***p*-キシレンの液相空気酸化における低級脂肪酸類の溶媒効果^{*1,*2}**

(昭和 41 年 11 月 15 日 受理)

重 康 素 夫^{*3}

重金属塩を触媒とする *p*-キシレンの液相空気酸化における低級脂肪酸溶媒の影響について、酢酸 (AA)、プロピオン酸 (PA) および *n*-酪酸 (BA) を用いて検討した。

まず臭素化合物ならびに酢酸コバルト (II) およびマンガン (II) を触媒として *p*-キシレンの酸化を行なった結果、AA 溶媒の場合に比較して PA および BA では、異常に大きな酸素吸収量を示し、カルボン酸生成量は逆に $AA > PA > BA$ の順となることがわかった。また反応温度-圧力を高めると、この傾向はさらに大きくなるが、AA-PA または AA-BA の混合溶媒を用いるとこの現象は緩和される。この原因は PA および BA に酸化妨害作用があるためではなく、それらの酸化安定性が AA に比較して低いためであることを明らかにした。

つぎに低級脂肪酸類が被酸化物の酸化を促進させる効果をもつ原因についてしらべた結果、低級脂肪酸には、(1) ヒドロペルオキシド (HPO) の分解ならびに生成を促進する効果、および (2) 金属イオン触媒に対してその酸化還元速度を促進させる効果が存在し、かつこれらの効果は解離定数の小さい酸ほど大であることを認めた。したがってこれらの効果が直接あるいは間接的に関与して酸化を容易にすることが推定される。

1 緒 言

一般にアルキルベンゼンの液相酸化では、種々の反応溶媒を使用することが多くの特許¹⁾ならびに文献^{2,9)}により推奨されており、臭素化合物を開始剤とする *p*-キシレンの液相空気酸化によるテレフタル酸の製造法においても、特許⁴⁾によれば低級脂肪酸を用いることが提案されている。

Burney ら⁵⁾によると、この方法において溶媒を用いることの利点は、反応主生成物すなわちテレフタル酸が難溶性の固体であるため、無溶媒下では反応器中で固化しその取り扱いに不便であること、および溶媒の希釈効果のため反応速度すなわち反応熱が制御できることなどにあるとしている。

しかし無溶媒⁶⁾または中性溶媒²⁾ではテレフタル酸の生成は非常に少ないことから、単に Burney らのいうような反応操作上の問題だけでなく、低級脂肪酸に酸化を促進する効果の存在することが推定される。しかるに *p*-キシレンの酸化に関する低級脂肪酸の溶媒効果については、前記太田らおよび武上ら⁷⁾の報告がみられる程度であり、その詳細については明らかにされていない。

そこで低級脂肪酸溶媒として、酢酸、プロピオン酸および *n*-酪酸を選び、臭素触媒存在下に *p*-キシレンの液相空気酸化を行ない、それぞれの溶媒を用いたときの反応性を比較し、あわせて

溶媒効果の原因について若干の検討を加えたので報告する。

2 実験方法**2.1 実験原料および試薬**

酢酸、プロピオン酸および *n*-酪酸 (以下それぞれ AA, PA および BA と記す) は市販品を蒸留により精製して用いた。

これら低級脂肪酸以外の原料および試薬はすべて既報⁸⁾と同一である。

2.2 反応装置および実験法

実験に用いた装置は既報⁸⁾と同一のものを使用し、反応操作法もこれに準じた。

2.3 *p*-キシレンのヒドロペルオキシド (以下 HPO と記す)

溶液の調製ならびに HPO の生成および分解速度測定法 内容積 1 l の三口フラスコにガス吹込み口、温度計およびかきまぜ機を取り付けたのち、*p*-キシレン 500 ml を入れ、138°C において 3 時間酸素を吹き込む (流量は 0.5 l/min) ことによって HPO 溶液を調製した。

HPO 生成速度は *p*-キシレンと所定量の溶媒の共存下に、上記と同様の操作を行なうことにより生成する HPO 濃度を一定時間ごとに追跡した。また HPO 分解速度は別に調製した HPO 溶液に所定の溶媒を加えて、かきまぜながら一定温度に保ち HPO 濃度の変化をしらべた。

2.4 コバルト (II) イオン (以下 Co^{2+} と記す) の酸化速度およびコバルト (III) イオン (同 Co^{3+}) の還元速度測定法

Co^{2+} の酸化速度の測定には種々の溶媒中に酢酸コバルト (II) [以下 $\text{Co}(\text{II})$ と略記] を溶かし、アセトアルデヒド共存下に酸素酸化する法⁹⁾を適用し、一定時間ごとに内容物を採取して Co^{3+} の生成量を測定した。

Co^{3+} の還元速度は上記方法で調製した Co^{3+} 溶液を 1 l の三口フラスコに 400 ml とり、一定温度でかきまぜながら Co^{3+} の濃度変化を求めた。

2.5 分析法

2.5.1 マロン酸およびビルビン酸の分析 PA および BA を溶媒とした反応例におけるマロン酸ならびにビルビン酸の確認に

*1 本報を「アルキルベンゼンの酸化に関する研究(第3報)」とする。

*2 前報 (第2報), 重康素夫, 尾崎多計雄, 工化, 68, 304 (1965)。

*3 Motoo SHIGEYASU 丸善石油株式会社中央研究所: 和歌山県海草郡下津町。

1) たとえば $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ の低級脂肪酸 (B. P., 737439 日本特許公告, 昭 35-18283), 酢酸 (U. S. P., 2723994), 安息香酸 (B. P., 762794) など。

2) 太田暢人, 砂岡 廉, 似内信彦, 工化, 63, 768(1960)。

3) 神谷佳男, 工化, 68, 1877 (1965)。

4) U. S. P., 2833816 日特公, 昭 34-2666。

5) D. E. Burney, G. H. Weisemann, N. Fragen, *Proc. 5 th. World Petroleum Cong., Sec. IV.* 17(1959)。

6) 太田暢人, 丸尾三郎, 工化, 58, 798 (1955)。

7) 武上善信, 藤村義和, 藤井健史, 岡谷省三, 石油学会誌, 7, 727 (1964)。

8) 重康素夫, 工化, 67, 1396 (1964)。

9) U. S. P., 1976757。

表 1 各低級脂肪酸を溶媒とする酸化反応結果

[反応条件は特許⁴⁾実施例 7 に準拠] p-キシレン：1000 g, 酢酸コバルト(II)：3.42, 酢酸マンガニ(II)：5.30
(単位はいずれも $\times 10^{-3}$ g 原子/mol p-キシレン), TBE⁴⁾：20 g, 空気吹込み流量：110 l/min, 反応開始温度：200℃

実験 番号	溶 媒		反応圧力 (kg/cm ²)	反応 ^{a)} 時間 (min)	反応 ^{b)} 温度 (℃)	酸素吸収量 (対理論値%)	カルボン酸生成率 (mol%)		p-アルデヒド 安息香酸 生成率 (mol%)	合計	p-クレゾール 生成量 ($\times 10^{-3}$ %)
	種 類	使用量 (kg)					ブチリ ル酸	テラフ タル酸			
100	AA	3	20	38	230	104	1.5	88.0	1.4	90.9	0.3
4101	PA	3	20	55	240	128	5.6	74.9	2.0	82.5	1.5
4201	BA	3	20	70	256	173	12.7	54.7	2.8	70.2	1.7
2417	AA	3	25	44	241	114	1.8	87.7	0.9	90.4	—
2423	AA	3	28	40	248	105	2.1	84.7	0.6	87.4	—
200	AA	6	20	41	230	102	1.6	87.9	1.0	90.5	—
4103	PA	6	20	58	234	145	12.6	63.8	4.1	80.5	—
4203	BA	6	20	56	254	152	21.6	47.4	3.0	72.0	—
4102	PA	3	28	64	258	150	2.2	68.8	1.1	72.1	12
4202	BA	3	28	82	275	212	7.4	59.2	1.5	68.1	25
3823	AA	3	20	38	237	91	1.6	84.6	1.5	87.7	—
4105	AA+PA ^{c)}	AA：2 PA：1	20	46	233	95	3.8	95.8	2.2	101.8	—
4205	AA+BA ^{c)}	AA：2 BA：1	20	54	240	115	4.0	89.1	1.8	94.9	—

a) 空気吹込み開始時を 0 とした時間、したがって、誘導期を含めた全反応時間。

b) 連鎖進行期の最高反応温度。したがって、連鎖開始期および連鎖減衰期^{a)}はこの温度より低い。

c) それぞれ 2 種の混合溶媒を使用。

は、反応母液を常法によりメチルエステルとしたのち、減圧蒸留した留分をガスクロマトグラフィーにより検出した。測定条件は次のとおりである。

静止相液：Reoplex (5%/担体 95%)

担体：Chromosorb

カラムの大きさ：6φ×750×1

カラムの温度：168℃

検出部温度：226℃

キャリアーガス：ヘリウム (100 ml/min)

2.5.2 Co³⁺ の定量 試料 5 ml に 0.1 N 硫酸第一鉄アンモニウムを加えて Co³⁺ を還元し、残存第一鉄イオンを 0.1 N 過マンガン酸カリウム水溶液で分極滴定 (分極電流 5 μA) することにより定量した。本法によると終点において溶液の色が淡黄色を呈するので、単なる滴定のみでも十分行なうことができる。

2.5.3 反応中間生成物ならびに副生成物の分離および定量法 既報⁹⁾ に準じた。

3 実験結果ならびに考察

3.1 各種低級脂肪酸を溶媒とする p-キシレンの酸化

金属塩ならびに有機臭素化合物 (TBE⁴⁾) を触媒とし、炭素数の異なる各脂肪酸を溶媒として p-キシレンの酸化を行なった結果を表 1 に示す。

3.1.1 各脂肪酸溶媒の効果 溶媒の種類以外の反応因子を一定にして、各脂肪酸の添加効果をしらべた実験 (No. 100, 4101, 4201) の反応状況 (反応温度、酸素吸収量、排ガス中の酸素含有量) の推移を図 1 に示した。表 1 および図 1 から次のことがわかる。

反応時間^{a)}は AA<PA<BA の順に延長され、AA に比較して PA, BA では連鎖進行期が長くつづいたのち連鎖減衰期^{a)}に移行することがわかり、したがって PA および BA では酸素吸

図 1 各脂肪酸を用いたときの反応状況

●○：AA, ▲△：PA, ■□：BA

—：反応温度, - - -：排ガス中酸素, ·····：酸素吸収量

収量も異常に大となった。しかしカルボン酸の生成率はこの傾向とは逆に AA>PA>BA の順にそれぞれ約 10% ずつ低下した。

このように PA, BA を用いることにより、AA に比較して酸生成量が低下した理由として反応温度が異なっていることが指摘される。そこで AA を用いて 240℃ および 250℃ 付近で反応を行なった (No. 2417, 2423) 結果、カルボン酸収率の低下はきわめて少ないことがわかった。したがって PA, BA を用いる場合の反応性の低下は反応条件の相違によるものではなく、溶媒自体の性質によるものと考えられる。

3.1.2 反応圧力-温度の影響 本実験法では反応圧力を上げるとそれにつれて温度も上昇する。そこで反応圧力を 20 kg/cm² より 28 kg/cm² に上げて圧力-温度の影響をしらべた (No. 2423, 4102, 4202)。この結果、圧力-温度を上げると酸素吸収量はむしろ増大し、たとえば BA の場合理論酸素吸収量の 200% に達するにもかかわらず、カルボン酸の生成量は逆にさらに減少した。

一方 p-クレゾール生成量は反応温度の上昇とともに増大した。HPO の分解は金属塩触媒による以外に熱分解^{a)} または酸分解によることも考えられる。

3.1.3 溶媒量および混合溶媒の影響 溶媒を重量で 3.1.1 の 2 倍量使用した実験 (No. 200, 4103, 4203) においても、3.1.1

*4 テトラブロムエタン (既報⁹⁾ 参照)。

*5 反応を開始してから排ガス中に未反応酸素が検出されるまでの時間。

*6 連鎖進行期をすぎて停止期に入る前段階を連鎖減衰期とした。これは *5 で定義される反応時間の末期は真の意味の停止期を現わさないためである。

*7 著者は既報⁹⁾ において、本酸化法で生成するフェノール性物質は、主として p-クレゾールであることを明らかにし、これは HPO の熱分解によって生成することを推定した。

で認めたと同様に脂肪酸の炭素数の増大とともに酸素吸収量も増大するが、テレフタル酸収率は低下し、逆に *p*-トリル酸生成量が増してくる。

つぎに、AA に PA または BA を一定量加えた混合溶媒を用いると (No. 4105, 4205), PA または BA 単独の場合と比較して反応時間は短縮し、連鎖進行期の温度も低下して AA 単独の結果に近づくことがわかる。また、酸素吸収量も理論値に接近する。反面カルボン酸生成量はいずれの場合もいちじるしく増大した。

3.1.4 PA および BA の被酸化性 以上述べたように、PA および BA などの炭素数 3 以上の脂肪酸を用いると、酸素吸収量が異常に大となるにもかかわらずテレフタル酸収率は低く、むしろカルボン酸生成を妨害することがわかった。しかし一方、アルキルベンゼンの液相酸化において PA や BA を好ましいとする多くの特許¹⁰⁾が発表されているので、前記の原因を追求するために排ガスの分析を行ない酸素の物質収支を求めた。

結果を表 2 に示す。

表 2 排ガス組成および酸素の物質収支

実験 番号	溶媒	排ガス組成 ^{a)} (vol %)						酸素の物質収支 ^{b)}					
		CO ₂			CO								
		A	B	C	A	B	C	[I]	[II]	[III]	[IV]	[V]	[VI]

a) A, B および C はそれぞれ誘導期、連鎖進行期および連鎖減衰期を表わし、いずれもその期間の平均値で示した。

b) [I]: 実際の酸素吸収量, [II]: CO₂ および CO 生成に消費される酸素量, [III]: *p*-トリル酸, テレフタル酸生成に消費される酸素量, [IV]: 水生成のために消費される酸素量, [V]: [II]+[III]+[IV], [VI]: [I]-[V] をそれぞれ示す。

表 2 より AA に比較して PA, BA では CO₂ および CO の生成量が大で、溶媒の燃焼または分解する量が大きいたことがわかる^{*8}。しかし全酸素吸収量から各生成物への消費酸素合計値を減じた [VI] の値は、PA および BA の場合なお約 20~30% 存在する。

この理由として、酸化に対して安定であるべきこれらの低級脂肪酸が、臭素化合物の強力な水素引き抜き作用のために酸化を受けたことが考えられる。すなわち PA または BA において、 α -位または β -位の水素が攻撃を受けると、それぞれビルビン酸またはアセト酢酸の生成が考えられ、末端のメチル基が攻撃されるとそれぞれマロン酸¹¹⁾またはコハク酸¹²⁾が生成するはずである。

そこでこのことを確かめるために、臭素触媒なしで PA を溶媒として表 2, No. 102 と同一の条件で反応を行なった結果、表 3 に示すように酸素の物質収支は、[I] および [II] が大きく減少し、[VI] もやや小さくなることがわかった。

また表 2 の反応溶媒を濃縮して、これをメチルエステルとし、ガスクロマトグラフィーで検出すると、いずれの場合もマロン酸ジメチルが見出された。それぞれのガスクロマトグラムを図 2 に

*8 CO₂ および CO が検出されることだけからでは、被酸化物である *p*-キシレンが燃焼したことも考えられるが、既報⁸⁾によれば本反応条件下での *p*-キシレンの燃焼は無視できることがわかっている。

10) たとえば U.S.P., 2245528, 日特公, 昭 35-5471~2, 東工試報告, 55, 412 (1960); B.P., 737439 B.P., 808566 など。

11) L. Kline, *Biochem. Z.*, 220, 117 (1930).

12) B., Haupt W., Bd. 2, p. 268.

表 3 排ガス組成および酸素の物質収支 (臭素触媒無添加)

溶媒	排ガス組成 ^{a)} (vol %)						酸素の物質収支 ^{b)} (%)					
	CO ₂			CO								
	A	B	C	A	B	C	[I]	[II]	[III]	[IV]	[V]	[VI]

a), b) は表 2 に同じ。

図 2 反応母液のメチルエステル留分のガスクロマトグラム

[A]: No. 4102

[B]: No. 4202

1: マロン酸ジメチル

4: マロン酸ジメチル

2: *p*-トリルアルデヒド安息香酸メチル

5: 安息香酸メチル

3: *p*-トリル酸メチル

6: *p*-トリル酸メチル

示す。

ところが TBE を用いない表 3 の生成物中からは、マロン酸は検出されなかった。またケト酸の存在を Simon 反応、塩化鉄反応によりしらべたが、これも見出すことはできなかった。

以上のように PA, BA が本酸化条件下で AA に比較して不安定となるのは、有機酸の炭素数が増大するにつれて、そのカルボキシル基の抗酸化性の影響を受け難くなる結果と考えられる。すなわち TBE 存在下では、PA からはマロン酸が生成しビルビン酸が生成しないことから、カルボキシル基に隣接する C-H 結合は、臭素ラジカルにより攻撃されることはなく、むしろ末端のメチル基よりの水素引き抜きが行なわれるのであろう。

このような臭素化合物による脂肪酸の酸化機構としては、たとえば次の過程が考えられる。

また BA からも PA の場合と同様にマロン酸の生成が認められたのは、BA の炭素結合が切断された結果と考えられる。

このように PA や BA は AA に比較して、本酸化条件下ではいちじるしく不安定であることがわかったが、この点を除けば No. 4105 および 4205 の結果から推定してむしろ溶媒としての効果は逆に AA よりも BA や PA の方が良好であるといえるであろう^{*9}。これはさらに 3.2 において実証される。

*9 表 1. No. 4205 においては反応温度が AA 単独のとき (No. 100) に比較して高いので、このことが PA または BA を AA に混合する場合、カルボン酸収率の向上する原因となったとも考えられる。しかし AA 単独で反応温度を高くした実験 (No. 2417) 結果からこのことは否定される。したがってこれは PA または BA 自体に起因する効果と考えてもよいであろう。

3.2 低級脂肪酸の溶媒効果

3.1 において炭素数の異なる脂肪酸を溶媒として p-キシレンの酸化に及ぼす影響をしらべたが、これに関連して溶媒が関与すると考えられる HPO の生成および分解反応ならびに金属イオンの酸化還元速度におよぼす各低級脂肪酸類の効果を検討した。

3.2.1 脂肪酸の HPO 分解速度促進効果 (溶媒効果, その1)

HPO の分解反応におよぼす低級脂肪酸添加の影響をしらべるために、まず 2.3 にしたがって調製した HPO 溶液に AA を 0~70 wt% の範囲で添加して 118°C で実験した。

結果は図 3 に示したように、AA 無添加では HPO の分解速度 (熱分解速度) はきわめておそいが、AA を添加することにより増大し、しかも添加量の増大にしたがって大となることが明らかである。

図 3 HPO 分解速度におよぼす AA 添加量の影響

分解温度: 118°C (ただし, AA 0% のときのみ 138°C)

▲: 0%, □: 10%, ●: 30%, ○: 50%, △: 70%

つぎに各脂肪酸単独の場合および AA に PA または BA を混合したときの結果を図 4 に示す。この図より PA および BA においても AA と同様に HPO 分解促進効果が認められ、その効果は PA>BA>AA の順であることがわかる。また AA にそれぞれを混合した場合の分解速度はいずれも AA 単独の場合に比較して大である。

図 4 HPO 分解速度におよぼす低級脂肪酸類添加の影響

分解温度: 118°C, 脂肪酸添加量: 50 wt%

○: AA, △: PA, ▲: AA+PA (1:1 wt 比)

□: BA, ■: AA+BA (1:1 wt 比)

このように低級脂肪酸に HPO 分解促進効果のある理由は、おそらく脂肪酸よりの H^+ による Wurster¹³⁾ らの提出した分解機

構によるものであろう。

つぎにここで見出された各脂肪酸の促進効果の順は、それぞれの解離定数と相関性のあることがわかる。すなわち、PA, BA および AA の解離定数はそれぞれ 1.34×10^{-5} , 1.48×10^{-5} および 1.75×10^{-5} (いずれも 25°C) であるから、解離定数の小さい方が HPO 分解促進効果は大であるといえることができる^{*10)}。

3.2.2 脂肪酸の HPO 生成速度促進効果 (溶媒効果, その2)

つぎに HPO 生成反応におよぼす低級脂肪酸の添加効果について、2.3 で述べた方法にしたがってしらべた。

まず温度 118°C において、反応時間 100 分後における AA 添加量と HPO 生成量の関係を図 5 に示した。この図から、AA を少量添加 (約 2%) すると、HPO の生成を促進するが、添加量を増すと逆に生成量は減少することがわかる。しかし、添加量の多い場合、反応液を濃縮すると固形物が得られ、分析の結果主として p-トルアルデヒドと少量の p-トリル酸の生成していること

図 5 AA 添加量と HPO 生成量

温度: 118°C, 反応時間: 100 min

図 6 HPO 生成速度におよぼす低級脂肪酸類添加の影響

温度: 118°C, 脂肪酸添加量: 14.2 wt%

○: AA, △: PA, □: BA, ▲: AA+PA (1:1 wt 比), ■: AA+BA (1:1 wt 比)

*10 このことに関連して太田¹⁴⁾は p-トリル酸の酸化において、ギ酸、シュウ酸などを添加して、とくにナフテン酸コバルト-NH₄Br 系触媒の場合、酸性の強い有機酸ほど酸化妨害作用が大きいことを報告している。

14) 太田暢人, 東工試報告, 58, 502 (1963).

13) C. F. Wurster, L. J. Durham, H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc., 80, 327 (1958).

が認められた。したがって、添加量の多い場合は、HPO 生成が AA によって抑制されたのではなく、実は生成量が増大しているにもかかわらず、3・2・1 で見出した HPO 分解促進作用の働きによって、分解されたものと考えられる。これらのことから、AA は HPO 分解促進効果をもつだけでなく、HPO の生成促進効果をもあわせもっていることがわかる。

つぎに、各脂肪酸単独の場合および AA に PA または BA を混合したときの実験結果を図 6 に示す。

図 6 より HPO 生成促進効果は PA または BA にも認められ、その大きさは $PA > BA > AA$ の順であることがわかる。この順序は 3・2・1 で述べた分解促進効果の場合と同様であり、HPO 生成促進効果についても、脂肪酸の解離定数の小さい方が促進効果も大となるといえるであろう。

いいかえれば、少なくとも炭素数 4 以下の低級脂肪酸においては解離定数の小さい酸が HPO の生成ならびに分解いずれをも促進する効果が大であるといえることができる。

3・2・3 低級脂肪酸の遷移金属イオンに対する酸化還元速度促進効果 (溶媒効果, その 3) 一般に炭化水素の自動酸化における金属塩触媒の機能は Bawn ら¹⁵⁾によれば、つぎのとおりである。

(ただし, Me は金属元素をあらわす)

図 7 Co^{2+} の酸化速度におよぼす低級脂肪酸類添加の影響

温度: 60℃, 空気流量: 4 l/min, 反応液: 400 ml, 酢酸コバルト (II) 添加量: 10 g ○: AA, △: PA, ■: BA

そこで上記のような金属イオンの酸化還元サイクルに対して、低級脂肪酸類が影響を与えるかどうかについてしらべた。まず各種低級脂肪酸中における Co^{2+} の酸化速度を 2・4 に述べた方法により、温度 60℃ で測定した結果を図 7 に示す。

この結果、PA がもっとも酸化速度を促進し、ついで BA がこれにつづき、いずれも AA に比較して大であることを見出した。

つぎに、同様にして Co^{3+} の還元速度を温度 30℃ および 90℃ においてしらべ、また中性溶媒として *n*-キシレンを選んで脂肪酸の場合と比較した。これらの結果を図 8 に示す。

図 8 Co^{3+} の還元速度におよぼす低級脂肪酸類添加の影響

反応液: 400 ml

○: AA(30℃), ●: AA(90℃), △: PA(30℃), ▲: PA(90℃)
□: BA(30℃), ■: BA(90℃), ●: 中性溶媒(*n*-キシレン, 90℃)

図 8 より、 Co^{3+} の還元速度は中性溶媒に比較して、低級脂肪酸中においては、しかも各脂肪酸を比較すると、反応温度の高低に関係なく $PA > BA > AA$ の順となり、これは Co^{2+} の酸化速度の順と同一であることがわかる。すなわち金属イオンの酸化還元速度は低級脂肪酸の添加により促進され、その効果は解離定数の小さい順となっている。

以上述べたように定性的ではあるが、金属塩触媒による炭化水素の自動酸化反応の主な因子として考えられる HPO の生成および分解反応ならびに金属イオンの関与する酸化還元サイクルに、低級脂肪酸溶媒が直接あるいは間接的に影響していることが明らかになったわけであり、これらの溶媒効果が協奏的に働くことによって被酸化物の酸化を容易にしていることが推定される。

(昭和 38 年 9 月 26 日, 石油学会第 6 回研究発表会講演)

15) C. E. H. Bawn, A. A. Pennington, C. Tipper, *Discussions Faraday Soc.*, 10, 282 (1951).