電 解 系 酸 触 媒 反 応

—— 電解による強酸性反応場の調製と、その活用 ——

宇 根 山 健 治*

Electrogenerated Acid (EGA) Catalyzed Reaction.

—— How to generate EGA and how to utilize it ——

Kenji UNEYAMA*

This review summarizes: (1) electrolysis conditions useful for the effective generation of electro-generated acid (EGA), (2) discussion on the generation mechanism of EGA, and (3) the recently developed EGA-catalyzed reactions for the selective organic functional group transformation.

1. EGA とは

電解反応の特徴ある反応の1つとして、電極近傍の特異な反応場での触媒的反応がある。溶液に陽陰両極を置き、通電すると、陽極近傍は酸性に、一方、陰極近傍は塩基性を帯びる現象は古くから知られていた。溶液系全体として中性を保つ場合でも、局所的には、強酸性および強塩基性反応場を夫々、陽陰極近傍に作り出すことができる。このような特異な反応場を有機合成に活用できることが次第に明らかになりつつある。

電解により陽極側で生ずる酸(以後、EGA と略す)を活用した有機合成に関する研究は、誕生間もないものであり、文献も限られているが、今後の発展が期待される新しい分野であるので、1980年代に見い出された反応を中心に、EGA に期待できる多彩な可能性を展望する。

2. EGA 生成の条件

まず、どのような電解条件で EGA が生成するかを述べる。1972年、Mayeda と Miller¹⁾ は (式 1) に示す、Nyberg の研究²⁾ に疑問を持ち、EGA の可能性を示唆した。すなわち、1 を MeCN-H₂O-NaClO₄-(Pt) 系で電解すると、優先的に 3 が生成し、Et₄NBF₄ を用いると 2 を与える。Nyberg は、Et₄NBF₄ が水と相互作用し、電気 2 重層に取り込むため、電解酸化で生じたベンジルカチオンと水との反応で、2 を優先的に与えると説明し

た。一方、Miller は、(イ) 2 が電解中で 3 に変換すること、(ロ) ClO₄⁻ 塩でも対陽イオンの種類により 2 が主生成物となること、(ハ) Bu₄NBF₄ を用いても、分離セルでは陽極室で 3 が主に生成すること (表 1)、を明らかにし、EGA 触媒により、動力学的生成物 2 が熱力学的生成物 3 になることを示した。同様に、ベンジルア

Table 1 Electrooxidative transformation of hexamethylbenzene 1 into 2 and 3^{a)}.

Electrolyte	Product ratio	
	2	3
LiClO ₄	5	95
NaClO ₄	5	95
Bu ₄ NClO ₄	77	23
NaBF ₄	60	40
Bu ₄ NBF ₄	82	18
Bu ₄ NBF ₄ ^{b)}	5	95

a) In an undivided cell with MeCN-H₂O (99.6 : 0.4)

b) In a divided cell

* 岡山大学工学部工業化学科 ()

* Department of Industrial Chemistry, School of Engineering, Okayama University ()

ルコールも MeCN-LiClO₄ 系での電解で、ベンジルアセトアミドに変わる^{3,4)}。電解終了後の溶液の pH は、LiClO₄, Bu₄NBF₄ 系で夫々、2.19, 3.93 と測定されており、MeCN-LiClO₄ 系はかなり強酸を生成している。支持塩と溶媒の組み合わせにより、EGA の性質は千差万別であり、従って、EGA により誘起される反応の生成物選択性に大きく影響する。そこで (式2) に示すオキシラン4のケトン5への変換について、支持塩と溶媒を系統的に調べた結果を示す⁵⁾。

Table 2 Effect of solvents and electrolytes for EGA catalyzed transformation of 4 into 5.

Electrolyte	Solvent	F/mol	5 Yield (%)
LiClO ₄	THF	0.03	86
	CH ₂ Cl ₂	0.06	91
NaClO ₄	THF	0.04	83
Mg(ClO ₄) ₂	THF	0.04	79
Et ₄ NClO ₄	CH ₂ Cl ₂	0.5	87
LiBF ₄	THF	0.9	62
Et ₄ NOTs	CH ₂ Cl ₂	3.1	12 ^{a)}
Et ₄ NBr	CH ₂ Cl ₂	0.3	0
CF ₃ CO ₂ Li	CH ₂ Cl ₂ -THF	4.5	0

a) Allyl alcohol 11 was obtained as a major product (57%).

まず、(式2)の反応が EGA により触媒されていることは、次の (イ)~(ニ)の事実より明らかである；(イ) 電解しないと、反応は起きないが、極少量の通電 (0.01 F/mol) で反応が完結する、(ロ) 陽陰極分離セルを用いると、陽極室でのみ反応が起る、(ハ) 前もって溶液を電解した後、基質4を加えて、かきまぜると反応する (前電解条件)、(ニ) 1 当量のピリジンを加えておくと反応は起きない。表2に支持塩の効果を示す。過塩素酸の金属塩はいずれも、極少量の電流量で5を与えるが、EGA の発生に好ましいことがわかる。Et₄NClO₄, LiBF₄ は5を与えるが、電流効率が LiClO₄ より低い。Et₄NOTs では、さらに電流効率が落ち、生成物も異なる。Et₄NBr, および CF₃CO₂Li では、EGA の発生に必要な水の酸化が抑えられ、代って Br⁻, CF₃CO₂⁻ が放電するものと考えられる⁶⁾。LiClO₄ を用いても、MeOH あるいは MeCN 中では全く (式2) の反応は起

らない。好ましい溶媒として、CH₂Cl₂ (91%), ClCH₂CH₂Cl (95%), THF (85%), Me₂CO (75%), ならびに AcOEt (76%) などがあげられる。アセトン中では4の開環はスムーズに進むが、相当するアセトニド10を与える。

上記の結果を、EGA の強さの目安として、まとめてみると図1のようになる。上段の支持塩と溶媒を組み合わせると強い EGA が調製できる。しかし、EGA により誘起される反応の生成物選択性は、支持塩と溶媒に著しく影響されるので、この点を考慮して選択する必要がある。

Fig. 1 An estimated order of electrolytes and solvents, of which combination generates strong EGA.

Simonet らは、(式2)と関係深い、6 → 9 の開環転位反応を、カチオンラジカル7を経る電子移動型連鎖反応であると説明している⁷⁾。著者らが追試したところ、前電解条件でも、9 を好収率で与えることから、EGA の反応と考える方が妥当であろう。

3. EGA 生成の機構

同じ過塩素酸塩でも、LiClO₄ と Et₄NClO₄ では EGA

の強さは著しく違う。例えば $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-LiClO}_4$ 系で考えると、まず、 Li^+ が陰極で還元され、 Li 金属となる（実際、長時間の通電では陰極白金板が黒くなり、金属リチウムの析出が見られる）。プロトン源がなければ、析出した金属リチウムは溶液内へ溶出しないため、塩基を生成しない。一方、陽極側では、対イオンを失なった ClO_4^- イオン (Miller によると Unbuffered perchlorate と表現されている¹¹⁾) が溶液に含まれる極少量の水と反応して HClO_4 と OH^- を生成し (式 4)、後者は陽極

酸化により、ヒドロキシラジカルあるいは酸素発生として消費されると⁹⁾、反応系全体は酸性となる。特に、陽極近傍は HClO_4 が局在することになり、強酸性反応場を作り出す (図 2)。一方、 MeOH-LiClO_4 系では、陰極で生成したリチウムは直ちに反応して塩基を生成するので、反応系は中和され、EGA の生成は期待できないかに思われる。しかし、後述するごとく、 MeOH 中でも EGA 触媒と考えられる反応が起っている例がある。従って、 MeOH 中でも通電時では、陽極近傍が局所的に酸性となっており、陽極近傍での EGA 触媒反応は十分起りうる可能性がある。

MeCN-NaClO_4 系でも強い酸が生成することが知られている¹⁾。陽極酸化で生じたラジカル $\text{ClO}_4^\cdot$ の水素引き抜きによる HClO_4 の生成機構が提案されているが、

in Aprotic Solv.

in Protic Solv.

Fig. 2 A schematic presentation on the mechanism of EGA generation.

スクシノニトリルの生成は確認されていない⁹⁾。また、ラジカル $\text{ClO}_4^\cdot$ の ESR での追跡も試みられているが¹⁰⁾、 ClO_2 からのラジカルと区別がついていないようである (式 5)。

$\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-R}_4\text{NClO}_4$ 系では、反応系は酸性にはなるが、 LiClO_4 系より酸性の程度は著しく弱い。これは、 $\text{R}_4\text{N}^\oplus$ の陰極還元により、 R_3N が生じ、部分的に EGA を中和してしまうためと考えられる¹²⁾。そこで、陽陰極分離セルを用いると、 Bu_4NClO_4 を用いても陽極側で強い EGA を調製できる。陰極で生成したアミンが陽極に拡散するのが妨げられるためであろう。

無水の過塩素酸は、 AgClO_4 に乾燥 HCl を作用して調製される¹³⁾ が、 HCl の混入を妨ぎがたく、この方法は汎用性に劣る。電解法は、これに代替する簡便な方法として、利用されるだろう。

4. EGA で何ができるか—有機合成への活用—

EGA を有機合成に活用し、従来の均一系触媒反応とは異なった、特長ある反応を引き出した例を紹介する。

4.1. $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-LiClO}_4$ およびアセトン- LiClO_4 系

同じオキシラン 4 の開環であっても、中間体カルベニウムイオンを効果的に捕捉すると 5、10 および 11 を選択的に調製できる。5 の調製には、高濃度の ClO_4^- イオンが CH_2Cl_2 、 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、THF などの溶媒中にあると都合良い。EGA の作用で開環して生ずる炭素陽イオンを ClO_4^- が捕捉し、熱力学的に安定な生成物を与えるように、脱プロトン化をうながす。炭素陽イオンと ClO_4^- イオンとの相互作用については、幾つかの研究例^{13,14)} があり、共有結合生成物の単離も報告されている¹⁵⁾。ところで、4 → 5 の変換を従来の均一系触媒で行

うと, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (45%), 60% HClO_4 (77%), TsOH (47%), $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$ (77%) となり, EGA 法 (91%) が優れていることがわかる。アセトニド **10** の調製には, EGA 生成に必要最少限度 (1 モル% 程度) の LiClO_4 または $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ があればよい。この系では, 炭素陽イオンの捕捉に, ClO_4^- に代ってアセトンのカルボニル酸素がその役目をはたす⁵⁾。 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl-Et}_4\text{NOTs-NaOTs}$ 系では, TsO^- による付加-脱離機構を経て, アリルアルコール体 **11** を与える¹⁶⁾。 **4** → **11** の変換については, LiNR_2 , DATMP , 9-BBN OTf , TMSOTf , ($i\text{-PrO}$) $_4\text{Ti}$ などを用いる方法が知られているが, 電解法はそれらに代替する簡便な方法である。

ポリイソプレニドの生合成類似型環化反応は, $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl-LiClO}_4\text{-Et}_4\text{NClO}_4$ 系で有利に進む¹⁷⁾。一般に, **12** → **13** の変換には濃硫酸あるいは SnCl_4 が多用されるが, 後処理の中和工程が容易でない。EGA 法では, 極少量の酸で反応が完結するので, 中和は少量のピリジンの添加で済み, 硫酸あるいは SnCl_4 に匹敵する収率が得られる¹⁸⁾。

アセタール **16** のヒドロシランによる還元 (式 8)¹⁹⁾, ならびにシアノ化 (式 9)²⁰⁾ も EGA が仲立ちをする。**18** のシアノ化は位置選択的に起る。 LiBF_4 あるいは Et_4NOTs では原料回収となる。エノールシリルエーテル **20** とアセタール **21** の交差アルドール縮合は $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-LiClO}_4\text{-Et}_4\text{NClO}_4$ 系で, -78°C でスムーズに進む²¹⁾。 ι -メントン **23** はイソプロピル基の立体配置を保持して, エチレンアセタールに変換できる²²⁾。

アルコールのテトラヒドロピラニル化を, より温和な条件で行うため, ピリジニウム α -トルエンスルホナートあるいは $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SO}_4$ などが触媒として用いられている。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-LiClO}_4\text{-Et}_4\text{NClO}_4$ 系による EGA を利用すると効率よく THP 化できる (式 12)²³⁾。また, 脱

THP 化には MeOH-LiClO_4 系が優れている。

次に, EGA を用いる官能基変換をテルペン合成の工程に効果的に組み入れた例を紹介する。ネロリドール

27 のビサボロール 28 への変換には、アセトン-LiClO₄ 系が優れている。従来、27 のルイス酸あるいはブレンステッド酸との反応では、28 を収率よく製取できず、主生成物はビサボレン 29 とセドレンであった。この反応のむつかしさは、一旦、3 級の水酸基を酸触媒ではずし、環化後再び水酸基をもどして、3 級アルコールで反応を終結させることである。30 を効果的にアセトンで捕捉させ、引き続き加水分解が起ると 28 となる²⁴⁾。ドリコール合成中間体の光学活性 C₈ 合成ブロック 34 は、S-シトロネロール 31 の電解オキシセレン化²⁵⁾を経て、EGA で脱水する工程を活用して得られる²⁶⁾。ホップの香気成分カラハナエノン 40 の合成は、35 に電解反応と熱反応を巧みに組み合わせると良い²⁷⁾。光学活性ローズオキシンド 43 は 41 より 2 工程の電解反応で合成できる²⁸⁾。

4.2. MeOH-LiClO₄ 系 MeOH-LiClO₄ 系では

CH₂Cl₂-LiClO₄ 系に比べ、バルク 溶液中での EGA の生成量は少ないが、基質の酸化と平行して、陽極近傍で EGA 触媒反応が起る可能性がある。 α -ヒドロキシカルボニル化合物の炭素-炭素結合開裂は、その好例であろう。44 を MeOH-LiClO₄-(Pt) 系で 4~7 F/mol 通電すると好収率でケトエステル 45 を得る。陽極近傍での EGA の作用で、ヘミアセタール 46 が生じ、続いて酸化開裂が進むと考えられる²⁹⁾。1,2-ジオールは MeOH-Et₄NOTs 系での電解酸化で相当するケトンを与えるが³⁰⁾、44 は同一電解系では炭素-炭素結合開裂を起しにくいので、MeOH-LiClO₄ 系での EGA によるヘミアセタール化が重要であることがうなずける。同様に、エポキシケトン 48 の開裂では、LiClO₄ (90%)、および LiBF₄ (85%) が有効であるが、CF₃CO₂Li (16%)、および Et₄NOTs (0%) は良くない。この手法を用いて、L-カルボン 50 から光学活性菊酸³¹⁾、抗生物質マリノグリド 54³²⁾ の合成に成功している。

52

53

54

支持塩と溶媒の組み合わせで生成物が著しく違う例を次に示す。55 を MeOH-AcOH-LiClO₄ (Pt) 系で分離セルで電解酸化すると収率 74% で 56 を与える³¹⁾。一方, AcOH-Et₄NOTs (炭素電極) 系を用いた単一槽での電解では 57 (90%) が主生成物となる³³⁾。いずれも, ECE (Electron transfer-Chemical-Electron transfer) 機構による中間体, α-アセトキシおよび α-メトキシケトンがまず生成するので, 前者の条件では, EGA の作用により, ヘミアセタールを経て, さらに炭素-炭素結合開裂が進んだものと考えられる。

55

56

57

その他, MeOH-LiClO₄ または Et₄NClO₄ 系で起る EGA 触媒反応としては, アミノ糖の位置選択的エステル交換³⁴⁾, トリシクロ [4.1.0.0^{2,7}] ヘプタンの 2-メトキシノルカランへの変換³⁵⁾, ベンゾキノンビスアセタール 60 の 61 への変換³⁶⁾, などがある。58 を通常の p-TsOH でエステル交換すると, 1-位以外のエステル基も反応するが, 電解ではアセトアミド部分を酸化することなく選択的に 59 を与える。メタノール以外に EtOH または PrOH を用いて, 62 をエステル交換できる²³⁾。

58

59

60

61

62

63

4.3. MeCN-LiClO₄ 系 MeCN-LiClO₄ 系の電解で EGA が生ずることは Miller がすでに報告しているが¹⁾, その酸性の強さは, CH₂Cl₂-LiClO₄ 系より弱い。64 を MeCN-LiClO₄ または MeCN-*t*-BuOH (9:1)-LiClO₄ 系で電解酸化すると, 一挙にビタミン K₃ 65 を与える。支持塩として, LiClO₄ (94%), Et₄NClO₄ (88%), LiBF₄ (93%), CF₃CO₂Li (66%) が良い。しかし, Et₄NOTs を用いると 66 が主生成物となる [66 (74%), 65 (7%)]。MeOH-Et₄NOTs 系では 66 で反応が止まり (95%), 65 は全く生じない。これらの事実は, MeCN-LiClO₄ 系では EGA 触媒により一旦生成した 66 が 67 に異性化し, さらに酸化を受けたものと解釈できる³⁷⁾。アレン 68 の芳香族化³⁸⁾, カルボジイミド 71 の水和反応も MeCN 中で起る EGA 触媒反応と思われる³⁹⁾。

64

65

66

67

68

69

70

5. 結 び

以上述べたごとく、白金を電極として電解すると、陽極側に、支持塩と溶媒の組み合わせにより、有機合成に様々な活用できる EGA が生成する。特に、酸の強さという点に注目すると、非プロトン性溶媒-金属過塩素酸塩系が強力な酸性反応場を形成する。一方、生成物選択性に焦点をあてて、EGA をながめると、(イ) EGA (HX と表わす) の共役塩基 (X^-) の種類、(ロ) 溶媒の種類、が共に重要な因子となる。(イ)、(ロ) 以外に、(ハ) 支持塩の濃度、(ニ) 陽陰極室の分離の有無、(ホ) 溶媒および支持塩の乾燥の程度、(ヘ) 前電解または電解中で生じた EGA の使い分け、なども反応に影響を与える因子として見逃せない。

EGA を積極的に活用する場合は勿論であるが、通常の電解酸化反応では、意図した酸化反応と平行して、EGA の生成が起るので、酸に不安定な基質ならびに生成物を取り扱う場合は、この点を充分考慮して支持塩と溶媒を選ぶことが大切である。この拙文が、EGA の理解と、その有機合成への活用の手引きとなれば幸いである。最後に、EGA の化学を初めて成書の中で取り上げている専門書が出版されたので記しておく⁴⁰⁾。

(昭和 60 年 2 月 14 日受理)

文 献

- 1) E. A. Mayeda, L. L. Miller, *Tetrahedron*, **28**, 3375 (1972)
- 2) K. Nyberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 774
- 3) E. A. Mayeda, L. L. Miller, J. F. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6812 (1972)
- 4) 0.1~0.5 M H_2O -MeCN- NaClO_4 系では、1 以外のポリメチルベンゼンでも、アセトアミド生成物が優先する。L. Ebersson, B. Olofson, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 2355 (1969)
- 5) K. Uneyama, A. Ishimura, K. Fujii, S. Torii, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2857 (1983)
- 6) MeCN-*t*-BuOH- $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 系で EGA 触媒が見られた例がある。文献 37
- 7) J. Delaunay, A. Lebouc, A. Tallec, J. Simonet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 387
- 8) L. C. Portis, J. C. Roberson, C. K. Mann, *Anal. Chem.*, **44**, 294 (1972)
- 9) J. P. Billon, *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 486 (1963)
- 10) A. H. Maki, D. H. Geske, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1356 (1959)
- 11) C. D. Russell, *Anal. Chem.*, **35**, 1291 (1963)
- 12) L. Horner, H. Lund, "Organic Electrochemistry" Ed. by M. M. Baizer, Marcel Dekker, Inc., New York, 1973
- 13) Y. Pocker, R. F. Buchholz, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2075 (1970)
- 14) B. Rickborn, R. M. Gerkin, *ibid.*, **90**, 4194 (1968); Y. Pocker, B. P. Ronald, *ibid.*, **102**, 5311 (1980); R. E. Gillilan, T. M. Pohl, D. L. Whalen, *ibid.*, **104**, 4481 (1982); C. Battistini, P. Cratti, M. Ferretti, F. Macchia, *J. Org. Chem.*, **25**, 4067 (1977)
- 15) N. S. Zefirov, A. S. Kozmin, V. V. Zhdankin, A. V. Nikulin, N. V. Zyk, *J. Org. Chem.*, **47**, 3679 (1982); N. S. Zefirov, A. S. Kozmin, V. V. Zhdankin, *Tetrahedron*, **38**, 291 (1982)
- 16) K. Uneyama, N. Nisiyama, S. Torii, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4137 (1984)
- 17) K. Uneyama, A. Ishimura, S. Torii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 7 月号 (1985)
- 18) S. Torii, K. Uneyama, M. Ishihara, *Chem. Lett.*, **1975**, 479; S. Torii, K. Uneyama, I. Kawahara, M. Kuyama, *ibid.*, **1978**, 455
- 19) S. Torii, T. Inokuchi, H. Horike, Unpublished result
- 20) S. Torii, T. Inokuchi, T. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **1984**, 897
- 21) S. Torii, T. Inokuchi, H. Horike, *The 50th Annual Meeting of the Chem. Soc. Jpn.*, **3S39** (1985)
- 22) S. Torii, T. Inokuchi, *Chem. Lett.*, **1983**, 1349
- 23) S. Torii, T. Inokuchi, K. Kondo, H. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 1347 (1985)
- 24) K. Uneyama, Y. Masatsugu, T. Ueda, S. Torii, *Chem. Lett.*, **1984**, 529
- 25) S. Torii, K. Uneyama, M. Ono, T. Bannou, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4606 (1981)
- 26) K. Uneyama, H. Matsuda, S. Torii, *J. Org. Chem.*, **49**, 4315 (1984)
- 27) K. Uneyama, T. Date, S. Torii, *J. Org. Chem.*, **50**, 8 月号 (1985)
- 28) K. Uneyama, S. Torii, Unpublished result
- 29) S. Torii, T. Inokuchi, R. Oi, *J. Org. Chem.*, **47**, 47 (1982)
- 30) T. Shono, Y. Matsumura, T. Hashimoto, K. Hikino, H. Hamaguchi, T. Aoki, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2546 (1975)
- 31) S. Torii, T. Inokuchi, R. Oi, *J. Org. Chem.*, **48**, 1944 (1983)
- 32) S. Torii, T. Inokuchi, K. Yoritaka, *ibid.*, **46**, 5030 (1981)
- 33) T. Shono, Y. Matsumura, Y. Nakagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3532 (1974); T. Shono, M.

- Okawa, I. Nishiguchi, *ibid.*, **97**, 6144 (1975)
- 34) T. Imagawa, Y. Nakashima, M. Kawanishi, *Chem. Lett.*, **1980**, 1609
- 35) P. G. Gassman, R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1308 (1979)
- 36) S. Torii, T. Inokuchi, K. Kondo, Y. Hirata, Unpublished result
- 37) S. Torii, H. Tanaka, S. Nakane, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1673 (1982)
- 38) J. Y. Becker, B. Zinger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1982**, 395
- 39) J. Y. Becker, B. Zinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2327 (1982)
- 40) S. Torii, "Electroorganic Synthesis Part I, Oxidation Methods and Application", Verlag Chemie, Weinheim (1985)

協会誌バックナンバー在庫表

下記のバックナンバーが在庫致しておりますので、ご希望の方は代金（現金書留）を添えてお申し込み下さい。

(昭和60年6月現在)

巻 数	年 号	在 庫 月 号	定 価	送 料
第 37 巻	昭 54 年 '79	1 2 3 4 5 — 7 8 9 — — —	900 円/冊	(送料共)
38	55 '80	1 2 3 — 5 6 — — — — — 12	"	"
39	56 '81	1 — — — — 6 7 8 9 10 — —	1,200 "	"
40	57 '82	— — 3 — — — 7 — 9 10 — 12	"	"
41	58 '83	— 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	"	"
42	59 '84	1 — — — — 6 7 — 9 10 — 12	"	"
43	60 '85	— 2 — 4 5 6	"	"

特	38— 6 「新製品・新プロセス開発の背景」	2,000 円/冊	(送料共)
	39— 6 「80年代有機合成化学工業における技術革新」	2,500 円/冊	"
集	41— 6 「C ₁ 化学の現状」	"	"
	11 「生物を利用する有機合成と有用物質の生産」	"	"
号	42— 6 「糖質—その反応, 合成, 機能および利用—」	"	"
	43— 5 「有機合成指向有機金属化学」	1,200 円/冊	"
	6 「電気エネルギーを利用する有機合成」	2,500 円/冊	"