p-トルイル酸液相空気酸化の臭化コバルト触媒に対する アルカリおよびマンガンイオン添加の効果†

(昭和40年1月25日受理)

太田 暢人・古家 忠祥・坂田 祐敏*

表題の触媒成分の意味を明らかにするため、各種 Co-Br 系触媒の酸化活性（酢酸溶媒，反応温度 150°C）と可視吸収スペクトルを測定した。

Co-Br 系触媒（1:2）の活性は、適量のアルカリイオン共存により高められ、その効果は触媒濃度が小さくなると弱くなる。Co-Br 系触媒では $\text{Co}(\text{Br}^-)_1$ 型錯体が特に有効であり、アルカリイオンの共存および希釈はこれの生成に役立っている。

CoBr₂+MnBr₂ 系、コバルトおよびマンガンの酢酸塩（またはナフテン酸塩）+NH₄Br または NaBr 系触媒（Co+Mn=一定，Co:Mn:Br=x:y:2(x+y)）の活性は Co/Mn=1/1~1/3 の所に最大活性を示す。CoBr₂+MnBr₂ 系触媒の活性は他のアルカリイオン共存の Co-Mn-Br 系触媒のそれとくらべると Co/Mn=1/1 においてかなり小さいことが目立つ。これは前者の系では MnBr₂ 共存により、活性が劣る $\text{Co}(\text{Br}^-)_2$ 型錯体の濃度が増大せしめられていることに基づくのであろう。マンガンイオンは Co-Br 系触媒を用いた場合の律速過程である $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}_2\cdot + \text{Co}^{2+} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO} + \text{OH}^- + \text{Co}^{3+}$ を促進する働きをもっと考えられる。

1 緒 言

p-キシレンの液相空気酸化によるテレフタル酸生成は Co-Br 系触媒や Co-Mn-Br 系触媒により強く促進されることが知られている。これらの触媒は、臭化コバルトや臭化コバルト+臭化マンガンの形で用いてもよく、あるいは臭素成分とコバルト成分（マンガン成分）はおのの別の化合物として与えてもよく、臭素成分は臭化アンモニウム、臭化アルカリ、臭素等の無機化合物、臭化ベンジル、アセチレンテトラブロミド等の有機化合物の形で用いることができる¹⁾。しかし金属-臭素系触媒の組成と活性の関係については研究発表はすくなく不明の点が多い。著者らは Co-Br 系触媒に対するアルカリイオンとマンガンイオンの影響を明らかにしたので報告する。

2 実験方法

2.1 原料

p-トルイル酸：純トルイル酸メチルを加水分解して得たものを再結晶精製。酸価 412.0。

触媒：金属（Me）の酢酸塩またはナフテン酸塩（Me-A または Me-N と略す）は各金属（Co²⁺ または Mn²⁺）の硝酸塩と酢酸ナトリウムまたはナフテン酸ナトリウムの複分解法でつくった。Co-A および Mn-A の金属含有量は 25.8%（Co）および 27.4%（Mn），Co-N および Mn-N の金属含有量はおのの 9.7% および 8.9% であり、臭化コバルト（CoBr₂·6H₂O），臭化マンガン（MnBr₂·4H₂O）およびアルカリ化合物はすべて市販最純品を用いた。触媒使用量は使用トルイル酸 1 mol に対する Co, Mn の g·atom またはアルカリ塩の mol で示した。

正酪酸：市販最純品を精留，留分 162.5~163.0°C を用いた。

† この論文を「テレフタル酸製造に関する研究（第9報）」とする。

* Nobuto OHITA, Tadahiro KOIE, Sukeharu SAKATA 東京工業試験所：東京都渋谷区本町。

1) D. E. Burney, et al., *Petr. Refiner* 38, No. 6, 186 (1959).

酸素：ボンベづめのものを濃硫酸，ついで塩化カルシウムで乾燥して用いた。

2.2 酸化実験法

200 ml ガラス製四つ口フラスコを反応器とする常圧酸化法²⁾を採用した。反応中，逆流冷却管の下にとりつけた凝縮液トラップに下層（主として水よりなる）が生じるときは，これを一定間隔でとり除き，同量の酪酸を系内に追加して酸化を進めた。本報の実験はただし書きのないかぎり，すべて所定量の触媒と p-トルイル酸 20 g を正酪酸 40 g に加え，150°C においてかきまぜ速度 1000 rpm のもとで，酸素 6 l/hr を通じて酸化を行なったものであり，反応時間は 3.5 時間である。

2.3 分析法

第6報³⁾と同じである。本報の実験では，反応生成物は主としてトルイル酸，中間酸（テレフタルアルデヒド酸，p-ヒドロキシメチル安息香酸）とテレフタル酸であり，他の生成物は常にきわめて少量であった。各生成物の生成率はすべて原料トルイル酸に対するモル % で示した。

2.4 酸化活性

触媒の活性の強さについては，トルイル酸反応率，あるいはテレフタル酸生成率のいずれによっても近似した結論が得られるが，本報では多くの場合，後者によって論じることとした。反応液の色の変化，水の生成速度から判定すると誘導期の長さは常に 10 分以内であり，さらに Co-Br, Co-Mn-Br 系では誘導期後の水生成速度は本報の酸化実験では常にほとんど一定※1 であったので，トルイル酸反応率あるいはテレフタル酸生成率と誘導期後の酸化速度はほぼ正比例するとみなしうる。

2.5 吸収スペクトル

日立自記分光光度計 EPS-2 U 型使用。液相の厚さ 10 mm。

2) 太田，星野ら，*工化* 62, 1208 (1959).

3) 太田，砂岡ら，*工化* 63, 768 (1960).

※1 Ravens⁴⁾ は Co-A+NaBr 触媒による p-トルイル酸酸化において酸化がほとんど完了するまで酸素吸収速度は一定であり，トルイル酸濃度に 0 次であることを認めている。

4) D. A. S. Ravens, *Trans. Faraday Soc.* 55, 1768 (1959).

3 実験結果と考察

3.1 Co-Br-アルカリイオン系触媒におけるアルカリイオンの効果

Co-Br アルカリイオン系触媒の組成と活性の関係を表1に示す。

表1 Co-Br-アルカリイオン系触媒の活性

実験番号	触媒*	トルイル酸反応率(%)	生成率(%)	
			中間酸	テレフタル酸
1	Co-A(2)+NH ₄ Br(4.7)	36.5	15.2	21.3
2	Co-A(2)+NH ₄ Br(8)+AcONH ₄ (4)	44.4	10.6	33.8
3	Co-A(4)+NH ₄ Br(8)	79.5	24.6	54.9
4	Co-A(4)+NH ₄ Br(8)+AcONH ₄ (8)	85.8	15.5	70.3
5	"(4)+"(8)+"(16)	89.0	19.2	69.8
6	"(4)+"(8)+AcONa(8)	81.5	20.9	60.6
7	"(4)+"(8)+AcOK(8)	99.7	20.2	79.5
8	Co-A(4)+NaBr(8)	75.6	9.45	66.15
9	Co-A(4)+NaBr(8)+AcONa(16)	69.9	19.6	50.3
10	Co-A(4)+CoBr ₂ (4)	97.2	13.7	83.5
11	Co-N(4)+NH ₄ Br(8)	63.9	16.5	47.4
12	CoBr ₂ (2)	24.2	9.8	14.4
13	CoBr ₂ (4)	43.6	12.6	31.0

* カッコ内の数字は触媒量, 単位は原料トルイル酸 1 mol 当りの g·atom $\times 10^{-3}$ (Co) または mol $\times 10^{-3}$ (Co 塩以外の場合)

表1から次のことがわかる。

(1) Co-A(4)にNH₄Br(8)またはNaBr(8)を加えたもの、Co-N(4)+NH₄Br(8)はいずれもCoBr₂(4)よりかなり高い活性となる(No. 3, 8, 11, 13 比較)。

(2) Co-A(4)+NH₄Br(8)に酢酸アンモニウム(8)を加えると活性がかなり高くなるが、それ以上加えてもより以上の効果はない(No. 3, 4, 5 比較)。同様の効果は酢酸ナトリウム(8)でも弱くはあるが認められ、酢酸カリウム(8)ではより顕著に認められた(No. 6, 7)。しかし、Co-A(4)+NaBr(8)に酢酸ナトリウム(16)を加えると活性は逆に低下した(No. 8, 9)。これらのことから、NH₄⁺やアルカリイオンの適量の共存はCo-Br系触媒の活性を高めることがわかる。

アルカリイオンが存在すると、酸化反応中、臭化水素が排出ガスに伴われて逃げる割合が少なくなる可能性が考えられるが、No. 8におけるこの臭素の損失は1.2%であり、CoBr₂(4)触媒における実験では2.4%であり、両者とも僅少であったから、「アルカリイオンが共存すると臭素成分の損失が少なくなるため、酸化速度が大きく保たれる」との考えは否定される。

(3) Co-A(4)+CoBr₂(4)の活性(No. 10)はCo-A(4)(図5)およびCoBr₂(4)触媒の各単独の活性の加算したものよりはるかに強く、Co-A(4)+NH₄Br(8)の活性(No. 3)よりもはるかに強い。

(4) 第7報⁵⁾において、*p*-トルイル酸 20 g, 正酪酸 100 g の系では150°C, 反応時間 7.5 時間の時CoBr₂(4)触媒でトルイル酸反応率 55.8%, テレフタル酸生成率 39.6%, Co-N(4)+NH₄Br(8)触媒では、おのおの 77.5, 51.4% であり、両触媒のトルイル酸反応率比は 0.72, テレフタル酸生成率比は 0.77 であった。本報においては、トルイル酸反応率比 0.68, テレフタル酸生成率比 0.65 とやや小さい値を示した。両報の実験条件の差は第7報の実験の方が触媒対酪酸(または酪酸+トルイル酸)の使用割合が小さい点である。

5) 太田, 高橋ら, 工化 65, 1353 (1962)。

CoBr₂(4) (No. 13) と Co-A(4)+NH₄Br(8) (No. 3) を比較すると、上記の比はそれぞれ 0.55 および 0.56 であるが、触媒量をおのおの 1/2 にすると、No. 1 と 12 のようになり、上記の比^{※2}は 0.66 と 0.68 となる。

すなわち、触媒濃度が小さい場合には、CoBr₂触媒の活性はCo-A+NH₄Br や Co-N+NH₄Br 触媒の活性に近づく。

3.2 x(Co)+y(Mn)+2(x+y)(Br)系触媒の活性

CoBr₂+MnBr₂系, Co-A+Mn-A+NH₄Br系, Co-A+Mn-A+NaBr系およびCo-N+Mn-N+NH₄Br系触媒の組成と酸化活性の関係を図1~4に示す。これらの系において、Co:Mn:Brの原子比は常に $x:y:2(x+y)$ であり、 $x+y=4\times 10^{-3}$ g·atom/mol・トルイル酸となるようにした。ただしCo-A+Mn-A+NaBr系のみは $x:y:1.8(x+y)$ である。またCo-A+Mn-A系の活性を図5に示す。

図1 CoBr₂-MnBr₂系触媒の組成と活性の関係

横軸の触媒量はCoまたはMnのg·atom $\times 10^{-3}$ /mol(トルイル酸)の10³倍で示してある(この表現法は図1~6に共通)

図中の番号の説明(図1~5に共通)

○: トルイル酸反応率, ×: テレフタル酸生成率, ●: 中間酸生成率

図2 Co-A+Mn-A+NH₄Br系触媒の組成と活性の関係

触媒成分NH₄Br使用量は常に 8×10^{-3} mol/mol(トルイル酸)

※2 No. 1はNH₄Brを 4.7×10^{-3} 用いた。もし 4×10^{-3} 用いられているならば、この比はもっと大きくなるはずである(第8報⁶⁾参照)。

6) 太田, 高橋ら, 有機合成化学 21, 536 (1963)。

図3 Co-A+Mn-A+NaBr系触媒の組成と活性の関係
触媒成分 NaBr は常に 7.2×10^{-3} mol/mol (トルイル酸) 使用

図4 Co-N+Mn-N+NH₄Br系触媒の組成と活性の関係
触媒成分 NH₄Br は常に 8×10^{-3} mol/mol (トルイル酸) 使用

図5 Co-A+Mn-A系触媒

図1~5より次のことがわかる。

(1) 図5より、Co-A+Mn-A系触媒ではテレフタル酸生成活性はCo-Aのみの時最大であるが、10.0%の生成率を示すにすぎない。Co-A単独系では図5の濃度範囲では触媒濃度が小さくなるにつれテレフタル酸生成率は減少する(例えばCo-A使

用量 2×10^{-3} g·atom/mol では4.3%)から、Co-A+Mn-A系におけるテレフタル酸生成活性は主としてCo-Aに依存していることがわかる。Mn-Aは中間酸生成活性は持つが、テレフタル酸生成活性はきわめて小さく、Co-Aと組み合わせる時も触媒成分としてはほとんど効いていない。なお、Co-N(1)+Mn-N(3)触媒は、Co-A(1)+Mn-A(3)触媒と近似の活性(トルイル酸反応率10.6%、中間酸とテレフタル酸生成率は各8.7および1.9%)であった。

(2) CoBr₂+MnBr₂系(図1)の活性は相互促進型であり、Co/Mn=1/3の点に鋭い最大活性点をもつ。

(3) Co-A+Mn-A+NH₄Br系触媒(図2)はCo/Mn=1/1に鈍い最大活性点をもち、Co-A+Mn-A+NaBr系触媒(図3)ではCo/Mn=1/3まではMn使用比が増すほど活性は徐々に増大している。

(4) Co-N+Mn-N+NH₄Br系触媒(図4)はCo/Mn=1/1辺に鋭い最大活性点をもつ。

(5) コバルト単位量当りの活性を図1~4から求めると図6の通りであり、マンガンの添加割合が大きい時ほど急激に増大し、その増大率はNH₄⁺やNa⁺が共存しないCoBr₂+MnBr₂系において特に大きい。Co(1)-Mn(3)-Br(8)系ではアルカリイオンの促進効果は認められなくなる。

図6 Co単位量 (1×10^{-3} g·atom/mol・トルイル酸) 当りの活性

×: Co-N+Mn-N+NH₄Br系触媒, ○: Co-A+Mn-A+NH₄Br系触媒, △: Co-A+Mn-A+NaBr系触媒, ●: CoBr₂+MnBr₂系触媒
実線: テレフタル酸生成率, 破線: トルイル酸反応率

(6) マンガンまたはMn-Br系触媒の活性は相応するコバルト系にくらべ、はるかに低く、Br共存系で1/4~1/6にすぎない。

3.3 触媒液の可視吸収スペクトル

以上の酸化実験に用いた触媒液(溶媒: 酢酸+触媒, 150°Cに2時間加熱後冷却し、ただちに使用)について20°Cで可視吸収スペクトルを求めた。これを図7~8に示す。

触媒液は該当する酸化実験の出発点の反応液よりα-トルイル酸を除いたものに等しい。しかし触媒の組成は3・1~3・2の酸化実験に準じてあらわした。例えばCoBr₂(4)は表1のCoBr₂(4)の触媒液に等しい。20°Cおよび150°Cにおける肉眼による比較によると同一試料では、Mn²⁺を含まない系では、ほとんど同

図7 触媒液の吸収スペクトル

1: Co-A(2), 2: Co-A(4), 3: Co-A(4)-NH₄Br(8) (不溶物少量), 4: Co-A(4)+NH₄Br(8)+NH₄-A(16) (不溶物少量), 5: Co-A(4)+NaBr(8), 6: Co-A(4)+NaBr(8)+Na-A(16), 7: CoBr₂(4), 8: CoBr₂(4)+Na-A(8) (不溶物少量)

図8 触媒液の吸収スペクトル

1: CoBr₂(2), 2: CoBr₂(1), 3: MnBr₂(2), 4: CoBr₂(2)+MnBr₂(2), 5: CoBr₂(1)+MnBr₂(3), 6: Co-A(2)+Mn-A(2)+NaBr(8), 7: Co-A(1)+Mn-A(3)+NaBr(8), 8: Mn-A(2)

色調を示すか、20°Cの方がわずかに赤味を帯びてくるかであり、Mn²⁺を含む系では20°Cの方がかっ色を帯びてくるが、20°Cのスペクトルから酸化反応温度(150°C)における触媒の状態を推測することは意義がなくはないと考えた。

3.3.1 Co-Br-アルカリイオン系触媒 図7より次のことがわかる。Co-A(4)^{※3}は520~530 mμにやや幅広い極大吸収を示し、CoBr₂(4)は680 mμに極大吸収を示す。Co-A(4)+NH₄Br(8)ではCoBr₂(4)のスペクトルにくらべ550 mμ辺の吸収が強くなり、これにさらに酢酸アンモニウム(16)を加えると680 mμの吸収が減じ、550 mμ以下の吸収が大となる。Co-A(4)+NaBr(8)では680 mμの吸収が相応するCo-A(4)+NH₄Br(8)の時より減じ、極大吸収は630~670 mμに移行し、これに酢酸ナトリ

※3 Co-A(4)の溶媒酢酸を酢酸にかえても形のよく似た吸収スペクトルを示す(極大吸収530 mμ)。

ウム(16)を加えると545 mμに極大吸収が見られるようになる。

Prollら⁷⁾によると、530 mμの吸収はBr⁻を配位子に持たないCo錯体(Co(OAc)₂等)に該当し、680 mμはCo(Br⁻)₂錯体に該当する。配位子の分光化学系列において、AcO⁻>Br⁻であるから配位子が酢酸イオンや酪酸イオンから臭素イオンに変わると吸収は長波長に移る。それ故Co(Br⁻)₁型錯体の吸収は、530~680 mμの間に現われるはずである。

すなわち、CoBr₂(4)ではCo(Br⁻)₂型錯体が主として存在しているが、Co(4)-Br(8)系にNa⁺を加えると、その量が増えるにつれCo(Br⁻)₂型錯体が減じ、Br⁻配位子が漸次はずれて行くことがわかる。Br⁻がアルカリイオンに引きつけられるためであろう。NH₄⁺でも弱いながら同様の現象が認められる。これらのことは、平衡(A)の存在を示す。

酢酸ナトリウムを例にとれば、(A)は次のように示しうる。

Co-A(4)+NaBr(8)とCoBr₂(4)+AcONa(8)がほぼ同じスペクトルを示すこと(図7)も、この平衡の存在を支持する。

3.1の(1)と(2)において述べたCo-Br系触媒に対するアルカリイオン共存の効果をも本節の結果と合わせて考えると、Co(Br⁻)₂型錯体よりCo(Br⁻)₁型は触媒活性が大きく、Co(Br⁻)₀型となると再び活性が小さくなること、あるいはCo錯体がCo(Br⁻)₁を主体としたものである時、特に大きな活性を示すことが推定される。3.1(3)に述べたCoBr₂(4)+Co-A(4)触媒の高活性も、この混合系ではCo(Br⁻)₁型錯体濃度が大きいこと(スペクトル省略)により説明されよう。

CoBr₂触媒の濃度を減じて行くと、図8のCoBr₂(2)、CoBr₂(1)のようになり、CoBr₂(4)にくらべCo(Br⁻)₂型錯体が減り、Co(Br⁻)₁型、Co(Br⁻)₀型が増える。これはBr⁻と溶媒酸の間でのCo錯体の配位子交換が起こることを示す。

3.1(4)で触媒濃度が小さい場合には、CoBr₂触媒の活性はCo-A+NH₄BrやCo-N+NH₄Br触媒の活性に近づくことを述べた。これは触媒濃度が小さい場合には、CoBr₂単独触媒でもCo(Br⁻)₁型錯体の濃度が相対的に増加していることに基因しよう。

3.3.2 Co-Mn-Br系触媒 図8から次のことがわかる。CoBr₂(1)~(2)にMnBr₂を加えると、同一濃度のCoBr₂触媒にくらべ650~700 mμの吸収が増大する。MnBr₂のBr⁻がCo錯体の配位子にはいつて行くと考えられる(Mn錯体よりCo錯体が安定度に富むこと⁸⁾による)。CoBr₂(2)+MnBr₂(2)にくらべCo-A(2)+Mn-A(2)+NaBr(8)では680 mμ辺の吸収が減じ、550 mμ辺の吸収が増大しており、ここでも3.3.1で述べたNa⁺共存の効果が明瞭に認められる。

Co-A(1)+Mn-A(3)+NaBr(8)では600 mμ以下に強い吸収があるが、これについては今後追究する。

3.2(5)でCo-Mn-Br系触媒において、Co/Mn比が小さいところでは、CoBr₂+MnBr₂系触媒は他のアルカリイオン共存触媒と同等の活性をもつが、Co/Mnが大きいところでは、活性が

7) P. G. Proll, L. H. Sutcliffe, *J. Phys. Chem.* 65, 455 (1961).

8) D. P. Graddon (黒谷ら訳), “配位化合物の化学” 化学同人社 (1963) p. 78.

小さいことを認めた。この現象は、反応液中のコバルト濃度が小さい時は CoBr_2 触媒におけると同様、 $\text{CoBr}_2 + \text{MnBr}_2$ 系触媒でも $\text{Co}(\text{Br}^-)_2$ 型錯体が減少し $\text{Co}(\text{Br}^-)_1$ 型錯体の濃度が増すので、アルカリイオンの効果が大きくないが、コバルト濃度の大きい場合には $\text{CoBr}_2 + \text{MnBr}_2$ 系では $\text{Co}(\text{Br}^-)_2$ 型錯体が特に多いことによるものであろう。

3.4 触媒作用についての考察

3.4.1 Co-Br 触媒の活性形態 Ravens⁴⁾ が Co-Br 系触媒について提出する反応機構は次のとおりである。簡単のため連鎖進行反応のみを示す。

(ただし $\phi' = \text{HOOC}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle -$)

この機構により、まず 3.3.1 の後半で得たところの結果、すなわち「 $\text{Co}/\text{Br}=1/2$ の系において Co 成分は $\text{Co}(\text{Br}^-)_1$ 型錯体の場合、最大の活性を示す」あるいは「 $\text{Co}(\text{Br}^-)_1$ を主体として存在する時最大の活性を示す」ことについて考察する。

$\text{Co}(\text{Br}^-)_2$, $\text{Co}(\text{Br}^-)_1$, $\text{Co}(\text{Br}^-)_0$ の 3 種の錯体の中 $\text{Co}(\text{Br}^-)_1$ が最も活性である理由は次のようなものであろう。すなわち、 $\text{Co}(\text{Br}^-)_2$ 型錯体は Br^- が 2 個も配位子にはいたため、その安定度^{※4} があまりに高くなるためか、あるいは酸化還元電位が適当でなくなるためかして (3) 式が行なわれ難くなるため、活性が小さいのであろう。臭化水素は強酸であるから、 Br^- 配位子が多くなりすぎると活性が小となるというこの現象は、さきに第 8 報⁹⁾ において見出した「 $\text{Co}-\text{N} + \text{NH}_4\text{Br}$ 触媒に解離定数 10^{-4} 以上の強酸を少量加えると触媒活性が激減する」現象と近縁のものと考えられる。

$\text{Co}(\text{Br}^-)_0$ 型錯体の活性が小さいこと理由は (4) 式によって説明されよう。(4) 式が起こるためには、 HBr の Br^- がコバルト錯体の配位子にはいることが必要であり、 $\text{Co}(\text{Br}^-)_0$ 型錯体の多いような触媒液では、 Br^- がコバルト錯体の配位子にはいつて行きにくいのであろう。これに対し、 $\text{Co}(\text{Br}^-)_1$ 型錯体は (3) 式、(4) 式の両者に対し有効であるので触媒活性が大きいと考える。

※4 錯体の安定度は配位子の分極率が大きいほど大となる。

あるいは $\text{Co}(\text{Br}^-)_1$ 型錯体の濃度の高い場合には (3) 式に有効な錯体 ($\text{Co}(\text{Br}^-)_1$, $\text{Co}(\text{Br}^-)_0$) と (4) 式に有効な錯体 ($\text{Co}(\text{Br}^-)_1$, $\text{Co}(\text{Br}^-)_2$) が共存するため酸化活性が大となるのかも知れない。

3.4.2 Co-Mn-Br 系触媒におけるマンガン成分の効果

(1) Co-Mn-Br 系触媒の Co 一定量当りの活性はマンガン添加割合の増大により平行的に増大して行くこと (図 6) や、図 2 の $\text{Co}/\text{Mn}=1/1$ の触媒における Mn^{2+} を当モルの NH_4^+ におきかえたとテレフタル酸生成率はわずか 33.8% にすぎなくなること (表 1, No. 2) から、Co-Mn-Br 系触媒において、コバルトとマンガン成分は相互促進型に働いていることがわかる。しかし Co-A + Mn-A 系触媒のテレフタル酸生成活性は主としてコバルト成分に依存しており、マンガンの共存がコバルトの活性にあまり影響を与えていないこと (図 5) から、Co-Mn-Br 系触媒におけるコバルトとマンガンの効果の相互促進性は臭素の共存ということと密接な関係にあることがわかる。さらに 3.3.2 のスペクトル観察によれば、Co-Mn-Br 系において $\text{Co}(\text{Br}^-)_1$ 型錯体が少なくとも増大しているわけでもない。

(2) ナフテン酸金属 + NH_4Br 系触媒による α-トルイル酸酸化活性は金属の種類により支配され、 $\text{Co} \gg \text{Mn} \gg \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Cr}$ であり、銅以下にはテレフタル酸生成活性は殆どない⁵⁾。このことは $\text{Me}^{(n+1)+} \longrightarrow \text{Me}^{n+}$ の酸化還元電位 E° が小さい値をもつことの必要性を示す。コバルトが大きな活性を示すのは E° が小さいので、(4) 式を行ない易いためであり (ただし (3) 式が困難になるほど E° が小さくはない)、 E° がより大きいマンガンでは (4) 式がかなり起こりにくいため Mn-Br 系触媒の活性は小さいと考えられる (Co-Br 系触媒では反応液は Co^{2+} の色を呈しており、(3) 式が律速段階となっていることが知られている⁴⁾)。

なお、(3) 式についてのみ考えれば、式中のコバルトを E° の大きいマンガンにかえれば、より速かに進行するはずである。

(3) (1), (2) に述べた所から、Co-Br 系触媒にマンガン成分を加えると活性が著しく大となるのは、Co-Br 触媒の時の律速段階である (3) 式のかわりに、より速かな (5) 式、(6) 式の反応が起こるためであろうと考えられる。

α-トルイル酸をいただいた帝人株式会社に厚く感謝する。