論文

ベンゼン溶媒中におけるアルデヒド類 の無触媒酸化*

竹内隆男**, 長 孝**, 柳井 弘**, 長 哲郎***

Non-Catalyzed Oxidation of Aldehydes in Benzene*

by Takao Takeuchi**, Takashi Cho**, Hiroshi Yanai** and Tetsuo Osa***

Summary: A non-catalyzed thermal oxidation of propionaldehyde, *n*-butylaldehyde, isobutylaldehyde and crotonaldehyde was carried out in the benzene solvent at 30°C, in order to clarify the initiation mechanism of the reaction in the steady state. The reaction may be initiated through the active radicals which are formed by the decomposition of aldehyde or the corresponding peracid obtained as an intermediate product. The rate constant of the radical formation from peracid was 90~1,300 times as large as the one from aldehyde. Secondly, the formation rates of their radicals in the thermal oxidation were estimated from the concentrations of the peracid and aldehyde existing in the steady state. As a result it was clarified that the main mechanism in the initiation was the decomposition of peracid.

The apparent rate equation of the oxidation in the steady state was expressed as $-d[O_2]/dt = k[\text{aldehyde}]^{3/2}$ in a relatively high oxygen concentration. Judging from the experimental fact that the concentration of the peracids is proportional to that of the aldehydes, the real equation should be expressed as $-d[O_2]/dt = k'[\text{peracid}]^{1/2}[\text{aldehyde}]$.

1 結 言

アルデヒド類の液相酸化反応機構を論じた報告は多く^{1), 2)}, 無触媒熱酸化の場合開始反応機構としては式(1)~(5)が考えられているが, 主な開始反応機構は光による開始反応と同じく, アルデヒドの直接分解, すなわち式(1)および(2)による活性ラジカルの生成であると報告されている場合が多い³⁾。一方熱, 光の他に過酸や金属イオン触媒によるアルデヒド類の液相酸化も研究されており, この場合進行と停止の反応機構は上記と同一であるが, 開始反応機構は異なるものとされている⁴⁾。したがって開始反応によって全反応速度式は異なり, 開始反応機構の解明は極めて重要である。

著者らはアルデヒド類の無触媒熱酸化において, 精製したアルデヒドの反応に供するまでの時間が長くなるほどその反応の誘導期間が短縮されることを認めており, そのことから開始反

応機構は式(1)および(2)でなく, 反応中間体の過酸^{脚注1)}の分解により生成する活性ラジカルが主たる開始反応を行うと考えられたので, この実証のための研究を行った。すなわち反

応温度 30°C, ベンゼン溶媒中で式(1)および(2)のラジカルの生成速度をプロピオンアルデヒド, *n*-ブチルアルデヒド, イソブチルアルデヒド, クロトンアルデヒドの4種のアルデヒドについて, また式(6)のラジカルの生成速度はこれらアルデヒドから得られる過酸それぞれについて求めた。さらに別にこれらのアルデヒドの無触媒熱酸化を行い, 定常状態での反応速度を求めるとともに反応溶液中のアルデヒド濃度および過酸濃度を測定した。この両物質の濃度を式(1), (2)および(6)に代入し, アルデヒド類の液相酸化反応の定常状態における主たる開始反応機構の検討を行った。

2 実 験

2.1 試薬および分析法

アルデヒド類は市販特級試薬を無水硫酸カルシウムで脱水し, 反応直前に窒素ふん囲気中で蒸留して使用した。反応供試前にアルデヒド試薬中に過酸が混在していないことをヨードメトリーで確認した。溶媒のベンゼンは市販特級試薬を常法によって脱水精製した。酸素は市販ボンベからそのまま, 窒素は市

脚注 1) 停止反応により生成した過酸化物は分解して活性ラジカルを生ずるが, アルデヒドの酸化は連鎖長が大きく, 上記反応からのラジカル生成量は式(6)のラジカル生成量に比べて無視できる。

* 昭和 51 年 8 月 4 日受理

** 室蘭工業大学化学工学科 (050 室蘭市水元町) Department of Chemical Engineering, Muroran Institute of Technology (Mizumoto, Muroran-shi, Hokkaido 050)

*** 東北大学薬学部 (980 仙台市荒巻字青葉) Faculty of Pharmaceutical Science, Tohoku University (Aramaki-Aoba, Sendai-shi 980)

販ポンペのものを脱酸素して用いた。ラジカル捕捉剤として使用した 1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル (DPPH) および α -ナフトールは市販特級試薬をそのまま用いた。

過酸は 100 ml 三ツ口フラスコにアルデヒド濃度 1~0.1 mol/l のベンゼン溶液約 30 ml を加え、0°C で数十分間酸素を吹き込みながらかくはんし調製した。

アルデヒド濃度の測定にはガスクロマトグラフィーを用いた⁵⁾。また過酸濃度の測定はフラスコ中に少量のドライアイスを加えて、二酸化炭素中 0°C で行う Bawn らのヨードメトリー⁶⁾によった。

アルデヒドおよび過酸の分解による活性ラジカルの生成速度は、Bawn らの方法^{7),8)}を参考にし、DPPH の特性吸収 (540 m μ) の減少量から算出した。

2.2 装置および操作法

活性ラジカルの生成速度の測定は次の三つの方法によった。

一つは反応系にラジカル捕捉剤を加え、その減少速度から活性ラジカルの生成速度を求める方法 (I 法) であり、他の二つは反応系にラジカル捕捉剤を加え、その濃度と誘導期間との関係から活性ラジカルの生成速度を算出するもので、この誘導期間測定には気-液接触 (II 法) または均一液相 (III 法) の異なった二つの方法を用いた。各々の操作法は以下の通りである。

I 法の装置を Fig. 1 に示す。フラスコを 30°C の水そうに固定し、その中にラジカル捕捉剤の DPPH (濃度が約 10⁻³ mol/l になるような量) を入れ、窒素を通じて脱酸素し、これに脱酸素したベンゼンを注入した。ついで電磁かくはんしながらアルデヒドまたは過酸とアルデヒドとの混合物を注入して反応を開始した。一定時間ごとに反応溶液を採取し、DPPH 濃度を分光光度計で測定した。

Fig. 1 Apparatus for Measurement of the Formation Rate of Active Radicals [Method I]

II 法の装置を Fig. 2 に示す。まず系内を酸素で置換し、 α -ナフトールを溶解したベンゼンを入れ 30°C に保った。電磁かくはんしながら循環ポンプで系内気体を反応溶液に吹き込み、ついでアルデヒドを添加し、その時点を反応開始とした。酸素消費量をガスビュレットで読み取った。

III 法の装置を Fig. 3 に示す。II 法の装置で酸素を飽和したベンゼンをつくり、フラスコに満たす。フラスコを 30°C に保

Fig. 2 Apparatus for the Oxidation in Gas-Liquid Phase System [Method II]

Fig. 3 Apparatus for the Oxidation in Liquid Phase System [Method III]

ち、 α -ナフトールとアルデヒドを注入して反応開始とした。溶存酸素濃度の減少は溶存酸素計で求めた。両法とも反応開始から最大酸素消費速度に達するまでの時間を誘導期間とした。

酸化反応における酸素消費速度の測定は III 法と同じ装置により、反応溶液中に残存する酸素の濃度を溶存酸素計で連続的に求めた。また最大酸素消費速度を示す時点での過酸濃度とアルデヒド濃度の測定を行った。

3 結果および考察

3.1 活性ラジカル生成速度測定法の比較検討

30°C、ベンゼン溶媒中におけるイソブチルアルデヒドの熱分解による活性ラジカルの生成速度を前記 3 法で測定し、比較検討した。

まず I 法による DPPH 濃度の経時変化を Fig. 4 に示す。

30°C, Benzene solvent

Fig. 4 Changes of DPPH Concentration during the Reaction by Method I

DPPH は活性ラジカルと式 (7) により反応することが知られている⁷⁾。本実験条件では $[i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}] \gg [\text{DPPH}]$ であるため反応終了までアルデヒド濃度は一定とみなすことができ、一方 DPPH 濃度は反応時間の経過とともに直線的に減少する。このこう配をイソブチルアルデヒドの熱分解による活性ラジカルの生成速度とし、 $\log(d[\text{Radical}]/dt)$ 対 $\log[i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}]$ で整理した結果を Fig. 5 に示す。

30°C, Benzene solvent

Fig. 5 Effect of Isobutylaldehyde Concentration on the Consumption Rate of DPPH by Method I

Ⅱ法とⅢ法による α -ナフトール初濃度と誘導期間との関係を Fig. 6 に示す。

α -ナフトール (in H) は活性ラジカルと式 (8) および (9) で反応する⁹⁾。したがってⅡ法およびⅢ法でのイソブチルアルデヒドの熱分解による活性ラジカルの生成速度は $2[\alpha\text{-ナフトール}]/\text{誘導期間}$ で示され、Fig. 6 のこう配の2倍で与えられる。Ⅱ法とⅢ法での熱分解による活性ラジカルの生成速度はイソブチルアルデヒド濃度の1次であった。3法とも活性ラジカ

Fig. 6 Relation between Induction Period of Oxygen Consumption and Initial Concentration of α -Naphthol by Method II and III

ルの生成速度は式 (10) で示された。各々の方法の結果を式

$$v_i = k_i [i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}] \quad (10)$$

v_i ; 活性ラジカルの生成速度 k_i ; 反応速度定数

(10) に代入し、反応速度定数を求め Table 1 に示す。反応速度定数はⅠ法とⅢ法においてほぼ一致した値が得られたが、Ⅱ法では前2法に比べ非常に大きな値となった。その原因はⅡ法での誘導期間中に生成する過酸に由来すると考え、以下の実験を行った。

Table 1 Reaction Rate on the Decomposition of Isobutylaldehyde by Three Methods (30°C, Benzene Solvent)

Method	Concentration of Isobutylaldehyde (mol/l)	Rate of Active Radical Formation V_i (mol/l·min)	Rate Constant of Active Radical Formation* K_i (l/min)
I	0.61~3.21	3.59×10^{-7} $\sim 18.1 \times 10^{-7}$	5.87×10^{-7}
II	0.735	3.725×10^{-5}	5.07×10^{-5}
III	0.407	2.46×10^{-7}	6.5×10^{-7}

* Calculated by Eq. (10).

反応溶液に大過剰の α -ナフトールを加え、誘導期間中におけるⅢ法での反応溶液およびⅡ法での反応溶液と冷却器からの還流液のそれぞれに含まれる過酸濃度を測定し、Table 2 に示した。Ⅲ法では過酸の生成は認められない。一方Ⅱ法では反応溶液と還流液に過酸が存在した。この過酸は蒸気圧の高いイソブチルアルデヒドが蒸発し、気相酸化されるか、または冷却器で凝縮し液相酸化されるためと考えられる。すなわちⅡ法では誘導期間中に過酸が生成しており、そのため見掛け上活性ラ

Table 2 Concentration of Peroxides Formed in the Reaction Solution during Induction Period by Method II and III
30°C Benzene solvent, Initial concentration of isobutylaldehyde 1.07 (mol/l), Initial concentration of α -naphthol: 0.14 (mol/l)

Method	Time (hr)	Peracid (mol/l)	Peroxides (mol/l)	Total Peroxides (mol/l)
Method III Reaction Solution	1	—	—	—
	2	—	—	—
Method II Reaction Solution	2	7.2×10^{-4}	3.1×10^{-4}	10×10^{-4}
	4	4.6×10^{-4}	5.2×10^{-4}	9.8×10^{-4}
Reflex Solution	2	1.4×10^{-3}	1.1×10^{-3}	2.5×10^{-3}
	4	2.2×10^{-3}	0.7×10^{-3}	2.9×10^{-3}

ジカルの生成度が大きくなったと考えられ、このことから過酸の分解による活性ラジカルの生成速度はアルデヒドのそれより大きいことが推定される。

本研究ではⅢ法より実験法の容易なⅠ法を用いて活性ラジカルの生成速度の測定を行った^{脚注2)}。

3.2 活性ラジカルの生成速度

プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、クロトンアルデヒドおよびこれらアルデヒドに対応する過酸からの活性ラジカルの生成速度と各々の濃度との関係をそれぞれ Fig. 7 と 8 に示す。Fig. 8 の活性ラジカルの生成速度は測定値に式 (6) のほか式 (1) および (2) に由来するものも含まれているため、測定値から後の2者による速度を差し引き算出した。

Fig. 7 Relation between DPPH Consumption Rate and Concentration of Aldehydes [Method I]

Fig. 8 Relation between DPPH Consumption Rate and Concentration of Peracids [Method I]

脚注 2) テトラリンの液相酸化時に生成する活性ラジカルと α -ナフトールとの反応の速度定数と、この活性ラジカルによるテトラリンからの水素引き抜き反応のそれとの比、すなわちラジカル捕捉効果は 3,950 と大きい。式 (1) および (2) によって生成する活性ラジカルのすべてを式 (8) および (9) によって捕捉できない。式 (7) による反応も同様と考えられる。したがって本研究で求めた活性ラジカルの生成速度は絶対値でない。しかし式 (1), (2) および (6) からの活性ラジカルの生成速度の算出のための測定には同じ DPPH のラジカル捕捉剤を用いているので、本研究の目的である開始反応の主反応機構の決定には支障なく、この測定値で比較検討できる。

Fig. 7 と 8 から各々のアルデヒドおよび過酸からの活性ラジカルの生成速度はそれぞれ式 (11) と (12) で示され、両式

$$v_i = k_i [\text{RCHO}]^a \quad (11)$$

$$v_i' = k_i' [\text{RCO}_3\text{H}]^b \quad (12)$$

から得られた活性ラジカルの生成の反応次数および速度定数を Table 3 に示す。反応次数 a および b はいずれも 0.76~1.1 次の間にあり、1 分子分解と考えられる。式 (1) および (2) によるアルデヒド分解からの活性ラジカル生成速度定数は、ほぼ 10^{-7}min^{-1} のけた数で、アルデヒドの種類による差は少ない。しかし過酸分解による活性ラジカル生成速度定数は過酸の種類により大きく異なり、過イソ酪酸 > 過 *n*-酪酸 > 過プロピオン酸 > 過クロトン酸の順に低下し、過イソ酪酸の分解による活性ラジカルの生成速度定数は過クロトン酸のその約 30 倍であった。また過酸分解による活性ラジカル生成速度定数はきわめて大きく、アルデヒド分解によるものの約 90~1,300 倍であった。

Table 3 Reaction Orders and Rate Constants on the Decomposition of Aldehydes and Peracids

	Reaction Orders		Rate Constants from Eq. (11) and (12)		k_i'/k_i
	a	b	$k_i (\text{min}^{-1})$	$k_i' (\text{min}^{-1})$	
Propionaldehyde Perpropionic Acid	0.77	0.82	5.21×10^{-7}	6.89×10^{-5}	132
<i>n</i> -Butylaldehyde Perbutyric Acid	0.85	1.1	8.48×10^{-7}	54.7×10^{-5}	645
Isobutylaldehyde Perisobutyric Acid	0.98	0.83	5.87×10^{-7}	77.2×10^{-5}	1,320
Crotonaldehyde Percrotonic Acid	0.9	0.76	2.84×10^{-7}	2.57×10^{-5}	90.5

3.3 酸素消費速度および開始反応

反応温度 30°C、ベンゼン溶媒中における 4 種アルデヒドの液相酸化反応の酸素消費速度を求めるとともに、最大酸素消費速度(定常状態)でのアルデヒド濃度および過酸濃度を測定し、式 (11) および (12) を用いて定常状態における主たる開始反応を検討した。一例としてプロピオンアルデヒドの相酸化反応における酸素消費速度と酸素濃度との関係を Fig. 9 に示す。

Fig. 9 The Rates of Oxygen Consumption vs Oxygen Concentrations in Various Concentration of Propionaldehyde [Method III]

Fig. 10 Effect of Propionaldehyde Concentration on the Oxidation Rate

Fig. 9 より, 酸素濃度が高い領域での酸素消費速度における酸素濃度次数はほぼ0である¹¹⁾。また酸素濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ での酸素消費速度とプロピオンアルデヒド濃度との関係を Fig. 10 に示す。Fig. 10 より酸素消費速度はプロピオンアルデヒド濃度のほぼ $3/2$ 次で, 他の3種のアルデヒドに対しても式 (13) が成り立った。

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_0 [\text{RCHO}]^{3/2} \quad (13)$$

定常状態における4種のアルデヒドの反応速度式と速度定数を Table 4 に示す。酸素消費速度はイソブチルアルデヒド > n -ブチルアルデヒド > プロピオンアルデヒド > クロトンアルデヒドの順に低下した。これはアルデヒドの α -水素の引き抜かれやすさ¹²⁾と平行的であるとともに, 前述の過酸分解の場合と同じ傾向を示した。

Table 4 Rate Equation of Oxygen Consumption and Rate Constant on the Oxidation of Aldehydes
30°C, Benzene solution

Aldehyde	Rate Equation of Oxygen Consumption $-d[\text{O}_2]/dt$	Reaction Constant * $K_0 (1^{1/2}/\text{mol}^{1/2} \cdot \text{min})$
Propionaldehyde	$K_0 (\text{Propionaldehyde})^{1.45}$	1.8×10^{-2}
n -Butylaldehyde	$K_0 (n\text{-Butylaldehyde})^{1.38}$	2.3×10^{-2}
Isobutylaldehyde	$K_0 (\text{Isobutylaldehyde})^{1.57}$	4.2×10^{-2}
Crotonaldehyde	$K_0 (\text{Crotonaldehyde})^{1.42}$	1.6×10^{-3}

* Calculated by Eq. (13).

Table 5 に定常状態における反応溶液中のアルデヒド濃度と過酸濃度を示した。また各々の濃度を式 (11) および (12) に代入し活性ラジカルの生成速度を求めた。その結果定常状態における活性ラジカルの生成速度はアルデヒドの分解によるよ

Table 5 Initial Rate Caused by the Decomposition of the Aldehydes and the Formed Peroxides in the Steady State Aldehyde Oxidation
30°C, Benzene solution

Aldehyde	Concentration of Aldehyde (mol/l)	Concentration of Peroxide (mol/l)	Initial Rate		V_i/V_i^*
			V^* (mol/l·min)	V_i^{**}	
Propionaldehyde	0.161	2.35×10^{-4}	1.28×10^{-7}	3.21×10^{-6}	25.1
n -Butylaldehyde	0.074	2.98×10^{-2}	9.24×10^{-8}	1.44×10^{-5}	156
Isobutylaldehyde	0.11	1.98×10^{-2}	6.75×10^{-8}	2.96×10^{-5}	439
Crotonaldehyde	0.303	2.74×10^{-2}	8.24×10^{-8}	1.65×10^{-6}	20.4

*, ** Calculated by Eq. (11) and (12).

り, 過酸の分解による方が20~440倍大きい。したがってアルデヒドの液相酸化の定常状態における開始反応には, 中間生成物の過酸の分解が大きく寄与し, 主たる開始反応は式 (6) による過酸の分解からの活性ラジカルによると結論できる。

Fig. 11 Correlation between Aldehyde and Peroxide Concentration in the Steady State

n -ブチルアルデヒドの酸化反応を行い, 定常状態における n -ブチルアルデヒド濃度と過酸濃度を測定した。両者の関係を Fig. 11 に示す。両者は式 (14) の関係にある。したがって式 (13) は見かけの速度式で真の速度式は式 (15) である。式 (15) から求めた速度定数を Table 6 に示す。

$$[n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CHO}] \propto [n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO}_3\text{H}] \quad (14)$$

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_r [\text{RCO}_3\text{H}]^{1/2} [\text{RCHO}] \quad (15)$$

Table 6 Rate Constants the Oxidation of Aldehydes
30°C, Benzene solvent

Aldehyde	Rate Constant * ($1^{1/2}/\text{mol}^{1/2} \cdot \text{min}$)	$K_p/(2K_t)^{1/2}$ *
Propionaldehyde	5.2×10^{-2}	6.2
n -Butylaldehyde	4.95×10^{-2}	2.3
Isobutylaldehyde	8.4×10^{-2}	3.0
Crotonaldehyde	6.0×10^{-3}	1.2

* Calculated by Eq. (15) or (21).

従来の報告で開始反応を式 (1) または (2) のアルデヒドの直接分解と結論する理由は見かけの酸素消費速度が式 (13) で示され, かつ開始反応を式 (1) および (2) だけ検討した¹⁾ことによると考えられる。

一般にアルデヒドおよび過酸分子内の結合解離エネルギー¹³⁾は下記のように過酸分子の酸素-酸素結合が最も小さく, アルデヒドと過酸が共存する定常状態で過酸分子の酸素-酸素結合が最も切れやすい。

また定常状態における主たる開始反応が式 (3) および (4) によるものであれば, 酸素消費速度の式には酸素濃度に関する項が含まれなければならない。しかし式 (13) のように酸素濃度に関しては0次である。

アルデヒドを液相酸化する場合, 反応初期には過酸が存在せず, 式 (1)~(4) により活性ラジカルが徐々に生成し, 酸素消費速度も漸次増加する。この期間が誘導期として観察

	結合解離エネルギー
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	① 71~75 kcal/mol
	② 149 "
	③ 74~88 "
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	④ 70 "
	⑤ 30 "
	⑥ 102~110 "

される。その後反応時間とともに過酸濃度が増加し、アルデヒド濃度と過酸濃度とが式 (16) の関係に達するとき、開始反応

$$k[\text{RCHO}] = k'[\text{RCO}_3\text{H}] \quad (16)$$

に与える両者の寄与は同じとなる。さらに最大酸素消費速度時では $k[\text{RCHO}] < k'[\text{RCO}_3\text{H}]$ となり、開始反応の主反応は式 (6) となる。それゆえアルデヒドの精製が完全でなく、過酸が存在すると誘導期間は短縮され、時には誘導期間が認められなくなる。

3.4 反応機構

従来アルデヒドの液相酸化反応の反応機構は酸素消費速度式を最大酸素消費速度において求め、定常状態法により解析してきた。本報も同一手法によるものである。

開始反応を式 (6) に従うとすれば、以下の反応機構が提示できる。

連鎖開始反応

連鎖進行反応

連鎖停止反応

連鎖長が十分大きい場合、式 (17)~(20) を用い定常状態法により整理すると式 (21) が得られ、実験結果から導いた式 (15) と一致する。

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{2k_t} \right)^{1/2} [\text{RCO}_3\text{H}]^{1/2} [\text{RCHO}] \quad (21)$$

4 種のアルデヒドの $k_p/(2k_t)^{1/2}$ 値は Table 6 に示すようにアルデヒドの種類によらずほぼ同じ値を示し、Zaikov らのアルデヒドの液相酸化¹⁴⁾ と同じ結果が得られた。

文 献

- 1) Bawn, C.E.H., Hobin, T.P., Raphael, L., *Proc. Roy. Soc. London*, **237 A**, 313 (1956).
- 2) Allen, G.C., Agiulo, A., "Oxidation of Organic Compounds" Vol. 2, 63 (1968) Am. Chem. Soc.
- 3) McNesby, J.R., Heller, C.A., *Chem. Rev.*, **54**, 325 (1954).
- 4) Navel, S., *Chem. listy. M.*, **58**, 557 (1964).
- 5) 竹内隆男, 長 哲郎, 御園生 晃, 油化学, **21**, 189 (1972).
- 6) Bawn, C.E.H., Williamson, J.B., *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 721 (1951).
- 7) Bawn, C.E.H., Mellish, S.F., *ibid.*, **47**, 1216 (1951).
- 8) Hammond, G.S., Sen, J.N., Booser, C.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3244 (1955).
- 9) Carlsson, D.J., Robb, J.C., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 3403 (1966).
- 10) Davis, D.S., Goldsmith, H.L., Gupta, A.K., Lester, G.R., *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4926.
- 11) 竹内隆男, 長 哲郎, 日化, **1972**, 2374.
- 12) Brill, W.F., Lister, F., *J. Org. Chem.*, **26**, 565 (1961).
- 13) 鍵谷 勤, "化学反応の速度論的研究法", 下巻, 874 (1970) 化学同人.
- 14) Zaikov, G.E., Howard, J.A., Ingold, K.U., *Can. J. Chem.*, **47**, 3017 (1969).