-ジエチルベンゼン	86781
10.272	m-ジエチルベンゼン	1187

• *のピークは、容器に付着していたアセトンであると考える。

組成の時間変化

ピーク面積比から、各反応時間におけるそれぞれの成分の組成を求めた。ピーク面積比は炭素数に比例するため、まず炭素数の補正を行い、全体との面積比を計算した。また、t=30 で見られたアセトンと思われるピークは除外して計算した。

t	ベンゼン [%]	エチルベンゼン [%]	o-[%]	p-[%]	m-[%]
14.50	0.070	99.8	0.023	0.038	-
36.38	0.367	98.2	0.27	0.42	-
63.23	3.87	92.5	1.61	1.95	0.027

また、この時間変化をグラフに表すと以下の通りとなる。

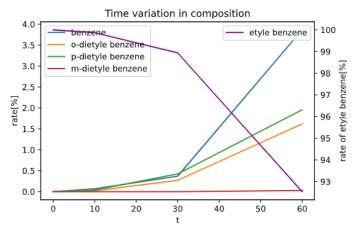


図4 組成の時間変化

5. 考察

4. 結果で得られた、組成の時間変化から以下の考察を得た。

t=10 の時点では、検出されたベンゼンは o-ジエチルベンゼン、p-ジエチルベンゼンよりも多く、反応式 2 で表される錯体生成の方が支配的であったことがわかる。

t=30 ではジエチルベンゼンの方が多く検出されたことから、十分な錯体が生成したことによりアルキル化反応が支配的となったと考える。さらに、この段階では生成したベンゼンの内一部がアルキル化し、エチルベンゼンに戻る反応も同時に起きていると考える。

t=60 では再びベンゼンの方が多く検出された。また t=30 から t=60 の間でベンゼン、ジエチルベンゼンの割

合は急激に増加し、エチルベンゼンの割合は急激に減少した。この点から、この反応の反応速度式は指数関数型であると考える。

全体を通して、ジエチルベンゼンの異性体比率は o-体よりも p-体の方が高かった。これはエチル基の立体障害により p-体の方がカルボカチオンによる攻撃が起こりやすいためであると考える。一方で、この反応は o-,p-配向性であるが、t=60 の段階では m-体が検出された。これは求電子試薬であるカルボカチオンの反応性が高いためであると考える。この考えは文献 1 記載の「Brown の選択性」により支持されるものである。

また、反応溶液の色の変化は溶出したアルミニウムイオンのためと考える。

6. 設問

- (1)
- 1. 諸言を参照
- (2)
- 5. 考察を参照
- (3)

今回の反応では、反応式 (2) の錯体生成反応で 1 分子の触媒が使われることから、発生するジエチルベンゼンと当量の塩化アルミニウムが必要であると考える。3.1 より、エチルベンゼン・塩化アルミニウムの使用量はそれぞれ 0.245 [mol], 0.0075 [mol] である。t=60 では、最初に加えたエチルベンゼンの内、3.56 [%] がジエチルベンゼンとなったことからジエチルベンゼンは約 0.00872 [mol] 生成したと考える。このことから、塩化アルミニウムは触媒として作用した他、実験中に一部が再生したと考える。

(4)

アルキル基は活性 o-,p-配向性であり、ベンゼンに導入されることで反応性をあげる働きがある。このため、同じベンゼン環に多数のアルキル基が導入されるポリアルキル化が起こりやすいため、多量のベンゼンを使用することでベンゼンの転化率を低く抑え、ポリアルキル化を防止する。

(5)

A: 2-メチルフェニルエチルケトン B: 2-クロロプロパン

生成物は、アシル基が m-配向性であり、アルキル基が o,p-配向性であることから以下のような構造であると 考える。

(6)

物質	沸点 [℃]	融点 [℃]
ベンゼン	80.1	5.5
エチルベンゼン	136	9.5
p-ジエチルベンゼン	183.8	-42.83

図 5 課題 (5)

沸点はベンゼン<エチルベンゼン< p-ジエチルベンゼンの順であった。これは分子量の順と一致する。有機化合物一般において、分子量と沸点は正の相関があるため、この3種類の物質においても同様の傾向が見られたと考える。

融点は p-ジエチルベンゼン〈ベンゼン〈エチルベンゼンの順であった。 p-ジエチルベンゼンは分子が細長い形をしているため、結晶化する際の軸が 1-4 の一方向に偏ると考える。そのため結晶構造が崩れやすく、融点が低いと考える。

(7)

《可燃有機廃液》

- AlCl3(濾過残渣)
- エチルベンゼン
- ジエチルベンゼン
- ベンゼン
- アセトン

《難燃有機廃液》

- AlCl3(濾過残渣)
- エチルベンゼン
- ジエチルベンゼン
- ベンゼン
- アセトン
- 水

東北大学環境保全センターにおいては、可燃性廃液は噴霧焼却処理を行う。この処理の原理は、霧状にした廃液を火炎により燃焼させることである。水を含む難燃有機廃液は、高温熱分解を行う。

7. 参考文献

- ボルハルトショアー現代有機化学 (第6版)[上] 訳:村橋俊一 (株) 東京化学同人 2012/9/30
- ボルハルトショアー現代有機化学 (第6版)[下] 訳:村橋俊一 (株) 東京化学同人 2016/9/20
- https://www.chem-station.com/odos/2009/06/friedel-crafts-friedel-crafts-1.html フリーデル・クラフツアルキル化 Friedel-Crafts Alkylation | Chem-Station (ケムステ)
- http://www.env.tohoku.ac.jp/syori14.html 東北大学環境保全センター