酸・塩基触媒反応の解析

小 方 芳 郎*

Analysis of Acid- or Base-Catalyzed Reactions

Yoshiro OGATA*

極性溶媒中の有機反応は、大部分が多少とも酸・塩基触媒作用を受けるといってもよい。この中には、負触媒作用、すなわち触媒が速度を低下させる場合も含まれている。酸触媒作用の多くは、プロトンまたは一般酸の作用によって、陽電荷をもつ一層活性な化学種を生じることにある。たとえば、硝化反応において、硝酸は硫酸によって(1)式のようにニトロニウムイオンを生じ、普通

は、これのみが芳香核の硝化反応を行うことができ、 HNO_3 自体は反応性がきわめて低い。またカルボニル化合物の多くは、酸によって式(2)のようにその共役酸に

変わるため、酸触媒作用を受ける。たとえばカルボニル・アミン縮合がその例である。この場合にアミンに対する酸の作用では活性の低下したアミン共役酸 RNH_3^+ を生じるため、カルボニル・アミン縮合では、しばしば最適の pH が存在し、その pH の両側で速度の低下がみられる。

また塩基触媒作用の多くは、より活性な陰に荷電した化学種が生じることによる。たとえばアルコール中での置換エステル化反応における水酸化物イオンの触媒作用

は(3)式により生ずるエトキシドイオンがエタノール自体よりも強力な求核試薬であるためである。さらにカルボニル化合物のハロゲン化やアルドール縮合における塩基触媒作用は、塩基が α -プロトンを奪って炭素陰イオ

ンを生ずることによる。

このように陽、陰荷電種が中性分子よりもはるかに活性なことが、酸・塩基触媒反応のよくみられる理由である。

I. 速度と酸度の関係、酸度関数¹⁾

水中での反応においては、その希薄水溶液の酸・塩基度の尺度は pH であり、したがってプロトンが触媒になる反応では、みかけの速度定数の対数 $\log k_{\text{obs}}$ と pH をプロットすると傾斜 -1 の直線関係が得られ、水酸化物イオン触媒反応では同じく傾斜 1 の直線が得られる。たとえば試薬 A がプロトン化されて基質 B と反応するとき

反応(1)の平衡定数は $K_1 = [\text{AH}^+]/([\text{A}][\text{H}^+])$ なので、全速度は

$$v = k_2[\text{AH}^+][\text{B}] = k_2K_1[\text{H}^+][\text{A}][\text{B}] = k_{\text{obs}}[\text{A}][\text{B}] \cdots \cdots (3)$$

となり、 $\log k_{\text{obs}} = -\text{pH} + \text{定数}$ 、の関係がみられる。

これは希薄水溶液の酸塩基触媒反応の場合であって、もし濃厚な酸やアルカリの水溶液中、またはよく有機反応に用いられる非水溶液中での反応では、pH の代わりに、Hammett の提案した酸度関数を用いるのが普通である¹⁾。以下これについてやや詳しく述べる。

* 名古屋大学工学部応用化学科 ()。報告番号 2095

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University ()

1. 酸性溶液中の酸度関数 酸度関数には数多くのものが提案されているが、最も普通なのは溶液のプロトンを中性塩基指示薬に移す能力を表わす H_0 である。中性塩基は、遊離型 B とその共役酸 BH^+ との吸収極大における吸光度に相当差があって、可視または紫外スペクトルでその濃度比 (指示薬比, 下式の c_{BH^+}/c_B) が容易に決定できるものがよい。以前からニトロアニリン類などが指示薬としてよく用いられている²⁾。

これは中性塩基 B の共役酸 (BH^+) の解離定数 K_a の対数の負を pK_a として

$$H_0 = -\log(a_H + f_B/f_{BH^+}) = pK_a + \log(c_B/c_{BH^+})$$

で与えられる関数であり、 c_B と c_{BH^+} はそれぞれ中性塩基とその共役酸の濃度を示す。

プロトン触媒反応で、関与するプロトンの数は、 $\log k: -H_0$ のプロットの傾きで示される。たとえばプロトン 1 個が関与する反応

において、 a を活量、 f を活量係数として、Brønsted の速度式は次式で示される。

$$v = k_2 a_{SH^+} / f_x \quad \dots\dots\dots(3')$$

ここで f_x は段階 2' の活性化複合物の活量係数である。みかけの速度定数を k_{obs} とすると、全速度は $k_{obs}[S]$ で示され、これと式 (2') の速度を等しいとおくと、

$$v = k_{obs}[S] = k_2 k_1 [S] a_{H^+} (f_S / f_x) \quad \dots\dots\dots(4)$$

$f_S / f_x = f_B / f_{BH^+}$ の関係から

$$\log k_{obs} = -H_0 + \text{定数} \quad \dots\dots\dots(5)$$

の関係が得られ、このように中間にプロトン 1 個の活性化複合物を通る反応では、 $\log k_{obs}$ と酸度関数は傾斜が -1 の直線関係があることが示される。

たとえば酢酸中での過酢酸の分解の一次速度定数の対数と H_0 とは傾き -1 の直線関係にあることから、次式のようにプロトン 1 個が関与する機構が考えられる。

また硫酸を触媒とするトリチウム化ベンゼンにおける H と T の交換反応は、若干の溶媒効果を除けば、 $\log k_{obs}: H_0$ の間に -1 の直線関係がある³⁾。これに対して AH^+ が生成物に移る時に 1 分子の水が必要なときは、 $\log k_{obs}$ は酸濃度の対数と直線関係になるとされ

た^{1b)}。

一般に指示薬と溶媒の間に相互作用があるため、指示薬の種類により、指示薬比 c_{BH^+}/c_B が変わることがある。とくに濃厚な強酸溶液中でこれがみられる。この欠点を除く一つの方法は、標準イオン (たとえばテトラエチルアンモニウムイオン, TEA^+) の活量係数を基準とし、プロトン活量を指示薬と無関係にして求めることである⁵⁾。

$$\log a_{H^+} = \log a_{H^+} / f_{TEA^+} \quad \dots\dots\dots(7)$$

別の方法として、次式で定義されるフェロセンとフェロセニウムイオンを指示薬の塩基・酸対とし、次式のような酸度関数を用いるものである。

$$-H_{GF} = \log a_{H^+} + \log(f_{Fec}/f_{Fec^+}) \quad \dots\dots\dots(8)$$

ここで f_{Fec}/f_{Fec^+} はポーラログラフィー・ガラス電極を用いる電気的方法で求める (GF は glass electrode ferrocene を意味する)⁶⁾。これによって H_2SO_4 , $HClO_4$, H_3PO_4 , H_3PO_3 , メタンスルホン酸などの H_{GF} が求められる。また f_{Fec}/f_{Fec^+} をシクロヘキサンの水の分配率や TEA^+ 塩の溶解度から求めると、 $\log a_{H^+}$ を求めることができる⁷⁾。

もし中性塩基がプロトンによって次式のように水酸基がとれる性質のものであれば

H_0 の代わりに Gold の酸度関数⁸⁾

$$J_0 = H_0 + \log a_{H_2O} \quad \dots\dots\dots(10)$$

を用いるのが適当である。さらに Deno らは次式のような酸度関数を用いるのがもっと適当であるという。

$$H_R (=C_0) = H_0 + \log a_{H_2O} + \log(f_R / f_{ROH_2^+})$$

$$= pK_R + \log(c_{ROH} / c_{R^+}) \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$\text{ここで } pK_R = -\log(a_{ROH} a_{H^+} / a_{H_2O} a_{R^+}) \quad \dots\dots\dots(12)$$

最初 Deno らは C_0 を用いていたが⁹⁾、その前に Williams らが用いていた H_R と同じことがわかったので¹⁰⁾、 H_R を用いるようになった。

たとえば、硝酸を用いる芳香核の硝化反応において、最初に硝酸のプロトン化の平衡により次式の $H_2NO_3^+$ と NO_2^+ とが攻撃試薬として考えられる。

硝化反応での速度定数の対数と酸度関数 H_0 または H_R の関係をみると、 H_R の方が傾斜 -1 の直線関係を与えるから、攻撃試薬は $H_2NO_3^+$ よりもその脱水型である NO_2^+ と考えられる¹¹⁾。

H_R 測定のための指示薬 ROH としては、硫酸中でトリアリールメタノール Ar_3C-OH ¹²⁾、または酢酸水溶液中で $ArAr'CH-OH$ ¹³⁾ を用いて、その紫外吸収から pK_{R^+} を決定する。比較的弱い酸中での一級アルコール

は炭素陽イオンまで脱水されないから、通常の H_0 が適用する¹⁴⁾。アズレン¹⁵⁾やオレフィン¹⁶⁾やフロログルシノール^{17,18)}のように、その共役酸が酸素や窒素でなく炭素にプロトンが付いたものである場合には、水分子と強い水素結合を作らず、このため酸度とともにイオン化比 $\log(c_{BH^+}/c_B)$ が増加する。これらに対しては $H_{R'}$ という別の酸度関数が必要と考えられている^{17,19)}。

これら酸度関数の適否決定にはイオン化比 $\log(c_{BH^+}/c_B)$ と酸度関数をプロットしてそれが直線上にのるように、また傾き n が -1 になるように選ぶのが普通である。

$$H = pK_a - n(c_{BH^+}/c_B) \quad (14)$$

たとえば、アミド、ピリジンのジオキシ体^{21a)}、 N -オキシド^{21b)}、ケトン²²⁾など酸素上にプロトン化が起こるものは別のアミド酸度関数 H_A にしたがうことがわかったし、また若干の二硫酸塩基(ピリミジン)は陽荷電したものへのプロトン化関数 H_+ を考える必要があることもわかった^{23,24)}。表1にはケトンについて(15)式を適用したときの構造と H_0 が m におよぼす効果を示している。ただし60%以下の濃度の硫酸中でベンゾフェノ

$mH_0 = pK_a + \log(c_B/c_{BH^+}) \quad (15)$

表1 カルボニル化合物類に酸度関数式 $mH_0 = pK_a + \log(c_B/c_{BH^+})$ を適用するときの m および pK_a 値²⁵⁾

Compound	Form ^{a)}	$-H_0$	m	$-pK_a$
Benzaldehyde	B	6.74	1.02	6.87
	A	6.77	0.98	6.63
Acetophenone	B	6.21	1.26	7.82
	A	6.34	1.26	7.99
<i>p</i> -Methoxybenzaldehyde	B	5.28	0.81	4.28
	A	5.50	0.88	4.48
Benzophenone	B	6.48	1.30	8.42
	A	6.40	1.25	8.00
Fluorenone	A	7.40	1.16	8.17
Anthraquinone	A	8.66	2.00	—
	A	8.48	1.00	—
Methyl benzoate	B	7.65	1.06	8.11
	A	7.57	0.86	6.51
1-Acetylnaphthalene	B	6.22	0.87	5.41
	A	6.28	0.81	5.09
2-Acetylnaphthalene	A	6.27	0.91	5.71
1-Naphthaldehyde	A	7.18	0.90	6.46
2-Naphthaldehyde	A	7.34	0.96	7.05
	A	7.73	0.91	7.03
Mesityl oxide	A	5.10	1.05	5.36

a) Bは遊離型, Aは共役酸

ンを指示薬とするときは H_0 で十分である²⁵⁾。

ニトロメタン中で種々の無機酸の酸度関数 H_0 が置換

アニリン類を指示薬として測定され、つぎの順に酸度が増すことがわかった²⁶⁾。

2. 塩基性溶液中の酸度関数²⁷⁾ 強塩基性溶液に対しても同じく酸度関数の考えは適用でき、溶媒が中性酸から H^+ を奪う能力の尺度として次式の関数を用いる。

$$H_- = -\log(a_{H^+}f_{S^-}/f_{SH}) \\ = pK_{SH} + \log(c_{S^-}/c_{SH}) \quad (1)$$

ここで pK_{SH} は SH の解離の平衡定数の対数の負である。

指示薬としては強塩基の存在で適当な解離を行なうものが用いられる。たとえば置換アニリン、置換ジフェニルアミンなどが指示薬になる²⁸⁾。ジメチルスルホキシド(DMSO)系の溶媒で9-シアノフルオレンを指示薬に用いた例もある²⁹⁾。表2には H_- の例をあげてある。アルコール水溶液のアルコール含量が増すと H_- は増す傾向がある。

表2 各種塩基水溶液の H_- ^{27b)}

塩基 M	LiOH	NaOH	KOH	BzMe ₃ N ⁺ OH ⁻
1	13.48	14.01	14.17	14.26
2	13.66	14.40	14.69	15.27
3	13.87	14.66	15.00	—
4	14.10	14.87	15.30	—
10	16.14	17.45	—	—

塩基触媒反応での酸度関数 H_- とみかけの速度定数の対数の間にも、 H_0 の場合と同様に直線関係が成立する。たとえば、次式のような典型的な塩基触媒反応を考え、

速度決定段階(式4)の活性化複合物の活量係数を f_x とし、これが f_{S^-} に近似しているとする、みかけの速度 $k_{obs}c_{SH}$ と式(2)の速度は等しいから、Brønstedの速度式から、 $K_W = a_{H^+}a_{OH^-}$ として

$$k_{obs}c_{SH} = k_2a_{S^-}/f_x = k_2K_1K_W \frac{c_{SH}f_{SH}}{a_{H^+}a_{H_2O}f_{S^-}} \quad (5)$$

ゆえに

$$\log k_{obs} = \log k_2K_1K_W - \log a_{H_2O} + H_- \quad (6)$$

となり、 $\log k_{obs}$ と H_- は傾き1の直線関係にある。 α -T-アセトフェノン($PhCOCH_2T$)の脱トリチウム反応は

の機構による水酸化イオン触媒反応であるが、 H_- と

$\log k_{\text{obs}}$ は傾きをとると, $-0.54 \sim 0.42$ の値で1ではない。これは遷移状態で T^+ が完全に OH^- に切り切ってしまうために起こるとされている³⁰⁾。

SH が OH^- と付加物を作るとき, 式 (10) の塩基性

酸度関数 J_- が適当である。式 (9) のように

$$J_- = -\log(a_H + f_{SHOH^-}/f_{SH}) \\ = p(KK_W) + \log(c_{SHOH^-}/c_{SH}) \cdots \cdots (10)$$

で K は OH^- の付加平衡の平衡定数である³¹⁾。ここで W は水を示すとして

$$J_- = H_- + \log a_W + \log(f_{SH}f_S/f'_{SH}f_{SHOH^-}) \quad (11)$$

の関係があり, f'_{SH} は H_- 測定用に用いた指示薬の活量係数である。もし

$$f_{SH}f'_S/f'_{SH}f_{SHOH^-} \div 1 \cdots \cdots (12)$$

であれば,

$$J_- \div H_- + \log a_W \cdots \cdots (13)$$

となる。 J_- は, たとえばジニトロアニソールへの OH^- の付加ときに用いられ,

そのみかけの速度定数の対数と J_- は傾き 1.1 の直線関係をなす³²⁾。同様にアルデヒドへの水酸化物イオンの付加平衡³³⁾

表 3 種々の水酸化ナトリウム水溶液の pH, H_- , J_- 値
 J_- はベンズアルデヒドへの水酸化物イオン付加平衡³³⁾と 2,4-ジニトロベンゼン類への水酸化物イオンの付加速度³²⁾から求めた。

NaOH M	"pH" ^a	H_- ^b	J_- ^c	$J_-(K)$ ^d
0.1	13.0	12.99	13.04	—
0.2	13.30	13.30	13.35	—
0.5	13.70	13.71	13.80	—
1.0	14.00	14.02	14.14	14.13
2.0	14.30	14.37	14.52	14.52
4.0	14.60	14.95	15.05	15.12
6.0	14.78	15.40	15.50	—
8.0	14.90	15.75	15.89	—
10.0	15.00	16.20	16.37	—
12.0	15.08	16.58	17.58	—
15.0	15.18	17.10		

a: "pH" = $14 - \log[OH^-]$. b: G. Yagil, *J. Phys. Chem.* **71** 1034 (1967). c: Ref. 33) (1% EtOH 含有). d: C. H. Rochester, *J. Chem. Soc. (B)* 1076 (1967).

にも J_- が適当である。

表 3 は水酸化ナトリウム水溶液の各種濃度における pH, H_- とともに 2 種の方法で求めた J_- の値をあげてある。

メトキシジイオンが触媒となる反応に対しては別の酸度関数 H_M が提案されている^{34,35)}。すなわち

のようにメトキシジイオンの消失によるメタノールの溶媒和を考えた初期平衡があるとき, その平衡定数の対数の負を pK_{SH} として

$$H_M = -\log(a_H + f_S/f_{SH}) \\ = pK_{SH} + \log(c_S/c_{SH}) \cdots \cdots (17a)$$

$$= pK_{MeOH} + \log c_{MeO^-} - (p+1)\log a_{MeOH} \\ + \log(f_{SH}f_{MeO^-}/f_S) \cdots \cdots (17b)$$

ここで $K_{MeOH} = [MeO^-][H^+]$

これらはアミン類³⁴⁾やフェノール類³⁵⁾の濃ナトリウムメトキシド-メタノール溶液中の解離度を説明するのに用いられる。またメトキシジイオンが脱プロトンでなく基質に付加する反応で (メトキシジイオン 1 モルの消失でメタノール q モルが溶媒和し得るとする)

溶媒和を考えないときは H_M の代わりに J_M が用いられる。

$$J_M = -\log(a_H + f_{SHOMe^-}/f_{SH}) \\ = pK_1 + pK_{MeOH} + \log(c_{SHOMe^-}/c_{SH}) \cdots \cdots (19)$$

たとえば 2,4-ジニトロアニソールとメトキシジイオンは 1:1 複合物を作るので, J_M を用いる³⁶⁾。

しかしメタノールの溶媒和を考えると, 次式がより正確である。

$$J'_M = pK_{MeOH} + \log c_{MeO^-} - q \log a_{MeOH} \\ + \log(f_{MeO^-}f_{SH}/f_{SHOMe^-}) \cdots \cdots (21)$$

種々の基質に対する MeO^- の付加についての J_M 値を同じ MeO^- 濃度で比較してみると, 基質によってこれが若干変わる。たとえば, $[MeO^-] = 3.8M$ の場合³⁷⁾, 置換ベンズアルデヒド類, 18.59; α -シアノスチルベン³⁸⁾, 20.6; 2,4-ジニトロアニソール³⁶⁾, 21.8; ポリニトロベンゼン³⁹⁾, 22.3 のような J_M 値が得られている。この原因は指示薬分子に対する溶媒和度が構造によって変わるためと思われる。これを補正するため, 上式 (21) が適当である。

フェノール類の MeO^- によるイオン化について溶媒和度 q を測定すると、2,6-ジ-*t*-ブチル-2-*t*-ブチル-ペンタメチルフェノールの順に減少する。これは OH に対する立体障害の大きいものほどフェノキシドイオンの溶媒和は少く、メタノールの溶媒和は大きいことを示している⁽⁴⁰⁾。

3. 酸度関数におよぼす溶媒と温度の影響 Bascombe-Bell によると⁽⁴¹⁾, pH と H_0 の差は次式のようなプロトン化に伴う水和の変化によるとされている。

ここで n は塩基のプロトン化のときに遊離される水分子の数であり、次式が得られる。

$$-H_0 - \log[\text{H}(\text{OH}_2)_n^+] + n \log a_w \\ = \log(f_{\text{B}} f_{\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+} / f_{\text{BH}^+}) \cdots \cdots (2)$$

$f_{\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+} \div f_{\text{BH}^+}$, $n \div 4$ と仮定して、上式左辺と種々の強酸のモル濃度の対数とをプロットすると、右辺の $\log f_{\text{B}}$ から予想されるように、傾きの小さい直線が得られ、左辺が pH 変化に影響されにくいことがわかる。ゆえに塩基のプロトン化のときには 4 分子の水が遊離されるものと考えた⁽⁴²⁾。これに対して Bunnett は⁽⁴²⁾, $H_0 + \log [\text{H}^+]$ 対 $\log a_w$ の直線の傾きが反応に必要な水分子と関係し、これが水の平均分子数よりも大きいことから、pH と H_0 の差の原因の一部は媒質による $f_{\text{H}(\text{OH}_2)_n^+} / f_{\text{BH}^+}$ の変化によると考えている。Perrin は⁽⁴³⁾ Bascombe-Bell の考えを修正して、 n は 4 でなく H_0 と a_w の関数であるとし、次式

$$-H_0 - \log[\text{H}^+] = \int_0^{-\log a_w} n d(-\log a_w) \cdots \cdots (3)$$

を用いると H_0 の実測と理論値がよく一致するという。

水と有機溶媒（ジオキサン、アルコール、アセトン）の混合比と酸度関数をプロットすると、ある混合比で極小を示すが、有機溶媒同志の混合物では極小はみられない^(44, 45, 46)。DMSO やアクリロニトリルを溶媒に用いたとき、溶媒の塩基度の増加とともに H_0 が増すことが知られている⁽⁴⁷⁾。これらは溶媒の誘電率の変化では説明できず、水に有機溶媒を加えると四面体格子を作る水間水素結合の破壊により H_3O^+ のプロトン供与力が下がり、有機溶媒に水を加えると、水の強い塩基性で強酸のプロトン供与力が落ちるとすると説明できよう⁽⁴⁴⁾。

アルコール中の水酸化物やアルコキシドの塩基度は、DMSO を添加すると非常に増すことがわかった。たとえば芳香族アミン類を指示薬に用いて、ナトリウムメトキシドのメタノール-DMSO 溶液の H_- 酸度関数を測定した結果、100% メタノール中での 12 から、95% DMSO 中での 19 に上がる⁽⁴⁸⁾。この塩基度の上昇は溶媒中の

DMSO 含量がふえるとともにメトキシドイオンへの水素結合が減じて、活性の層大きい遊離メトキシドイオンを生ずるためと考えられる。したがってアルコキシドを求核試薬とする $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応では DMSO の添加によって速度が増加する^(49, 50)。アルコール-DMSO 混合物中のアルコール濃度が 5% 以下に減ざると、水素結合するアルコキシドが極めて減少し、メトキシドの活性が極端に大きくなる。換言すれば、メタノールからのプロトンの脱離が非常に困難となり、メタノールの酸度が低下する。たとえば、 $\text{p}K_{\text{a}}$ 値はアルコール類が 16~19、クロロホルムが 33 であるとされているのに⁽⁵¹⁾, DMSO 中では両者はほぼ近い酸度となり、アルコール：アルコキシドの濃度比が 1 以上の比較的塩基度の少ない溶液中でさえもトリフェニルメチル陰イオンが存在し得るようになる⁽⁵²⁾。同様にエチレングリコール中ナトリウムエチレングリコキシドに有機溶剤を加えると H_- の増加がみられ、その増加は次の順であることがわかった。

ただしこの溶液に水を加えると H_- は逆に減少する⁽⁵³⁾。DMSO の代わりにテトラヒドロフランを用いても同様の現象がみられる。溶媒が水から DMSO に変わると 9-カルボメトキシフルオレンの $\text{p}K_{\text{a}}$ は 12.9 から 10.3 に減ずるのに、酢酸のそれは 4.8 から 11.6 にも増加する⁽⁵⁴⁾。だからメタノール-水中での指示薬の解離度はメタノール含量によって変わり、したがって H_0 は指示薬の種類に依存することになる⁽⁵⁵⁾。

つぎに酸度関数におよぼす温度の影響について硫酸水中で調べられた結果、 H_0 は次式にしたがって絶対温度 T の逆数と直線関係をなすという⁽⁵⁶⁾。

$$H_0(T) = (K/T) + L \quad (K, L \text{ は定数}) \cdots \cdots (4)$$

25°C での H_0 を $H_0(25)$ で示すと、25°C での絶対温度は 298.15 であるから、次式が得られる。

$$H_0(T) = H_0(25) + K(298.15 - T)/298.15 T \cdots \cdots (5)$$

または

$$H_0(T) = 298.15 H_0(25)/T + L(T - 298.15)/T \cdots (6)$$

ここで $L(T - 298.15)/T$ は 0 に近い場合が多いので省略してよいことが多い⁽⁵⁶⁾。同様な H_0 への温度効果の研究を他の人達も行っている⁽⁵⁷⁾。

気相での各種アルコールの酸度がイオンサイクロトロンスペクトロスコピーなどの方法で求められ、

の順に、また

n-プロピル-エチルアルコール

の順に酸度が減少し、逆にこの順にアルコキシドの塩基度が増加することがわかった⁵⁸⁾。これは溶液内で *t*-BuO⁻の方が MeO⁻よりも塩基度が大きいのと対照的である。このことから溶液内では水素結合する溶媒のためにアルコキシドイオンの陰電荷が覆われている結果、単純な酸度の上に、他の効果(溶媒和、分散力、立体障害効果)が作用していることがわかる。このように、気相では主として分極率のみによってプロトンの解離し易さが決定される⁵⁸⁾。

II. ルイス酸の強度

ルイス酸も種々の有機反応(たとえば転位、重合、アルキル化、水素交換)に用いられるが、その酸度の表示についての研究は少い。研究の一つはルイス酸として SbF₅ を用いたものであり⁵⁹⁾、芳香族アミンの代わりに *p*-ニトロクロロベンゼンのような芳香族ニトロ化合物を指示薬に用いて HSO₃F・SbF₅ (magic acid) のような強酸の *H*₀ が測定され、この酸は 100% H₂SO₄ の 10⁸ も大きいプロトン化力を持つことが報告された⁵⁹⁾。

その後これらのルイス酸が触媒になる反応(アルキル化、転位)は *H*₀ (プロトン化力、すなわちブレンステッド酸の酸度)とは必ずしも関係しないことがわかり、別の尺度 (*I/E*) が提案された。これは標準の炭化水素における炭素骨格異性化の速度定数 (*I*) と水素(トリチウム)交換速度定数 (*E*) の比であり、強いルイス酸触媒ほど水素交換なしに炭素骨格変化(異性化)を起こす性質を利用して酸度の目安とするものである。たとえばメチルペンタンと 2,3-ジメチルペンタンの混合物から 2,2-ジメチルブタンへの異性化の速度定数と、それと平行して起こる水素交換(炭素陽イオン生成)の速度定数の比 (*I/E*) を測定し、これを用いて表わすこととの順にルイス酸の酸度が低下するということがわかった⁶⁰⁾。

AlBr₃-HBr, 4.3; SbF₅-HF, 2.6; AlCl₃-HCl, 1.5;

TaF₅-HF, 1.4; NbF₅-HF, 0.5

また HBr 中での無機ハロゲン化合物の酸度は次の順に低下する⁶¹⁾。

AlBr₃ > GaBr₃ > TaF₅ > BBBr₃ > BF₃, TiF₄, HfF₄

そしてルイス酸は HBr 中よりも HF 中でその酸度が高まっている。すなわち同じブレンステッド酸中ではルイス酸の酸度は *H*₀ と相関関係にあるが、異ったブレンステッド酸中ではルイス酸度は媒質によって変化し、酸度の強い媒質中では一層強い酸になる。また標準物として上述のイソペンタンのほかにメチルシクロペンタンについての *I/E* 値も測定され、両者は互に関係する⁶¹⁾。

III. 一般酸・塩基触媒反応とブレンステッド触媒反応則

酸・塩基触媒反応にはオキソニウムイオンや水酸化物イオンのような特別な酸や塩基が触媒になる反応(特殊酸・塩基触媒反応, specific acid-base catalysis)よりも、むしろ一般の酸(プロトンを出し得る物質)や塩基(プロトンを受け入れる物質)が触媒となる反応が多くみられる。これを一般酸・塩基触媒反応(general acid-base catalysis)と呼ぶ。

このような一般酸・触媒反応の存在を確認するには、次のように緩衝溶液中で反応を行ない、その緩衝塩の濃度比(緩衝比, buffer ratio)を一定に保って、その濃度を増したときの速度が増すことから判断できる。たとえばニトロアミドの分解

を安息香酸塩緩衝溶液中で行い、[PhCOOH]/[PhCOONa] の比を一定に保ちつつその濃度を増すと、速度は増加する。[PhCOO⁻][H₃O⁺]/[PhCOOH] は平衡定数であるから、[H₃O⁺] も僅かの塩類効果を除けば定数のはずである。また [H₃O⁺][OH⁻] は水のイオン積で一定であるから、[OH⁻] も一定のはずである。だから触媒効果は H₃O⁺ や OH⁻ によるものでなく、PhCOO⁻ によるものである。一般塩基触媒反応の速度は、

$$k = a + \sum k_c [\text{B}] \quad \dots\dots\dots (2)$$

のように表わされ、[B] は一般塩基で、*k_c* は触媒定数である。

上のニトロアミド分解において、塩基触媒の塩基性の大きいほど *k_c* は大きい。これを Brønsted は (3) 式で示した。

$$\log k_c = \alpha \log K_b + \beta \quad \dots\dots\dots (3)$$

K_b は、塩基のプロトン化、B + H⁺ ⇌ BH⁺ の平衡定数である塩基度定数である。

同じく酸触媒のときは

$$\log k'_c = \alpha' \log K_a + \beta' \quad \dots\dots\dots (4)$$

K_a は AH ⇌ A⁻ + H⁺ の平衡定数である酸度定数である。これをブレンステッドの触媒則(Brønsted catalysis law)と呼ぶことはよく知られている⁶²⁾。

一般酸および塩基双方の触媒反応では *K_b* = 1/*K_a* の関係から

$$k'_c = GK_a^{-\alpha} + G'K_a^{\alpha'} \quad \dots\dots\dots (5)$$

の関係がある。

この場合水中で H₃O⁺, OH⁻, 水および塩基 B, 酸 AH すべてが触媒になり得るから、触媒定数は

$$k_c = \{k_0[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{H}}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-]\}$$

$$+ (k_{AH} + k_B \frac{[B]}{[AH]}) [AH] \dots\dots\dots (6)$$

で示される。ここで k_c と $[AH]$ をプロットすると、右辺の { } 内が切片、() 内が傾きの直線が得られる。いま pH を一定として $[B]/[AH]$ の比を変えると、傾きが一定ならば、 $k_B=0$ 、すなわち一般塩基触媒反応はなく、一般酸触媒反応のみである。もし $[B]/[AH]$ の変化によって直線の傾きが変わるなら、一般酸塩基双方の触媒反応であることがわかる。

たとえば尿素とアセトアルデヒドの縮合によるエチレンジ尿素の生成反応

をリン酸塩緩衝水溶液中で行なうと一般酸および塩基の双方の触媒反応を示す。すなわち $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ の比を変えたとき、その速度定数をプロットすると、図 1 のように傾きの異なった直線が得られ、その特色を示している⁶³⁾ (V.1 参照)。

図 1 一般酸および塩基双方の触媒反応の例 (尿素・アセトアルデヒドの反応)

IV. 酸触媒反応の解析例

溶液内での酸触媒有機反応の速度論的機構解明の例を以下に述べる。これらは当研究室で行なわれた研究から興味深いものを選んだものである。

1. 硝酸によるスルフィドからスルホキシドへの酸化⁶⁴⁾ ジアルキルとジアリールスルフィドは硝酸で容易にスルホキシドに酸化される。DMSO はこのような方法で製造される。*p*, *p'*-ジクロロジフェニルスルホキシドについて反応の化学量論式を調べると、空気存在下では N_2O_4 を触媒とする自動酸化反応が同時に起こるが、窒素存在下では化学量論式は次式にしたがうことがわかった⁶⁴⁾。

この反応の速度を、窒素下 90% 酢酸中で、紫外分光光

度法で測定すると、つぎの速度式が得られる。

$$v = k[\text{HNO}_2][\text{RSR}] = k'[\text{HNO}_2][\text{HNO}_2][\text{RSR}]$$

$$= k''[\text{NO}_3^-][\text{HNO}_2][\text{RSR}] \dots\dots\dots (2)$$

上式で示すように、亜硝酸は反応生成物でもあり、したがって反応は自触媒的である。また最初から亜硝酸を加えておいても速度式は上ようになる。系に硫酸を種々の濃度で添加して k への影響をみると、 $\log k$ と H_0 は傾き -1.8 の直線関係にあり (図 2)、反応の遷移状態にプロトン 2 個が関与していることが暗示される。基質上の電子吸引基は反応を遅くする。

図 2 90% 酢酸中 40°C での *p*, *p'*-ジクロロジフェニルスルフィドの硝酸化の速度定数 k と酸度関数 H_0 の関係⁶⁴⁾

以上の実験事実を総合してつぎの機構を考えた。硝酸と亜硝酸についてそれぞれ一次であること、 N_2O_4 もスルフィドを同じ速度で酸化できることから、最初の平衡で N_2O_4 が生じ (式 3b)、ついで N_2O_4 がプロトン化されて $\text{N}_2\text{O}_4\text{H}^+$ を作って、これが酸化の攻撃試薬となって、S を攻撃して SO とする⁶⁴⁾。

速度が式 (3d) 決定されるとすれば、式 (3a~c) の平衡は左にかたよっているから、次の速度式がこの機構から導かれる。

$$v = k_6[\text{RSR}][\text{N}_2\text{O}_4\text{H}^+] = k_6K_3K_4K_5[\text{H}^+]^2 \times [\text{NO}_3^-][\text{HNO}_2][\text{RSR}]/[\text{H}_2\text{O}] \dots\dots\dots(4)$$

上式は実測と一致する。溶媒を変えて N_2O_4 の 40°C での酸化を行ってみると、つぎの順に速度が低下する。

これは N_2O_4 と溶媒和しやすいもののほど、その活性を低めていると考えたと説明できる。クロロホルムや四塩化炭素は N_2O_4 と複合物を作らない。

2. 過リン酸によるフェノールの酸化 従来から過カルボン酸や過酸化水素は、 AlCl_3 や BF_3 のようなルイス酸とともに用いると、芳香環をヒドロキシル化することが知られていたが、五酸化リンと 90% 過酸化水素とから製造される過モノリン酸 (H_5PO_5)⁶⁵⁾ もフェノール、アニソール、トルエンなどの *o*-と *p*-位をヒドロキシル化できることがわかった⁶⁶⁾。その機構を調べるため、アセトニトリル中でフェノールの酸化の速度論を研究した⁶⁶⁾。速度式は硫酸触媒がないとき (1) 式にしたがい、 k_p' は $0.005 \text{ sec}^{-1} \text{ M}^{-2}$ より小で、 k_p'' は $0.40 \text{ sec}^{-1} \text{ M}^{-3}$ である。

$$v = [\text{PhOH}]^2(k_p'[\text{H}_3\text{PO}_5] + k_p''[\text{H}_3\text{PO}_5]^2) \dots\dots\dots(1)$$

だから実際上はつぎのように簡単化できる。

$$v \approx k_p''[\text{PhOH}]^2[\text{H}_3\text{PO}_5]^2 \dots\dots\dots(2)$$

一方、硫酸触媒を添加すると速度式はフェノールの一次式となり

$$v = k_p''[\text{PhOH}][\text{H}_3\text{PO}_5]^2 \dots\dots\dots(3)$$

$\log k_p''$ と $-H_0$ をプロットすると傾き約 1 の直線が得られるから、反応の遷移状態には H^+ が 1 個関与していることがわかる。上の速度式と、フェノールが水素結合によって二量化しやすいことと、ペルオキシジリン酸が可逆的加水分解を受ける事実などから、この酸化機構は、硫酸触媒が存在しないときには式 (4a~c)、

一方、硫酸触媒が存在するときには式 (5a, b)

のように表わされるであろう。すなわち酸触媒がないときは、二量化で活性化されたフェノールと、二量化して陽性活性になった過リン酸との反応が速度を決定し、酸触媒存在下では、フェノールの二量化は妨げられ、遊離フェノールと二量化過リン酸のプロトン化体が主として反応する。

3. アリールシドノンの生成 周知のように、*N*-ニトロソ-*N*-アリールグリシン (III) を無水酢酸などの存在で反応させると、*N*-アリールシドノン (V) が生ずる^{67,68)}。塩化アセチルと III の反応でアセチルグリシノイル無水物 (IV) が単離され、IV の加熱で V が得られるので、次の経路が推定されている^{69,70)}。

しかし速度論的な研究は行なわれていなかったもので、果して上式が主要な経路であるのか、どの段階が速度を決定するのかなど不明の点があり、当研究室ではジオキサン中 23°C で反応させ、生成したシドノンを紫外分光光度法で追跡して、その速度を求めた⁷¹⁾。その結果、速度式は

$$v = k[\text{ArN}(\text{NO})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}][(\text{RCO})_2\text{O}] \dots\dots\dots(2)$$

で示され、添加した酢酸もピリジンも k に影響しないことがわかった⁷¹⁾。これからみると一見酸触媒作用がないようであるが、次式に示すように、III と無水酢酸の反応で酢酸が生じているはずであるから、もし生じた酢酸が反応に無関係とすれば、速度式は酢酸濃度に逆比例し、

$$v = k[\text{III}][(\text{RCO})_2\text{O}]/[\text{RCO}_2\text{H}] \dots\dots\dots(3)$$

になるべきであり、これは事実と反する。したがって次式のように生じた酢酸は、IV と水素結合し、カルボニルを活性化して、次の遅い環化を促進していると考えべきである。

酢酸の代わりにクロロ酢酸のような一層強い酸を用いると、非常に速度が増すが、これは $v = K_2 K_3 k_4 [\text{III}] [(\text{RCO})_2\text{O}]$ における $K_2 K_3 k_4$ すべてが増すためとして説明できる。

N-アリール基上の電子吸引基は速度を低下させる ($\rho = -1.34$) が、これはニトロソの酸素の求核性が減ずるためであるし、また α -位の電子吸引基は速度を増すがこれはニトロソの求核攻撃が容易になるためと思われる。

V. 塩基触媒反応の解析例

1. アントラノールの自動酸化によるアントラキノンの生成^{72,73)} アントラノールがアルカリ性で容易に酸素を吸収してアントラキノンに酸化されることは、建築染料の原理としてよく知られている反応であるが、この速度論や機構は知られていなかった。そこで筆者らは酸素吸収をマンオメーターで追跡する方法で、ジオキサン溶液中 35°C で速度を測定した。速度式はつぎのようである⁷²⁾。

$$v = k[\text{アントラノール}]_T[\text{OH}^-]^p \cdots \cdots (1)$$

ここで $[\text{アントラノール}]_T$ は互変異性平衡にあるアントロンも含めたアントラノール類の化学量論的濃度、 p は酸素の分圧である。ただし水酸化物イオンに比例するのは $\text{pH} < 11.2$ までで、これ以上の pH ではみかけの速度定数の対数と pH のプロットは直線にならない。以上の速度式やアントラノールの性質、反応での過酸化水素の生成、置換基効果 (2-位の置換基での σ_m を用いた ρ は約 -1.5) などから次式の機構を考えた⁷³⁾。

この機構によると $\text{HO}\cdot$ ラジカルが生ずるはずで、ニトロベンゼンを系に添加すると、フェントン試薬と同じく⁷⁴⁾、 $\text{HO}\cdot$ ラジカルはこれに捕えられて o -, m -, p -ニトロフェノールが 30 : 35 : 35 の比で生じるから、上の機構が支持される⁷³⁾。

2. ヒドロ過酸化物によるスルホキシドの酸化 スルホキシドはヒドロ過酸化物によってアルカリ水溶液中では酸化を受けにくい、これは過酸化物陰イオンが溶媒和され求核性が低下するからである⁷⁵⁾。もし反応を塩基性の非水溶媒中で行うと、この酸化が起こり、スルホンを生じることがわかった⁷⁶⁾。

この反応の速度をアルコール-ベンゼン中で測定すると、次式にしたがう。ここで、 $\text{R} : \text{Me}$, $\text{R}' : \text{PhCMe}_2$ など。

$$v = k[\text{R}'\text{OONa}][\text{RSOR}][\text{アルコール}]^{-n} \cdots \cdots (2)$$

n は溶媒の酸度とともに (例、 $t\text{-BuOH} < i\text{-PrOH} < n\text{-BuOH}$) 増す傾向がある。ラジカル禁止剤は効果はない。これらの事実から、機構としてスルホキシドへの $\text{R}'\text{OO}^-$ の求核攻撃が推定できるが、アルコールの濃度の n 乗に逆比例することはふしぎである。これはおそらく、過酸化物陰イオンへアルコール (水素結合によるポリマー型) が溶媒和してその活性を失わせるからであろう。

この平衡で $[\text{R}'\text{OO}^-]_{\text{total}} \doteq [\text{R}'\text{OO}^-(\text{HOR}'')]_n$ であるから、

$$[\text{R}'\text{OO}^-]_{\text{free}} \doteq [\text{R}'\text{OO}^-]_{\text{total}} / (K[\text{R}''\text{OH}]_n) \cdots \cdots (4)$$

の関係があり、遊離の $\text{R}'\text{OO}^-$ のみが活性で、スルホキ

シドに付加して反応するものと考え、上の速度式を満足し、かつアルコール $R''OH$ の酸度の増加とともに n が増すことが理解できる⁷⁷⁾。

3. ベンズアルデヒドとグリシンの縮合⁷⁸⁾ ベンズアルデヒドは水酸化アルカリを触媒としてグリシンと縮合すれば、フェニルセリンのアニルを生ずる^{79,80)}。

この機構を明らかにするため、当研究室で反応を 25°C のエタノール中で行ない、残存するベンズアルデヒドを紫外分光光度法で定量することによりその速度を測定した。速度式は

$$v = k_a' [\text{PhCHO}]^2 [\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2^-] \cdots \cdots (2)$$

で示され、 k_a' とグリシンを中和したのち過剰に存在する KOH の濃度をプロットすると、原点を通る直線が得られるから、速度式は

$$v = k [\text{PhCHO}]^2 [\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2^-] ([\text{KOH}]_{\text{total}} - [\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}]_{\text{initial}}) \cdots \cdots (3)$$

で表わされることになる⁷⁸⁾。グリシンとベンズアルデヒドのアルカリ性エタノール溶液は $\text{C}=\text{N}$ の赤外吸収を示すものの、生成物が脱炭酸し易いために単純な Schiff 塩基は単離できないが、グリシンのエチルエステルの場合には相当する Schiff 塩基を定量的に生ずることがわかった。

そしてこの生成物をベンズアルデヒドとアルコール性カリ存在下で反応させると、フェニルセリンエチルエステルとその加水分解物であるフェニルセリンを与える。これらの事実から式 (1) の反応にはつぎの機構が妥当であろう⁷⁸⁾。

この機構から次式が導かれる。

$$v = k_4 [\text{PhCHO}] [\text{PhCH}=\overset{\ominus}{\text{N}}\text{CHCO}_2^-] = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4 [\text{PhCHO}]^2 [\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2^-] [\text{OH}^-]}{(k_{-1} + k_2) k_3 k_4 [\text{PhCHO}] [\text{OH}^-] + (k_{-3} [\text{H}_2\text{O}] + k_4 [\text{PhCHO}]) k_{-1} k_{-2} [\text{H}_2\text{O}]} \cdots (6)$$

$k_{-1} \gg k_2, k_{-3} [\text{OH}^-] \gg k_4 [\text{PhCHO}]$ で、かつベンジリデンイミノアセテートイオンの解離定数 $\frac{k_3}{k_{-3}} \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \ll 10^{-20}$ であるから、次式を導くことができ、実験と一致する。

$$v = k' [\text{OH}^-] [\text{PhCHO}]^2 \times \frac{[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \cdots \cdots (7)$$

上の機構はつぎのように解釈できる。グリシン自体はプロトンを放出してベンズアルデヒドと縮合できるような炭素陰イオンを形成しないが、Schiff 塩基になると $\text{PhCH}=\text{N}$ 基の電子吸引性のために炭素陰イオンが安定となり、ベンズアルデヒドと縮合できるようになる。

VI. 酸と塩基双方が触媒となる反応の解析例

1. 尿素とアセトアルデヒドの反応⁸³⁾ 前述のように、尿素とアセトアルデヒドをモル比 3:1 以上で反応させると、次式のようにエチリデンジ尿素を生じ、水溶

液中での反応の速度を残存アセトアルデヒドを紫外分光光度法で定量して求めると、二次式にしたがい、二次速度定数 k は一般酸と塩基双方の触媒作用を受けることがわかった。すなわち

$$v = k [\text{H}_2\text{NCONH}_2] [\text{CH}_3\text{CHO}] \cdots \cdots (2)$$

ここで緩衝塩を含め水溶液中では

$$k = k' [\text{H}_2\text{O}] + k'' [\text{H}_3\text{O}^+] + k''' [\text{OH}^-] \cdots \cdots (3)$$

一方、酢酸塩緩衝溶液中で緩衝比 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$ を 0.5 または 1.0 と保って $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ の濃度を増すと、両方とも直線的に k は増加し、かつその直線の傾きは同じで一般酸触媒反応であることがわかった。またリン酸塩緩衝溶液中で $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ の比を 2 と 4 にして、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ を変えると傾きの異なる 2 直線が得られ、一般酸と一般塩基双方の触媒反応であることがわかった (図 1)。この現象は H_2PO_4^- の塩基度が酢酸塩の塩基度よりも大きいと説明できる。

酢酸、クロロ酢酸、メトキシ酢酸、トリメチル酢酸などの緩衝塩水溶液中でこの反応を行ない、酸触媒反応速度定数はそれらの酸度定数と互に対数直線関係にあり、ブレンステッド触媒反応則 (§III) が適用できる。以上の事実から次式の機構が考えられる⁸³⁾。

酸触媒反応 (酸 HA)

塩基触媒反応 (塩基 B)

ただし以上のデータだけでは特殊オキソニウムイオンと水酸化物イオン触媒反応の可能性もある。

2. アルデヒドのバイヤー・ビリガー反応⁸¹⁾ ベンズアルデヒド類を過安息香酸と反応させると、まず付加が起こり、ついで付加体の転位でフェノールと酸を生じる。この種の反応はバイヤー・ビリガー反応 (Bayer-Villiger reaction) と呼ばれる。

[] を化学量論濃度として、速度は $v = k_{\text{obs}}[\text{ArCHO}]_0[\text{PhCO}_3\text{H}]_0$ で示され、*o*-と *p*-ヒドロキシベンズアルデヒドでは (1a) のアリール移動のみが起こるが、このとき $k_{\text{obs}} : \text{pH}$ のプロットをとると、図 3 のようである。すなわち、pH 2 以下では酸触媒反応、pH 2~9 では塩基触媒反応、pH 9 以上では pH とともに速度の低下がみられる。これらの事実は過酸のカルボニルへの付加が速度を決定し、pH が小さい領域では主として次式の酸触媒反応

pH が 2~9 での塩基触媒反応は、カルボニルに対する PhCO_3^- 付加が速度を決定する段階が主であるためと考えられ、みかけの付加速度の計算値 (K_{PBA} は過酸の解離定数)。

$$k_{\text{calc}} = k_1[\text{H}^+] + k_1^{\text{PBA}}K_{\text{PBA}}/(\text{K}_{\text{PBA}} + [\text{H}^+]) + k_1^0 \cdots (3)$$

は実験結果をよく説明する。pH 9 以上での速度の低下はヒドロキシベンズアルデヒドのヒドロキシル基の解離による反応の妨害によるものと思われる。

p-メトキシベンズアルデヒドは付加と転位が匹敵する速度となり、付加平衡と転位速度への互に逆の効果が塩基触媒作用を目立たないものになっている (図 3)。

o-と *p*-ヒドロキシアセトフェノンでも上と似た酸度効果がみられ、同様な機構が推定される⁸²⁾。

図 3 バイヤー・ビリガー反応の速度定数におよぼす酸度の効果⁸¹⁾

謝辞 本稿の清書を手伝っていただいた稲石守男君に感謝します。

(昭和 50 年 6 月 20 日受理)

文 献

- 1) 酸度関数の総説
 - a) L.P. Hammett, A.J. Dyrup, *J. Amer. Chem. Soc.* **54** 2721 (1932)
 - b) L. Zucker, L.P. Hammett, *J. Amer. Chem. Soc.* **61** 2791 (1939)
 - c) 岡野, 小方, 化学の領域 **8** 417 (1954)
 - d) M.A. Paul, F.A. Long, *Chem. Rev.* **57** 1 (1957)
 - e) C.H. Rochester, *Quart. Rev.* **20** 511 (1966); "Acidity Functions" (1970) Academic Press
- 2) M.J. Jorgenson, D.K. Hartter, *J. Amer. Chem. Soc.* **85** 878 (1963)

- 3) Y. Ogata, Y. Furuya, J. Maekawa, K. Okano, *J. Amer. Chem. Soc.* **85** 961 (1963)
- 4) J. Banger, C.D. Johnson, A.R. Katritzky, B.R. O'Neill, *J. Chem. Soc. Perkin II* 394 (1974)
- 5) Y. Yates, R.A. McClelland, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 3056 (1973); *Cf.* R.H. Boyd, *ibid.* **85** 1555 (1963)
- 6) J. Janata, G. Jansen, *J. Chem. Soc. Faraday I* 1656 (1972)
- 7) T.A. Modro, K. Yates, J. Janata, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** 1492 (1975)
- 8) V. Gold, B.W.V. Howes, *J. Chem. Soc.* 2102 (1951); V. Gold, *ibid.* 1263 (1955); *Chem. Ind.* (London) 172 (1955)
- 9) N.C. Deno, J.J. Jaruzelski, A. Schriesheim, *J. Amer. Chem. Soc.* **77** 3044 (1955); N.C. Deno, A. Schriesheim, *ibid.* **77** 3051 (1955)
- 10) A.M. Lowen, M.A. Murray, G. Williams, *J. Chem. Soc.* 3318 (1950)
- 11) N.C. Deno, R. Stein, *J. Amer. Chem. Soc.* **78** 578 (1956)
- 12) N.C. Deno, H.E. Berkheimer, W.L. Evans, H.J. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.* **20** 2344 (1959)
- 13) W.N. White, C.A. Stout, *J. Org. Chem.* **27** 2915 (1962)
- 14) D.G. Lee, R. Cameron, *J. Amer. Chem. Soc.* **93** 4724 (1971)
- 15) F.A. Long, J. Schulze, *J. Amer. Chem. Soc.* **83** 3340 (1961)
- 16) N.C. Deno, Groves, J.J. Jaruzelski, M.N. Logasch, *J. Amer. Chem. Soc.* **82** 4719 (1960)
- 17) A.J. Kresge, Y. Chiang, *Proc. Chem. Soc.* 81 (1961)
- 18) A.J. Kresge, G.W. Barry, K.R. Charles, Y. Chiang, *J. Amer. Chem. Soc.* **84** 4343 (1962)
- 19) R.H. Boyd, *J. Amer. Chem. Soc.* **85** 1555 (1963)
- 20) R.B. Homer, R.B. Moodie, *J. Chem. Soc.* 4377 (1963)
- 21a) G.D. Frederick, C.D. Poulter, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** 1797 (1975)
- b) C.D. Johnson, A.R. Katritzky, N. Shakir, *J. Chem. Soc. (B)* 1235 (1967)
- 22) C.C. Greig, C.D. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** 6453 (1968)
- 23) P.J. Brignell, C.D. Johnson, A.R. Katritzky, N. Shakar, H.O. Tarhan, G. Walker, *J. Chem. Soc. (B)* 1233 (1967)
- 24) J.C.D. Brand, W.C. Horning, M.B. Thornley, *J. Chem. Soc.* 1374 (1952)
- 25) T.G. Bonner, J. Phillips, *J. Chem. Soc. (B)* 650 (1966)
- 26) J.C. Fischer, M. Wartel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3302 (1972)
- 27) 塩基性での酸度関数の総説は
 - a) C.H. Rochester, *Quart. Rev.* **20** 511 (1966); *Chem. Ind.* (London) 1268 (1957)
 - b) K. Bowden, *Chem. Rev.* **66** 119 (1966)
- 28) R. Stewart, J.P. O'Donnell, *J. Amer. Chem. Soc.* **84** 493 (1962)
- 29) R. Kuhn, D. Rewicki, *J. Liebigs Ann.* **706** 250 (1967)
- 30) J.R. Jones, R. Stewart, *J. Chem. Soc. (B)* 1173 (1967)
- 31) V. Gold, O.W.V. Hawes, *J. Chem. Soc.* 2102 (1951); V. Gold, C.H. Rochester, *J. Chem. Soc.* 1722 (1964)
- 32) C.H. Rochester, *Trans. Faraday Soc.* **59** 2826 (1963); *J. Chem. Soc. (B)* 1076 (1967)
- 33) W.J. Bover, P. Zuman, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 2531 (1973)
- 34) R.A. More O'Ferrall, J.H. Ridd, *J. Chem. Soc.* 5030 (1963)
- 35) C.H. Rochester, *J. Chem. Soc.* 676 (1965); *ibid. (B)* 121 (1966)
- 36) C.H. Rochester, *J. Chem. Soc.* 2404 (1965)
- 37) M.R. Crampton, *J. Chem. Soc. Perkin II* 185 (1975)
- 38) D.J. Kroegen, R. Stewart, *Can. J. Chem.* **45** 2163 (1967)
- 39) F. Terrier, *Ann. Chim.* (France) 153 (1969)
- 40) C.H. Rochester, *J. Chem. Soc. (B)* 121 (1966)
- 41) K.N. Bascombe, R.P. Bell, *Discussion Faraday Soc.* **24** 158 (1957)
- 42) J.F. Bunnett, *J. Amer. Chem. Soc.* **83** 4956, 4968, 4976 (1961); J.F. Bunnett, F.P. Olson, *Can. J. Chem.* **44** 1899 (1966)
- 43) C. Perrin, *J. Amer. Chem. Soc.* **86** 256 (1964)
- 44) E.A. Broude, E.S. Stern, *J. Chem. Soc.* 1976 (1948)
- 45) A.R. Tourky, A.A. Abdel-Hamid, I.Z. Slim, *Z. Phys. Chem.* **250** 49, 61 (1972) [*Chem. Abstr.* **77** 52947, 52953 (1972)]
- 46) 近藤泰彦, 化学 **26** 1187 (1971)
- 47) C. Kalidas, D.L. Rao, V.S. Rao, *Chem. Abstr.* **78** 48805d (1973)
- 48) R. Stewart, J.P. O'Donnell, D.J. Cram, B. Rickborn, *Tetrahedron* **18** 917 (1962)
- 49) A.J. Parker, *Quart. Rev.* **16** 163 (1962)
- 50) C.A. Kingsbury, *J. Org. Chem.* **29** 3262 (1964)
- 51) P.S. Danner, *J. Amer. Chem. Soc.* **44** 2832 (1922); W.K. McEwen, *ibid.* **58** 1124 (1936)
- 52) E.C. Steiner, J.M. Gilbert, *J. Amer. Chem. Soc.* **85** 3054 (1963). *Cf. ibid.* **87** 382 (1965)
- 53) K.K. Krender, L. Aiyar, *J. Chem. Soc. Perkin II* 715 (1972)
- 54) C.D. Ritchie, R.E. Ushold, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** 2752 (1967)
- 55) C.D. de Ligny, H. Loriaux, A. Ruiter, *Rec.*

- Trav. Chim.* **80** 725 (1961)
- 56) C.D. Johnson, A.R. Katritzky, S.A. Shapiro, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** 6654 (1969)
- 57) P. Tickle, A.G. Briggs, J.H. Wilson, *J. Chem. Soc. (B)* 65 (1970)
- 58) J.I. Brauman, L.K. Blair, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** 656 (1968)
- 59) R.J. Gillespie, T.E. Peel, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 5173 (1973)
- 60) G.M. Kramer, *J. Org. Chem.* **40** 298 (1975)
- 61) G.M. Kramer, *J. Org. Chem.* **40** 302 (1975)
- 62) たとえば, Gould 著, 小方ら訳, “グールド有機化学” Vol. I p. 256 (1967) 広川
- 63) Y. Ogata, A. Kawasaki, N. Okumura, *J. Org. Chem.* **30** 1936 (1965)
- 64) Y. Ogata, T. Kamei, *Tetrahedron* **26** 5667 (1970)
- 65) J. Schmidlin, P. Massini, *Ber.* **43** 1102 (1910)
- 66) Y. Ogata, I. Urasaki, K. Nagura, N. Satomi, *Tetrahedron* **30** 3021 (1974)
- 67) J.C. Earl, A.W. Mackney, *J. Chem. Soc.* 899 (1935)
- 68) W. Baker, W.D. Ollis, *Quart. Rev.* **11** 15 (1957)
- 69) W. Baker, W.D. Ollis, V.D. Poole, *J. Chem. Soc.* 907 (1949); 1542 (1950)
- 70) R.E. Eade, J.C. Earl, *J. Chem. Soc.* 591 (1946)
- 71) Y. Ogata, A. Kawasaki, H. Kojoh, *J. Org. Chem.* **39** 3676 (1974)
- 72) Y. Ogata, Y. Kosugi, K. Nate, *Tetrahedron* **27** 2705 (1971)
- 73) Y. Ogata, K. Nate, M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Japan* **47** 174 (1974)
- 74) H. Loebl, G. Stein, J. Weiss, *J. Chem. Soc.* 2074 (1949)
- 75) R. Curci, G. Modena, *Tetrahedron Lett.* 1949 (1963); 863 (1965)
- 76) Y. Ogata, S. Suyama, *Chem. Ind. (London)* 707 (1971)
- 77) Y. Ogata, S. Suyama, *J. Chem. Soc. Perkin II* 755 (1973)
- 78) Y. Ogata, A. Kawasaki, H. Suzuki, H. Kojoh, *J. Org. Chem.* **38** 3031 (1973)
- 79) W.A. Bolhofer, *J. Amer. Chem. Soc.* **76** 1322 (1954)
- 80) K.N.F. Slaw, S.W. Fox, *J. Amer. Chem. Soc.* **75** 3421 (1953)
- 81) Y. Ogata, Y. Sawaki, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** 4189 (1972)
- 82) Y. Ogata, Y. Sawaki, *J. Org. Chem.* **37** 2953 (1972)

正・学生会員へのお願い!

今年も余すところ2ヶ月となりましたが未だ会費を未納の方が多く、諸経費昂騰の折柄会務遂行に大いに支障をきたしますので、未納の方はこの際至急会費をご納入下さいますようお願い申し上げます。何卒ご協力下さい。

正 会 員 4,000 円 (1 ヶ年分)

学生会員 2,500 円 (1 ヶ年分)