シクロヘキシルアミン中における炭化水素の酸性度

Carbon Acidities In Cyclohexylamine

A. Streitwieser Jr*, and L.L. Nebenzahl*

〔訳：竹内敬人（東京大学教養学部）〕

I. 序

有機化学反応の多くは、本質的に酸-塩基反応としてとらえることができる。このため、酸性度の測定と、構造が酸性度に及ぼす影響の研究は、物理有機化学の歴史の中で重要な役割りを占めてきた。近年炭化水素の酸性度の研究に関する関心が高まり、このテーマに関する総説もいくつか書かれている。1965年の Streitwieser と Hammans¹⁾ の総説に続く Cram²⁾, Jones³⁾ その他⁴⁾ の本によってその内容は一層豊かになり、またもう少し狭い範囲をより深く取り扱った総説⁵⁻⁹⁾ もでてきている。炭化水素の平衡酸性度の定量的データの多くは、われわれの研究室でなされたシクロヘキシルアミン溶媒中のものである。この総説では、発表済みのものも未発表のものも含めたわれわれの研究室での測定結果をまとめ、他の溶媒系でのデータとの比較を試みる。

次の平衡を考えてみる。

理想的には気相での K_a 値が多く目的にかなう。気相での K_a 値は R-H 結合の結合解離エネルギー、水素原子のイオン化ポテンシャル、アルキルラジカルの電子親和力から求めることができ、最近サイクロトロン共鳴法によって直接あるいは間接に求めることが可能になってきた¹⁰⁾。しかし気相での炭化水素の酸性度の測定値はまだ少なく、また構造の効果を詳しく研究するためには溶液中の反応を検討する必要がある。

溶液中での炭化水素の酸性度を次のカテゴリーにしながら分類すると便利である。

速度 (kinetic) 酸性度と平衡 (equilibrium) 酸性度

イオン酸性度とイオン対酸性度

非局在化カルバニオンと局在化カルバニオン

この総説では速度酸性度については考慮せず、平衡酸性

度だけを取り扱う。酸性度に対する構造の影響を知るためには以下のように定義された酸性度の差が必要である。

$$\text{p}K_{\text{R}'/\text{H}} - \text{p}K_{\text{RH}} = \log K_i \dots\dots\dots [3]$$

相対的イオン対酸性度は次の平衡で定義される。

$$\text{p}K_{\text{R}'/\text{H}} - \text{p}K_{\text{RH}} = \log K_{ip} \dots\dots\dots [5]$$

シクロヘキシルアミン (CHA) 溶液中で測定された相対的酸性度は、ある標準物質に対して式 [5] で定義された “pK” 値を持つイオン対酸性度である場合が多い。

酸性度測定法に関しては Cookson の最近の総説¹¹⁾ がある。

II. イオン酸性度

種々の溶媒中での多くの炭化水素のイオン酸性度は溶媒溶液中希薄溶液を標準状態として測定されている。例として液体アンモニア中およびメタノール中の測定値の一部を示した (表 1)。溶媒和の効果を見積るために、水酸基を持つ溶媒と、極性非プロトン性溶媒を区別したほうが便利である。

水酸基性溶媒のうちで最も重要なものは水であるのは

表 1 アンモニアおよびメタノール中での炭化水素の酸性度

化 合 物	pK _a	pK _a CsCHA (水素1個あたり)
Ammonia, -34.5°C ^a		
di(<i>p</i> -tolyl)methane	27.1	35.1 ^b
di(4-methoxyphenyl)-methane	28.6	—
Methanol, 25°C		
1,3-diphenylindene	19.8	13.62 ^d
fluoradene	18.2	

a 文献 12

b CHA 中のセシウム塩の pK 値¹³⁾。近似的標準状態は希薄水溶液である (本文参照)

c 文献 14

d 文献 15

* Department of Chemistry, University of California ( )

勿論だが、純水中で直接測定が可能なほど水に溶け、しかも酸性が強いものは、これまでにただ一種しか知られていない。最近、シクロペンタジエンの pK 値は 16.0 であることが見出された (統計的補正により水素 1 個あたり 15.6)¹⁶⁾。速度データからいくつかの値が求められている。たとえばクロホルムの水中での pK は 24 と見積られている¹⁷⁾。しかしほとんどのデータは有機物と水との混合溶媒を用い、 H_- 法を用いて得たものである¹⁸⁾。 H_- 法が必要とするやや酷しい仮定と、得られた値が用いた指示薬に依存するので、この方法で得られた pK 値は、希薄水溶液を標準状態としている。水酸基性溶媒中で求めた pK 値の一部を表 2 にまとめ、ニトロアルカンの水溶液中での pK と比較した。

表 2 水酸基性溶媒中の炭化水素の pK 値, 25°C.^{a, b, c}

化 合 物	aq. スルホ ラン ¹⁹⁾ (H_-)	水 ²⁰⁾	メタノー ル ²¹⁾ (H_-)
$CH_3-CH-NO_2$ CH_3	—	7.7	—
$CH_3CH_2NO_2$	—	8.6	—
$CH_3CH_2CH_2NO_2$	—	9.0	—
CH_3NO_2	—	10.2	—
$O_2N-C_6H_4-CH_2CN$	13.45	13.45 ^{k, g}	—
	—	—	14.2
$(O_2N-C_6H_4)_2CH_2$	15.76	—	—
	—	—	15.8
	17.59	—	—
	18.49	—	—

炭化水素の酸性度の測定に最もよく用いられる極性非プロトン性溶媒はジメチルスルホキシド (DMSO) である。この溶媒中でのカルバニオンの希薄溶液は遊離イオンもしくはゆるく結合したイオン対らしい。最近の Bordwell の報告によると、DMSO 中の相対的酸性度は気相での酸性度の差に類似している²²⁾。

Ritchie と Uschold²³⁻²⁶⁾ は種々の炭化水素の酸性度を DMSO 中でジメチルセシウム*標準溶液による電位差滴定で求めた。これらの pK の絶対値は DMSO 標

表 3 電位差滴定法による DMSO 中での炭化水素の pK_a 値

化 合 物	pK_{DMSO} ²³⁻²⁶⁾	$pK_{C_6H_5CH_3}$ 水素 1 個 あたり	pK_{LiCH_3} 水素 1 個 あたり
	8.4	—	—
	8.7	—	—
	10.3	—	—
	10.5	—	—
$NCCH_2CN$	11.0	—	—
$CH_3CH_2NO_2$	13.9	—	—
	14.4	15.36 ^a	—
CH_3NO_2	15.9	—	—
	16.4	(18.49) ^b	(18.49) ^b
	18.5	19.93 ^c	20.24 ^e
	19.7	22.33 ^d	22.55 ^d
	20.0	—	—
	20.0	22.63 ^d	22.60 ^d
	20.5	23.04 ^c	22.85 ^d
	20.8	—	—
	21.1	—	—
$(C_6H_5)_3CH$	28.8	31.45 ^f	—

a 文献 15

b CH_3 法による研究の際の標準対照物質は水溶液中の H_- 値に基づく (本文参照)

c 文献 27, d 文献 28, e 文献 29, f 文献 13

* (訳注) $CH_3SOCH_2-Ce^+$ のこと

準状態に対して定義されるが、相対的 pK 値は水溶液を標準状態とする CHA 中の結果とよく一致する（後出）（表 3）。

多くの研究者が種々の DMSO 溶液中での酸性度の尺

度を H₂ 法によって定めた^{30~35)}。この方法によって研究された炭化水素はすべて近似的に水溶液を標準状態としている。結果を表 4 に示す。

Kuhn と Rewicki³⁷⁾は多数の高度に共役したフルオレ

表 4 DMSO 混合溶媒中の炭化水素の pK_a 値

化 合 物	溶 媒					CsCHA ³⁷⁾ 水素1個あ たり	LiCHA ³⁸⁾ 水素1個あ たり
	DMSO-EtOH ^{31,33)}	DMSO ^{33~35)} 水溶液	DMSO-MeOH ^{30,32)}	DMSO ³⁰⁾	DMSO ³⁰⁾ 水溶液		
malononitrile	(11.14) ^a	—	—	—	—	—	—
9-cyanofluorene	11.41	—	—	—	—	—	—
9-methoxycarbonyl- fluorene	12.88	—	—	—	—	—	—
4,4',4''-trinitro- triphenylmethane	14.32	—	—	—	—	—	—
4-cyano-9-phenyl- fluorene	—	15.40	—	—	—	—	—
4,4'-dinitrodiphenyl- methane	15.85	—	—	—	—	—	—
9-phenyl-3,4-benzo- fluorene	—	16.60	—	—	—	—	—
2,4'-dinitrodiphenyl- methane	17.38	—	—	—	—	—	—
3,4-dinitrodiphenyl- methane	17.62	—	—	—	—	—	—
9-(<i>m</i> -chlorophenyl)- fluorene	—	17.66	—	—	—	—	—
9-(<i>m</i> -trifluoromethyl- phenyl)fluorene	—	17.69	—	—	—	—	—
2-nitrofluorene	—	17.96	—	—	—	—	—
9-(<i>p</i> -chlorophenyl)- fluorene	—	18.10	—	—	—	—	—
9-biphenyl-4-yl- fluorene	—	18.21	—	—	—	—	—
9-(<i>m</i> -anisyl)fluorene	—	18.47	—	—	—	—	—
9-phenylfluorene	18.59	(18.59) ^a	—	—	—	(18.49) ^a	(18.49) ^a
9-(<i>m</i> -tolyl)fluorene	—	18.84	—	—	—	—	—
2-cyanofluorene	—	18.96	—	—	—	—	—
9-(<i>p</i> -tolyl)fluorene	—	18.96	—	—	—	—	—
9-(<i>p</i> -anisyl)fluorene	—	19.01	—	—	—	—	—
9-(1-naphthyl)fluorene	—	19.2	—	—	—	—	—
phenalene	—	19.45	—	—	—	—	—
9-(<i>p</i> -N,N-dimethyl- aminophenyl) fluorene	—	19.61	—	—	—	—	—
3,4-benzofluorene	—	19.62	—	—	—	19.75	19.68
indene	—	—	18.2	—	—	19.93	20.24
1,2-benzofluorene	—	—	—	—	—	20.35	20.27
2-bromofluorene	—	20.56	—	—	—	—	—
2-chlorofluorene	—	20.59	—	—	—	—	—
9-benzylfluorene	—	21.20	—	—	—	21.17 ^b	—
4,5-methylene phenanthrene	—	21.79	<19.5	—	—	22.93	22.90
9-methylfluorene	—	21.80	—	—	—	22.33 ^b	22.55 ^b
fluorene	21.0	22.10	20.5	20.5	20.5	23.04	22.85 ^b
9-ethylfluorene	—	22.22	—	—	—	22.60 ^b	22.96 ^b
2-methoxyfluorene	—	22.36	—	—	—	—	—
9-isopropylfluorene	—	22.70	—	—	—	23.20 ^b	23.75 ^b

化 合 物	溶			媒			
	DMSO-EtOH ^{81,82)}	aq. DMSO ⁸³⁻⁸⁵⁾	DMSO-MeOH ^{80,82)}	DMSO ⁸⁰⁾	Aq. DMSO ⁸⁰⁾	CsCHA ⁸⁷⁾ 水素1個あ たり	LiCHA ⁸⁸⁾ 水素1個あ たり
2,3-benzofluorene	—	—	<19.5	—	—	23.47	23.46
tri- <i>p</i> -biphenyl- methane	—	—	22.8	—	—	—	—
9- <i>t</i> -butylfluorene	—	23.41	—	—	—	24.25 ^b	24.82 ^b
9-phenylxanthene	—	—	24.2	24.2	24.3	28.5	—
<i>p</i> -biphenyldiphenyl- methane	—	—	25.3	—	—	30.20	—
xanthene	—	—	27.1	—	—	—	—
4-benzylbiphenyl	—	—	27.2	—	—	—	—
triphenylmethane	—	—	27.2	27.2	27.2	31.45 ^c	—
9-methyldihydro- anthracene	—	—	27.7	—	—	—	—
diphenylmethane	—	—	—	28.6	—	33.38	—

a 対照化合物, b 文献 36, c 文献 13

ン誘導体の pK 値を, 種々の DMSO 系およびヘキサメ
チルホスホン酸トリアミド (HMPA) 系中で H-法によ

って測定した。結果を 表 5 に示す。

最近 Bordwell の研究室は, 式 [2] に基づく炭化水

表 5 酸性の強い炭化水素の pK_a 値⁸⁷⁾

化 合 物	DMSO/ HOAc/NaOAc	DMSO/ $N(C_2H_5)_3$	DMSO ^a EtOH/NaOEt	HMPT ^a $N(C_2H_5)_3$
	<7.0	—	—	—
	8.2	—	—	—
	9.1	—	—	—
	9.8	—	—	—
	10.0	—	—	—
	10.4	10.4	—	—

化 合 物	DMSO/- HOAc/NaOAc	DMSO/N(C ₃ H ₇) ₃	DMSO ^a EtOH/NaOEt	HMPT ^a N(C ₃ H ₇) ₃
	11.2	—	—	—
	11.2	11.1	—	—
	(11.4) ^b	(11.4) ^b	—	—
	12.3	12.3	—	—
	13.7	13.4	—	—
	14.0	13.8	—	—
	14.1	13.9	—	14.0
	14.2	14.0	—	—
	14.4	14.2	—	14.2 ^d
	—	—	14.8	—
	14.9	14.7	—	14.7

化 合 物	DMSO/- HOAc/NaOAc	DMSO/N(C ₂ H ₅) ₃	DMSO* EtOH/NaOEt	HMPT* N(C ₂ H ₅) ₃
	—	—	—	15.9
	16.0	16.3	—	16.1
7H-dibenzo[c,g]fluorene	—	—	16.8	—
13-phenyl-13H-dibenzo[a,i]fluorene	—	—	17.3	—
13H-dibenzo[a,i]fluorene	—	—	17.5	—
12-phenyl-12H-dibenzo[b,h]fluorene	—	—	19.1	—
12H-dibenzo[b,h]fluorene	—	—	21.4	—

a 9-フェニルフルオレンの pK_a 18.5 に対する値

b 標準とされる物質

表 6 DMSO 中での炭化水素の酸性度, 25℃

化 合 物	pK _{DMSO} ^{38~40)a}	pK _{C₆H₅CHA} 水素1個 あたり	pK _{L₁CHA} 水素1個 あたり
CH ₃ NO ₂	15.1	—	—
9-phenylfluorene	15.8	(18.49) ^b	(18.49) ^b
fluorene	(20.5) ^c	23.04 ^d	22.85 ^e
(PhCH ₂) ₂ SO ₂	21.8	—	—
EtCOPh	22.2	—	—
CH ₃ COPh	22.5	—	—
(Ph) ₂ C=CHCH ₂ Ph	23.3	26.59 ^f	26.4 ^d
(PhCHCH ₂) ₂ SO ₂	23.5	—	—
i-PrCOPh	24.0	—	—
CH ₃ COCH ₃	24.2	—	—
Et ₂ C=O	24.8	—	—
9-phenylxanthene	25.6	28.49 ^{f,g}	—
PhC≡CH	26.5	—	23.24 ^h
PhCH ₂ SOCH ₃	26.7	—	—
PhSO ₂ CH ₃	26.7	—	—
p-Ph-Ph-CH(Ph) ₂	27.1	30.17 ^f	—
(Ph) ₃ CH	28.3	31.45 ⁱ	—
CH ₃ SO ₂ CH ₃	28.8	—	—
PhSO ₂ CH ₂ CH ₃	29.0	—	—
CH ₃ CN	29.1	—	—
trimethylenesulfone	>30.0	—	—
pentamethylenesulfone	>31.0	—	—
tetramethylenesulfone	>31.0	—	—

a 統計上の補正をほどこしていない pK_a 値

b 対照標準

c 対照標準, 文献 39 参照

d 文献 29, e 文献 36, f 文献 27, g 文献 41, h 文献 42, i 文献 13

素指示薬法を用い, 多くの炭化水素の DMSO 中での pK 値を発表している^{38~40)}。結果を表 6 にまとめた。

CHA 系中での pK 値がある場合には, この値も表に含めて, 比較を可能にした。

III. イオン対酸性度

混合水溶液および種々の DMSO 系中での炭化水素の酸性度の測定結果から, 構造がカルバニオンの安定性に及ぼす影響に関する膨大な情報が得られた。しかし実験室内で実際におこなわれる有機イオン反応のほとんどは, 実はイオン対の反応である。構造がイオン対の安定性に及ぼす影響の研究は前節で述べたイオン酸性度の研究の大きな助けになろう。またイオン対は有機金属化合物, とくにアルカリおよびアルカリ土類金属の有機金属化合物の化学への, よい橋わたしとなろう⁴³⁾。たとえば相対的イオン対酸性度とメタレーション反応は関連が深い⁴⁴⁾。またある系では, 水素結合によるカルバニオンの安定化における溶媒の役割は, イオン対における対イオンの静電的安定化と類似している。局在化カルバニオンと非局在化カルバニオンとの間には, これらを区別するためのよい手段となり得る, 重要な定性的差もある。

イオン対平衡の研究(式〔4〕)は, もう一つの平衡が加わるため複雑になることが多い。たとえば, 溶媒は式〔6〕の平衡に関与し得る。

炭化水素の有効 pK 値が溶媒のそれに近づくにつれて, K₂ は次第に重要となり, 求める K₁ の決定を厄介なも

のにする。溶媒の値よりも大きい pK 値をもつ炭化水素の場合、存在するカルバニオン塩の量は少なすぎて測定できないこともある。

原理的には、より高い pK 値を持つ溶媒を用いることによって、測定し得る炭化水素の酸性度の範囲を広げることができる。だが、この方法には重要な制約がある。炭化水素のように高い pK を持つ溶媒は、イオン化力が弱く、比誘導率が低く、イオン種の凝集を促進してしまう。凝集物の解離定数が、研究対象である炭化水素のそれと等しく無い限り、このような系の中で測定した平衡定数は、 K_{ip} (式 4 参照) もしくは K_i を反映しない⁸⁾。

イオン対モノマーの中でも、イオン対の性質そのものがカルバニオン、カチオン、溶媒によって変化する⁴⁴⁾。イオン対は接触型イオン対 R^+M^- と溶媒分離型イオン対 $R^+||M^-$ に分類できる。しかし溶媒分離型でも、その会合の程度やゆるさに違いがあろう。関与しているイオン対が同じ型に属する場合に限って、相対的イオン対酸性度は、構造に対する効果や対応するイオン酸性度とはっきり関連づけることが可能である。

イオン対平衡酸性度は最初、Conant と Wheland⁴⁵⁾ ついで McEwen⁴⁶⁾ によって研究された。彼らの方法によると、炭化水素をエーテルまたはベンゼン中有機ナトリウムまたはカリウム化合物と混合し、平衡の位置を比色法で求めるか、または炭酸化速度は金属交換の速度よりもはるかに速いと仮定して、二酸化炭素で平衡をとめることによって求める。Conant と Wheland が求めた値を表 7 に、McEwen の値を表 8 に pK_{ether} 値としてまとめ CHA 中の値と比較した。

表 7 Conant と Wheland のエーテル中での pK_a 値

化 合 物	pK_{ether}^a	pK_{CsCHA} 水素1個あたり	pK_{LiCHA} 水素1個あたり
	~22.0	—	23.20
	~22.0	19.93 ^b	20.24 ^c
	~22.0	(18.49) ^d	(18.49) ^d
	24.0	23.04 ^b	22.85 ^c
	26.0	—	—
	~28.0	30.20 ^b	—

化 合 物	pK_{ether}^a	pK_{CsCHA} 水素1個あたり	pK_{LiCHA} 水素1個あたり
	28.4	31.45 ^f	—
	28.8	—	—
	29.5	33.38 ^f	—
	30.0	—	—
	30.5—31.0	—	—

a 平衡 $RH + R'M = R'H + RM$ の近似平衡定数に基づく、 $M = Na$ または K で、標準物質アセトフェノンの $pK = 20$ とした⁴⁵⁾。

b 文献 27, c 文献 29, d 標準物質, e 文献 36, f 文献 13

表 8 McEwen のエーテル中での pK_a 値

化 合 物	pK_{ether}^a	pK_{CsCHA} 水素1個あたり	pK_{LiCHA} 水素1個あたり
	21	(18.49) ^b	(18.49) ^b
α -naphthylfluorene	21	—	—
	21	—	23.20 ^c
	21	19.93 ^d	20.24 ^c
	25	23.04 ^d	22.55 ^f
	29	—	—
	29	28.49 ^{d, e}	—
	31	30.20 ^d	—
	33	31.45 ^b	—
	34	—	—
	35	33.38 ^b	—
	36	—	—
	37	—	—

a pK_a (メタノール) = 16 を標準とした有機ナトリウムまたはカリウム化合物の平衡⁴⁶⁾

b 対照化合物

c 文献 42, d 文献 27, e 文献 29, f 文献 28, g 文献 41,

h 文献 13

その他の有機金属化合物 RM を用いた炭化水素の酸性度測定も試みられている。Applequist と O'Brien⁴⁷⁾ はエーテル中で平衡 (式〔7〕) を研究し、カルバニオン

の安定性の順序を示した。Dessey と Salinger⁴⁸⁾ は有機マグネシウム化合物と有機水銀化合物の THF 中での、式〔8〕に示す平衡を研究した。その際、電気陰性度が大きい基 (より安定なカルバニオン) が、電気陰性度の小さい金属に結合するものと仮定された。

Schaeffer⁴⁹⁾ は酸性度の低い炭化水素の pK 値を決める方法として、炭化水素とそのリチウム化合物の化学シフトとエーテルまたは THF 中の pK 値との関係式を提案した (式〔9〕)。ここで δ は $[X-CH_2-Y]$ の δ (ppm): X および/または Y は H, アルキル, アリール— $[X-CHLi-Y]$ の δ (ppm)] であり, pK は MSAD スケール²⁾ に基いた値である。結果を 表 9 に示す。

表 9 NMR 法による炭化水素の pK_a 値

化 合 物	pK _a (^{NMR} Ether/THF)	pK _{CsCHA} 水素 1 個 あたり	pK _{LiCHA} 水素 1 個 あたり
	15.3	—	—
	17.9	19.93	20.24
	29.0	—	—
CH ₃ CH=CH ₂	33.8	—	—
	34.1	33.38	—
	34.5	—	—
	37.4	40.9 ^b	—
CH ₄	40.1	—	—
CH ₃ CH ₃	41.1	—	—
CH ₃ CH ₂ CH ₃	41.2	—	—

a 文献 49, b 文献 50

残念なことに、この方法は局在化カルバニオンと非局在化カルバニオンを一まとめに扱っているし、凝集効果の問題もあるから、得られた pK 値には問題がある。

IV. シクロヘキシルアミン中のイオン対酸性度

われわれの研究室では、平衡イオン対酸性度をシクロヘキシルアミン中、式〔10〕にしたがって測定した。

この方法で得られた平衡定数は便宜上、スルホラン水溶液中で H₀ 法によって測定された 9-フェニルフルオレンの 18.49 という値¹⁹⁾ に基いて、適当な水溶液標準状態に対する絶対 pK 値に換算される。シクロヘキシルアミンの pK はかなり高く、式〔6〕で述べたような、多くの化合物において平衡が競合するという問題を避けることができる。これはまた研究対象となった有機セシウム化合物がすくなくとも 10 倍の濃度範囲で Beer の法則に従い、またそのような化合物では反応〔11〕が完結することを示すことからわかる。

セシウム塩の濃度は 10⁻⁴ M 程度と低く抑えられているので、凝集物の問題は無い。さらに有機セシウムイオン対は通常接触型イオン対として存在していることがわかっている^{27,29,51)}。各化合物に対して同じ型のイオン対が関与しているので、類似の炭化水素に対しては式〔10〕で測定した K が、水溶液中での相対的 pK 値を反映することが期待される。

式〔10〕から得られた平衡定数は、注意して空気と湿気を除いた真空中で、あらかじめ計った炭化水素と溶媒、それに、四種の成分のすべてが測定可能な程度の量だけ存在するに足りるリチウムまたはセシウムシクロヘキシルアミドから調製したシクロヘキシルアミン溶液中で測定した。平衡時での二種のアニオンの濃度は溶液の可視スペクトルから求めた⁵²⁾。この方法は、可視領域に吸収を示すような、フルオレンとかポリアリールメタンといった高度に共役した炭化水素一般に用いられる。可視部に吸収を持たない、“見えない”カルバニオンに対しては、単一指示薬法が考案された^{42,53,54)}。指示薬として用いられる適当な炭化水素とそのリチウムまたはセシウム塩の既知量の CHA 溶液に、既知量の試料炭化水素を加える。指示薬カルバニオンの吸光度の減少から式〔10〕に必要な試薬カルバニオン濃度を求める。この方法は現在ではアセチレン類、フルオロベンゼン類、ビシクロアルカン類、複素環化合物に適用された。この方法によってわれわれの研究室で測定した pK 値を表 10~16 にまとめた。ここでは酸性度を式〔12〕によって定義した pK_{CsCHA} として示してある。

R'H としては 9-フェニルフルオレン

同じ定義をリチウム塩と pK_{LiCHA} にも適用できる。pK 値は統計的に補正され、水素 1 個あたりの pK 値となっている。原報ではこの区別がはっきりしていないので再計算した。以下の表にまとめたデータの全ては一貫した

表 10 シクロペンタジエン誘導体の pK 値とスペクトルデータ, 34°C

化 合 物	$\lambda_{\max}(\epsilon)$ CsCHA	pK_{CsCHA} 水素1個 あたり	$\lambda_{\max}(\epsilon)$ LiCHA	pK_{LiCHA} 水素1個 あたり
1,1,3,3-bis(4,5-phenanthrylene)-propene	552(112,000) ^a	12.96 ^b	544(139,000)	11.91 ^{b,c}
1,1,3,3-bis(biphenylene)-propene	553(141,000) ^a	13.47 ^b	556(95,200)	12.50 ^{b,c}
1,3-diphenylindene	384(21,500) 428(21,850)	13.62 ^b	376(22,200) 443(25,900)	13.62 ^{b,c}
1,10-(<i>o</i> -phenylene-7,12-dihydropleiadene	392(14,100) 446(11,350)	15.36 ^b		
470(shoulder) 500 (3,062) 528 (2,538)		15.45 ^d		
9-phenyl-3,4-benzfluorene	382(19,500) 446(1,900) 496(4,500)	15.67 ^b		
cyclopentadiene	—	16.25 ^e		
bis-homo-fluoradene	372(14,700) 402(24,000) 445 (2,285) 478 (2,600) 507 (2,140)	17.26 ^b		
9-phenylfluorene	398(22,300) 456(1,738) 484(2,145) 561(1,677)	(18.49) ^f	452(1,950) 487(2,280) 520(1,690)	(18.49) ^f
3,4-benzfluorene	394(5,070) 483(2,720) 514(2,250)	19.75 ^h	397(4,800) 455(2,140) 465(2,060) 477(2,430) 487(2,600) 508(1,950) 519(2,040)	19.68 ^g
indene	372(1,140)	19.93 ^h	371(1,263)	20.24 ^g
1,2-benzfluorene	426(8,780)	20.35 ^h	425(8,140)	20.27 ^g
9-benzylfluorene	476(1,064) 500(1,425) 536(1,079)	21.27 ⁱ	—	—
9-methylfluorene	477(953) 505(1,170) 541(819)	22.33 ⁱ	481(113) 513(1,353) 552(944)	22.60 ⁱ
9-ethylfluorene	476(890) 505(1,107) 541(775)	22.60 ⁱ	481(1,031) 513(1,353)	22.96 ⁱ
4,5-methylene-phenanthrene	505(6,850)	22.93 ^h	505(7,360)	22.90 ^g
fluorene	447(984) 472(1,200) 504(870)	23.04 ^h	452(1,080) 477(1,300) 510(827)	22.85 ⁱ
2,3-benzfluorene	418(19,300) 599(1,560) 648(1,230)	23.47 ^h	420(22,000) 605(1,710) 657(1,290)	23.46 ^g
9-isopropylfluorene	476(910) 504(1,124) 540(769)	23.20 ⁱ	481(1,020) 513(1,328) 552(916)	23.75 ⁱ
9- <i>tert</i> -butylfluorene	471(925) 496(1,164) 532(795)	24.25 ⁱ	476(1,017) 508(1,293) 546(903)	24.82 ⁱ

a DMSO の吸光率⁵⁰⁾ CHA 中ではジアニオンが生じるので正確な値は得られない。b 文献 15。c CsCHA-CHA 中の結果により、ジフェニルインデンの pK=13.92 を基準とした。d 文献 56。e 文献 16。f H-法の結果に基づき水溶液標準状態の対照値とする¹⁹⁾。g 文献 29。h 文献 27。i 文献 36

表 11 ポリアリールメタン誘導体の pK 値とスペクトルデータ, 34°C

化 合 物	$\lambda_{\max}(\epsilon)$ CsCHA	pK_{CsCHA} 水素1個 あたり	$\lambda_{\max}(\epsilon)$ LiCHA	pK_{LiCHA} 水素1個 あたり
benzanthrene	448(37,200)	21.43 ^a		20.97 ^b
1,1,3,3-tetraphenylpropene	—	—	456(29,800) 495(18,400) 563(36,800)	25.9 ^b
1,1,3,3-triphenylpropene	470(23,500) 556(46,500)	26.59 ^a	470(21,400) 556(46,200)	26.4 ^b
10- <i>p</i> -biphenyl-9,9-dimethyl-9,10-dihydroanthracene	450(32,100)	27.72 ^c	—	—
10-phenyl-9,9-dimethyl-9,10-dihydroanthracene	445(33,600)	28.01 ^c	—	—
9-phenylxanthene	490(19,600) ^d	28.49 ^{a,d}	—	—
<i>p</i> -biphenyl-diphenylmethane	573(44,300)	30.17 ^a	587 ^e	—
9,9-dimethyl-9,10-dihydroanthracene	444(31,600)	30.25 ^c	—	—
9,9,10-trimethyl-9,10-dihydroanthracene	452(31,100)	30.3 ^c	—	—
di- <i>p</i> -biphenylmethane	557(102,000)	30.8 ^c	—	—
5H-dibenzo[a,d]cyclohepta-1,3-diene	460(37,500)	31.2 ^c	—	—
triphenylmethane	442(13,600) 448(28,000)	31.45 ^c	488 ^e	—
5-phenyl-5H-dibenzo[a,d]cyclohepta-1,3-diene	462(39,200)	31.6 ^c	—	—
tri- <i>p</i> -tolylmethane	445(19,300) 496(27,500)	33.04 ^c	—	—
diphenylmethane	443(47,100)	33.38 ^c	443 ^{c,e}	—
5-methyl-5H-dibenzo[a,d]cyclohepta-1,3-diene	472(36,900)	33.6 ^c	—	—
di- <i>o</i> -tolylmethane	449(50,500)	34.8 ^c	—	—
di- <i>p</i> -tolylmethane	446(44,000)	35.1 ^c	—	—
1,1-diphenylethane	447(30,700)	>35.0 ^c	—	—
dixylylmethane	448(46,400)	36.3 ^c	—	—
<i>p</i> -isopropylbiphenyl	494(20,000)	36.8 ^f	—	—
<i>p</i> -ethylbiphenyl	482(37,000)	38.7 ^f	—	—
<i>p</i> -methylbiphenyl	470(39,000)	39.0 ^{c,f}	—	—
toluene	470(qual)	(40.9) ^{c,g}	—	—

a 文献 27, b 文献 29, c 文献 13, d 文献 41, e Beer の法則に従わない, f 文献 57, g 速度酸性度を外挿

表 12 アセチレン誘導体の pK 値, 34°C

化 合 物	$pK_{\text{LiCHA}}^{(42)}$ 水素 1 個あたり
phenylacetylene	23.24
<i>tert</i> -butylacetylene	25.52

表 13 置換ベンゼンの pK 値, 34°C

化 合 物	$pK_{\text{CsCHA}}^{(60)}$ 水素 1 個あたり
pentafluorobenzene	25.81 ^a
pentachlorobenzene	29.88 ^b
1, 2, 4, 5-tetrachlorobenzene	31.14 ^b
1, 2, 3, 4-tetrafluorobenzene	31.52 ^a
1, 3, 5-trichlorobenzene	33.57 ^b
1, 2, 3, 4-tetrachlorobenzene	33.98 ^b
1, 2-difluorobenzene	34.98 ^b
benzene	(43.0) ^{a, b, c}

a 文献 53, b 文献 56, c Brønsted 相関から外挿

表 14 複素環化合物の pK 値, 34°C

化 合 物	$pK_{\text{CsCHA}}^{(60)}$ 水素 1 個あたり
Benzothiazole	28.08 ^a
Thiazole	29.50 ^a
Benzofuran	36.84 ^a
Benzothiophene	37.05 ^a
Thiophene	38.2 ^{a, b}

a 文献 54, b 文献 57

表 15 ジチアン誘導体の pK 値, 25°C

化 合 物	pK_{CsCHA}
	27.3 ^a
	27.5 ^b
	29.6 ^b
	31.1 ^b
	34.0 ^b
	37.8 ^{b, c}
	>38.4 ^{b, c}

a 文献 58, b 文献 59, c 文献 57

表 16 フルオロビシクロアルカンの pK 値, 34°C

化 合 物	$pK_{\text{CsCHA}}^{(60)}$ 水素 1 個あたり
	18.3
	20.5
	20.7
	21.6
	22.3
	23.4

方式に基いている。

V. 非局在化カルバニオン

表 4 のイオン対 pK_{CsCHA} 値と有機物-水混合溶媒または DMSO 系溶媒中のイオン pK 値を比較すると, pK の範囲が 18~25 では一致はきわめてよい。イオン pK 値は H₂ 法で求められ, この方法に用いられる仮定からして, この pK 値は希薄水溶液標準状態に適用できる。すなわちこの値は, もし純水中での測定が可能であったら得られるはずの値を代表している。残念ながら H₂ 法は炭化水素およびそのカルバニオンの活量係数を, H₂ スケールをつくるために用いた指示薬のそれとを相殺することによって成立している。このため結果は, 指示薬として用いる炭化水素のタイプに影響されるので, 水溶液中の pK 値の近似値とみなさざるを得ない。同系列のものを比較する限り, これで十分こと足りる。

CHA 中のセシウム塩 pK 値と“水溶液中の pK 値”との一致は, 高度非局在化カルバニオンでは, 溶媒との溶媒和は対イオンとの静電相互作用と見合う大きさであることを示す。たとえば共役アニオンラジカルを生じるような多環式芳香族炭化水素のポーラログラフ還元電位は, 溶媒には関係ない構造効果を示すことはよく知られている。カチオンとしてセシウムは比較的大きいので, 高度に非局在化した負電荷との相互作用は比較的小さく非特異的である。特異的なイオン対効果は pK_{LiCHA} と比較の際, また二つの分離した荷電領域をもつカルバニオンに認められるが^{15, 51, 61)}, これらの効果は比較的小さ

い。共役カルバニオンに対しては、セシウムイオン対は接触型であり、リチウムイオン対は溶媒分離型である⁵¹⁾。

シクロペンタジエンも種々の角度から検討されている。この炭化水素は水酸化ナトリウム水溶液で測定され、必要な H^- の外挿は短かくてすむので¹⁵⁾、 pK 15.6 は (水素 1 個あたり) 明らかに真の希薄水溶液標準状態にかなり近い。シクロペンタジエンの pK_{CsCHA} 値 16.25 (水素 1 個あたり) は 9-フェニルフルオレンの水溶液中の pK 値は 18.5 という仮定から出発し、一連の炭化水素のイオン対平衡との比較によって得られた。この間接的に得られた値は、水溶液中の測定値に近く、この範囲での炭化水素の pK 値には大きな誤差は無いことがわかる。

pK 値が 25 よりかなり大きい場合は H^- 法と $CsCHA$ 法での pK 対応関係はくずれ始める。たとえばトリフェニルメタンの H^- 法による pK 値は 27.2 で、 pK_{CsCHA} 値 31.45 よりかなり小さい。(表 4)。この差はイオン対相互作用から予想されるものとは逆方向である。トリフェニルメタンはフルオレン誘導体よりは酸として弱いので、電荷の非局在化の程度は小さく、特異的イオン対形成は大きいかもしれないが、反面イオン pK に比べてイオン対 pK を低下させる効果を示す。同じ現象が局在化カルバニオンにも認められる。観測される差は H^- 法が成立しないことを示している。用いた指示薬に対しては外挿はあまりにも長い。実際、 $CsCHA$ スケールをつくるときに用いる指示薬は、測定対象と同種の炭化水素であるから、 $CsCHA$ スケールの上の部分でも、近似的に水溶液標準状態をあらわしている。

この結論はさらに DMSO 中の結果によって支持される。表 3 と 4 にまとめた pK_{DMSO} は、DMSO 標準状態に対するイオン pK である。値の大きさは pK_{CsCHA} 値とは異なるものの、相対的な大きさは接近している。ほとんどの化合物に対して $pK_{CsCHA} - pK_{DMSO} = 2 \sim 3$ である。 pK 単位で約 15 もの範囲で成立するこの比較は、非局在化カルバニオンの安定性は、本質的に溶媒や特定イオン対効果と無関係であることを強調している。

これらの研究の重要な結果は、炭化水素の非局在化カルバニオンの pK 値は特別な効果の存在を確認するために他の型の炭化水素に対する基本的な対照データとなり得るという事実である。対照化合物の H^- 、DMSO、 $CsCHA$ スケールの間に密接な対応関係があるので、原理的には三種のスケールのうちのどれでも用いることができるし、実際に用いられてきた。 pK 値の大きいところでは DMSO スケールは H^- スケールよりも数単位上に伸びているし、 $CsCHA$ スケールはほぼ 10 単位も伸

びている。シクロヘキシルアミンの酸性度は DMSO のそれよりも約 9 pK 単位低い。

VI. 局在化カルバニオン

非局在化カルバニオンに認められた水溶液、DMSO 系およびイオン対系の間の pK 値の間の対応関係は、局在系には全く成立しない。局在系では負電荷はもっと集中しているので、水素結合による溶媒和はイオン対静電相互作用が重要になってくる。非局在化標準に対して、 pK_{DMSO} 値は水溶液中の H^- 値や pK_{CsCHA} 値より高くなる傾向があるので、この種の特定溶媒和効果は、DMSO 中ではそれほど大きくはなさそうである。たとえば、フェニルアセチレンでは $pK_{DMSO} = 26.5$ (表 6)、 $pK_{LiCHA} = 23.24$ (表 12)、 $pK_{ether} = 21$ (表 8) である。非局在化系では 2, 3 単位低いというパターンがはっきりしていたが、この化合物では、 pK_{DMSO} のほうが高い。 Cs 塩の CHA に対する溶解度が低すぎるため、アセチレンのイオン対酸性度を測定するためには Li 塩が必要であるが、一般的結論は変わらない。アセチレンの水溶液中の pK は、水素結合による安定化のため、DMSO では同様に低いと予測できる。

実際、水酸基を持つ溶媒中のイオン対相互作用と水素結合は、 pK 値を同方向に変化させる安定化を導くだけではなく、その変化の大きさも非極在化標準に対してほぼ等しいようである。水中でのクロロホルムの pK は 24 と見積られるが¹⁷⁾、これは pK_{CsCHA} から得られた値 24.4 に近い⁶⁰⁾。

DMSO のような極性非プロトン性溶媒中の pK 値と対応する pK_{CsCHA} の比較によって、カルバニオンの非局在化および局在化状態を見積る有力な方法が得られる。最近の実例は 4-メチル-2, 6, 7-トリチアビシクロ [2.2.2] オクタン (1) である。

DMSO 中の pK は 28.1⁶²⁾ であり、 pK_{CsCHA} 値 27.3⁶³⁾ より高い。この差から、(1) から生じる橋頭位アニオンは局在型であり、イオウへの電荷の共役的非局在化は重要ではない。

VII. 炭化水素の酸性度データの利用

炭化水素の酸性度データの重要な利用法の一つは、前節に述べたように、極性非プロトン性溶媒中の平衡酸性度とイオン対酸性度の比較によるカルバニオンの電子構

造の見積りである。近い将来、この重要な新手法の応用が開発されるのは確かである。

構造がカルバニオンの安定性に及ぼす影響の定量的見積りも利用法の一つである。置換基効果について詳細に論ずるのはこの総説の範囲を越えるが、一、二の問題点だけは指摘しておこう。

カルバニオンの多くは π 電子のみの MO 法計算に適した、高度に非局在化された系である。単純 HMO 計算によると、 pK 値と、炭化水素とその共役塩基の π エネルギー差との間により相関がある^{5, 63-65}。非平面アニオンやヘテロ原子をもつアニオンでは相関は極度に悪く、SCF 法や CNDO 法でも関連ある化合物の間だけに満足すべき相関を与えるが、広い一般性は得られない^{66, 67}。われわれの研究室では目下 *ab initio* 計算をすすめているが、この方法はより広い一般性を与えてくれるであろう。

置換基効果については、いくつかの系において Hammett 型の相関によって検討された。9-アルキルフルオレンの pK_{CsCHA} 値は、Taft の σ^* (誘起効果パラメータ) とよい相関を示す³⁹。この相関から *tert*-ブチル基がずれるのは、立体障害効果のはっきりしたあらわれである。

ハロゲン置換ベンゼンの pK_{CsCHA} 値は、この系における誘起効果の性質と重要性を示してくれる。表13に示した結果を“部分平衡因子”に換算してみると、フッ素や塩素の置換基効果が $o \gg m > p$ であることがはっきりわかる^{53, 56}。また *o*-F 基は *o*-Cl 基より大きな効果を持つ。これらの場合における“誘起効果”は主として“場(field)効果”であることが示され、Kirkwood-Westheimer 模型に基づいて計算した静電エネルギーと、よい定性的関係が得られる⁵⁸。ピシクロアルカン中のフッ素置換基の効果も同じような静電モデルで説明できる⁶⁰。この種の研究から予測できる言がらの内容から考えて、直接に平衡を測定することのできない弱い酸性度の飽和炭化水素にも以下のように応用できる見通しがついた。

きわめて酸性度の低い炭化水素は速度酸性度すなわち水素同位体の交換速度の測定によって求められる、炭化水素からのプロトン移動の速度を用いて研究される。類似している一群の炭化水素に対して、速度酸性度と平衡酸性度の間に Brønsted 関係ないし相関を定め、この相関を酸性が弱い場合直接平衡法で測定できない類似化合物に拡張することは重要な課題である。最近 CHA 中でのアリールメタンと LiCHA の交換速度と、より酸性の強いアリールメタンの平衡 pK_{CsCHA} 値との比較に基づいて、トルエンの pK_{CsCHA} 値は 40.9 であるとされた⁵⁰。

メタノール-ナトリウム メトキシド中でのフルオロベンゼンの交換速度と CHA 中での $CsCHA$ の平衡データとの比較に基づいて、ベンゼンの pK_{CsCHA} 値は 43.0 とされた⁵³。またクロロベンゼンはフルオロベンゼンと同じ Brønsted プロット上にのっているらしく、ハロベンゼン類は全て同じ機構でプロトン移動をおこなうことを示す。ベンゼンの pK_{CsCHA} に外挿してみると、二つの系列に対して同一結果が得られる⁵⁰。

構造の効果を示すもう一つの例は、フェニル置換基の回転エントロピー効果である¹³。炭化水素の平衡酸性度がすでに手に入り、さらに近い将来には種々の溶媒系での値も得られるようになれば、構造が安定性や反応性に与える影響を研究する物理有機化学がその価値を示す新しい分野が開けるだろう。

過去 10 年間 本研究室でおこなわれた炭化水素の酸性度に関して、NIH から研究費 (GP-12855) の交付を受けた。(昭和 50 年 10 月 1 日受理)

読者のあとしき 本年 3 月「酸塩基特集号」の原案ができた際、炭化水素の酸性度についての総説の執筆をお願いできる方を Streitwieser 教授に照会したところ、教授自身が“Accounts of Chemical Research”に執筆を予定している総説を利用してもよいというご回答を得たのが、本稿を特集号に掲載できるようになったきっかけである。実は Accounts 誌のほうの期限はまだまだ先であったが、特集号に間に合わせるために、無理にお願いして早目に書き上げて頂いた。重ね重ねのお願いを心よく引受けて下さった Streitwieser 教授に心から感謝する。

また Accounts 誌よりも先に翻訳を協会誌に掲載することをお許し下さった American Chemical Society および Accounts 誌の編集長 Bunnett 教授にもあわせて感謝する。

文 献

- 1) A. Streitwieser Jr., J.H. Hammons, *Prog. Phys. Org. Chem.* **3** 41 (1965)
- 2) D.J. Cram, “*Fundamentals of Carbanion Chemistry*” Academic Press, New York, N.Y. (1965)
- 3) J.R. Jones, “*The Ionisation of Carbon Acids*” Academic Press, New York, N.Y. (1973); R. P. Bell, “*The Proton in Chemistry*” 2nd Ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1973)
- 4) たとえば H.F. Ebel, “*Die Acidität der CH-Säuren*” Thieme Verlag, Stuttgart (1969); M. Schlosser, “*Polare Organometalle*” Springer-Verlag, Berlin (1973)
- 5) H. Fischer, D. Rewicki, *Prog. Org. Chem.* **7** 116 (1968)

- 6) J.R. Jones, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **25** 365 (1971); *Prog. Phys. Org. Chem.* **9** 241 (1972)
- 7) J. R. Murdoch, A. Streitwieser Jr., *Intra-Science Chem. Rept.* **7** 45 (1973)
- 8) M. Szwarc, A. Streitwieser Jr., P.C. Mowery, in "Ions and Ion Pairs in Organic Reactions" M. Szwarc, ed., Vol. 2, Wiley-Interscience, New York, N.Y. (1974); Chapt. 2.
- 9) J.M. Mallan, R.L. Bebb, *Chem. Rev.* **69** 693 (1969)
- 10) たとえば J.I. Brauman, L.K. Blair, *J. Amer. Chem. Soc.* **93** 4315 (1971); D.K. Bohme, E. Lee-Ruff, L.B. Young, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** 5153 (1972)
- 11) R.F. Cookson, *Chem. Rev.* **74** 5 (1974)
- 12) J.H. Takemoto, J.J. Lagowski, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** 3785 (1969)
- 13) A. Streitwieser Jr., J.R. Murdoch, G. Häfeli-nger, C.J. Chang, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 4248 (1973)
- 14) A. Streitwieser Jr., C.J. Chang, A.T. Young, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** 4888 (1972)
- 15) A. Streitwieser Jr., C.J. Chang, W.B. Holly-head, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** 5292 (1972)
- 16) A. Streitwieser Jr., L.L. Nebenzahl, *J. Amer. Chem. Soc.* 投稿中
- 17) Z. Margolin, F.A. Long, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 2757 (1973)
- 18) C.H. Rochester, "Acidity Functions" Academic Press, New York, N.Y. (1970)
- 19) C.H. Langford, R.L. Burwell, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **82** 1503 (1960)
- 20) G.W. Wheland, J. Farr, *J. Amer. Chem. Soc.* **65** 1433 (1943); R.S. Stearns, G.W. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.* **69** 2025 (1947)
- 21) C.D. Ritchie, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** 6749 (1969)
- 22) F.G. Bordwell, J.E. Bartness, G.E. Drucker, Z. Margolin, W.S. Mathews, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** 3226 (1975)
- 23) C.D. Ritchie, R.E. Uschold, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** 1721 (1967)
- 24) C.D. Ritchie, R.E. Uschold, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** 2752 (1967)
- 25) C.D. Ritchie, R.E. Uschold, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** 2821 (1968)
- 26) C.D. Ritchie, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** 6749 (1969)
- 27) A. Streitwieser Jr., E. Cuiffarin, J. H. Hammons, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** 63 (1967)
- 28) A. Streitwieser Jr., J.I. Brauman, J.H. Hammons, A.H. Pudjaatmaka, *J. Amer. Chem. Soc.* **87** 384 (1965)
- 26) A. Streitwieser Jr., J. H. Hammons, E. Cuiffarin, J.I. Brauman, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** 59 (1967)
- 30) E.C. Steiner, J.M. Gilbert, *J. Amer. Chem. Soc.* **87** 382 (1965)
- 31) K. Bowden, R. Stewart, *Tetrahedron* **21** 261 (1965)
- 32) E.C. Steiner, J.D. Starkey, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** 2751 (1967)
- 33) K. Bowden, A.F. Cockerill, *Chem. Commun.* **1967** 989
- 34) K. Bowden, A.F. Cockerill, *J. Chem. Soc. (B)* **1970** 173
- 35) A.F. Cockerill, J.E. Lamper, *J. Chem. Soc. (B)* **1971** 503
- 36) A. Streitwieser Jr., C.J. Chang, D.M.E. Reuben, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** 5730 (1972)
- 37) R. Kuhn, D. Rewicki, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **704** 79 (1967); **706** 250 (1969)
- 38) F.G. Bordwell, R.H. Imes, E.C. Steiner, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** 3905 (1967)
- 39) F.G. Bordwell, W.S. Matthews, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** 1214 (1974)
- 40) F.G. Bordwell, W.S. Matthews, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** 1216 (1974)
- 41) J.R. Murdoch, Dissertation, Univ. of Calif., Berkeley (1974)
- 42) A. Streitwieser Jr., D.M.E. Reuben, *J. Amer. Chem. Soc.* **93** 1794 (1971)
- 43) たとえば B.J. Wakefield, "The Chemistry of Organolithium Compounds" Pergamon Press, Oxford (1974)
- 44) J. Smid in "Ions and Ion Pairs in Organic Reactions" M. Szwarc, ed., Vol. 1, p. 85 (1972) Wiley-Interscience, New York
- 45) J.B. Conant, G.W. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.* **54** 1212 (1932)
- 46) W.K. McEwen, *J. Amer. Chem. Soc.* **58** 1124 (1936)
- 47) D.E. Applequist, D.F. O'Brien, *J. Amer. Chem. Soc.* **85** 743 (1963)
- 48) R.M. Salinger, R.E. Dessey, *Tetrahedron Lett.* **1963** 729
- 49) D.J. Schaeffer, *Chem. Commun.* **1970** 1043
- 50) A. Streitwieser, Jr., M.R. Granger, F. Mares, R.A. Wolf, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 4257 (1973)
- 51) A. Streitwieser Jr., C.J. Chang, W.B. Holly-head, J.R. Murdoch, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** 5288 (1972)
- 52a) G. Häfeli-nger, A. Streitwieser, Jr., *Chem. Ber.* **101** 657 (1968)
- b) G. Häfeli-nger, A. Streitwieser, Jr., *Chem. Ber.* **101** 672 (1968)
- c) G. Häfeli-nger, A. Streitwieser, Jr., *Chem. Ber.* **101** 2785 (1968)
- 53) A. Streitwieser Jr., P.J. Scannon, H.M. Niemeyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** 7936 (1972)
- 54) A. Streitwieser Jr., P. J. Scannon, *J. Amer.*

- Chem. Soc.* **95** 6273 (1973)
- 55) R. Kuhn, D. Rewicki, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **690** 50 (1965)
- 56) L.L. Nebenzahl, Dissertation, Univ. of Calif., Berkeley (1975)
- 57) F. Guibé, 未発表
- 58) S.P. Ewing, Dissertation, Univ. of Calif., Berkeley (1974)
- 59) A. Streitwieser Jr., S. P. Ewing, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** 190 (1975)
- 60) A. Streitwieser Jr., D. Holtz, G. R. Ziegler, J.O. Stoffer, M.L. Brokaw, F. Guibé, *J. Amer. Chem. Soc.* 投稿中
- 61) J. R. Murdoch, A. Streitwieser Jr., *Intra-Science Chem. Rept.* **7** 45 (1973)
- 62) F. Bordwell, 私信
- 63) A. Streitwieser Jr., *Tetrahedron Letters* **6** 23 (1960)
- 64) A. Streitwieser Jr., "*Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*" J. Wiley and Sons, New York (1961); Chapter 14
- 65) K. Bowden, A.F. Cockerill J.R. Gilbert, *J. Chem. Soc. B*, **1970** 179
- 66) M.J.S. Dewar, C.C. Thompson Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **87** 4414 (1965)
- 67) A. Streitwieser Jr., P.C. Mowery, R.G. Jesaitis, J.S. Wright, P.H. Owens, D.M.E. Reuben, Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry, **2** 160 (1970)

「有機合成化学協会誌」合本ファイル

「有機合成化学協会誌」合本ファイル1部に1ヵ年分(12冊)がとじられるようになっています。
合本ファイル**1部400円**(送料実費下表参照)の上, 前金にてお申込み下さい。

小包料金表

(単位円)

地帯別	地帯内都道府県名	1~4部 1 Kgまで	5~9部 2 Kgまで	10~14部 3 Kgまで	15~19部 4 Kgまで
第1地帯	東京都23区内	250	300	350	400
	東京都下, 山形, 宮城, 福島, 栃木, 茨城, 群馬, 埼玉, 千葉, 神奈川, 新潟, 長野, 山梨, 静岡, 富山, 石川, 岐阜, 愛知, 滋賀, 三重	350	420	490	560
第2地帯	青森, 岩手, 秋田, 福井, 京都, 奈良, 兵庫, 大阪, 和歌山, 鳥取, 島根, 岡山, 広島, 四国4県	450	520	590	660
第3地帯	北海道, 山口, 九州7県, 沖縄県	550	620	690	760