



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	テトラシアノエチレン陰イオンラジカルとその中性分子間の電子移動反応における対イオン効果
Author(s)	小笠原, 正明; Ogasawara, Masaaki; 高岡, 英俊 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 65, 155-164
Issue Date	1972-12-16
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41096
Type	departmental bulletin paper
File Information	65_155-164.pdf



テトラシアノエチレン陰イオンラジカルとその中性 分子間の電子移動反応における対イオン効果

小笠原正明* 高岡英俊* 林 晃一郎*

(昭和47年4月28日受理)

Counterion Effect in the Electron-transfer Reactions between a Tetracyanoethylene Radical Anion and Its Neutral molecule

Masaaki OGASAWARA Hidetoshi TAKAOKA Koichiro HAYASHI

Abstract

The rates of homogeneous electron-transfer reactions between radical anions and neutral molecules were studied in a variety of tetracyanoethylenide systems in order to obtain information concerning the counterion effect on the electron-transfer reaction. Estimated values of the rate constants had the same order of magnitude at room temperature for all systems, while the activation energies and the preexponential factors were markedly dependent on the natures of counterions and solvents. It is concluded that alkali metal and tetra-*n*-butylammonium tetracyanoethylenides exist in a form of solvent-separated ion pair and contact ion pair, respectively, in both 1,2-dimethoxyethane and tetrahydrofuran. This report is mainly concerned with the details of the experimental procedure and a discussion about the structure of the transition state of the electron-transfer reaction.

1. 緒 言

溶液中における有機化合物の陰イオンラジカルとその中性分子間の電子移動反応の速度は一般にきわめて速く、通常の方法では測定できない。しかし、1957年に Ward と Weissman¹⁾ が陰イオンラジカルの電子スピン共鳴吸収 (ESR) スペクトルの線幅からこの反応速度を算出する方法を確立して以来、これまでにいくつかの陰イオンラジカルについて測定が行なわれた^{2~10)}。それによって電子移動反応の速度は溶液中のイオンの form (状態) および structure (構造) に密接に関連していることが明らかにされた。一般にアルカリ金属還元あるいは電解還元などの通常の方法で得られた有機化合物の陰イオンラジカルは、溶液中で種々の状態をとり得ることが知られている¹¹⁾。すなわち、陽イオンと密着したいわゆる接触型イオン対 (contact ion pair)、溶媒によって分離された溶媒分離型イオン対 (solvent-separated ion pair)、陽イオンとの相互作用をもたない自由イオン、あるいはそれらの会合体などの存在が確かめられている。

自由イオンと中性分子間の電子移動反応は通常きわめて早くほとんど拡散速度に等しい。しかしイオン対 (溶媒分離型イオン対の一部と接触型イオン対を含む) の反応速度はそれに比べて

* 工業物理化学講座

遅く、しかも対イオンおよび溶媒の影響を受け易い⁹⁾。これらのことは対イオンが反応の過程で重要な役割を果たしていることを示している。Adam および Weissman²⁾ はナトリウムイオンを対イオンとするベンゾフェノン陰イオンラジカルの電子移動反応においてナトリウムイオンが電子と共に相手分子に移動することを確めた。この事実より Hoijtink¹²⁾ らはイオン対の電子移動反応は対イオンを間にはさんだいわゆる sandwich 型の遷移状態を経て進むと考えた。また Hirota ら⁹⁾ はイオン対状態のナフタリン陰イオンラジカルの電子移動反応の活性化エネルギーは自由イオンのそれよりも大きいことから、活性化エネルギーには主として溶媒の再配向エネルギーが寄与していると推論している。

しかしこれまでの研究は主として芳香族炭化水素の陰イオンラジカルに限られており^{1),9-10)}、対イオンの種類も少ないことから電子移動反応における対イオンの効果は必ずしも明らかではない。そこでわれわれは各種の陽イオンと安定な塩を作るテトラシアノエチレン (TCNE) 陰イオンラジカルの電子移動反応



の速度を ESR 法で測定し、反応の動力学に及ぼす対イオンの効果を研究した。溶媒には 1,2-ジメトキシエタン (DME) およびテトラヒドロフラン (THF) を使用した。これらは、誘電率や粘性などの物性においてはほとんど違いがないが、立体化学的な理由からアルカリ金属イオンに対する溶媒和の能力が異なっているために、イオン種の状態を研究するには都合の良い溶媒である。¹³⁾

本報告では実験上の問題を詳しく述べると共に、得られた結果をもとに電子移動反応の機構について考察する。

2. 実 験

2.1 精 製

TCNE は市販の試薬を真空ライン中で昇華を繰り返して精製した。

DME と THF は特級試薬をナトリウム金属上で常圧で蒸留し、数日間水素化カルシウム上で放置したのち、最終的に真空中でナトリウム鏡あるいはナトリウム-カリウム合金で乾燥し、 10^{-5} Torr まで脱気して用いた。

過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム (Bu_4NClO_4) の合成および精製は次のようにして行なった。市販の水酸化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム (Bu_4NOH) の 40% 水溶液を過塩素酸で中和し、生成した沈殿物をろ別、洗浄したのち温水中で再結晶を繰り返して精製し、五酸化リンでデケンタ中で乾燥した。

ヨウ化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム (Bu_4NI) は Bu_4NOH 水溶液をヨウ化水素水で中和し、生成した沈殿物を上記と同じ方法で精製、乾燥した。

2.2 TCNE⁻ 溶液の調製

TCNE⁻ のナトリウム金属塩溶液の調製は次の方法で行なった。すなわち、図-1 の容器 V の内側に真空中でナトリウム鏡を作り、測定に使用する溶媒を V 中に真空蒸留し、良く脱気したのちストリクシオン S_1 を溶封して真空ラインから切離した。次にブレーカブルシール B_1 を破って TCNE を V 中に導入してしばらく放置し、TCNE とナトリウム金属との反応によって生成した TCNE⁻ の溶液をフィルター F を通して ESR 試料管 T に移しかえ、試料を冷却しつつストリクシオン S_2 を溶封した。

リチウム塩およびカリウム塩の溶液の調製にも同様の装置を用いたが、これらの場合には金

属鏡のかわりにそれぞれリチウム金属の切片およびガラスキャピラリー中のカリウム金属を用いた。これはリチウム金属は沸点が高くて金属鏡が得にくいためであり、一方カリウム金属の鏡を用いると金属粉が容器壁より剥離して試料中に混入する恐れがあるためである。

TCNE⁻ のテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩の試料は次の二つの方法で調製した。一つは Bu₄NClO₄ を支持塩として TCNE を電解還元して得られた TCNE⁻ の溶液をそのまま用いる方法であり、もう一つは結晶状態で得られた TCNE⁻ のテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩を真空中で溶媒に溶かして使用する方法である。結晶状態の塩は TCNE と Bu₄NI をアセトニトリル中 0°C で反応させ¹⁴⁾、生成した陰イオンラジカル塩の結晶をアセトニトリル中で再結晶を繰り返して精製し、最後に真空乾燥して調製した。これらの操作はすべて真空ライン中で行なった。

2.3 反応速度の測定

ESR スペクトルの測定には 100 kc. field modulation を備えた日本電子製 JES-NE-2X スペクトロメータを用いた。測定温度は ESR キャビティーに装備した JES-UCD-2X 温度制御装置によって ±1° の精度で調節した。温度は ESR 試料管の直下に銅-コンスタントンの熱電対を置いて測定した。

反応速度の測定には、まず 2.2 節で述べた方法で調整した TCNE⁻ 溶液の ESR スペクトルを詳細に測定し、続いて図-1 のブレーカブルシール B₂ を破って一定量の中性 TCNE を添加し、再び ESR スペクトルを測定した。TCNE を添加することによって生じた ESR スペクトルの線幅の増加量を測定すれば以下の理論¹⁾ により電子移動反応の速度を知ることができる。すなわち、陰イオンラジカルの寿命を τ とし、中性分子を添加することによって生じた ESR スペクトルの線幅の増加量 ΔH に対応する周波数変化を $\delta\nu$ とすれば、Broch 方程式より

$$1/\tau = 2\pi\delta\nu \quad (2.1)$$

の関係が導かれる。(2.1) 式が成立する条件は線幅の増加量が超微細構造の分離幅に比べて小さく ESR スペクトルの形がローレンツ型を保っていること、つまり電子移動の速度が比較的小さいことである (この条件を slow exchange limit という)。ここで陰イオンラジカル濃度を $[N^-]$ 、中性分子の濃度を $[N]$ 、電子移動反応の二次速度定数を $k(M^{-1}sec^{-1})$ とすれば

$$k[N^-][N] = [N^-]/\tau$$

したがって

$$k = 1/\tau \cdot [N] \quad (2.2)$$

(2.1) と (2.2) より

$$k = 2\pi\delta\nu/[N] \quad (2.3)$$

周波数変化 $\delta\nu$ を磁場変化 ΔH (ガウス) に換算すれば

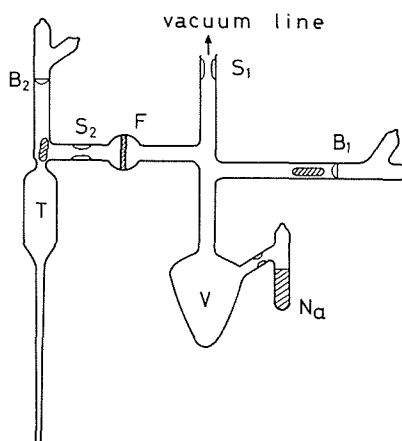


図-1 Na⁺,TCNE⁻ 溶液の調製のための装置 (パイレックスガラス製); S₁, S₂: ストリクシオン; B₁, B₂: ブレーカブルシール; V: 容器; Na: ナトリウム金属; T: ESR 試料管

$$k = 1.52 \times 10^7 \Delta H / [N] \quad (2.4)$$

したがって、TCNE 添加前後の ESR スペクトルの線幅の差 ΔH と添加濃度 $[N]$ より電子移動反応の速度定数を知ることができる。(2.1)式が成立する条件、すなわち slow exchange limit の条件は、TCNE の添加濃度を一定量以下におさえることによって容易に実現される。反応速度が非常に早い場合 (fast exchange limit) にも同じく Broch 方程式より、

$$k = 2.04 \times 10^7 \sqrt{\Delta H'} [N] \quad (2.5)$$

の関係が得られる。ここで $\sqrt{\Delta H'}$ は二次モーメント、 $\Delta H'$ は中性分子を加えた時の ESR スペクトルの線幅の減少量である。この条件も添加 TCNE 濃度を高く保つことによって容易に実現されるが、本実験においては TCNE を多量に添加するとスペクトルの S/N が悪化するなどの事情からこの条件下での測定は行わなかった。

3. 結 果

図-2(a)にテトラシアノエチレン陰イオンラジカルのカリウム塩 ($K^+, TCNE^-$) の THF 溶媒中での ESR スペクトルを示した。各超微細構造間の結合定数は 1.65 ガウスで Phillips らの結果¹⁵⁾と一致した。 $TCNE^-$ の ESR スペクトルは対イオンおよび溶媒の種類にかかわらず同じであった。

図-2(b)に、(a)の試料に TCNE を添加して得られた ESR スペクトルを示した。この場合にもスペクトルに本質的な違いは無いが、中央部分を拡大して測定すると図-3(b)に示すように明らかに線幅の増加が認められた。この線幅の増加量を添加 TCNE の濃度に対してプロットしたのが図-4, 5である。これらはいずれも $K^+, TCNE^-$ の溶液で得られたものであるが、図-4は DME 中で、図-5は THF 中でそれぞれ測定したものである。測定したいずれの系においてもほぼ直線関係が成立つことがわかった。これらの直線の傾きより (2.4) 式に従って二次反応の速度定数を算出した。このようにして求めた反応速度定数を表-1にまとめて示した。室温付近における反応速度定数はすべて $1 \sim 2 \times 10^8 M^{-1} sec^{-1}$ の範囲にあり、対イオンおよび溶媒による顕著

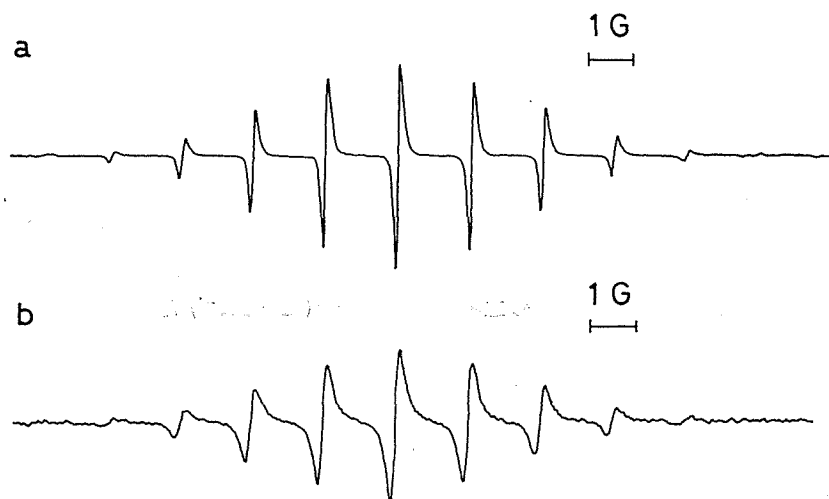


図-2 $K^+, TCNE^-$ の THF 中における ESR スペクトル;
a: TCNE 添加前; b: $1.95 \times 10^{-2} M$ の TCNE 添加後;
温度: $-20^\circ C$, モード幅: 0.1 ガウス

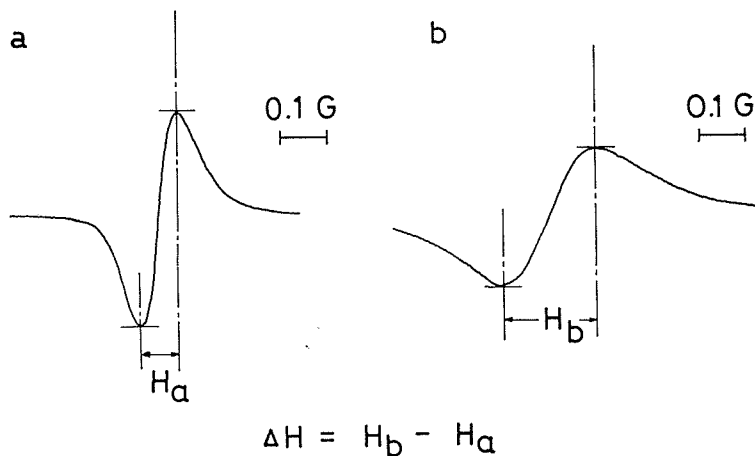


図-3 $K^+, TCNE^-$ の THF 中における ESR スペクトルの中心線付近の線形; a: TCNE 添加前; b: $1.95 \times 10^{-2} M$ の TCNE 添加後; 温度: $-20^\circ C$; モード幅: 0.025 ガウス

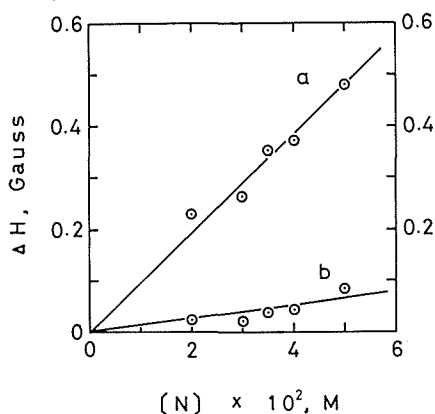


図-4 DME 中における $K^+, TCNE^-$ の ESR スペクトルの ΔH と TCNE 添加量との関係; a: $20^\circ C$; b: $-20^\circ C$; [N]: 添加 TCNE の濃度

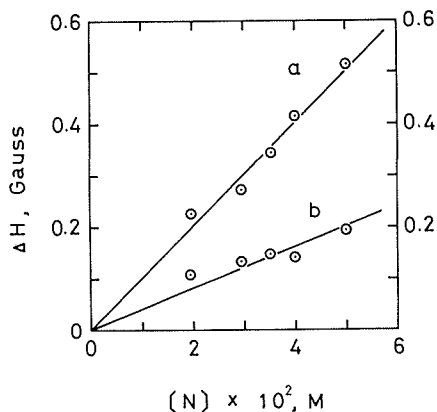


図-5 THF 中における $K^+, TCNE^-$ の ESR スペクトルの ΔH と TCNE 添加量との関係; a: $20^\circ C$; b: $-20^\circ C$; [N]: 添加 TCNE の濃度

な違いは見られなかった。

反応速度定数の温度変化を測定して得られたアレニウスプロットを図-6~9に示した。いずれの系においても比較的良い直線性を示し、これらの直線の傾きより表-1に示すような活性化エネルギーが求められた。活性化エネルギーの大きさは対イオンおよび溶媒の種類に影響された。THFと比較して一般にDME溶媒中の方が大きな活性化エネルギーを示した。アルカリ金属塩の系における活性化エネルギーの順序はDME中では $Li^+ < Na^+ < K^+$ 、THFでは $Li^+ < Na^+ \approx K^+$ であった。ブチルアンモニウム塩の系における活性化エネルギーはTHF中では最も大きな値を示し、DME中では Na^+ と K^+ の中間の値を示した。得られた活性化エネルギーの値はすべて $2 \sim 8 \text{ kcal mol}^{-1}$ 程度であり、これまでに報告されている有機陰イオンラジカルの電子移動反応の活性化エネルギーの範囲内にあった。

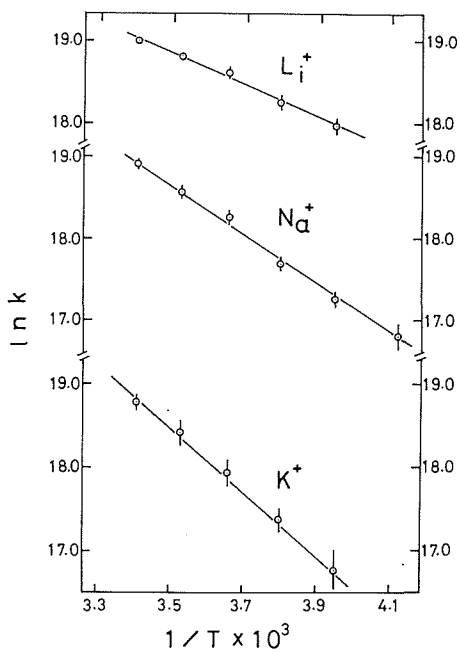


図-6 DME 中における TCNE^- アルカリ金属塩の電子移動反応のアレニウスプロット；上：リチウム塩；中：ナトリウム塩；下：カリウム塩

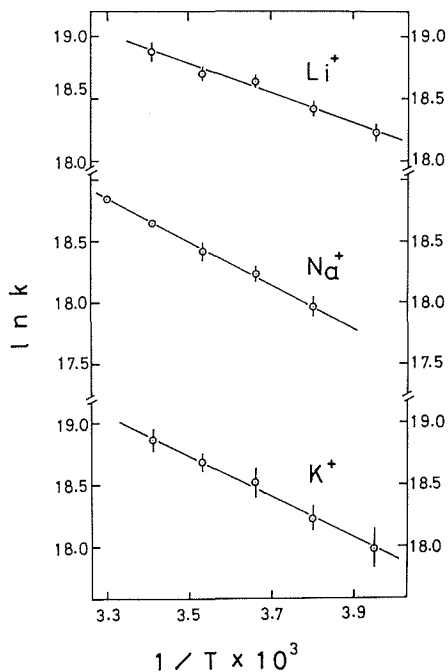


図-7 THF 中における TCNE^- アルカリ金属塩の電子移動反応のアレニウスプロット；上：リチウム塩；中：ナトリウム塩；下：カリウム塩

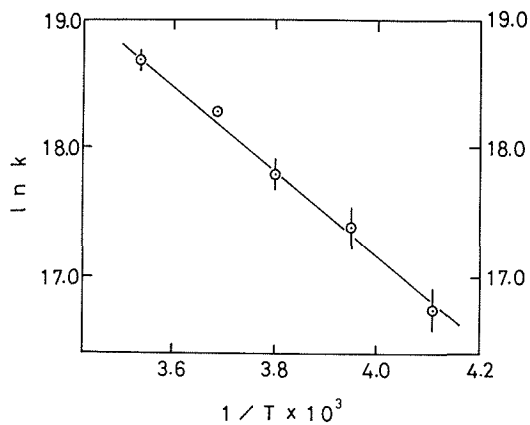


図-8 DME 中における Bu_4N^+ , TCNE^- の電子移動反応のアレニウスプロット

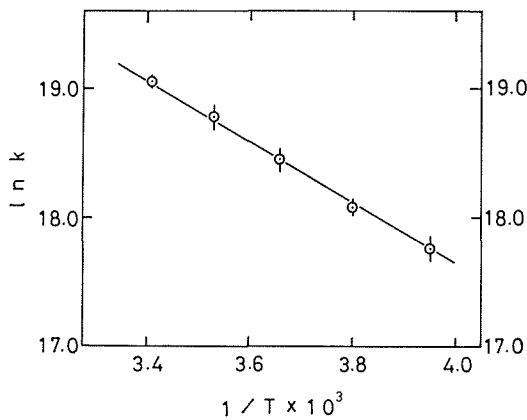


図-9 THF 中における Bu_4N^+ , TCNE^- の電子移動反応のアレニウスプロット

われわれは Cs^+ , TCNE^- についても測定を試みたが、この塩の溶液の ESR スペクトルは塩の濃度に極度に敏感であったために再現性のある結果は得られなかった。

4. 考 察

4.1 ESR スペクトル

ある種の有機陰イオンラジカルは、誘電率の小さい溶媒中でアルカリ金属イオンと接触型イ

オン対を作ることが知られている¹⁶⁾。この場合には ESR スペクトルに金属イオンによる超微細構造が現われるが、われわれの測定した TCNE⁻ のアルカリ金属塩溶液の ESR スペクトルには -30°C から 20°C の温度範囲でこのような超微細構造は観測されなかった。このことから TCNE⁻ はアルカリ金属イオンと接触型イオン対を作っていないと結論される。しかし、近年、接触型イオン対を作っているにもかかわらず金属イオンによる超微細構造を示さない例が報告されている¹⁰⁾。すなわち、ベンゼン陰イオンラジカルのアルカリ金属塩のエーテル系溶媒中における ESR スペクトルには見かけ上金属イオンによる超微細構造は認められない。しかしスペクトルの形を詳細に検討したところブロードなスペクトル中に金属イオンによる超微細構造が含まれていることがわかった。このような可能性を検討するために、ベンゼン陰イオンラジカルの ESR スペクトルと TCNE⁻ のアルカリ金属塩溶液のそれとを比較してみると、前者の線幅が 1 ガウス近くもあるのに対して後者の線幅は 0.1 ガウス以下ときわめて狭いことがわかった。このように鋭い TCNE⁻ のスペクトルにアルカリ金属イオンの超微細構造が内包されているとは考えにくい。このことからアルカリ金属塩溶液における接触型イオン対の存在は否定される。

しかしわれわれは Cs⁺, TCNE⁻ 溶液の ESR スペクトルの線幅が陰イオンラジカル濃度の高い (>5×10⁻⁴) ところでは異常に広いという現象を観測している。この ESR スペクトルの線幅のイオンラジカル濃度依存性は溶媒の種類によって著しく異なることから、われわれはセシウムイオンに対する溶媒和がこの現象に関与しており、THF などの溶媒中では TCNE⁻ とセシウムイオンの間にはかなりの相互作用があるのではないかと考えている。

表—1 TCNE⁻-TCNE 間の電子移動反応の反応速度定数、活性化エネルギーおよび頻度因子

溶 媒	対イオン	温 度, C°	$k \times 10^{-8},$ $M^{-1} \text{sec}^{-1}$	$E_a^a),$ kcal mol ⁻¹	log A ^{a)}
DME	Li ⁺	20	1.8	3.8 ± 0.4	11
		-20	0.6		
	Na ⁺	20	1.7	6.0 ± 0.6	13
		-20	0.3		
	K ⁺	20	1.5	7.6 ± 0.6	14
		-20	0.2		
	Bu ₄ N ⁺	10	1.3	6.5 ± 0.6	14
		-20	0.3		
THF	Li ⁺	20	1.5	2.2 ± 0.4	10
		-20	0.8		
	Na ⁺	20	1.3	3.6 ± 0.5	11
		-20	0.4		
	K ⁺	20	1.6	3.2 ± 0.7	11
		-20	0.7		
	Bu ₄ N ⁺ b)	20	1.9	4.7 ± 0.6	12
		-20	0.5		

a) $k = A \exp(-E_a/RT)$ より計算したもの

b) 電解生成陰イオンラジカルを使用

4.2 電子移動反応の速度

電子移動反応における対イオン効果を考察するために、われわれの実験で得られた結果と既に知られている芳香族炭化水素の陰イオンラジカルにおける結果との比較を試みた。Hirota ら⁹⁾はナフタリン陰イオンラジカル-ナフタリン系の電子移動反応を詳細に研究し、イオン種の状態と反応の動力学との関係を明らかにしている。それによると自由イオンおよび溶媒分離型イオン対の反応速度は拡散の速度に近く、活性化エネルギーはそれぞれ $2.5 \text{ k cal mol}^{-1}$ および $2.9 \sim 3.6 \text{ k cal mol}^{-1}$ であった。一方、接触型イオン対の反応速度定数および活性化エネルギーはそれぞれ $5 \times 10^6 \sim 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ および $4 \sim 6 \text{ k cal mol}^{-1}$ であった。

これらの結果とわれわれの TCNE⁻ のアルカリ金属塩の DME 中における実験結果とを比べてみると、後者の系は接触型イオン対に近い傾向を示していることがわかる。しかし接触型イオン対の可能性は 4.1 節における考察から明らかに否定される。さらに、活性化エネルギーおよび頻度因子が対イオンの種類に依存することから自由イオンでもあり得ない。したがって、われわれはこの系は主として溶媒分離型イオン対を含んでいると推察する。この立場に立てば表-1 に示した活性化エネルギーの傾向は容易に理解される。すなわち、リチウムイオン、ナトリウムイオンおよびカリウムイオンの結晶学的半径の大きさの順序は $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ であるが、溶媒分離型イオン対状態における陰イオンとアルカリ金属イオン間の静電的相互作用の強さもこれと同じ順序であろうと思われる。なぜなら、より小さなアルカリ金属イオンほどより強く溶媒和されるといふ傾向が電気伝導度の測定結果より知られているからである¹⁷⁾。それゆえに、この系における活性化エネルギーの大きさの順序はこの陰イオン-アルカリ金属イオン間の相互作用の強さを反映したものととして合理的に解釈される。

THF 中におけるアルカリ金属塩の結果はこれとはやや異なっている。DME 中に比べて活性化エネルギーの値は一般に小さく、しかも互いに接近している。特にナトリウム塩とカリウム塩の活性化エネルギーは、測定の誤差を考慮すればほとんど同じとみなされる。これは THF 中ではイオンの自由性がより大きいためであろう。事実、Szwarc らの電気伝導度の測定¹³⁾ によって、THF 溶媒中のナトリウムイオンの溶媒和半径の方が DME 中のそれよりも大きいことが明らかにされている。しかし、リチウム塩と他のアルカリ金属塩との間には小さいが無視できない活性化エネルギーの違いがある。この違いはリチウムイオンが他のイオンに比べてより強く溶媒和されているという事情を反映したものである¹⁷⁾。これらのことから、THF 中においても DME の場合と同様に溶媒分離型イオン対が支配的であろうと結論される。

テトラ-*n*-アンモニウム塩は表-1 に見られる通りいずれの溶媒中でも比較的大きい活性化エネルギーを示している。一般にアルキルアンモニウムイオンは DME および THF 中では溶媒分子を配位しない^{11), 13)}。そのためにこのイオンはその大きな容積にもかかわらず陰イオンラジカルと強い静電的相互作用をもつことが知られている。本実験において得られた大きな活性化エネルギーは、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムイオンが接触型イオン対として存在していることを示唆していると思われる。

以上のように電子移動反応の動力学的な測定結果からそれぞれの系におけるイオン種の状態が推定されるが、各種の状態間には平衡関係が存在し、特定の温度領域では複数の状態が共存している可能性がある。例えば、ナフタリン陰イオンラジカル-ナフタリン系の電子移動反応ではそれが原因となってアレニウスプロットに折れ曲りが生じることが知られている³⁾。しかし本実験で得られたアレニウスプロットは図-6~9 に見られる通りいずれも良い直線性を示していることから、測定した温度領域では主として一つの状態のみが存在し、他のイオン種との平衡は重要

ではないことが確かめられた。

頻度因子の大きさは表-1 に示すように活性化エネルギーと共に増加する傾向にある。これはそれぞれの系において活性化エネルギーに違いがあるにもかかわらず室温付近における速度定数の方はいずれも大差がないためである。THF 中での頻度因子は $10^{10} \sim 10^{12} M^{-1} \text{sec}^{-1}$ で通常の液相反応の範囲内にあるが、DME 中ではそれよりも 1~2 桁大きい値も得られている。このように大きい頻度因子は芳香族炭化水素の陰イオンラジカルでは例の無いことである。しかし TCNE と同じく窒素原子を含む 2, 2'-ピピリジンの陰イオンラジカルの系における活性化エネルギーおよび頻度因子は、それぞれ $10 \text{ k cal mol}^{-1}$ および $10^{14} M^{-1} \text{sec}^{-1}$ といずれも非常に大きい値を示している¹⁸⁾。このように、頻度因子が活性化エネルギーと共に通常の範囲を越えて大きくなるという傾向は窒素原子を含む陰イオンラジカルに固有の現象である可能性がある。

4.3 電子移動反応の遷移状態

対イオンの移動を伴う電子移動反応では Frank-Condon 状態における対称性の必要から、陽イオンを間にはんだ sandwich 型の遷移状態をとるのであろうということは広く認められている¹²⁾。しかしイオン対の電子移動反応の活性化エネルギーが何故に自由イオンのそれよりも大きいかという問題については議論のわかれるところである。たとえば Hirota ら⁹⁾ はイオン対に配位した溶媒分子が遷移状態に移行する過程で再配向されるのに要するエネルギーが大きな活性化エネルギーの原因であると説明している。

それに対してわれわれの実験結果からはむしろ陰イオンと陽イオン間の静電的相互作用の方が活性化エネルギーに関連していることがわかる。このことは $\text{Bu}_4\text{N}^+, \text{TCNE}^-$ における大きな活性化エネルギーに端的に示されている。なぜなら、前節で述べたようにアルキルアンモニウム塩の場合にはイオン対に対する溶媒の配位ということは考えられないが、陰イオンと陽イオン間の静電的相互作用の方はアルキルアンモニウムイオンの陽電荷が窒素原子上に局在していると考えれば充分大きいことが予想されるからである。このようなイオン間の静電的相互作用と活性化エネルギーとの相関関係は次のような遷移状態のモデルによって合理的に説明される。すなわち、対イオンの移動を伴う電子移動反応では対イオンが陰イオンラジカルからある種度離れ、かつ反応の相手の TCNE 分子にある距離まで接近したような中間の構造 ($\text{TCNE} \cdots M^+ \cdots \text{TCNE}^-$) の遷移状態をとると考えられる。このような遷移状態を作るためには対イオンを静電的相互作用に抗して陰イオンラジカルから一定距離引離すことが必要である。したがって、陰イオンと陽イオン間の静電的相互作用がより強いほど電子移動反応の活性化エネルギーはより大きくなると解釈される。

謝 辞

本研究を行なうにあたって実験装置等の便宜をお計い下さいました北海道大学獣医学部吉井義一教授ならびに理学部松永義夫教授、飯田陽一助手に深く感謝します。

References

- 1) Ward, R. L. and Weissman, S. I.: J. Amer. Chem. Soc., **79** (1957), p. 2086.
- 2) Adam, F. C. and Weissman, S. I.: *ibid.*, **80** (1959), p. 1518.
- 3) Zandstra, P. J. and Weissman, S. I.: *ibid.*, **84** (1962), p. 4408.
- 4) Hirota, N. and Weissman, S. I.: *ibid.*, **86** (1964), p. 2537.
- 5) Fritsch, J. M. Miller, T. and Adams, R. N.: Nature, **205** (1965), p. 382.

- 6) Bruning, W. and Weissman, S. I.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966), p. 373.
- 7) Chanf, R. and Johnson, Jr. C. S.: *ibid.*, **88** (1966), p. 2338.
- 8) Miller, T. A. and Adams, R. N.: *ibid.*, **88** (1966), p. 5713.
- 9) Hirota, N. Carraway, R. and Schook, W.: *ibid.*, **90** (1968), p. 3611.
- 10) Malinoski, Jr. G. L. Bruning, W. H. and Griffin, R. G.: *ibid.*, **92** (1968), p. 2665.
- 11) Szwarc, M.: *Carbanion, Living Polymers and Electron-Transfer Processes*, (1968), p. 212, Interscience Publishers, New York, N. Y.
- 12) Aten, A. C. Dieleman, J. and Hoijsink, G.: *Discuss. Faraday Soc.*, **29** (1960), p. 182.
- 13) Carvajal, C. Tölle, K. J. Smid, J. and Szwarc, M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **87** (1965), p. 5548.
- 14) Webster, O. W. Mahler, W. and Benson, R. E.: *ibid.*, **84** (1962), p. 3678.
- 15) Phillips, W. D. Rowell, J. C. and Weissman, S. I.: *J. Chem. Phys.*, **33** (1960), p. 626.
- 16) Atherton, N. M. and Weissman, S. I.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961), p. 1330.
- 17) Bhattacharyya, D. N. Lee, C. L. Smid, J. and Szwarc, M.: *J. Phys. Chem.*, **69** (1965), p. 608.
- 18) Reynolds, W. L.: *ibid.*, **67** (1963), p. 2866.