

ベンゼンおよびトルエンの
水相自動酸化

1969 年 10 月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

日本原子力研究所は、研究成果、調査結果などを JAERI レポートとして、つぎの4種に分けそれぞれの通し番号を付し、不定期に刊行しております。

- | | | |
|---------|--------------------------------|-------------|
| 1. 研究報告 | まとまった研究の成果あるいはその一部における重要な結果の報告 | JAERI 1001- |
| 2. 調査報告 | 総説・展望・調査の結果などをまとめたもの | JAERI 4001- |
| 3. 年報 | 研究・開発その他の活動状況などの報告 | JAERI 5001- |
| 4. 資料 | 施設の概要や手引きなど | JAERI 6001- |

このうち既刊分については「JAERI レポート一覧」にタイトル・要旨をまとめて掲載し、また新刊レポートは「研究成果要旨集」(隔月刊)で逐次紹介しています。

これらのリスト・研究報告書の入手および複写・翻訳などのご要求は、日本原子力研究所技術情報部(茨城県那珂郡東海村)に申しこんでください。

Japan Atomic Energy Research Institute publishes the nonperiodical reports with the following classification numbers:

1. JAERI 1001- Research reports
2. JAERI 4001- Survey reports and reviews
3. JAERI 5001- Annual reports
4. JAERI 6001- Manuals etc.

Requests for the above publications, and reproduction and translation should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan

ベンゼンおよびトルエンの水相自動酸化

要 旨

ベンゼンなどの水相自動酸化の研究は昭和33年以来行なわれ、その結果を順次欧文日化誌に発表してきたが、それら報文を和文で総括して、断片的きらいのある各報文の全体との関係を明らかにする目的でこのレポートを刊行することにした。

ベンゼンまたはトルエンは酸素加圧下でも少くとも200°C以下では水に溶解しても反応しないが、金属塩が存在するとフェノールまたはベンズアルデヒドが得られる。その収量と反応条件、すなわち、 γ 線照射の有無、反応温度、金属塩の種類、硫酸濃度などとの関係を明らかにした。エチルベンゼンについても実験を行なった。一方、その反応機構を明らかにするために、金属塩の水溶液における挙動、水相自動酸化における水素同位体効果、および ^{18}O による酸化経路の解明などを行なった。最後に、ベンゼンまたはトルエンに他の有機物を添加した二成分系の研究を行なって、その速度論的解析を試みた。

1969年6月

日本原子力研究所
高崎研究所研究部
堀 田 寛Autoxidations of Benzene and Toluene
in the Aqueous Phase

Summary

Autoxidations of benzene and toluene in the aqueous phase have been studied since 1958, and the results have been published in turn in *Bull. Chem. Soc. Japan*. In this JAERI report, it is attempted to summarize those already published results and to clarify the whole scheme of the research.

Benzene or toluene was not oxidized in water up to 200°C even under the pressurized oxygen atmosphere, while it was oxidized to phenol or benzaldehyde in the presence of some metal salt. The relationships between the yield of the product and the reaction conditions, that is, gamma-ray irradiation, reaction temperature, the kind of metal salts, the concentration of sulfuric acid, and so on, were clarified by this study. Ethylbenzene was also studied by the same way. On the other hand, the reaction mechanism was confirmed by studying the properties of metal salts in the aqueous phase, the isotope effect of hydrogen on the autoxidation, and the process of the formation of the product by using oxygen-18. Furthermore, the binary systems of benzene or toluene, containing various organic additives, were studied and tried to be analysed kinetically.

June 1969

Hiroshi Hotta
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute

目 次

1. 緒 言	1
1.1 沿 革	1
1.2 レポート全体の構成	1
2. 溶液における金属イオンの状態と反応性	3
2.1 はじめに	3
2.2 実験方法	3
2.3 結 果	3
2.3.1 ハライドイオンの添加効果	3
2.3.2 硫酸銅の添加効果	4
2.4 考 察	4
2.4.1 ハライド・イオンの作用	4
2.4.2 硫酸鉄および硫酸濃度の作用	5
2.4.3 硫酸銅の作用	5
2.5 む す び	6
3. 硫酸鉄溶液の高温における挙動	7
3.1 はじめに	7
3.2 実験方法	7
3.2.1 溶液の調製	7
3.2.2 装置および操作	7
3.2.3 分析方法	7
3.2.4 沈殿物のX線解析法	8
3.3 結 果	8
3.3.1 硫酸鉄(III)溶液	8
3.3.2 硫酸鉄(II)溶液	8
3.3.3 塩化鉄溶液	8
3.4 考 察	9
3.4.1 鉄(II)の酸化反応	9
3.4.2 鉄塩の分解沈殿反応	9
3.4.3 沈殿物のX線解析結果	9
3.5 む す び	10
4. ^{18}O による水溶液における硫酸根の挙動の研究	11
4.1 はじめに	11
4.2 実験方法	11
4.2.1 装置および操作	11
4.2.2 ^{18}O の分析方法	11
4.2.3 硫酸根濃度の決定法	12
4.3 結 果	12
4.3.1 水中の ^{18}O atom % の減少	12
4.3.2 硫酸根中の ^{18}O atom % の増加	12
4.3.3 溶存硫酸根濃度	12
4.4 考 察	12
4.4.1 水から硫酸根への酸素の移行	12
4.4.2 ベンゼンの添加効果	13

4.5	む す び	13
5.	ベンゼンの水相自動酸化	14
5.1	はじめに	14
5.2	実験方法	14
5.2.1	装置および操作	14
5.2.2	分析方法	14
5.2.3	予備実験	14
5.3	結果と考察	14
5.3.1	硫酸鉄(III)溶液中でのフェノール生成量	14
5.3.2	反応後の硫酸鉄(III)溶液中の溶存鉄濃度	15
5.3.3	硫酸鉄(II)溶液中でのフェノール生成量	16
5.3.4	反応後の硫酸鉄(II)溶液中の溶存鉄濃度	16
5.3.5	塩化鉄溶液中での実験結果	17
5.3.6	硫酸銅(II)溶液中でのフェノール生成量	17
5.3.7	金属銅片-硫酸銅溶液中でのフェノール生成量	17
5.3.8	硫酸銅(II)-硫酸鉄(III)系でのフェノール生成量	18
5.4	む す び	18
6.	ベンゼンの水相自動酸化における副生成物	19
6.1	はじめに	19
6.2	フェノールの水相自動酸化	19
6.2.1	実験方法	19
6.2.2	実験結果	19
6.2.3	マレイン酸の水相自動酸化	20
6.2.4	結 論	20
6.3	ベンゼンからの副生成物	21
6.4	む す び	22
7.	ベンゼンの水相自動酸化機構とベンゼン中の不純物の作用	23
7.1	はじめに	23
7.2	ベンゼンの精製	23
7.3	実験結果	23
7.3.1	精製ベンゼンと市販特級ベンゼンとの比較	23
7.3.2	不純物の添加	24
7.4	考 察	24
7.4.1	連鎖開始機構	24
7.4.1a	OH ラジカルの生成	24
7.4.1b	OH ラジカルによる反応	25
7.4.1c	OH ラジカルによらない反応	25
7.4.2	連鎖生長および停止機構	25
7.4.3	ベンゼン中の不純物の作用	25
7.4.4	金属イオンの作用	25
7.4.5	硫酸根濃度の影響	26
7.5	む す び	27
8.	2l 装置によるベンゼンの水相自動酸化	28
8.1	はじめに	28
8.2	実験方法	28
8.3	結 果	28
8.3.1	攪拌の回転数の効果	28

8.3.2	ベンゼン添加量の効果	28
8.3.3	反応温度の効果	28
8.3.4	硫酸添加の効果	28
8.3.5	酸素圧の効果	29
8.3.6	フェノールのベンゼンと水への分配	29
9.	トルエンの水相自動酸化	30
9.1	はじめに	30
9.2	実験方法	30
9.2.1	トルエンの純度	30
9.2.2	分析方法	30
9.3	結 果	30
9.3.1	トルエン添加量	30
9.3.2	ベンズアルデヒドの生成量	30
9.3.3	副生成物	31
9.3.4	反応後の溶存鉄分	31
9.3.5	ベンゼン-トルエン混合系の水相自動酸化	32
9.3.6	ベンゼンおよびトルエンの水に対する溶解度	32
9.4	考 察	32
9.4.1	自動酸化機構	32
9.4.2	ベンゼンとトルエンの比較	33
9.5	む す び	33
10.	エチルベンゼンの自動酸化	34
10.1	はじめに	34
10.2	実験結果	34
10.2.1	酸化生成物	34
10.2.2	収量の温度変化	34
10.2.3	収量の pH 依存性	34
10.2.4	中性塩の効果	35
10.2.5	硫酸鉄および硫酸銅の効果	35
10.3	考 察	36
10.3.1	酸化反応機構	36
10.3.2	硫酸ナトリウムの作用	36
10.3.3	水素イオンの作用	37
10.3.4	硫酸鉄および硫酸銅の作用	37
10.3.5	ベンズアルデヒドの生成	37
10.4	む す び	37
11.	安定同位体による水相自動酸化機構の研究	38
11.1	はじめに	38
11.2	水相自動酸化の水素同位体効果	38
11.2.1	Fenton 試薬による酸化開始	38
11.2.2	水素同位体組成の決定	38
11.2.3	水相自動酸化の水素同位体効果	39
11.3	最終生成物の生成機構(連鎖停止機構)	39
11.3.1	^{18}O の分析方法	39
11.3.2	酸化生成物中の ^{18}O atom %	40
11.3.3	最終生成物の生成機構	41
11.4	フェノールと水の水素交換	42

12. 共酸化の速度論的解析	43
12.1 はじめに	43
12.2 共酸化の速度論的解析	43
12.2.1 反応機構	43
12.2.2 Gale-Wagner 法による解析	43
12.2.3 ベンゼンへの適用	45
12.3 解析結果 (関数 F) の数値解析	45
12.4 むすび	47
13. ベンゼンおよびトルエンの水相自動酸化に対する有機添加物の効果	48
13.1 はじめに	48
13.2 実験方法	48
13.3 結 果	48
13.3.1 ベンゼン混合系におけるフェノールの相対収量	48
13.3.2 トルエン混合系におけるベンズアルデヒドの相対収量	48
13.4 考 察	49
13.4.1 水相中の濃度比の推定	49
13.4.2 トルエン混合系	50
13.4.3 ベンゼン混合系	51
13.5 むすび	51
14. 参考文献	52

CONTENTS

1. Introduction	1
1.1 History	1
1.2 Composition on this report	1
2. Reactivity and State of Metal Ions in Solutions	3
2.1 Introduction	3
2.2 Experimental	3
2.3 Results	3
2.3.1 Addition of halide ions	3
2.3.2 Addition of cupric sulfate	4
2.4 Discussion	4
2.4.1 Effect of halide ions	4
2.4.2 Effect of iron sulfate and sulfuric acid	5
2.4.3 Effect of cupric sulfate	5
2.5 Conclusion	6
3. Properties of Iron Sulfate Solutions at Higher Temperatures	7
3.1 Introduction	7
3.2 Experimental	7
3.2.1 Preparation of solutions	7
3.2.2 Apparatus and procedure	7
3.2.3 Analytical	7
3.2.4 X-ray analysis of precipitates	8
3.3 Results	8
3.3.1 Ferric sulfate solutions	8
3.3.2 Ferrous sulfate solutions	8
3.3.3 Iron chloride solutions	8
3.4 Discussion	9
3.4.1 Oxidation of ferrous ion	9
3.4.2 Decomposition precipitation of iron salts	9
3.4.3 X-ray analysis of precipitates	9
3.5 Conclusion	10
4. Behavior of Sulfate Group in Aqueous Solutions as Studied by ^{18}O	11
4.1 Introduction	11
4.2 Experimental	11
4.2.1 Apparatus and procedure	11
4.2.2 Analysis of ^{18}O	11
4.2.3 Determination of sulfate concentration	12
4.3 Results	12
4.3.1 Decrease of ^{18}O atom % in the aqueous phase	12
4.3.2 Increase of ^{18}O atom % in sulfate group	12
4.3.3 Concentration of sulfate group in the aqueous phase	12
4.4 Discussion	12
4.4.1 Transfer of oxygen from water to sulfate	12
4.4.2 Effect of benzene	13

4.5	Conclusion	13
5.	Autoxidation of Benzene in Aqueous Solutions	14
5.1	Introduction.....	14
5.2	Experimental	14
5.2.1	Apparatus and procedure.....	14
5.2.2	Analytical.....	14
5.2.3	Preliminary experiments	14
5.3	Results and discussion	14
5.3.1	Amount of phenol produced in ferric sulfate solutions	14
5.3.2	Concentration of iron species in the aqueous phase after reaction	15
5.3.3	Amount of phenol produced in ferrous sulfate solutions	16
5.3.4	Concentration of iron species in the aqueous phase after reaction	16
5.3.5	Results in iron chloride solutions	17
5.3.6	Amount of phenol produced in cupric sulfate solutions.....	17
5.3.7	Amount of phenol produced in copper metal - cupric sulfate systems	17
5.3.8	Amount of phenol produced in cupric sulfate - ferric sulfate systems	18
5.4	Conclusion	18
6.	By-products of Benzene Autoxidation in Aqueous Solutions	19
6.1	Introduction.....	19
6.2	Autoxidation of phenol in aqueous solutions	19
6.2.1	Experimental	19
6.2.2	Results	19
6.2.3	Autoxidation of maleic acid	20
6.2.4	Conclusion	20
6.3	By-products from benzene	21
6.4	Conclusion	22
7.	Mechanisms of Autoxidation of Benzene in Aqueous Solutions and Effect of Impurities in Benzene on It	23
7.1	Introduction.....	23
7.2	Purification of benzene.....	23
7.3	Experimental results	23
7.3.1	Comparison between the purified benzene and the commercially purest benzene	23
7.3.2	Addition of impurities	24
7.4	Discussion.....	24
7.4.1	Initiation processes.....	24
7.4.1a	Formation of OH radical	24
7.4.1b	Reaction with OH radical.....	25
7.4.1c	Initiation process without OH radical	25
7.4.2	Propagation and termination processes.....	25
7.4.3	Effect of impurities in benzene	25
7.4.4	Effect of metal ions	25
7.4.5	Effect of sulfate concentration	26
7.5	Conclusion	27
8.	Autoxidation of Benzene in Ferrous Solutions by Using 2l Apparatus	28
8.1	Introduction.....	28
8.2	Experimental	28

8.3	Results	28
8.3.1	Dependence of stirring	28
8.3.2	Dependence of amount of benzene added	28
8.3.3	Dependence of reaction temperature	28
8.3.4	Dependence of sulfuric acid concentration	28
8.3.5	Dependence of oxygen pressure	29
8.3.6	Distribution of phenol between water and benzene	29
9.	Autoxidation of Toluene in Aqueous Solutions	30
9.1	Introduction	30
9.2	Experimental	30
9.2.1	Purity of toluene	30
9.2.2	Analytical	30
9.3	Results	30
9.3.1	Amount of toluene added	30
9.3.2	Amount of benzaldehyde produced	30
9.3.3	By-products	31
9.3.4	Iron species in the aqueous phase after reaction	31
9.3.5	Benzene - toluene binary system	32
9.3.6	Solubility of benzene and toluene in water	32
9.4	Discussion	32
9.4.1	Autoxidation mechanisms	32
9.4.2	Comparison between benzene and toluene	33
9.5	Conclusion	33
10.	Autoxidation of Ethylbenzene	34
10.1	Introduction	34
10.2	Experimental results	34
10.2.1	Oxidation products	34
10.2.2	Dependence of reaction temperature	34
10.2.3	Dependence of pH	34
10.2.4	Addition of neutral salt	35
10.2.5	Addition of iron and copper sulfates	35
10.3	Discussion	36
10.3.1	Autoxidation mechanism	36
10.3.2	Effect of sodium sulfate	36
10.3.3	Effect of hydrogen ion	37
10.3.4	Effect of iron and copper sulfates	37
10.3.5	Formation of benzaldehyde	37
10.4	Conclusion	37
11.	Autoxidation Mechanisms in Aqueous Solutions as Studied by Stable Isotopes	38
11.1	Introduction	38
11.2	Isotope effect of hydrogen on the autoxidation	38
11.2.1	Initiation by Fenton's reagent	38
11.2.2	Determination of H-D composition in products	38
11.2.3	Isotope effect of hydrogen on the autoxidation	39
11.3	Formation mechanism of final products (termination processes)	39
11.3.1	Analysis of ^{18}O in products	39
11.3.2	^{18}O atom % in products	40

11.3.3	Formation mechanism of final products.....	41
11.4	Exchange of hydrogen between phenol and water.....	42
12.	Kinetic Analysis of Co-oxidation	43
12.1	Introduction	43
12.2	Kinetic analysis of co-oxidation	43
12.2.1	Reaction scheme	43
12.2.2	Analysis by Gale-Wagner's method	43
12.2.3	Application to benzene	45
12.3	Numerical analysis of function F by IBM	45
12.4	Conclusion	47
13.	Effect of Organic Additives on the Autoxidation of Benzene and Toluene in the Ferrous Solution.....	48
13.1	Introduction	48
13.2	Experimental.....	48
13.3	Results	48
13.3.1	Relative yield of phenol in benzene mixtures	48
13.3.2	Relative yield of benzaldehyde in toluene mixtures	48
13.4	Discussion	49
13.4.1	Estimation of concentration ratio in the aqueous phase	49
13.4.2	Toluene mixtures.....	50
13.4.3	Benzene mixtures.....	51
13.5	Conclusion	51
14.	References	52

1. 緒 言

1.1 沿 革

ベンゼン水溶液を γ 線照射するとフェノールが生成され、その収率は室温で酸素溶存下で $G(\text{フェノール}) =$ 約 2.6 である。¹⁾ これに金属イオンが共存するとその G 値は 6.0 となる。^{2,3)} 一方、金属イオンのない系で酸素加圧下で行なうと 200°C でその G 値は 20 となる。⁴⁾ 自動酸化反応は金属イオンが存在すると著しく促進されることが一般に知られている。そこで、水の放射線分解の一次生成ラジカルを有効に利用する目的で、ベンゼンの放射線水相酸化においても同様な金属イオンの効果を期待して、酸素 30 気圧加圧下で硫酸鉄および硫酸銅溶液中で 100~200°C の間で実験を行なった。その結果、170°C 付近に最適条件があり、硫酸鉄(II)溶液中では γ 線照射しなくても高収率でフェノールが生成されることを見出した。

気相でのベンゼンの自動酸化によるフェノール生成の研究も行なわれているが、その場合の最適温度は 400°C で、促進剤を添加しても 250°C であって、いずれも本研究による方法よりも高温である。^{5~7)} また、気相酸化法では一般に多量のビフェニルが生成されるが、本研究による水相酸化ではいずれの条件下でもビフェニルは検出されなかった。

トルエンの水相自動酸化ではベンズアルデヒドが生成されるが、ほとんど副生成物を生成せず、非常に選択率のよい反応であることがわかった。この研究はエチルベンゼンにも拡張された。

一方、¹⁸O 濃縮水や重水素化合物を用いて研究を行ない、反応機構を解明して、たとえば、生成フェノール中の酸素の相当部分は水からきているなど興味ある現象を見出した。

本研究はまづ昭和 33 年 4 月昭和電工から寺川彰が外来研究員として派遣され、丁度この頃堀田寛が東海研究所放射線利用研究室に配属され、両者で研究グループが形成されたことに始まる。室温におけるベンゼン水溶液の放射線化学に対する金属イオンの作用の研究から始められ、²⁾ ついで高温高圧下での反応の研究へと進展したが、最初は現象が複雑で体系化することが非常に困難に見えた。その頃根気よく実験を進め、後に述べるような標準実験操作を確立した寺川彰の業績は大きい。その後、この研究に参加した人々を参加年代順に列記すると次のようである。カッコ内に現職を示してある。

専任として参加した者

堀 田 寛 (高崎研研究部)
寺 川 彰 (昭和電工)
島 田 一 夫 (高崎研研究部)
鈴 木 伸 武 (高崎研第三開発室)
金 沢 伸 江 (結婚して板谷と改姓)
村 島 弘 明 (同和鉱業)
伊 藤 政 幸 (高崎研研究部)

部分的に協力した者

大 野 新 一 (東海研炉化学研)
橋 本 均 (東海研炉化学研)
桐 谷 玲 子 (大阪府放中研)
栗 原 寛 人 (高崎研第二開発室)
阿 部 俊 彦 (高崎研研究部)
杉 浦 俊 男 (高崎研研究部)
荒 川 和 夫 (高崎研研究部)
早 川 直 宏 (高崎研管理課)
小 森 卓 二 (東海研分析センター)
磯 田 和 男 (東海研計算センター)

また、発足当時団野皓文(当時の放射線利用研究室長)および昭和電工の理解ある支援によって研究を進展させることができた。一方、反応機構を考察するにあたっては島村修(東大理学部教授)および作本彰久(東海研炉化学研)の意見を参考にした。

その成果は順次欧文日誌に発表された。^{8~21)} 一方、前半の成果は日誌に総合論文としてまとめられ、²²⁾ 後半の成果は総合して The 5th Symposium on Stable Isotopes, Leipzig (DDR), October 27 (1967) および自動酸化および酸化防止討論会、東京、11月27日(1968)に発表された。研究は始め昭和電工中央研究所と協同して進められたが、この方の成果は工化誌に発表されている。²³⁾ この JAERI レポートはこれらの成果を未発表のデータもふくめて体系的にまとめ、研究全体の構成を明らかにしたものである。

1.2 レポート全体の構成

まづ、2~4 で硫酸鉄および硫酸銅の溶液中での無機化学的挙動について述べている。次に、5~7 でベンゼンの水相自動酸化について述べ、7 でその連鎖開始および生長機構を提案し、8 では 2l の大型装置を用いて行なった実験結果について述べている。9 と 10 ではトルエンおよびエチルベンゼンの水相酸化について述べ、7 で提案した反応機構との関係についても考察している。11 では安定同位体を用いて行なった実験結果にもとづいて

先に提案した反応機構を考察すると共に、ベンゼン、トルエンおよびエチルベンゼンからの最終生成物の生成機構(連鎖停止機構)を提案している。12と13ではベンゼンおよびトルエンにいろいろの有機物を添加し、二成分系の水相共酸化を研究すると共に、その速度論的解析を行なっている。参考文献は一括して14にまとめてある。各章の内容が発表されている原報文は各章の最初にある“はじめに”の項の最後に参考文献番号として記し

てある。

このレポートでは、硫酸鉄などの溶質を蒸留水に溶解したものを水溶液、それら溶質を蒸留水または0.01N硫酸など酸性水溶液に溶解したものを溶液としている。一方、溶媒がベンゼンなど炭化水素の場合はベンゼン相などまたは油相と呼んでいる。硫酸鉄(III)の濃度は鉄(III)のモル濃度で表わしている。

2. 溶液における金属イオンの状態と反応性

2.1 はじめに

金属イオンは溶液中では必ず陰イオンと共存しているため、金属イオンの溶液中での反応性は溶媒または陰イオンとの会合状態によって異なることが考えられる。そこで、硫酸鉄(II)溶液の放射線分解における $G(\text{Fe}^{\text{III}})$ に対する共存陽イオンおよび陰イオンの効果を研究し、水素原子との相対反応速度定数を求めることによって、これらの作用の定量化を試みた。^{24,25)} この相対速度定数に関する研究はいろいろあるが、最近 Fe^{3+} , FeOH^{2+} , Cu^{2+} について Baxendale らによって報告されている。²⁵⁾

2.2 実験方法

0.04M $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の他に TABLE 2.1 に示したいろいろの溶質をふくむ水溶液を窒素飽和後硬質ガラス

容器に入れ、 ^{60}Co - γ 線照射後 304 m μ の吸光度を測定して鉄(III)生成量を求めた。その際、分子吸光係数は 24°C で 2150 とし、温度係数は 1°C 上昇当り +0.8% とした。Fricke 線量計による線量測定にあたっては $G(\text{Fe}^{\text{III}})=15.6$ とした。

2.3 結果

2.3.1 ハライドイオンの添加効果²⁴⁾

いろいろの濃度の塩化ナトリウムを添加した窒素飽和溶液 f, g, h および i に γ 線照射したときの鉄(III)の生成量を Fig. 2.1 に示してあるが、濃度の増加と共に生成量は減少している。同様な実験を酸素飽和溶液 j, k および l について行なったが、Fig. 2.2 に見られるように酸素が溶存している間は塩化ナトリウムの添加による鉄(III)生成の減少は認められなかった。

TABLE 2.1 Composition of solutions in M and their k_6/k_5 in Eq. (2.10)

Run	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2$	H_2SO_4	NaCl	KBr	KF	O_2	k_6/k_5
f	0.04	0.4	0.001	—	—	Free	0.77
g	0.04	0.4	0.01	—	—	Free	2.1
h	0.04	0.4	0.1	—	—	Free	14
i	0.04	0.4	0.5	—	—	Free	54
j	0.04	0.4	0.001	—	—	Satur.	—
k	0.04	0.4	0.01	—	—	Satur.	—
l	0.04	0.4	0.1	—	—	Satur.	—
m	0.04	0.4	—	0.1	—	Free	2.1
n	0.04	0.4	—	—	0.1	Free	0.14
p	0.04	0.4	—	—	—	Free	0.67

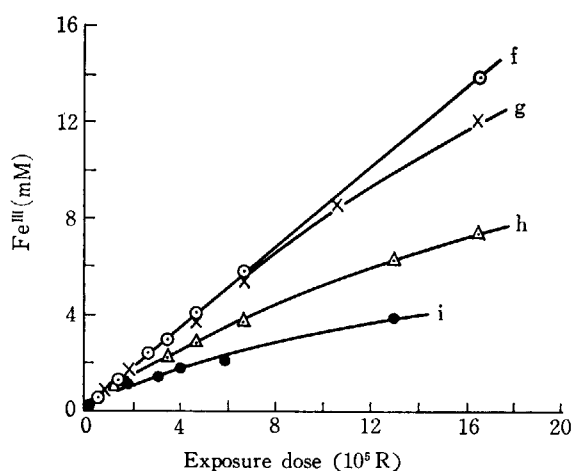


Fig. 2.1 Oxidation of ferrous ion in the nitrogen-saturated solutions f (○), g (×), h (△) and i (●).

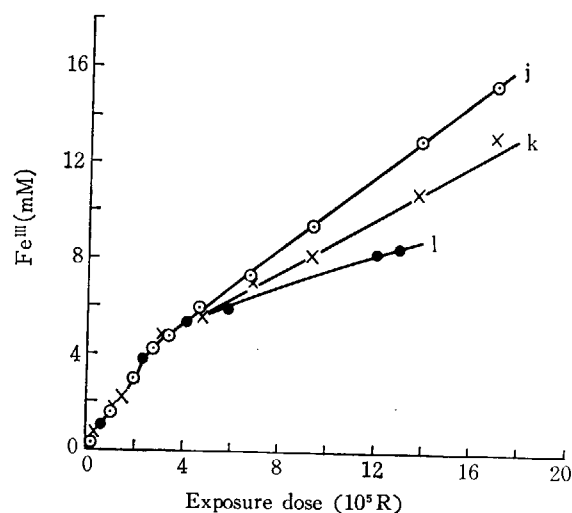


Fig. 2.2 Oxidation of ferrous ion in the oxygen-saturated solutions j (○), k (×) and l (●).

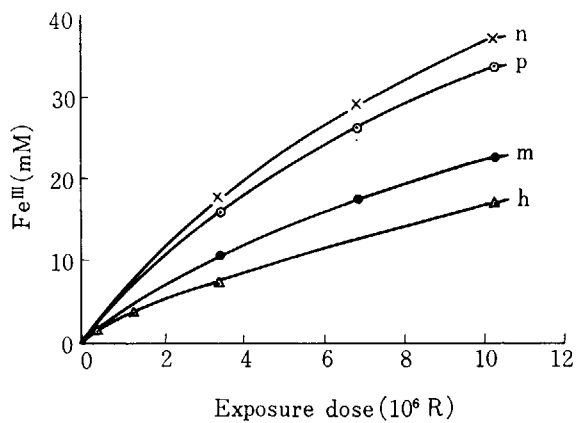


Fig. 2.3 Oxidation of ferrous ion in the nitrogen-saturated solutions h (Δ), m (\bullet), n (\times) and p (\circ).

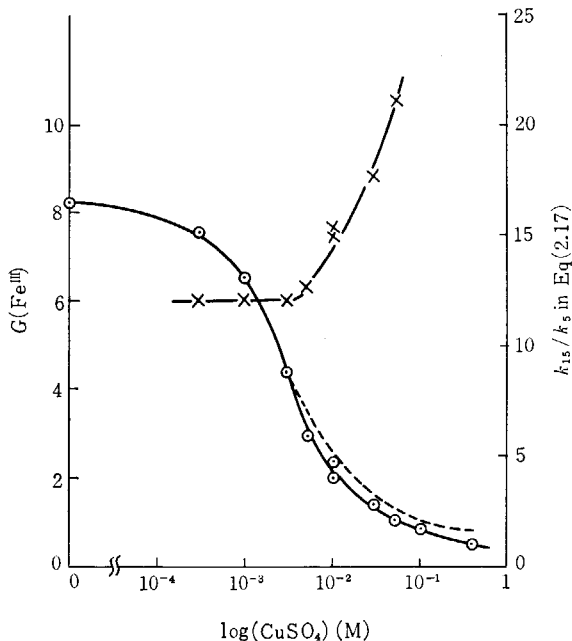
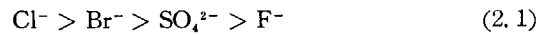


Fig. 2.4 Effect of cupric sulfate concentration on $G(\text{Fe}^{\text{III}})$ (\circ) and k_{1s}/k_5 in Eq. (2.17) (\times) in air-free 0.04M ferrous ammonium sulfate solution of 0.8N sulfuric acid.

次に、いろいろのハライド・ナトリウムを 0.1M ふくむ窒素飽和溶液 h, n, m および p について同様な実験を行なったところ Fig. 2.3 に示すような結果を得た。これは鉄(III)の生成を抑制する陰イオンの効果は次の順序

であることを示している。



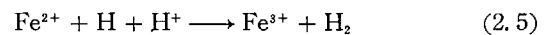
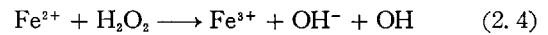
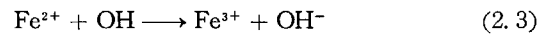
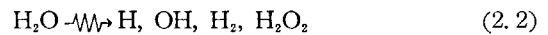
2.3.2 硫酸銅の添加効果²⁵⁾

0.04 M $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ -0.8 N 硫酸溶液に硫酸銅を添加すると、 γ 線照射による $G(\text{Fe}^{\text{III}})$ 値は Fig. 2.4 に \circ 印で示したように添加量の増加と共に減少する。

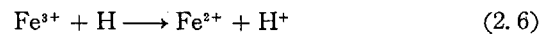
2.4 考 察

2.4.1 ハライド・イオンの作用²⁴⁾

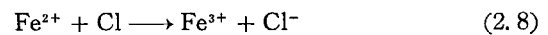
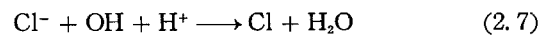
酸素をふくまない硫酸鉄(II)硫酸酸性溶液中での γ 線照射による鉄(III)の生成機構は次のように考えられている。



一方、鉄(III)が生成蓄積されてくれば次の逆反応も起りうる。



Fricke 線量計に安定剤として 0.001M 程度の塩化ナトリウムが一般に添加されるが、その作用は次のように考えられている。



もし高濃度の塩化ナトリウムをふくむ系でも Cl^- の作用が反応 (2.7) と (2.8) だけであるならば、Fig. 2.1

TABLE 2.2 Association constant of ferric complexes at 25°C

Ligand	K_1	K_2	K_3	Ionic strength	Reference
SO_4	95	9.4	—	1.0	26
F	1.62×10^5	8.9×10^3	500	0.5	27
Cl	4.2 ± 0.2	1.3 ± 0.4	0.04 ± 0.02	1.0	28
Br	0.5	—	—	1.0	28

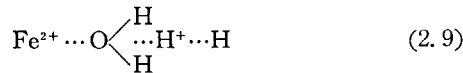
$$\text{Note: } K_n = \frac{(\text{FeX}_n^{n-3})}{(\text{FeX}_{n-1}^{n-4})(\text{X}^-)}$$

TABLE 2.3 Concentration of complexes in M

Run	X	Fe^{III}	Fe^{3+}	FeSO_4	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	FeX^{2+}	FeX_2^+	FeX_3	X^-
h	Cl	0.01	9.1×10^{-5}	2.6×10^{-3}	7.3×10^{-3}	3.8×10^{-5}	4.9×10^{-6}	2.0×10^{-9}	0.1
i	Cl	0.01	9.0×10^{-5}	2.55×10^{-3}	7.2×10^{-3}	1.9×10^{-4}	1.2×10^{-4}	2.5×10^{-6}	0.5
m	Br	0.01	9.2×10^{-5}	2.6×10^{-3}	7.4×10^{-3}	4.6×10^{-6}	?	?	0.1
n	F^*	0.01	5.3×10^{-5}	1.5×10^{-3}	4.2×10^{-3}	1.3×10^{-3}	2.6×10^{-3}	1.6×10^{-4}	1.55×10^{-4}
p	None	0.01	9.2×10^{-5}	2.6×10^{-3}	7.4×10^{-3}	—	—	—	—

Note: *) On assumption that $\frac{(\text{H}^+)(\text{F}^-)}{(\text{HF})} = 1.17 \times 10^{-3} (\mu=0.5)^{27)}$

に見られるような効果は現われぬはずである。Fe³⁺ は単独ではなくて相手陰イオンと錯体を形成しているはずなので、これが鉄(III)生成の逆反応(2.6)にきいてきているのではないかと考え、TABLE 2.2 に示した会合定数の文献値²⁶⁻²⁸⁾を用いて、0.8N 硫酸溶液に0.01M の鉄(III)と0.1M のいろいろのハライド・ナトリウムをふくむ系中(TABLE 2.1 で溶液 h, i, m, n および p を照射した系)で、鉄(III)がどのような割合で各錯体状態にあるかを計算した。その結果はTABLE 2.3 に示してあるが、この計算ではフッ化水素の会合定数は表の脚注にある値を用いた。²⁷⁾ また、これらの系は最初0.04M FeSO₄(NH₄)₂SO₄ から出発しているが、Fe²⁺ と NH₄⁺ は全く陰イオンと結合していないと仮定し、Kerker の結果²⁹⁾ から0.4M の硫酸のうち0.30M が SO₄²⁻ であると仮定した。イオンの活量係数はすべて1とした。Fe²⁺ は水と会合していて、反応(2.5)は次のような形で起るものと考える。

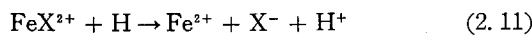


鉄(II)-鉄(III)混合系のγ線照射による鉄(III)の生成速度は次の式で表わされる。³⁰⁾

$$\frac{d(\text{F}^{\text{III}})}{d(\text{Dose})} = 2G(\text{H}_2) + \frac{2G(\text{H})}{1 + \frac{k_6(\text{Fe}^{\text{III}})}{k_5(\text{Fe}^{\text{II}})}} \quad (2.10)$$

ここで k_5 と k_6 はそれぞれ反応(2.5)と(2.6)の速度定数である。(Fe^{II})と(Fe^{III})は先に述べたいろいろの錯体状態にある鉄(II)および鉄(III)成分の濃度の総和を表わす。このようにして求めた見掛けの k_6/k_5 の値をTABLE 2.1 の最後の欄に示してある。

i 番目の Fe^{III} の錯体状態にあるものの濃度を c_i 、これに対応する反応(2.6)、たとえば



(X は配位子)の反応速度定数を k_6^i とすると、次のように表現できる。

$$\frac{k_6(\text{Fe}^{\text{III}})}{k_5(\text{Fe}^{\text{II}})} = \frac{1}{k_5(\text{Fe}^{2+})} \sum (c_i) k_6^i \quad (2.12)$$

ここで

$$(\text{Fe}^{\text{III}}) = \sum (c_i) \quad (2.13)$$

硫酸鉄(II)については解離定数³¹⁾を考慮して

$$(\text{Fe}^{\text{II}}) = 3(\text{Fe}^{2+}) \quad (2.14)$$

TABLE 2.4 Relative reduction rate

Reactant	Relative rate constant
Fe ²⁺	1*
Fe ³⁺	7
(FeCl) ²⁺	1100
(FeBr) ²⁺	1000
(FeSO ₄) ⁺	<1
(FeF) ²⁺	≈0
Cu ²⁺	270

* For Fe²⁺ + H + H⁺ = Fe³⁺ + H₂

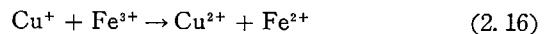
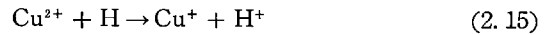
とする。実際の計算にあたっては、Fe²⁺ および TABLE 2.3 の分布のうち Fe³⁺, FeSO₄⁺, FeX²⁺ だけが反応に寄与するものとして式(2.12)より値を求めた。それを真の(Intrinsic)相対反応速度 k_6^i/k_5 としてTABLE 2.4 に示してあるが、これは式(2.1)の順序を定量化したものである。FeCl²⁺ の値は溶液 g, h および i からの平均値である。

2.4.2 硫酸鉄および硫酸濃度の作用³¹⁾

Rothschild と Allen³⁰⁾ は0.001M FeSO₄(NH₄)₂SO₄ の0.01N と0.8N 硫酸酸性溶液に対して式(2.10)より見掛けの k_6/k_5 を求めているので、この値から式(2.12)を用いて真の k_6/k_5 を求めた。この値はTABLE 2.4 の Fe³⁺ の値に対応するので、それと共にTABLE 2.5 に示してある。ここで0.01N 硫酸酸性溶液に対しては式(2.14)の代わりに (Fe^{II}) = (Fe²⁺) とした。見掛けの値は非常に異っているが、式(2.12)から求めた真の値はほぼ一致している。

2.4.3 硫酸銅の作用³²⁾

Fig. 2.4 に示されている硫酸銅の添加効果は次の反応が反応(2.5)を抑制するためである。³²⁾



このように鉄(III)の生成を反応(2.5)と(2.15)の競走の結果であるとみなすと、両者の見掛けの反応速度定数の比 k_{15}/k_5 を式(2.10)と同じようにして次の式から求めることができる。

$$G(\text{Fe}^{\text{III}}) = 2G(\text{H}_2) + \frac{2G(\text{H})}{1 + \frac{k_{15}(\text{Cu}^{\text{II}})}{k_5(\text{Fe}^{\text{II}})}} \quad (2.17)$$

その値をFig. 2.4 に×印で示してある。

0.04M FeSO₄(NH₄)₂SO₄ と0.001M CuSO₄ をふくむ0.8N, 0.08N および0.008N 硫酸酸性溶液のγ線照射による $G(\text{Fe}^{\text{III}})$ 値から式(2.17)により見掛けの k_{15}/k_5

TABLE 2.5 k_6/k_5 as a function of solute concentration

H ₂ SO ₄ (N)	Initial concentration of ferrous salt (M)	k_6/k_5	
		Apparent from Eq. (2.10)	Intrinsic from Eq. (2.12)
0.01	0.001	7.2 ³¹⁾	9
0.8	0.001	0.08 ³¹⁾	4
0.8	0.04	0.67	7

TABLE 2.6 k_{15}/k_5 as a function of H₂SO₄ concentration

H ₂ SO ₄ (N)	Assumed value ³⁰⁾ of G(H)	Assumed value ³³⁾ of G(H ₂)	k_{15}/k_5	
			Apparent from Eq. (2.17)	Intrinsic from Eq. (2.18)
0.8	3.7	0.39	12	270
0.08	3.5	0.40	57	200
0.008	3.2	0.44	330	210

k_s を求めると TABLE 2.6 の示した値が得られる。この計算にあたっては、各 pH における $G(\text{H})^{301}$ と $G(\text{H}_2)^{331}$ の値は表中に示した値を用いた。

次に、硫酸銅の解離定数を 0.0045M^{341} とし、先に述べたように式 (2.14) を仮定して、式 (2.18)

$$\frac{k_{15}(\text{Cu}^{\text{II}})}{k_s(\text{Fe}^{\text{II}})} = \frac{k_{15}^1(\text{Cu}^{2+})}{k_s(\text{Fe}^{2+})} + \frac{k_{15}^2(\text{CuSO}_4)}{k_s(\text{Fe}^{2+})} \quad (2.18)$$

を用いて k_{15}^1/k_s の値を求めると、TABLE 2.6 に intrinsic として示されている値が得られる。この場合も、TABLE 2.5 と同じように見掛けの値が異っているにも拘らずこのようにして求めた真の値はほぼ一致している。これらの値の中で 270 が最も信頼できるので TABLE 2.4 では Cu^{2+} に対してこの値を採用した。式 (2.18) による計算の結果、 k_{15}^2/k_s はほとんど 0 となり、解離していない CuSO_4 は反応にほとんど関与しないことになる。これは解離していない FeSO_4 は反応 (2.5) に関与しないという先の仮定を支持している。

TABLE 2.4 で Fe^{3+} の値と Cu^{2+} の値の比は $270/7=40$ であるが、他の研究者によれば 22 と報告されている。^{35,361} 式 (2.17) では反応 (2.6) を無視しているが、照射初期においては妥当といえよう。この比の値はほぼこの近似の妥当性を支持している。

2.5 むすび

このような考察の結果、たとえば、鉄(III)といっても溶液中ではいろいろの錯体状態にあり、それぞれ反応性が異なることがわかった。したがって、今後溶存鉄(III)濃度とはこれらいろいろの錯体状態にある鉄(III)の総和を表わす。また、今後の化学反応式中でたとえば Fe^{3+} と書いてあっても本章で考察した事柄を十分考慮して理解すべきものである。

定量的結論として TABLE 2.4 の値は有用である。

3. 硫酸鉄溶液の高温における挙動

3.1 はじめに

後に述べるように 100~200°C でのベンゼンおよびトルエンの水相自動酸化における共存金属イオンの作用を研究するにあたって、硫酸鉄はこの温度領域では分解沈殿するので、この現象を明らかにするために、有機物をふくまない硫酸鉄溶液をベンゼン等の水相酸化と同じ条件で処理して、そのこの温度領域における挙動を調べた。⁸⁾

3.2 実験方法

3.2.1 溶液の調製

硫酸鉄(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ および硫酸鉄(III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=8.44$ とした) を Fe として 0.01M だけ蒸留水および 0.01N と 0.1N 硫酸水溶液に溶解して溶液を調製した。試薬は和光純薬製特級を特に精製することなく用いた。(溶液および水溶液の用語については 1.2 参照)

3.2.2 装置および操作

Fig. 3.1 に示したように、上記溶液 15cc を小通路のある共栓付硬質ガラス反応容器(直径 2cm, 高さ 11cm, 容積 23cc) に入れ、これを 50cc 不銹鋼オートクレーブ中に酸素 30 気圧加圧下で封入した。(図中で Aromatics

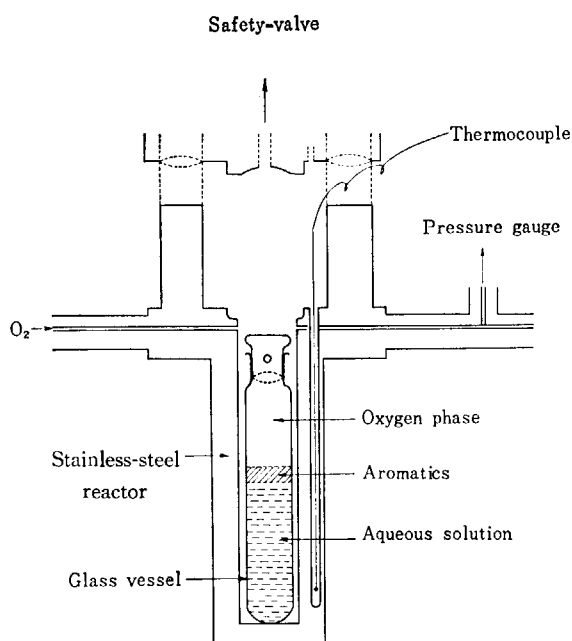


Fig. 3.1 Stainless-steel reactor

は本章の実験では添加しない。)

これを自動温度制御装置を用いて同じ手順で Fig. 3.2 に示すように加熱した。すなわち、イ) 最初約 30 分間で所定温度に加熱し、ロ) その温度に 30 分間保った後、ハ) 扇風機で冷却した(実験 a)。ここで、一定温度に保っている間の化学変化量だけを求めるために、所定温度に達したら直ちに冷却する実験も行なった(実験 b)。Co-60 γ 線照射実験の際は ロ) の操作中に 25 分間に 13000 R 照射した。温度はオートクレーブの壁に熱電対をさし込み測定した。照射線量は上記共栓付硬質ガラス容器を照射容器とした Fricke 線量計で測定した。

3.2.3 分析方法

反応後の溶液は沈殿物をふくむので、一度逕過して沈殿物を除去した後、溶存全鉄成分濃度をオキシ法で測定した。³⁷⁾ すなわち、逕過した溶液 2cc に 2% オキシ酢酸溶液 ($\text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{OH})$ を水酢酸に加熱溶解後蒸留水で希釈したもの) を添加後、酢酸アンモニウムおよび塩酸で pH 3.5~4.5 に調整し、鉄(III)-オキシ錯体にした。この錯体をクロロホルムで抽出後、470 m μ での吸光度を測定した。(鉄成分 1 μg につき吸光度を 0.0105 とした。) 一方、全鉄中の鉄(II)濃度は逕過した溶液の一定量を 3N 硫酸で酸性にし、鉄(II)と鉄(III)の比が変化するのを防ぐためにリン酸を添加後、20% 酢酸アンモニウム水溶液で pH 3~9 に調整し、0.1% α, α' -ジピリジル-0.2N 塩酸溶液を添加して発色後、522 m μ での吸光度を測定した。(分子吸光係数 = 8520 とした。) 鉄(III)の多い場合は必要に応じて 0.5M フッ化カリウム水溶液を添加して沈殿を防いだ。鉄(III)濃度はオキシ法による測定値とジピリジル法による測定値との差として求めた。沈殿量はオキシ法による測定値の反応前後の差として求めた。0.01M 硫酸鉄(II)および硫酸鉄(III)溶液中にはもともと鉄(III)と鉄(II)がそれぞれ $2\sim 5 \times 10^{-5}\text{M}$

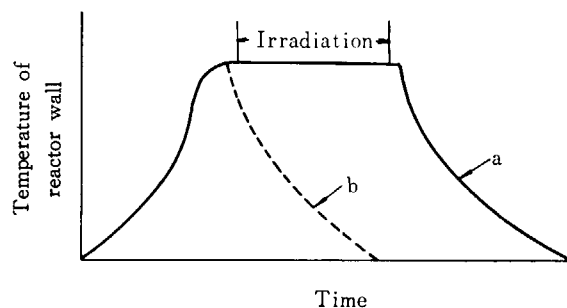


Fig. 3.2 Schematic heating procedure
a) Actual experiment
b) Reference experiment

程度検出された。この方法による測定下限は $1 \times 10^{-5} M$ である。

3.2.4 沈殿物の X 線解析法

反応後の溶液の上澄みを傾斜した後、残りの沈殿物を真空乾燥後 $70^\circ C$ で 24 時間乾燥し、X 線回折用アルミ試料板につめ、理学電機製 X 線回折装置（広角、銅ターゲット使用）で測定した。

3.3 結果

3.3.1 硫酸鉄(III)溶液

0.01M 硫酸鉄(III)溶液の非照射下で反応後の溶存鉄(III)濃度を実験 a (実線) および実験 b (点線) について示してある。水溶液 (○と●), 0.01N (△と▲) および 0.1N (◻と■) 硫酸酸性溶液に対して実験 a は ●, ▲, ■ で、実験 b は ○, △, ◻ で示してある。反応後の溶存鉄(II)濃度は反応前とほとんど変化せず $1 \sim 4 \times 10^{-5} M$ であった。Fig. 3.3 からわかるように硫酸濃度の増加と共に沈殿量は減少している。

γ 線照射効果に関しては、 $130^\circ C \sim 200^\circ C$ の温度範囲で、酸素および窒素 30 気圧加圧下で実験を行なったが、Fig. 3.3 に示した結果と実験誤差内で一致した。これは沈殿反応が酸素および照射と無関係であることを示している。

3.3.2 硫酸鉄(II)溶液

0.01M 硫酸鉄(II)溶液の非照射実験後の溶存全鉄濃

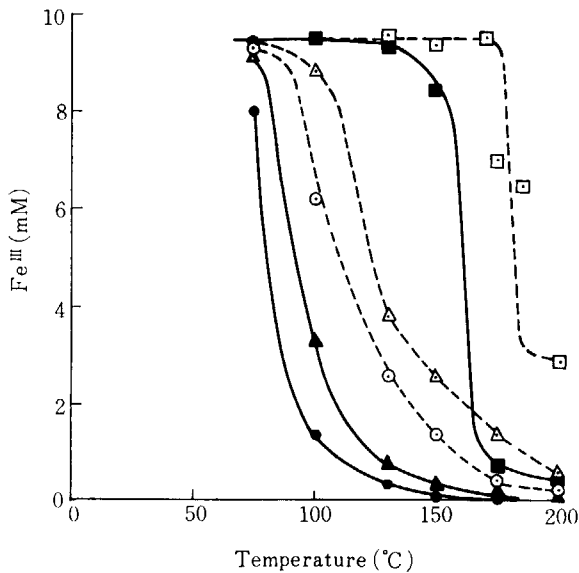


Fig. 3.3 Ferric concentration in 0.01M-Fe ferric sulfate solutions after reaction with results of reference experiment b (open marks); (○ and ●) in neutral, (△ and ▲) in 0.01N and (◻ and ■) in 0.1N sulfuric acid.

度と鉄(II)濃度をそれぞれ Fig. 3.4 と Fig. 3.5 に示してあるが、記号は Fig. 3.3 と全く同じである。硫酸鉄(II)の場合も硫酸濃度の増加と共に沈殿量は減少し、特に 0.1N 硫酸酸性溶液では $150^\circ C$ までほとんど沈殿しない。

Fig. 3.3 と Fig. 3.4 と比較すると、硫酸鉄(III)の方が硫酸鉄(II)より沈殿しやすく、また 0.1N 硫酸酸性の場合を除き両者とも $150^\circ C$ 以上では硫酸鉄は大部分分解沈殿する。

3.3.3 塩化鉄溶液

塩化鉄溶液についても大体同じ結果を得た。⁶⁾

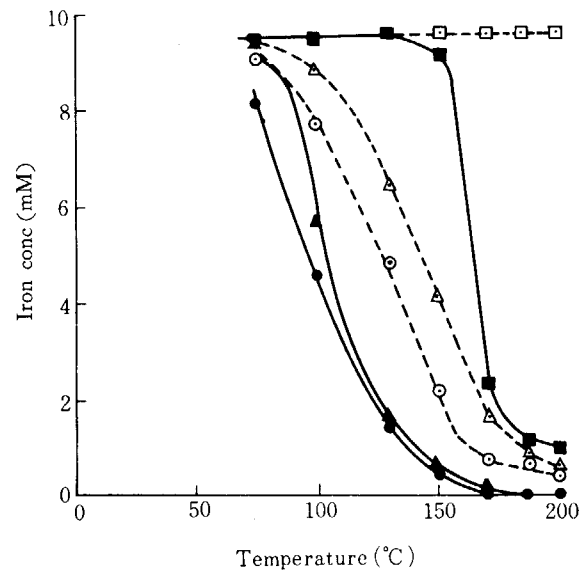


Fig. 3.4 Iron concentration in 0.01M ferrous sulfate solutions after reaction with results of reference experiment b; marks are the same with Fig. 3.3.

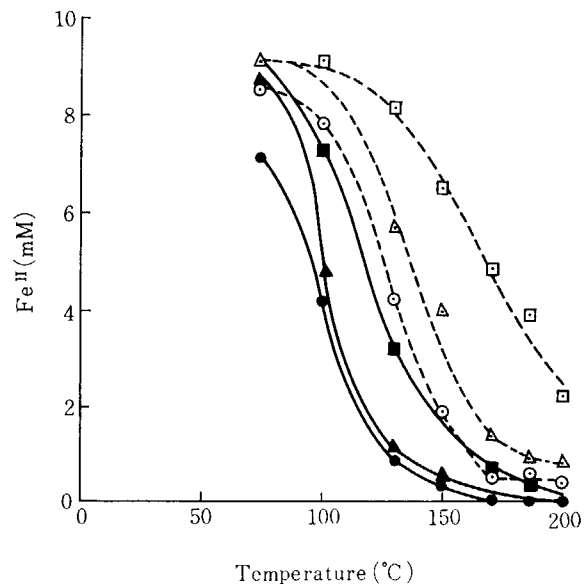
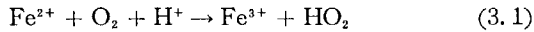


Fig. 3.5 Ferrous concentration in the results shown in Fig. 3.4; marks are the same with Fig. 3.3.

3.4 考 察

3.4.1 鉄(II)の酸化反応

水溶液中での溶存酸素による鉄(II)の自動酸化機構は通常次のように考えられている.^{38,39)}



たとえ最初中性水溶液でも 3.3 で述べたように硫酸鉄の一部が熱分解によって沈殿すれば硫酸酸性となる。(4.3.3 参照)

Fig. 3.4 に見られるように、0.1N 硫酸酸性溶液中では 150°C 以下では硫酸鉄(II)は沈殿しない。このような沈殿しない系では、反応 (3.1) から鉄(II)の一次反応とみなすと、ある酸素圧下における見掛けの酸化反応速度定数 (k_0) を次の式から求めることができる。

$$\frac{dx}{dt} = k_0(a-x) \quad (3.2)$$

すなわち

$$k_0 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)} \quad (3.3)$$

ここで a は鉄(II)の初期濃度、 x は時間 t の間に酸化した量である。そこで、 a に実験 b の鉄(II)濃度の測定値、 $a-x$ に実験 a の鉄(II)濃度の測定値を適用するものとすると、0.1N 硫酸酸性での鉄(II)の k_0 は 100°C、130°C、150°C でそれぞれ $1.24 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ 、 $5.17 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ 、 $6.10 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ となる。Huffman と Davidson⁴⁰⁾ は 159°C で $1.93 \times 10^{-5} \text{atm}^{-1} \text{sec}^{-1}$ の値を得ているが、これは酸素 30 気圧で $6 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ となり、今回得られた値とよく一致する。上記 3 つの値から求めた見掛けの活性化エネルギーは 11.9 kcal/mole で、これらの得た 13.4 kcal/mole とほぼ等しい。

3.4.2 鉄塩の分解沈殿反応

Milburn は 25°C での鉄(III)塩の加水分解の研究において、鉄(III)濃度が 0.001M 以上の溶液中では鉄(III)のモノ水酸化物の二量化がいちじるしく起きていることを報告している。⁴¹⁾ 事実、低酸性溶液では多くの沈殿が見られる。鉄(II)と比較すると、鉄(III)の加水分解の平衡定数は大変高く、⁴²⁾ 鉄(III)の水酸化物の安定性が低い。⁴³⁾ これらの事実から、沈殿反応は部分的に水酸化した鉄(III)イオンの二量化によると考えられる。そこで、沈殿反応は溶液中の鉄(III)濃度に対して二次であると仮定すると、見掛けの沈殿反応速度定数 (k_p) は次の式から求められる。

$$\frac{dx}{dt} = k_p(a-x)^2 \quad (3.4)$$

すなわち

$$k_p = \frac{x}{ta(a-x)} \quad (3.5)$$

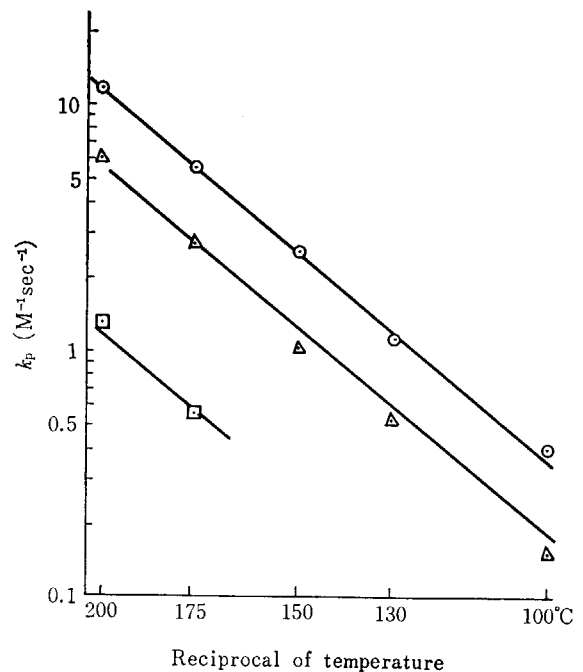


Fig. 3.6 k_p Eq. (3.5) plotted against reciprocal of absolute temperature; (○) in neutral, (△) in 0.01N sulfuric acid and (■) in 0.1N sulfuric acid.

ここで、式 (3.3) と同様に、 a は鉄(III)の初期濃度、 x は時間 t の間に沈殿した鉄(III)の量である。そこで、 a に実験 b の鉄(III)濃度の測定値、 $a-x$ に実験 a の鉄(III)濃度の測定値を適用するものとすると、式 (3.5) から k_p を求めることができる。Fig. 3.3 に示した値を用いて式 (3.5) から求めた k_p を絶対温度の逆数に対して示すと、Fig. 3.6 のように、0, 0.01N, 0.1N 硫酸酸性溶液中での見掛けの沈殿反応速度定数は 100°~200°C の温度範囲にわたって平行な直線関係にあり、その比は 1.00 : 0.45 : 0.105 である。この場合の実際の硫酸濃度については 4.3.3 で述べる事実を考慮しなければならない。この図の勾配から求めた見掛けの活性化エネルギーは 12.5 kcal/mole である。沈殿反応をこの節の初めに述べたように仮定すると、この速度定数の比は各硫酸酸性下でのこの反応に寄与する中間体である部分的に水酸化した鉄(III)イオンの濃度の比の目安を与えるものであろう。

硫酸鉄(II)溶液での沈殿反応は、次節で述べる TABLE 3.1 に示されているように硫酸鉄(III)と同じ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を沈殿物として与えることから、鉄(II)が鉄(III)に酸化してから沈殿するものと考えられる。後に 5.3.2 で述べるように、ベンゼンを含む硫酸鉄溶液ではベンゼンの自動酸化過程での鉄(III)イオンの還元のために沈殿量は減少する。

3.4.3 沈殿物の X 線解析結果

沈殿物は真空乾燥しただけでは完全に水分を除去され

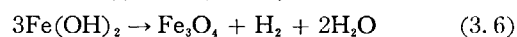
TABLE 3.1 X-ray analysis of precipitates

Solute	Solvent	Precipitation temp. (°C)		
		100	130	200
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Water	Completely amorphous	—	α-Fe ₂ O ₃
	0.1N H ₂ SO ₄	—	—	α-Fe ₂ O ₃
FeSO ₄	Water	—	Amorphous α-Fe ₂ O ₃	α-Fe ₂ O ₃
	0.1N H ₂ SO ₄	—	—	α-Fe ₂ O ₃

ないため X 線回析図が得られなかったので、70°C で 1 日乾燥した。その結果を TABLE 3.1 に示してある。沈殿物の X 線回析のピークは 100°C では現われず、130°C で α-Fe₂O₃ の弱いピークを与え、200°C では硫酸鉄(II)か硫酸鉄(III)かに関係なく鋭い α-Fe₂O₃ のピークを与えた。従って、低い温度での沈殿物は完全に無定形である。沈殿物の色は反応温度が上るにつれてオレンジ色から褐色に変化した。

Shipko と Douglas⁴¹⁾ によると、Ni(OH)₂ が共存している鉄(II)水酸化物からの沈殿は 100°C 以下で次の

反応のように自発的に分解し、



その活性化エネルギーは 10.2 kcal/mole である。純粋な鉄(II)水酸化物はより安定で、150°C~200°C で同様に分解する反応の活性化エネルギーは 30 kcal/mole である。Fig. 3.6 から求めた見掛けの活性化エネルギーは 12.5 kcal/mole であるので、かれらの無定形塩の値に対応している。

3.5 む す び

硫酸鉄は鉄(II)か鉄(III)かに関係なく 0 および 0.01 N 硫酸酸性溶液では 100°C 以上で α-Fe₂O₃ となって分解沈殿し、特に 150°C 以上ではほとんど沈殿する。従って、たとえば 0.01M 硫酸鉄中性溶液は 150°C 以上では僅かに鉄分をふくむ 0.01M 硫酸水溶液となっている。0.1N 硫酸酸性硫酸鉄(II)溶液は沈殿を生じないので、この系について鉄(II)の見掛けの酸化反応速度定数を求めると、150°C で $6.10 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ となる。

4. ¹⁸O による水溶液における硫酸根の挙動の研究

4.1 はじめに

硫酸金属塩を触媒とするベンゼンの水相自動酸化の研究に先立って、水溶液中での硫酸根の挙動を明らかにするために、¹⁸O 濃縮水を用いて実験を行なった。¹⁵⁾

4.2 実験方法

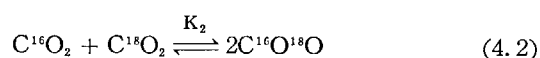
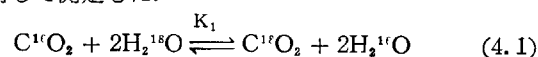
4.2.1 装置および操作

重酸素水 (1.63 ¹⁸O atom %, イスラエル Weizman 研究所製) に硫酸鉄(II), 硫酸鉄(III)または硫酸銅(II)を金属イオン濃度として 0.01M だけ溶解し, これら水溶液を 3.2.2 で述べた装置と操作によって, 所定温度で 30 分間処理した. 処理条件は次章の 5 の実験条件を考慮したもので TABLE 4.1 に示してある. この中でいくつかの実験は異った条件下で行なった. たとえば, 実験 44~47 は酸素 30 気圧加圧の代わりに窒素 30 気圧加圧

下で行ない, 実験 48~50 は 5.2.1 で述べるようにベンゼン 1cc を添加した. 特に硫酸銅についてはいろいろの条件下で実験を行なったが, それらは TABLE 4.1 の Remark 欄に示してある.

4.2.2 ¹⁸O の分析方法

水中の ¹⁸O atom % は次の酸素同位体交換平衡反応を利用して測定した.



ここで, K_1, K_2 はそれぞれの反応の交換平衡定数である. すなわち, 4.2.1 で処理した水溶液 2cc を交換反応容器 (約 30 cc) にとり, 真空系に取付けて脱ガス後, CO₂ の約 1 気圧を容器に入れ, 30°C に一定に保った恒温槽中で 4 時間振とうし, 水と CO₂ を酸素同位体交換平衡にした後, CEC-103-C 型質量分析計で CO₂ の質量スペクトルをとり, 次式を用いて ¹⁸O atom % を求めた.^{45,46)}

TABLE 4.1 Change of oxygen-18 atom percentage and residual ratio of sulfate

No.	Sulfate	Temp. (°C)	Decrement in water	Increment in SO ₄	Increment in gas phase	Residual ratio of SO ₄ , R(%)	Remark
a) Aqueous solutions under oxygen pressure							
31	FeSO ₄	130	0.006	—	—	—	—
32	FeSO ₄	150	0.010	—	—	—	—
33	FeSO ₄	180	0.015	0.78	0.0012	85	—
34	FeSO ₄	180	0.014	—	—	—	0.1N H ₂ SO ₄ soln.
35	FeSO ₄	200	0.014	—	—	—	—
36	Fe ₂ (SO ₄) ₃	150	0.006	—	—	—	—
37	Fe ₂ (SO ₄) ₃	150	0.007	—	—	—	Irradiated
38	Fe ₂ (SO ₄) ₃	180	0.013	1.07	—	85	—
39	Fe ₂ (SO ₄) ₃	180	0.014	—	—	—	Irradiated
40	CuSO ₄	200	0.011	0.53	0.0018	94	—
41	CuSO ₄	200	0.002	—	—	—	0.001M CuSO ₄
42	Cu-metal pieces	200	0.001	—	—	—	No sulfate
43	CuSO ₄	200	0.009	1.09	—	97	0.1N H ₂ SO ₄ soln.
b) Aqueous solutions under nitrogen pressure							
44	FeSO ₄	180	0.009	0.12	—	89	—
45	Fe ₂ (SO ₄) ₃	180	0.006	0.94	—	83	—
46	CuSO ₄	200	0.004	0.68	—	91	—
47	CuSO ₄	200	0.007	0.96	—	96	0.1N H ₂ SO ₄ soln.
c) Aqueous solutions with benzene under oxygen pressure							
48	FeSO ₄	180	0.022	—	—	—	—
49	Fe ₂ (SO ₄) ₃	180	0.020	—	—	—	—
50	CuSO ₄	200	0.015	0.97	0.0018	98	—

$$^{18}\text{O atom \%} = \frac{\frac{(^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O})}{(^{12}\text{C}^{16}\text{O})}}{(\text{K}_1\text{K}_2)^{\frac{1}{2}} + \frac{(^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O})}{(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)}}} \times 100 \quad (4.3)$$

ここで、 $(^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O})/(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)$ は質量スペクトルにおける各ピークの高さの比で、 $(\text{K}_1\text{K}_2)^{\frac{1}{2}} = 2.088$ として計算した。

硫酸根中の $^{18}\text{O atom \%}$ は Rittenburg-Ponticorvo の方法で求めた。^{47,48)} すなわち、4.2.1 で処理した水溶液を濾過して沈殿物を除去した後、水相中の硫酸根を 0.01 M 塩化バリウム水溶液を添加して硫酸バリウムとして沈殿させ、この沈殿物を水洗後 48 時間真空乾燥した。次に Rittenburg-Ponticorvo の方法に従い、硫酸バリウム (100 mg) に塩化第二水銀 (100 mg) およびシアン化第二水銀 (100 mg) と混合し、真空中 390°C で 12 時間加熱して CO_2 に転換後、CEC-103-C 型質量分析計でこの質量スペクトルをとり、質量数 46 と 44 のピークの高さの比 (46)/(44) を求め、次の式により $^{18}\text{O atom \%}$ を決定した。

$$^{18}\text{O atom \%} = \frac{(46)/(44)}{2 + (46)/(44)} \times 100 \quad (4.4)$$

酸素ガス中の $^{18}\text{O atom \%}$ は反応後オートクレイブより採取した酸素ガスの質量スペクトルより求めたが、この時は特に 7.56 atom % の水を用い、1.63 atom % の場合に換算した。

本実験の測定精度についていえば、質量スペクトルを測定するたびに天然水を標準水として測定したが、 ± 0.02 atom % の変動があった。しかし、反応前後の水中の $^{18}\text{O atom \%}$ の差 (すなわち変化量) のばらつきは一連の実験の間で ± 0.001 atom % であった。

4.2.3 硫酸根濃度の決定法

反応後の水溶液中の硫酸根濃度は反応後水溶液 50cc をとり、4.2.2 で述べた方法で硫酸バリウムとして沈殿させ、分離後真空乾燥し秤量した。

4.3 結果

4.3.1 水中の $^{18}\text{O atom \%}$ の減少

いろいろの条件下での反応後の水中の $^{18}\text{O atom \%}$ の減少量を TABLE 4.1 に示してある。(a), (b) および (c) については 4.2.1 参照) この減少量は硫酸鉄(II)溶液 (実験 31~33) の方が硫酸鉄(II)溶液 (実験 36, 38) よりいくらか小さい。この減少量は γ 線照射にほとんど無関係である (実験 37, 39)。硫酸銅水溶液中での減少量は硫酸鉄水溶液に比して小さい (実験 35, 38, 40)。TABLE 4.1 で他の条件が同じ a), b), c) の値を比較すると、水中の $^{18}\text{O atom \%}$ の減少量は次の順になっている。

((c) 酸素加圧下ベンゼン添加系)

> ((a) 酸素加圧下ベンゼン無添加系)

> ((b) 窒素加圧下ベンゼン無添加系)

(4.5)

硫酸添加の効果は酸素加圧下では認められないが (実験 33, 34 と 40, 43 の比較)、窒素加圧下では認められる (実験 46, 47)。

4.3.2 硫酸根中の $^{18}\text{O atom \%}$ の増加

反応処理後の硫酸根中の $^{18}\text{O atom \%}$ の増加量 (実測値より 0.20 差引いた量) を TABLE 4.1 に示してある。窒素加圧下ベンゼン無添加系でもいちじるしく増加している。

TABLE 4.1 における ^{18}O の水中での減少量は硫酸根および酸素ガスへの移行量よりいちじるしく大きいので、この表に示されていない箇所へ ^{18}O が移行しているものと思われる。

4.3.3 溶存硫酸根濃度

反応後の溶存硫酸根濃度を次の式で求めた硫酸根残留率 (R) として TABLE 4.1 に示してある。

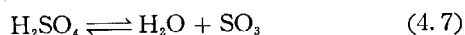
$$R = \frac{(\text{BaSO}_4)_{\text{反応後}}}{(\text{BaSO}_4)_{\text{反応前}}} \times 100 \quad (4.6)$$

3.3 で述べたように硫酸鉄水溶液では 150°C 以上になるとほとんど鉄分は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ として沈殿するのに、溶存硫酸根濃度はほとんど減少していない。したがって、たとえば 0.01M 硫酸鉄水溶液は 150°C では 0.01M 硫酸に 10^{-4} M 程度の鉄分が溶存している状態となっている。

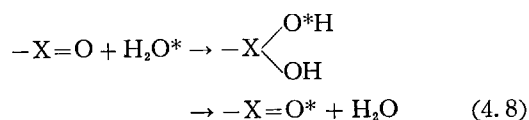
4.4 考察

4.4.1 水から硫酸根への酸素の移行

TABLE 4.1 b) の結果は溶存酸素分子の有無に関係なく水と硫酸根との間に酸素交換反応が起きていることを示している。Hoering と Kennedy によれば、⁴⁹⁾ 水と硫酸イオンの間では酸素原子の交換は起らないので、硫酸の熱解離平衡



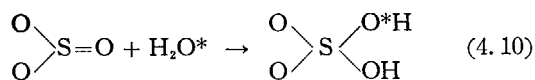
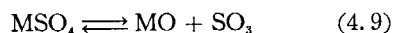
が常に成立していて、逆反応の際に他の水分子の酸素が硫酸根に入るものと推論している。一方、Brodsky と Vysotskaya はいくつかの無機塩の水溶液中での水との酸素交換反応を研究し、次のような反応機構を提案している。⁵⁰⁾



(ここで O^* は水分子の酸素原子)

これらの研究結果から、TABLE 4.1 に示されている水

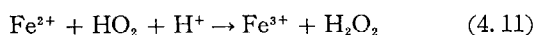
分子の酸素原子の硫酸根への移行は次の反応によるものと推論される。



反応 (4.9) は硫酸鉄の場合は沈殿して不可逆であるが、硫酸銅の場合は可逆平衡にある。

TABLE 4.1 の硫酸根中の ^{18}O atom % の変化ではそれほど明らかに示されていないが、水中の ^{18}O atom % の変化では明らかのように、硫酸鉄溶液の方が硫酸銅溶液よりも大きな変化を与えている。ところで、4.3.3 で述べたように 0.01 M 硫酸鉄水溶液は 180°C では 0.01 M 硫酸に 10^{-4} M 程度の溶存鉄をふくむ状態となっている。この溶存鉄濃度は実験 41 の 0.001 M の硫酸銅濃度よりも低い。一方、実験 46 と 47 を比較すると硫酸酸性溶液の方が変化が大きい。従って、硫酸鉄と硫酸銅の差異は硫酸と硫酸銅の差異と考えるべきであろう。(7.4.4 参照)

(4.5) の順位に示されているように、水からの酸素原子の移行は溶存酸素の存在によって促進されている。酸素溶存水溶液中に鉄(II)が存在すると反応 (3.1) によって HO_2 ラジカルを生じ、これは過酸化水素となる。



過酸化水素と水との酸素交換反応は鉄イオンまたは銅イオンが存在するといちじるしく促進され、これはまた SO_3 によって誘発される。^{51, 52)}



一方、反応 (4.7) や (4.9) によって生じた SO_3 は酸素存在下ではイオウの過酸化物に酸化されることは十分予想されるので、この過酸化物も金属イオンの共存下で反応 (4.12) や (4.13) のようにして水と酸素を交換するであろう。^{53, 54, 55)} なお、アルカリ性水溶液中での水と溶存酸素との酸素原子の交換に関しては Hart らの研究

がある。^{55a)}

これら交換反応の結果生じた水からの酸素原子をふくんだ生成物は水中の ^{18}O atom % を減少させる原因となる。

4.4.2 ベンゼンの添加効果

TABLE 4.1 c) の結果を a) と比較すると、ベンゼン添加系の水中の ^{18}O atom % の減少量は非添加系のそれよりも硫酸鉄水溶液中で 0.007 (180°C)、硫酸銅水溶液中で 0.004 (200°C) 増加している。この二つの硫酸塩の差異については 4.4.1 でも述べたが、このようにベンゼンの添加によって増加しているのは、ベンゼンの水相酸化生長過程で中間体であるフェニル・ペルオキンドが反応 (4.12) や (4.13) と類似の反応をして、これが水の酸素原子を硫酸根中にとりこむ原因となっていることも考えられるが、 ^{18}O 移行の過程の一つとして 11.3.3 で述べるフェノールの最終生成過程 (反応 11.10) も考えられる。

ベンゼンの水相酸化の結果 (5~7 参照) と比較すると、フェノールの多量に生成する条件下では TABLE 4.1 a) の ^{18}O atom % の減少量が 0.010 以上である。これは 7.4.1c で述べるが、ベンゼンの水相酸化機構と水中の ^{18}O atom % の減少機構と関連があることを示唆している。

4.5 むすび

硫酸鉄および硫酸銅水溶液をベンゼン水相酸化と同じ条件で処理し、 ^{18}O 濃縮水を用いて ^{18}O の挙動を追跡したところ、水中の ^{18}O は減少し、硫酸根中の ^{18}O は増加することがわかった。この変化の順位は (4.5) に示してある。この事実とベンゼンの水相酸化との関係は 4.4.2 で考察してある。

5. ベンゼンの水相自動酸化

5.1 はじめに

一般に自動酸化反応は金属イオンによっていちじるしく促進されるので、ベンゼンの水相自動酸化においても同様な効果を期待して、0.01M 硫酸鉄⁹⁾ および硫酸銅¹⁰⁾ 溶液中で酸素加圧 30 気圧、100~200°C でフェノール生成量と反応条件との関係を調べた。

5.2 実験方法

5.2.1 装置および操作

3.2.1 で述べたように調製した溶液 15cc とベンゼン 1cc とを Fig. 3.1 に示した装置を用いて、3.2.2 で述べた方法で操作して反応させた。

5.2.2 分析方法

30 分間所定温度で反応させ冷却後、ベンゼン相と水相とを分離し、水相中の生成フェノールの量を次のようにして定量した。まず、水溶液 1cc に 2N 塩酸を添加して酸性にした後、エーテル抽出を 3 回行ない水相中のフェノールをエーテル相に移し、ついでエーテル相に 5% 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて振とうし脂肪酸類を除去した後、2N 水酸化ナトリウム水溶液にフェノールをエーテル相から抽出し、これに 2N 塩酸を加えて再び酸性にして 3 回エーテル抽出した。一方、ベンゼン相および沈殿物(酸化鉄)に付着しているフェノールは一緒にして 2N 水酸化ナトリウム水溶液で抽出し、これを 2N 塩酸で酸性にした後、水相の場合と同じ操作で処理した。最後にエーテル抽出液中のフェノールは QR-50 型島津分光光度計を用いて 273.5 m μ での吸光度(分子吸光係数: 2167)を測定して定量した。このように抽出したエーテル相の吸収曲線はフェノールのエーテル溶液のものと同じした。この方法は Goodman と Steigman によって検討されている。⁵⁶⁾

溶存鉄成分は 3.2.3 で述べた方法で定量した。溶存銅濃度は銅(II)-オキシシン錯体のクロロホルム溶液の 410 m μ での吸光度を測定した。その際、銅 1 μ g につき吸光度 0.0088 とした。³⁷⁾

5.2.3 予備実験

ガラス容器を用いないで直接オートクレイブに溶液を入れて反応させると、150°C 以上では不銹鋼の腐蝕と共

に激しく反応が起り、系統的研究を困難にした。また、テフロン反応容器を用いるとガラス容器の場合よりも収量が下った。金属塩濃度は予備実験の結果 0.01M に固定することにした。5.2.1 の標準実験操作はこのようにして決定された。

5.3 結果と考察

5.3.1 硫酸鉄(III)溶液中でのフェノール生成量

0, 0.01N および 0.1N 硫酸酸性 0.01M 硫酸鉄(III) 溶液中でのフェノール全生成量(水相とベンゼン相の和)を mg 単位で Fig. 5.1 に反応温度に対して示してある。図中の実線は γ 線照射実験、点線は非照射実験の結果である。0, 0.01N, 0.1N 硫酸酸性溶液中の γ 線照射の結果は ●, ▲, ■ で、非照射実験の結果は ○, △, □ でそれぞれ示してあり、また×印は 1.0N 硫酸溶液の非照射実験の結果である。なお、所定温度に達し

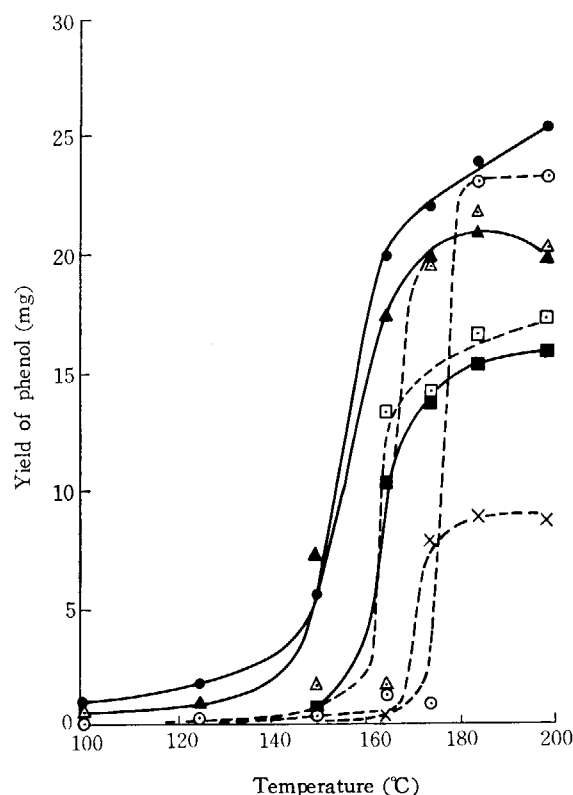


Fig. 5.1 Amounts of phenol produced in 0.01M-Fe ferric sulfate solutions with radiation (solid marks) and without radiation (open marks) in neutral (● and ○), in 0.01N (▲ and △), in 0.1N sulfuric acid (■ and □), and in 1.0N sulfuric acid without radiation (×).

たら直ちに冷却する実験bをいくつかの条件で行なったが、フェノールは生成していなかった。

このような系で G 値を求めることには多少問題があるが、Fig. 5.1 に示されている γ 線照射と非照射の実験の間のフェノール生成量の差を、水 15 g に吸収されたエネルギー 100 eV 当りの分子数に換算して、これを G (フェノール) とすると Fig. 5.2 のようになり、硫酸を添加しない系で 170°C 付近で約 1000 となる。

5.3.2 反応後の硫酸鉄(III)溶液中の溶存鉄濃度

反応後の溶液中の溶存全鉄濃度を Fig. 5.1 と同じ記号

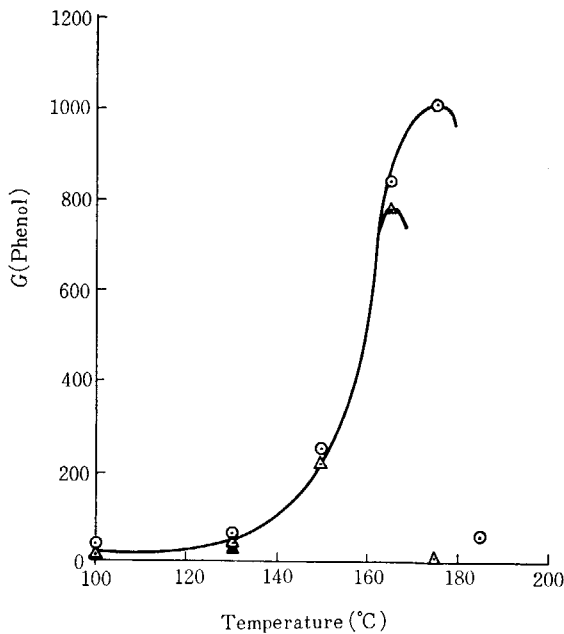


Fig. 5.2 G (Phenol) in ferric sulfate solutions; in neutral (⊙) and in 0.01N acid (Δ). G -values are evaluated as mentioned in text.

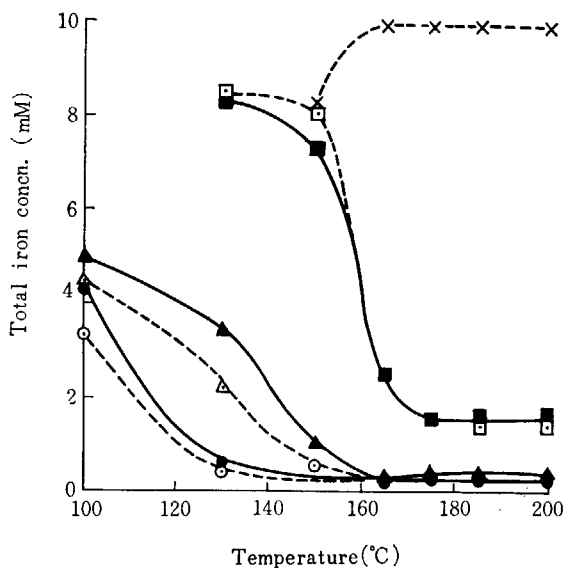


Fig. 5.3 Total iron concentrations in ferric sulfate solutions after experiment shown in Fig. 5.1; marks are the same with Fig. 5.1.

で Fig. 5.3 に示してある。この全鉄濃度の中の鉄(II)濃度を同じ記号で非照射実験の結果は Fig. 5.4 に、照射実験の結果は Fig. 5.5 に示してある。

Fig. 5.3 を Fig. 3.3 と比較すると、ベンゼンの酸化によって溶存全鉄濃度は増加し、また Fig. 5.4 に見られるように、180°C 以上ではほとんど鉄(II)となっている。すなわち、ベンゼンの酸化は溶存鉄分を還元させ、その沈殿反応を抑制している。Fig. 5.4 と Fig. 5.5 で極大のある曲線が認められるのは沈殿反応と還元反応の競走の

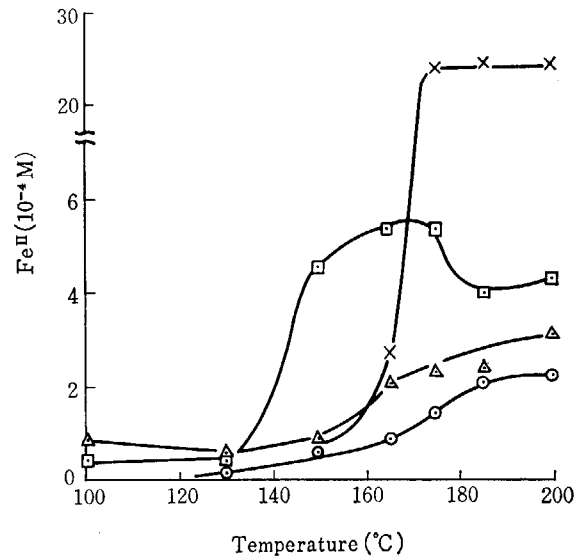


Fig. 5.4 Ferrous contents in total iron concentrations shown in Fig. 5.3 for unirradiated ferric sulfate systems; marks are the same with Fig. 5.1.

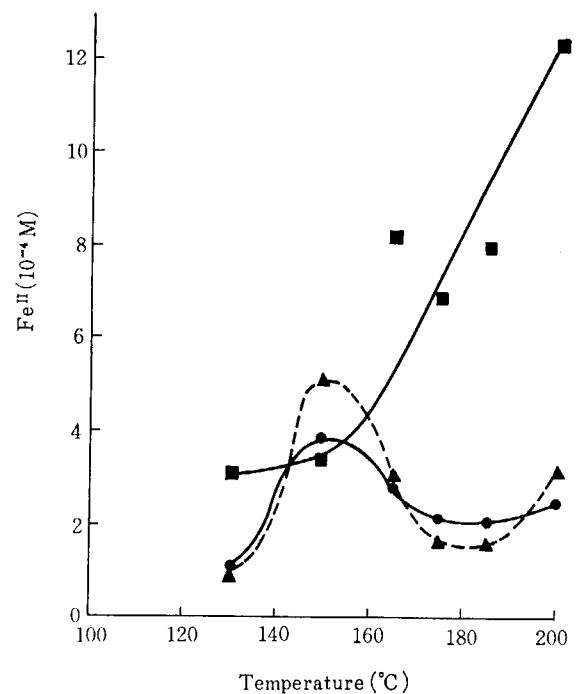


Fig. 5.5 Ferrous contents in total iron concentrations shown in Fig. 5.3 for irradiated ferric sulfate systems; marks are the same with Fig. 5.1.

結果である。フェノール生成と溶存鉄分の還元との関係を明らかにするために、Fig. 5.1 のフェノール生成量とそれに対応する Fig. 5.3, 5.4, 5.5 から求めた溶存全鉄分中の鉄(II)の百分率との関係を Fig. 5.6 に示した。

5.3.3 硫酸鉄(II)溶液中でのフェノール生成量

0, 0.01N, 0.1N 硫酸酸性 0.01M 硫酸鉄(II) 溶液

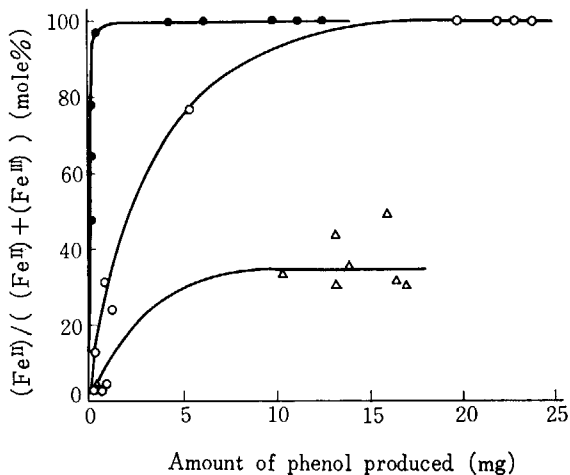


Fig. 5.6 Mole percents of ferrous species in the total iron species dissolved after reaction as a function of the yield of phenol, cited from data in Figs. 5.1, 5.3, 5.4 and 5.5: in 0N (○), 0.01N (△) and 0.1N (●) sulfuric acid solutions.

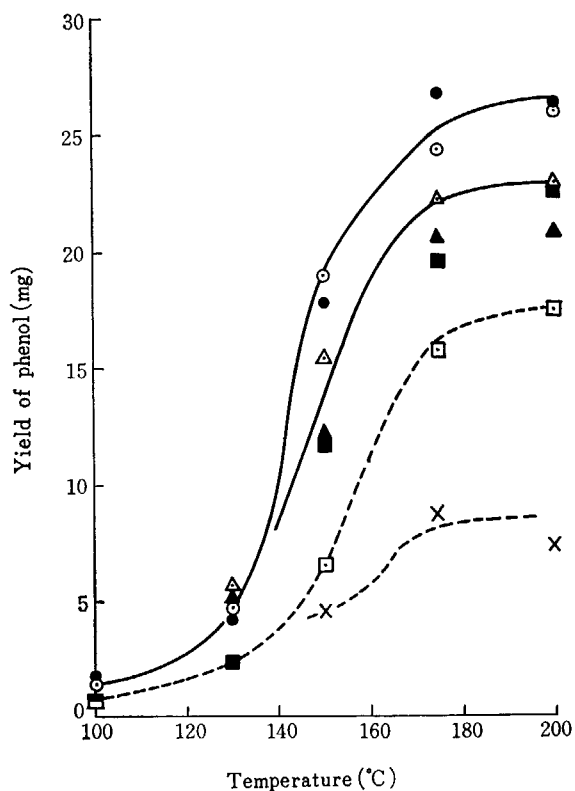


Fig. 5.7 Amounts of phenol produced in 0.01M ferrous sulfate solutions; marks are the same with Fig. 5.1

中のフェノール全生成量を mg 単位で反応温度に対して Fig. 5.7 に Fig. 5.1 と同じ記号で示してある。照射実験は非照射実験よりも少し多い生成量を与えているが、Fig. 5.1 と比較すると照射非照射の差異はほとんどないといえる。

5.3.4 反応後の硫酸鉄(II)溶液中の溶存鉄濃度

Fig. 5.7 に示した実験後の溶存全鉄濃度とその中の鉄(II)濃度をそれぞれ Fig. 5.8 と Fig. 5.9 に Fig. 5.1 と同じ記号で示してある。この場合も 5.3.3 で指摘したようにベンゼンの酸化にともなって溶存鉄分はほとんど鉄(II)に還元されている。

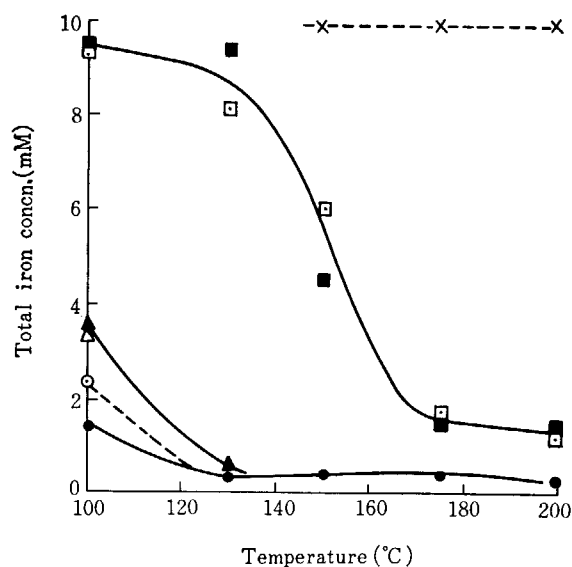


Fig. 5.8 Total iron concentrations in ferrous sulfate solutions after experiment shown in Fig. 5.7; marks are the same with Fig. 5.1.

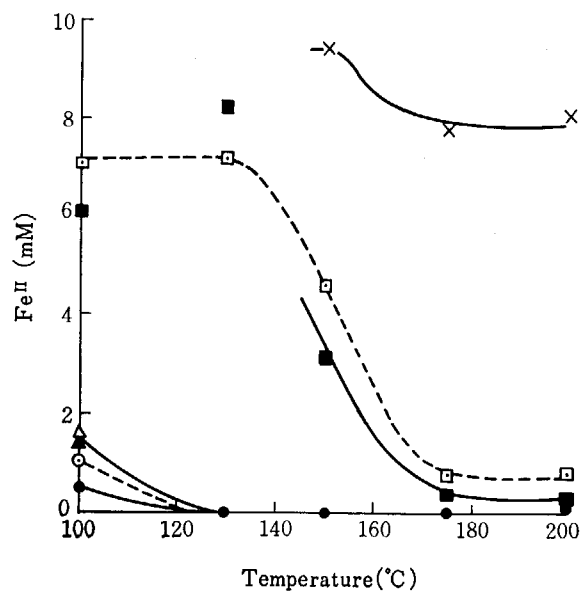


Fig. 5.9 Ferrous contents in total iron concentrations shown in Fig. 5.8 for ferrous sulfate systems; marks are the same with Fig. 5.1.

5.3.5 塩化鉄溶液での実験結果

塩化鉄溶液でも同様な実験を行なったが、フェノールの生成量は0および0.01N塩酸性溶液中では硫酸鉄溶液のこれらに対応する硫酸酸性の場合の半分であった。また、0.1N塩酸性溶液ではほとんど生成しなかった。このことはフェノールの生成がCl⁻によって阻害されることを示している。⁹⁾ (7.4.1 参照)

5.3.6 硫酸銅(II)溶液でのフェノール生成量

0, 0.01N, 0.1N硫酸酸性0.01M硫酸銅(II)溶液でのフェノール生成量をFig. 5.10にFig. 5.1と同じ記号で示してある。硫酸銅は180°C以上では僅かに沈殿を認められるが無視できる量である。塩化銅についても同様な実験を行なった結果をFig. 5.11に示してあるが、硫酸銅に比してのフェノール生成量の減少は鉄塩の場合よりもいちじるしい。

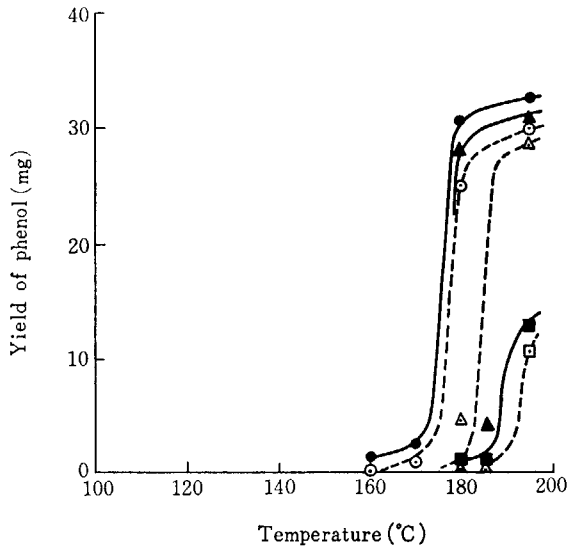


Fig. 5.10 Amounts of phenol produced in 0.01M cupric sulfate solutions; marks are the same with Fig. 5.1.

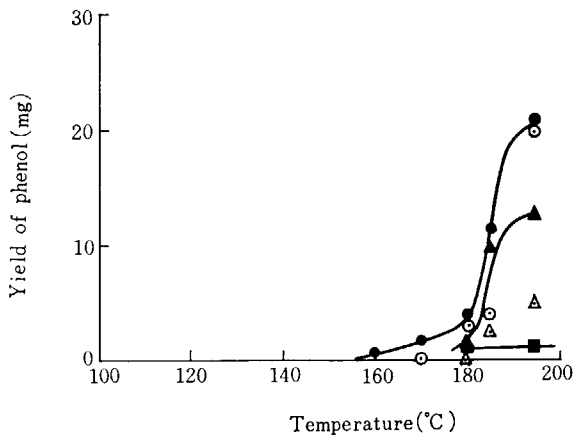


Fig. 5.10 Amounts of phenol produced in 0.01M cupric chloride solutions; marks are the same with Fig. 5.1.

5.3.7 金属銅片-硫酸銅溶液でのフェノール生成量

硫酸鉄(II)溶液での実験と対比させるために、2gの金属銅片(純度99.99%)をふくむ系について行なった実験結果をFig. 5.12に示してある。図中の記号a, b, c, dの実験条件はTABLE 5.1に示してある。金属銅片が共存すると硫酸鉄(II)の場合のように(Fig. 5.7)γ線照射の有無に関係なく比較的低い温度から多量のフェノールが生成されるようになる。この実験の際溶出した金属銅片の量を知るために、反応後の硫酸銅濃度を測定した結果をTABLE 5.1に示してある。Fig. 5.12とTABLE 5.1とを比較すると、硫酸濃度が高く銅片が腐蝕して溶出され条件下ほどフェノールの生成量が大きであるが、(生成フェノールのモル数)/(溶出銅モル数)を計算すると、TABLE 5.1に示してあるように硫酸濃度が低く銅片の腐蝕のはげしくない条件下ほどこの比は大きである。これらの事実は、硫酸鉄(II)の場合のように、銅片から溶出されるの低原子価銅イオン(銅(I))がベンゼンの酸化を

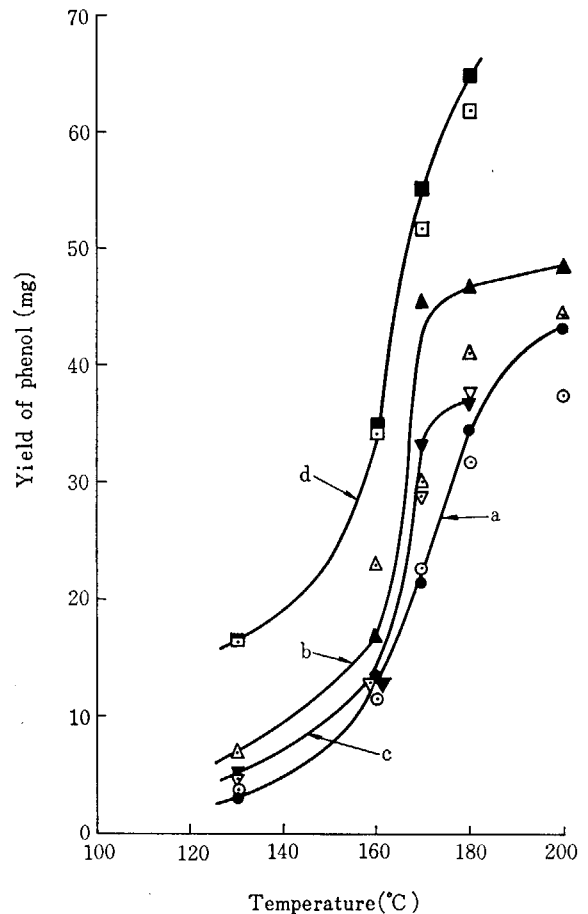
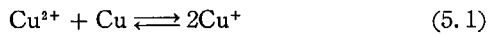


Fig. 5.12 Amounts of phenol produced in (a) neutral 0.01M cupric sulfate solution (● and ○), (b) 0.01M cupric sulfate solution of 0.01N sulfuric acid (▲ and △), (c) 0.01N sulfuric acid (▼ and ▽), and (d) 0.1N sulfuric acid (■ and □) with radiation (solid marks) and without radiation (open marks). These systems contained 2g. of copper metal pieces, respectively.

TABLE 5.1 Efficiencies of copper metal dissolved for phenol production

System	Composition			Temp. (°C)	γ-Rays	Phenol produced to metal dissolved (mole ratio)	(Cu ²⁺) after reaction (M)
	H ₂ SO ₄ (N)	CuSO ₄ (M)	Cu-metal (g)				
a	0	0.01	2	160	Yes	>300	0.0101
					No	130	0.0107
				170	Yes	110	0.0114
					No	260	0.0106
b	0.01	0.01	2	160	Yes	27	0.0143
					No	20	0.0182
				170	Yes	83	0.0139
					No	24	0.0188
c	0.01	0	2	160	Yes	12	0.0078
					No	12	0.0079
				170	Yes	23	0.0089
					No	27	0.0087
d	0.1	0	2	160	Yes	5.5	0.0447
					No	5.4	0.0448
				170	Yes	8.4	0.0465
					No	8.5	0.0434

促進しているが、この銅(I)イオンの大部分はベンゼンの酸化に役立たずに銅(II)イオンに酸化されることを示している。金属銅と銅(II)イオンの間には次の平衡が考えられるが、



この平衡定数は室温で次のようである。⁵⁷⁾

$$K = \frac{\sqrt{(\text{Cu}^{2+})}}{(\text{Cu}^+)} = 10^3 \quad (5.2)$$

5.3.8 硫酸銅(II) - 硫酸鉄(III) 系でのフェノール生成量

0.01M 硫酸銅(II) と 0.01M 硫酸鉄(III) をふくむ水溶液でのフェノール生成量 (mg 単位、▲ と ●) およびその際の反応後の鉄(II)濃度 (◎ と ●) を Fig. 5.13

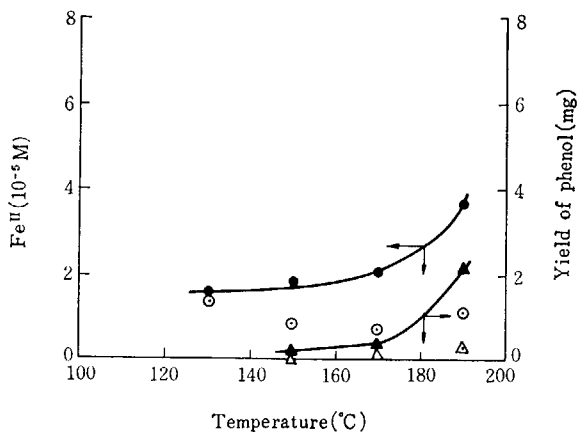


Fig. 5.13 Amounts of phenol produced in the irradiated (▲) and unirradiated (△) 0.01M cupric - 0.01M ferric sulfate solution, and the corresponding ferrous concentrations (● and ◎) after reaction.

に示してある。混合系では硫酸銅または硫酸鉄が単独の場合よりもいちじるしくフェノール生成量が減少している。この結果の考察は後に 7.4.4 で行なう。

5.4 むすび

上記諸結果を総括すると次のようになる。

- 硫酸鉄(II)溶液中ではγ線の照射非照射に関係なく比較的低い温度から多量のフェノールが生成される。
- 硫酸鉄(III)溶液中ではγ線照射の場合は硫酸鉄(II)の場合ほどではないが、比較的低い温度より多量のフェノールが生成されるが、γ線を照射しない場合は170°C以下ではフェノールはほとんど生成されない。
- フェノールが多量に生成される場合は溶存鉄分はほとんど鉄(II)に還元されている。
- 硫酸濃度が高くなるとフェノールの生成量は次第に減少するが、照射非照射の差異は少くなる。
- 硫酸銅(II)溶液ではγ線照射しても170°C以下ではフェノールはほとんど生成されない。
- 金属銅片が存在すると硫酸鉄(II)溶液のようにγ線照射非照射に関係なく比較的低い温度からフェノールが生成される。
- 硫酸銅(II) - 硫酸鉄(III)混合溶液ではγ線照射下でもフェノールの生成量は非常に少ない。
- 塩化鉄および塩化銅溶液では各硫酸塩の場合よりもフェノールの生成量は減少する。

これらの事実にもとづいた反応機構については7で述べる。

6. ベンゼンの水相自動酸化における副生成物

6.1 はじめに

たとえば Fig. 5.1 でフェノールの収量は 180°C 以上では反応温度が上昇してもほとんど増加していない。このような収量の飽和現象の原因を明らかにするために、前章の方法に準じてフェノールの水相自動酸化を行ない¹²⁾、その生成物とベンゼンの水相自動酸化における副生成物とを比較した¹³⁾。

6.2 フェノールの水相自動酸化

6.2.1 実験方法

0.01M 硫酸鉄または硫酸銅をふくむ水溶液または 0.1 N 硫酸溶液に 5.35×10^{-2} M のフェノールを溶解した。この溶液 15 cc を前章と同じ方法で処理して自動酸化させた後、フェノールからの酸化生成物を PEG 6000 のガスクロマトグラフィーで定量した。このときのカラム温度は生成物の保持時間順に TABLE 6.1 に列記してある。

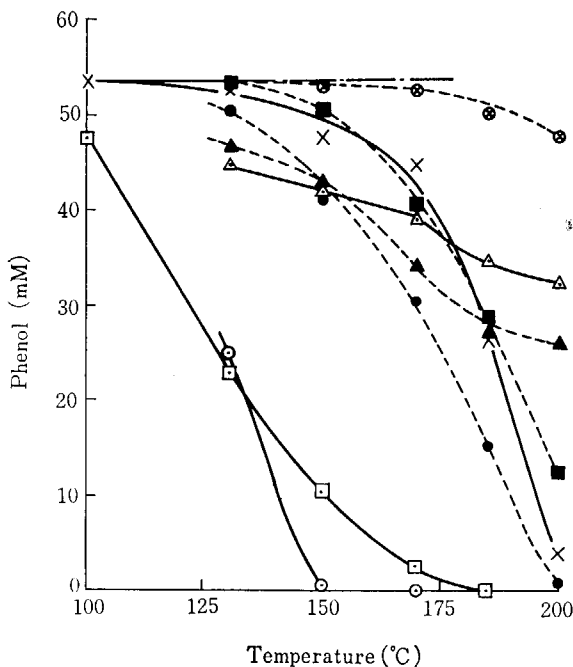


Fig. 6.1 Amounts of phenol after reaction in the solutions of ferrous (○ and ●), ferric (△ and ▲) and cupric (◻ and ◼) sulfates, and without any metal ion (× and ⊗). The results of the aqueous solutions are represented by open marks and crosses (×), and those of the 0.1N sulfuric acid solutions by solid marks and circle crosses (⊗).

TABLE 6.1 Temperature of PEG column (°C)

Acetaldehyde	70
Acetone	70
Formaldehyde	100
Acetic acid	130
Formic acid	130
Phenol	180

この原溶液のフェノール濃度は前章のフェノール生成量の最高値の2~3倍である。生成物の一部は薄層クロマトグラフィーで分析したが詳細は省略する。¹²⁾ 溶存無機成分の分析法は前章と同じである。

6.2.2 実験結果

30 分間熱処理後の残留フェノール量を Fig. 6.1 に示してある。図中の記号は図に説明してある。酸化によって消費された量は 0.1N 硫酸酸性溶液の方 (●, ▲, ◼, ⊗) が水溶液 (○, △, ◻, ×) よりも少ない。硫酸銅溶液中でいちじるしくフェノールが酸化消費されているのは、高温でも硫酸鉄のように分解沈殿せず高濃度が保たれているためであろう。

反応後の硫酸鉄(II)溶液および硫酸鉄(III)溶液中の溶存全鉄濃度 (◎ と ●) とその中の鉄(II)濃度 (△ と ▲) を Fig. 6.2 および Fig. 6.3 にそれぞれ示してある。特に Fig. 6.3 で明らかなようにいちじるしい鉄(II)へ

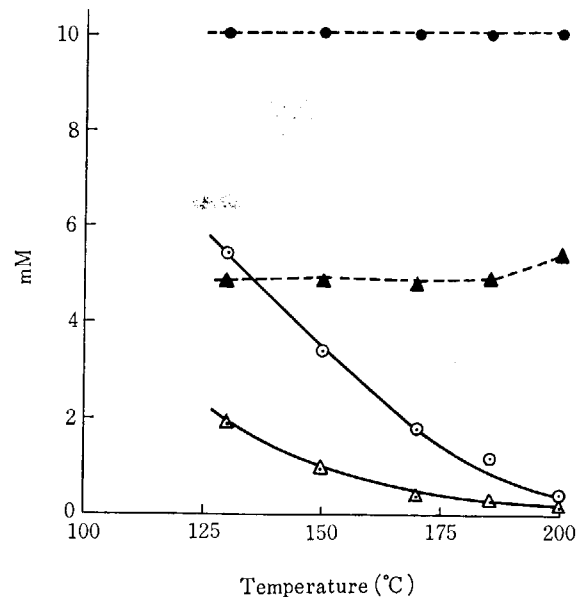


Fig. 6.2 Concentrations of iron species (◎ and ●) and ferrous species (△ and ▲) after reaction in the ferrous sulfate solutions. Open marks are for the neutral solution, and solid marks for the 0.1N sulfuric acid one.

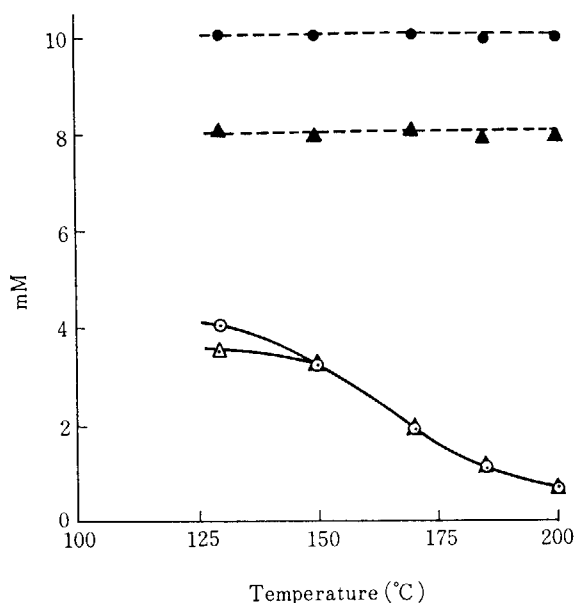


Fig. 6.3 Concentrations of iron and ferrous species after reaction in the ferric sulfate solutions. Marks are the same as in Fig. 6.2.

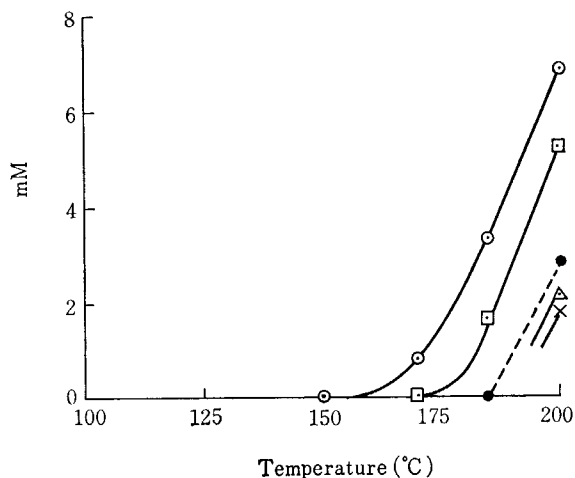


Fig. 6.4 Amounts of acetic acid produced in the various solutions. Marks are the same as in Fig. 6.1.

の還元が認められる。

酢酸の生成量を Fig. 6.4 に Fig. 6.1 と同じ記号で示してある。アセトアルデヒドとホルムアルデヒドの生成は Fig. 6.5 と Fig. 6.6 に示してある。この他にアセトンが Fig. 6.7 に示すように生成される。

薄層クロマトグラフィーの分析結果によると、硫酸鉄(II)水溶液を 130°C で処理したものからはマレイン酸、フマル酸、修酸、*o*-および*p*-ジヒドロキシベンゼンが検出されたが、200°C で処理したものからは修酸だけが検出されなかった。

6.2.3 マレイン酸の水相自動酸化

$4.33 \times 10^{-2} \text{M}$ のマレイン酸をふくむ硫酸鉄(II)水溶液を同じ方法で処理したところ Fig. 6.8 に示してあるよ

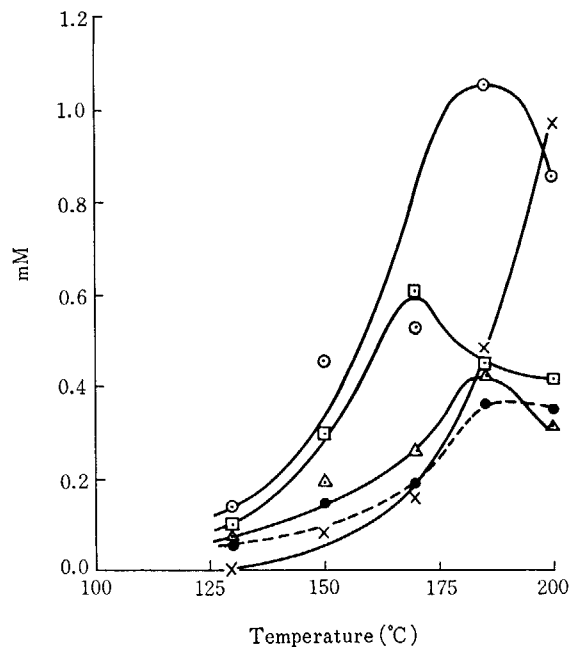


Fig. 6.5 Amounts of acetaldehyde produced in the various solutions. Marks are the same as in Fig. 6.1.

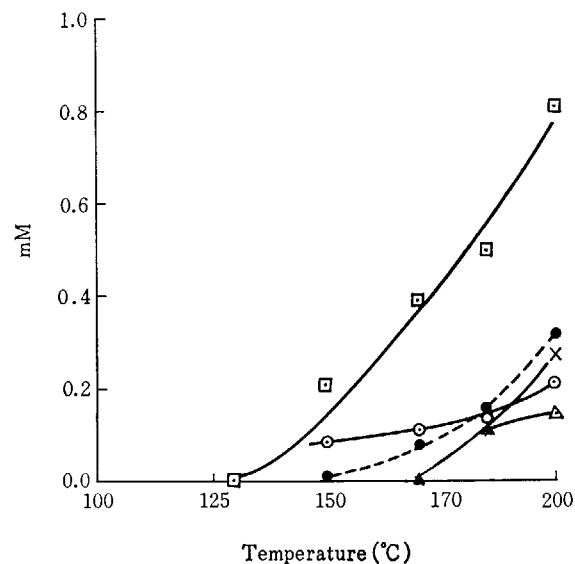


Fig. 6.6 Amounts of formaldehyde produced in the various solutions. Marks are the same as in Fig. 6.1.

うに酢酸、アセトアルデヒドおよびホルムアルデヒドの生成が認められた。フマル酸についても同様な実験を行なったが、非常に安定で微量のアセトアルデヒド以外の生成物は検出されなかった。

6.2.4 結 論

フェノールおよびマレイン酸の水相自動酸化の上記結果から、マレイン酸やフマル酸がまずフェノールから生成され、これらが更に酸化されて酢酸、アセトアルデヒドおよびホルムアルデヒドになる。一方、アセトンは他の経路を経てフェノールから生成される。

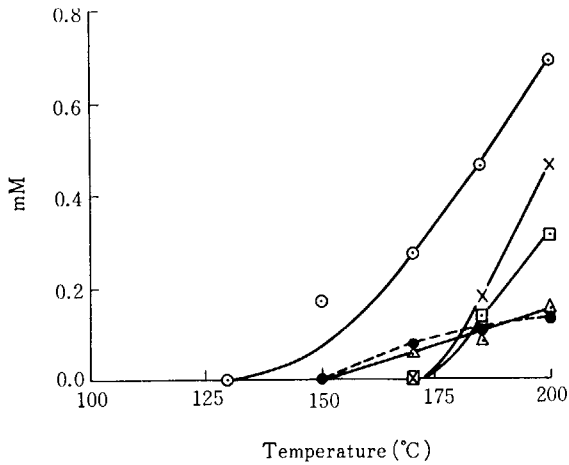


Fig. 6.7 Amounts of acetone produced in the various solutions. Marks are the same as in Fig. 6.1.

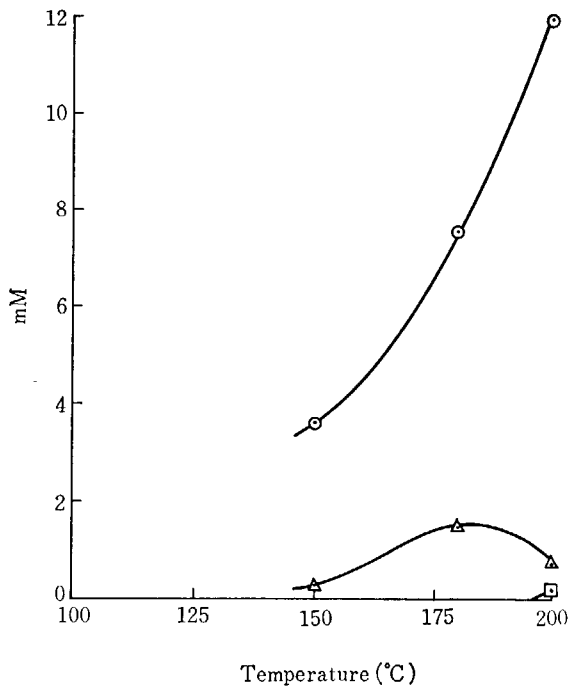


Fig. 6.8 Amounts of products from maleic acid ($4.33 \times 10^{-2} M$) in the aqueous solution of ferrous sulfate; acetic acid (○), acetaldehyde (△) and formaldehyde (■).

6.3 ベンゼンからの副生成物

0.01M 硫酸鉄(II)および硫酸銅(II)水溶液でのベンゼンの水相酸化によるフェノール, 酢酸およびアセトアルデヒドの生成量をそれぞれ Fig. 6.9 と Fig. 6.10 に示してある。これらの図で, ○, △, □, × で示してあるのは前章(5)で用いたベンゼンによる非照射実験, また ●, ▲, ■, ⊗ は次章(7)で用いる精製ベンゼンによる照射実験の結果である。記号の説明は Fig. 6.9 で示してあるが, フェノールは比較のために二つの方法

で行なった結果を示してある。副生成物はこの他にホルムアルデヒドとアセトンが $200^{\circ}C$ で 1.5×10^{-6} mole 程度検出された。ビフェニルはいづれの場合も PEG 6000 の $180^{\circ}C$ のガスクロマトグラフィーで全く検出されなかった。Fig. 6.9 と Fig. 6.10 の曲線がこれらに対応する Fig. 5.7 と Fig. 5.10 といくぶんずれているのは次章で述べるようにベンゼンの純度の差によるものである。

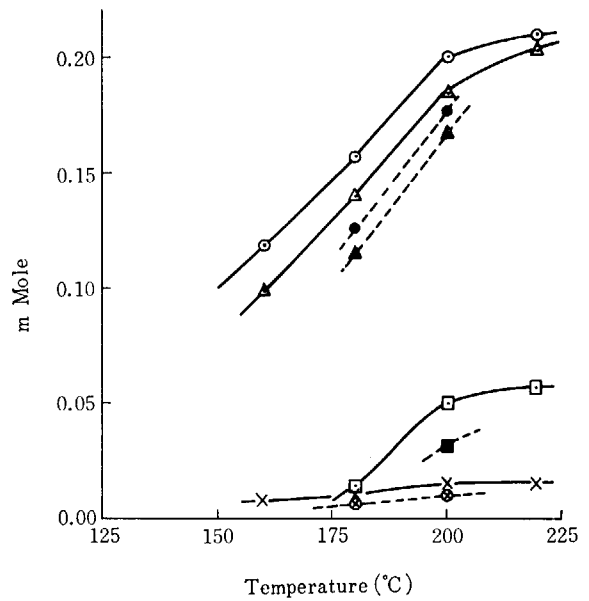


Fig. 6.9 Amounts of products produced in the aqueous solution of ferrous sulfate for the thermal oxidation of unpurified benzene (open marks and ×) and the radiation oxidation of purified benzene (solid marks and ⊗); phenol by optical absorption, ⊙ and ●; phenol by gas chromatography, △ and ▲; acetic acid by GC, □ and ■; and acetaldehyde by GC, × and ⊗.

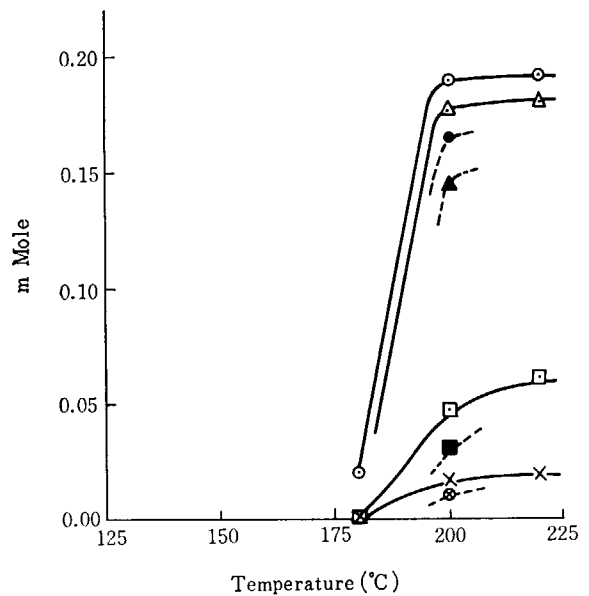


Fig. 6.10 Amounts of products produced in the aqueous solution of cupric sulfate; marks are the same as in Fig. 6.9.

6.4 む す び

ベンゼンの水相酸化による副生成物とフェノールの水相酸化による生成物とを比較すると、ベンゼンからのフ

ェノールの収量が 170°C 以上では反応温度が上昇してもほとんど増加しないのは、一度生成したフェノールが更に酸化分解するためにこのような見掛けの飽和現象が認められるのであって、生成フェノールによる自己酸化抑制作用によるものではないことが結論される。

7. ベンゼンの水相自動酸化機構とベンゼン中の不純物の作用

7.1 はじめに

5 でベンゼンの水相自動酸化によるフェノールの生成量と反応条件との関係を明らかにした。その際測定値にいくぶんばらつきを認めたが、これはベンゼン中の不純物によるのではないかと考えられたので、充分に注意して精製したベンゼンを用いて実験を行ない、その結果を未精製市販特級ベンゼンを用いた実験と比較した。¹¹⁾ ベンゼンの精製以外の実験方法は全く 5 と同じである。

7.2 ベンゼンの精製

市販特級ベンゼンに精製した水銀を加えて激しく振り、水銀を分液する操作を数回行なった。次に、ベンゼンの十分の一の濃硫酸を加えて激しく振った後着色した濃硫酸を分液する操作を着色が認められなくなるまで繰返した。次に水洗後、2N 水酸化ナトリウム溶液で洗浄水洗後、塩化カルシウムさらに金属ナトリウムで 24 時間乾燥後蒸溜した。次に寒剤（氷-水-食塩）で冷却し、約三分の二が結晶化したとき、液体部分を流し出し、再びこの操作を行なった。これを乾燥後 2 回蒸溜した。精製前後にベンゼン中の不純物をガスクロマトグラフィー（カラム T. C. P 3 m, カラム温度 70°C）で分析した結果を TABLE 7.1 に示してあるが、この方法ではシクロヘキサンは除けなかった。

TABLE 7.1 Impurity concentrations and their effect

Impurity	Concentration (M)		Yield of phenol (mg) ^{a)}	
	before purification	after purification	I ^{b)}	II ^{c)}
Carbon disulfide	4×10^{-4}	0	3.6	3.6
n-Hexane	4×10^{-4}	0	1.1	1.1
Cyclohexane	6.7×10^{-3}	6×10^{-3}	0.1	<0.1
Cyclohexene	$<2 \times 10^{-5e}$	0	0.4 ^{d)}	2.5
Thiophene	$<6 \times 10^{-4e}$	0	3.1 ^{d)}	3.0
Toluene	3.3×10^{-3}	0	9.9	3.4
Xylene	0	0	—	—

Note :

- The amount of phenol produced at 190°C in the un-irradiated neutral ferric sulfate solution.
- For benzene containing the same amount of the respective impurity as unpurified benzene.
- For benzene containing 4×10^{-4} M of the respective impurity.
- For benzene containing the amount of the upper limit before purification, noted by e, as an impurity.

7.3 実験結果

7.3.1 精製ベンゼンと市販特級ベンゼンとの比較

0.01M 硫酸鉄(II), 硫酸鉄(III) および硫酸銅(II)水溶液での精製ベンゼン (●と▲) (実線) および市販特級ベンゼン (○と△) (点線) からのフェノール生成量を反応温度に対して Fig. 7.1, Fig. 7.2 および Fig. 7.3 にそれぞれ示してある。図中に ○と●で示してあるのはγ線照射実験, また △と▲で示してあるのは非照射実験の結果である。いずれの場合も精製によってフェノールの生成量はいちじるしく減少している。また, 5.4 の a), b), e) で述べた関係はさらに明瞭にこれらの図に示されている。すなわち, 精製ベンゼンに対しては a) 硫酸鉄(II)水溶液ではγ線照射非照射に関係なく比較的低い温度からフェノールが生成され, 両者間の収量の差はほとんどない。b) 硫酸鉄(III)水溶液ではγ線照射下ではフェノールが生成されるが, 非照射下ではほとんど生成されない。e) 硫酸銅(II)水溶液では 180°C まではγ線照射下でもほとんどフェノールが生成されないが, これ以上の温度では照射非照射共にフェノールが生成される。両者間にはいくぶんの差が認められる。

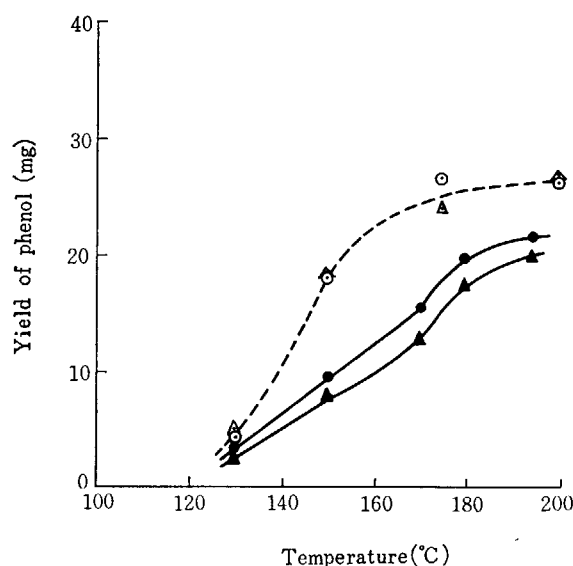


Fig. 7.1 Amounts of phenol produced in the irradiated (○ and ●) and un-irradiated (△ and ▲) neutral 0.01M ferrous sulfate solutions, from purified (solid marks) and unpurified (open marks) benzene.

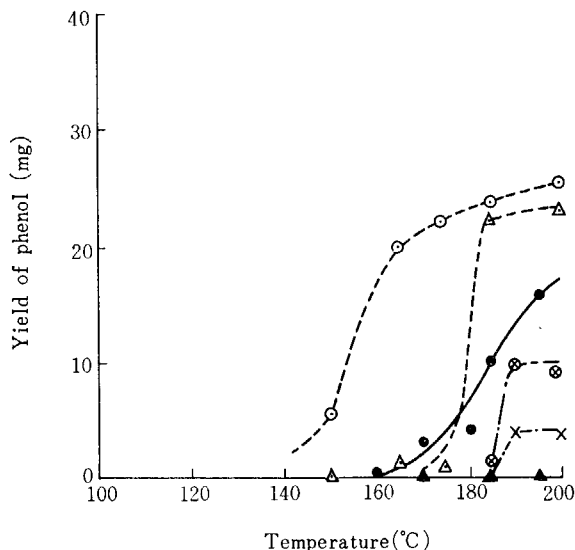


Fig. 7.2 Amounts of phenol produced in the neutral 0.01M ferric sulfate solutions; circle and triangle marks are the same as in Fig. 7.1. The results in the unirradiated solution for purified benzene containing toluene (3.3×10^{-3} M) and thiophene (4×10^{-4} M) are shown by \otimes and \times respectively.

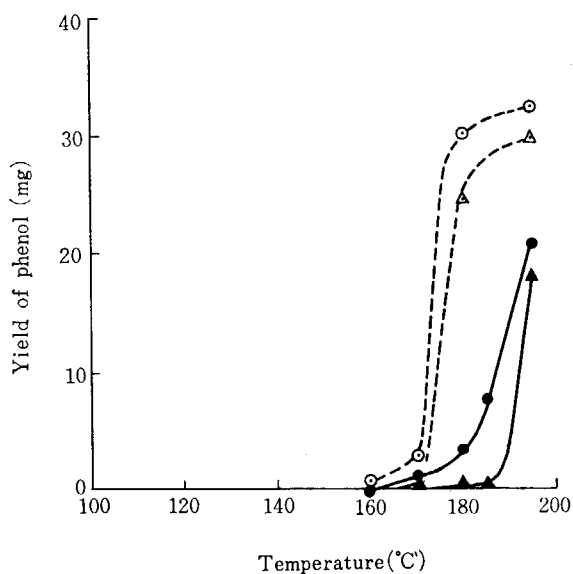


Fig. 7.3 Amounts of phenol produced in the neutral 0.01M cupric sulfate solution; circle and triangle marks are the same as in Fig. 7.1.

7.3.2 不純物の添加

Fig. 7.2 で 190°C の非照射硫酸鉄(III)水溶液 (▲印) では精製ベンゼンからは全くフェノールが生成されない。そこで、この条件下で精製前にベンゼンにふくまれていた量と同じ量だけ個々に不純物を精製ベンゼンに添加して実験を行なった。その結果は TABLE 7.1 の I 欄に示してある。シクロヘキセンとチオフェンはそれぞれ 2×10^{-5} M と 6×10^{-4} M 添加した。トルエンを 3.3×10^{-3} M (\otimes 印) およびチオフェンを 4.0×10^{-4} M (\times 印) 添加した系については他の温度についても測定し、その結

果は Fig. 7.2 に示してある。また、各不純物の相対的効果を知るために、同じ条件下で各不純物を個々に 4×10^{-4} M 添加した結果は TABLE 7.1 の II 欄に示してある。

7.4 考察

7.4.1 連鎖開始機構^{9,22)}

5.2.1 で述べた方法で金属塩を全くふくまない水相での 200°C ベンゼンからフェノール生成量を TABLE 7.2

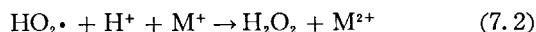
TABLE 7.2 Phenol yield without iron salts at 200°C

Medium	Radiation	Yield	
		mg.	G-value
Water	Yes	0.33	16, (20) ⁴⁾
	No	0.02	—
0.1N H ₂ SO ₄	Yes	0.48	24
	No	0.04	—

に示してある。表中にカッコで示してある G 値は文献 4 から引用した値である。0.04 mg 以下の測定値は信頼できないので、金属塩をふくまない非照射実験ではフェノールは生成しないとみなすことができる。従って、硫酸金属塩溶液中のベンゼンからフェノールの生成反応はベンゼンの熱分解または酸素によるベンゼンからの水素引きぬきによるものではない。一方、5.4 および 7.3.1 で述べたフェノールの生成量と反応条件と関係 (特に a, b, e, f) から、フェノールは γ 線照射下か鉄(II)または銅(I)の存在するとき生成される。これらの事実は OH ラジカルの生成がベンゼンの水相自動酸化の第一過程であることを示している。

7.4.1 a OH ラジカルの生成

水の放射線分解によって直接 OH ラジカルが生成されるばかりでなく、他の一次生成物も酸素および低原子価 redox 金属イオン (Fe^{2+} , Cu^+ など M^+ で表わす) 共存下では OH ラジカルとなる。



また非照射下でも酸素と M^+ をふくむ系では反応 (3.1) によって HO_2 を生じ、反応 (2.4) によって OH ラジカルとなる。^{38,39)} なお、始めは硫酸をふくまない中性溶液でも 4.3.3 で述べたように硫酸鉄の分解沈殿のため高温では酸性溶液となる。

OH ラジカルは Cl^- が存在すると反応 (2.7) によって速かに消費される。5.3.5 および 5.3.6 で述べたように塩化金属塩溶液では硫酸金属塩溶液よりもいちじるしくフェノール生成量が減少し、また 0.1N 塩酸性金属塩溶液ではほとんどフェノールが生成されないのは、こ

の OH ラジカル開始説を支持するものである。

7.4.1 b OH ラジカルによる反応

このようにして生成された OH ラジカルがベンゼンを攻撃することになるが、7.3.1 で示したようにベンゼンを精製するほどフェノールの生成量が減少することから、OH ラジカルは直接ベンゼンと反応するのではなく、ベンゼン中の反応しやすい不純物 (R'H) と反応し、酸素溶存下ではそのペルオキシド (R'OO•) になるものと考えられる。OH ラジカルの付加反応の場合は R' は必ずしも初めの R' と同じでないこともありうる。OH ラジカルの一部は次の反応で消費されるかもしれないが、



OH ラジカルの有機物よりの水素引きぬき反応や付加反応速度は反応 (7.3) よりもはるかに一般に速い。

7.4.1 c OH ラジカルによらない反応¹⁵⁾

Fig. 7.3 に示されているように、非照射硫酸銅(II)水溶液のように OH ラジカルの生成が全く期待できない条件下でも 180°C 以上ではフェノールが相当量生成される。特に未精製市販特級ベンゼンでは Fig. 7.2 で見られるように非照射硫酸鉄(III)水溶液でも 180°C 以上では相当量生成される。

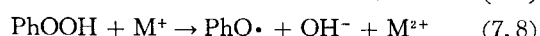
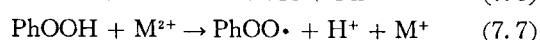
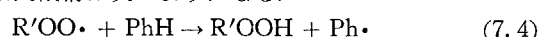
照射硫酸鉄(III)溶液では鉄(III)の還元が考えられないこともないし、⁵⁸⁾ 3.2.3 で述べたように初めから $2 \times 10^{-5} \text{M}$ 程度の鉄(II)が検出されるので、非照射硫酸鉄(III)溶液での市販特級ベンゼンの場合は、この微量の鉄(II)イオンの効果によって酸化されやすいベンゼン中の不純物が最初に酸化されると考えられないこともないが、硫酸銅溶液の場合は銅(I)イオンは非常に不安定でこのようなことも期待できない。そこで、180°C 以上では 4.4.2 で述べた硫酸または硫酸塩の熱解離平衡の中間体である SO_3 の酸化したイオウの過酸化物が 7.4.1b で述べた R'OO の役割りを果たしてベンゼンの酸化反応を開始させていると考える。TABLE 4.1 を見てもこの熱解離平衡定数は温度の上昇と共にかなり大きくなっていることが予想される。この考えを支持するものとして、いろいろの芳香族化合物を硫酸⁵⁹⁾ および硫酸塩水溶液⁶⁰⁾ 中で酸化する研究が報告されている。

5.3.5 および 5.3.6 で述べたように、塩化金属塩溶液でも 180°C 以上で塩濃度があまり高くない場合は市販特級ベンゼンから或る程度のフェノールが生成されるのは、硫酸塩の場合のように塩素の過酸化物が高温になると或る量生成され、これがベンゼン中の不純物と反応して R'OO• を与えているのであろう。

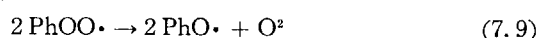
Fig. 7.2 と Fig. 7.3 で見られる非照射実験での精製ベンゼンの場合の硫酸鉄(III)と硫酸銅の差異については 7.4.4 で述べる。

7.4.2 連鎖生長および停止機構^{9), 22)}

5.3.2 で述べたように、フェノールの多量に生成される条件下では反応後の溶存鉄成分はほとんど鉄(II)に還元されていることから、連鎖生長および停止機構はこれを満足するものでなければならない。この事実と通常の金属イオンによる酸化反応促進機構とを考慮すると、連鎖生長機構は次のようになる。



一部は

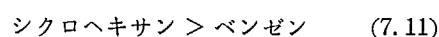
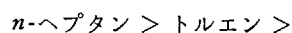


ここで Ph はフェニルラジカル ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot$) を表わす。一般にヒドロペルオキシドの O-O 結合の解離エネルギーは OO-H 結合をはじめ他の結合解離エネルギーより低く、⁶¹⁾ またフェノキシラジカル ($\text{PhO}\cdot$) の場合は共鳴による安定化⁶²⁾ が考えられるので反応 (7.10) は期待される。

主な連鎖停止過程であるフェノールの生成機構については後に 11.3.3 で述べるが、6.4 で述べたように 180°C 以上でフェノールの生成量が反応温度が上昇しても増加しないで飽和値を示すのは、一度生成したフェノールが更に酸化分解されるためであって、それ自身の生成量は増加しているものと思われる。反応 (7.6) については 11.2.3 で考察する。

7.4.3 ベンゼン中の不純物の作用¹¹⁾

ベンゼン中の不純物の効果 (7.3.2) およびその役割 (7.4.1b) について既に述べたが、このような少量の有機添加物によってベンゼンの自動酸化が促進されることは気相自動酸化の研究において報告されている。⁶⁾ Back らの研究によると炭素水素の放射線酸化の収率は次のような順序である。⁶³⁾



一方、ベンゼンのクロム酸酸化速度は他の化合物と比較して非常におそい。⁶⁴⁾ (7.11) の順序は大抵 TABLE 7.1 の不純物添加効果の順序と一致している。これらの事実は 7.4.1b で述べた不純物の役割に関する推論を支持している。添加第二成分に関する詳しい考察はさらに 13 で行なう。

7.4.4 金属イオンの作用^{9), 10), 11), 22)}

Redox イオンの中で M^+ と M^{2+} との作用については既に述べた通り、連鎖開始過程、生長過程および停止過

程 (11.3.3 参照) の三段階において大きな役割を果たしている。特に、硫酸鉄(II)、硫酸鉄(III)、硫酸銅(II)、金属銅片の溶出および γ 線照射のフェノールの生成に及ぼす特性 (5.4 の a, b, e, f) は 7.4.1 で述べた開始機構によって説明される。

硫酸鉄と硫酸銅の差異については先づ注目すべきことは鉄イオンと銅イオンの酸化還元性の差異である。還元速度については 2.4 で詳しく考察して TABLE 2.4 に常温における値を定量的に示してある。鉄(II)と銅(I)の酸化速度に関しては、鉄(II)の酸化速度を高温で測定した結果は 3.4.1 で述べたように少なくとも硫酸塩では比較的小さい。一方、銅(I)の方は安定な銅(I)水溶液が得られないように不安定で、酸素溶存溶液中では銅(I)は直ちに銅(II)に酸化される。金属銅片の腐蝕によって徐々に銅(I)を供給すると TABLE 5.1 や Fig. 5.12 に示されているように硫酸鉄(II)と同じような結果を得た。金属銅片なしでは硫酸銅溶液では 180°C 以下の温度では γ 線照射してもフェノールが生成されないのは、上記反応機構中で必須の銅(I) (M^+) が不安定で存在し得ないためである。

次に注目すべき両者の差異は、硫酸銅溶液は高温でも安定であるが、硫酸鉄溶液は 150°C 以上では分解沈殿するために 0.01M 硫酸鉄水溶液は $10^{-4}M$ 程度鉄分を溶解した 0.01M 硫酸酸性溶液となることである。

Fig. 7.2 と Fig. 7.3 の非照射条件下での精製ベンゼンの実験結果を比較すると、硫酸銅(II)では 180°C 以上

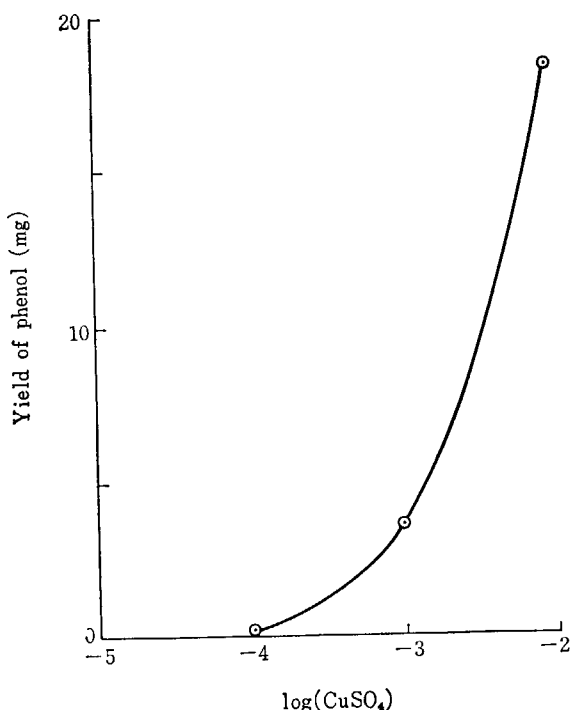
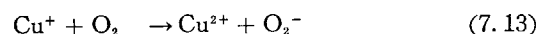
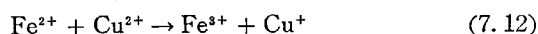


Fig. 7.4 Amount of phenol produced at 198°C purified benzene in the unirradiated aqueous solution as a function of the concentration of cupric sulfate in M.

でフェノールが生成されているのに、硫酸鉄(III)ではほとんど生成されない。これを解釈するにあたっては上に述べた両者の差異を考慮する必要がある。TABLE 4.1 で水中の ^{18}O atom % の減少量を比較すると硫酸銅(II)の方が硫酸鉄(III)よりも少い。4.4.1 ではこれは硫酸銅と硫酸鉄の差異として解釈したが、フェノール生成の問題は上記の溶存金属イオン濃度の差異として理解されよう。事実、精製ベンゼンを用いているいろいろの濃度の硫酸銅水溶液について 198°C で実験した結果を Fig. 7.4 に示しているが、溶存鉄濃度に等しい硫酸銅濃度ではほとんどフェノールは生成されない。市販特級ベンゼンを用いた同様な実験結果は文献 23 に記されている。

最後に、5.3.8 で述べた硫酸銅(II) - 硫酸鉄(III)混合系について論じよう。実験結果は Fig. 5.13 に示しているように、硫酸銅(II) および硫酸鉄(III) が単独の場合よりもはるかにフェノール生成量が少い。この混合系中の反応後の溶存鉄(II)濃度は Fig. 5.13 に一緒に示しているように、硫酸鉄単独の場合の Fig. 5.4 と Fig. 5.5 を比較するとはるかに小さい。従って、混合系でフェノール生成量がいちじるしく減少しているのは、一度鉄(II)がベンゼンの酸化連鎖過程で生成しても、



これらの反応によって酸化消費されるためである。この混合系では硫酸鉄の分解沈殿のために事実上 0.01M 硫酸酸性 0.01M 硫酸銅溶液となっているので、次節で述べるように硫酸濃度の変化もいくぶん影響しているかも知れない。

7.4.5 硫酸根濃度の影響¹¹⁾

硫酸濃度および硫酸根濃度の影響は、2 で述べたように溶液中の状態によって金属イオンの反応性が異なるので、硫酸塩の解離に作用して解離金属イオン濃度状態の変化と、4.4.2 および 7.4.1c で述べたような直接酸化開始剤としての作用への影響とがある。また、4.4.1 で述べた硫酸塩の熱解離平衡 (反応 (7.4) と (7.9)) の中間体である SO_3 による OH ラジカルの捕捉も考えられる。

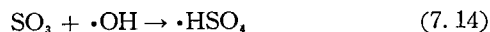


Fig. 5.1 において硫酸鉄(III)溶液でのフェノール生成

TABLE 7.3 Dependence of sulfate concentration

Composition of aq. soln. (M)				Amount of phenol produced at 198°C (mg)	Ferrous concentration after reaction (M)
CuSO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₂ SO ₄	Total SO ₄		
0.001	0	0	0.001	3.52	—
0.001	0.00005	0	0.00115	4.08	5.3×10^{-5}
0.001	0.0005	0	0.0025	1.50	5.1×10^{-5}
0.001	0	0.0015	0.0025	1.68	—
0.001	0.005	0	0.016	0.24	6.6×10^{-5}
0.001	0	0.015	0.016	0.50	—

量が、照射実験では硫酸濃度の増加と共に減少し、非照射実験では逆に増加して、硫酸濃度の増加と共に両者の差がなくなっていることは上記の三つの作用によって理解することができる。

硫酸根濃度の影響を明らかにするために、添加硫酸塩の種類をかえて 190°C で実験した結果を TABLE 7.3 に示してあるが、硫酸塩の種類に関係なく硫酸根濃度の増加と共にフェノールの生成量が減少している。

7.5 むすび

5~7 で述べた実験事実にもとづいて自動酸化反応の連鎖開始および生長機構を提案すると共に、それにもとづいてベンゼン中の不純物、金属イオン、硫酸根などの作用を考察した。連鎖停止機構については 11.3.3 で考察する。

8. 2l 装置によるベンゼンの水相自動酸化

8.1 はじめに

5~7 で 50 cc 装置によるベンゼンの水相自動酸化の実験結果とそれらに対する考察を述べてきたが、この小型装置によるベンゼンと水との混合比、酸素圧、攪拌条件などとフェノール生成量との関係については寺川らによって報告されている。²³⁾ 本章では 2l 装置による実験結果について述べる。⁶⁵⁾ この装置は元来流動試験を行なうために製作されたもので、流動試験では生成フェノールの再酸化による消費を防止できるのでフェノールの収率の増加を期待したが、都合によりこの装置ではバッチ実験を行なっただけで計画は中断された。

8.2 実験方法

2l 装置の反応槽部分を Fig. 8.1 に示してある。温度はシリコン浴 A のヒーターの電源を自動制御して所定温度に保ち、電熱堆 T は反応液の温度を測定記録すると共に上記ヒーターの電源を制御した。反応液 L はチタン内張り反応槽 R に入れられ、入口 B より酸素を加圧後、約 1 時間半かかって所定温度に加熱されたら、この時間を反応時間の起点として、一定温度で所定反応時間になったら順次取出口 C より水溶液相を 30~40 cc 取出した。その間攪拌機 S で攪拌した。試料採取の際は、攪拌を中断し取出口パイプ中にある液を採取しないように十分液をすてた後、ドライアイス浴につけた採取容器に採取した。5.2.2 で述べた方法で分析したが、本章のフェノール生成量は反応時間の起点までに生成した量は差引いて、反応時間内の水相のフェノール濃度の増加分を

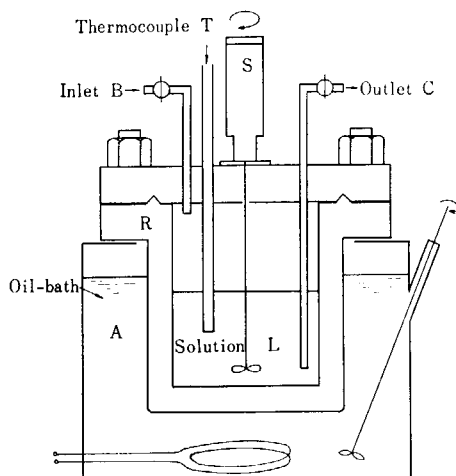


Fig. 8.1 2l Reactor

mole/l 単位で表わしてある。

8.3 結果

8.3.1 攪拌の回転数の効果

0.01M 硫酸鉄(II)水溶液 1l とベンゼン 66 cc を 180°C、酸素 30 気圧 加圧下で反応させ、反応槽の攪拌機の回転数を 0, 300, 600 rpm で行なった時のフェノール生成量を反応時間に対して Fig. 8.2 に示した。少し異なった条件で 600 と 900 rpm でも実験を行なったが、両者は全く一致した。そこで、回転数は 600 rpm に固定した。

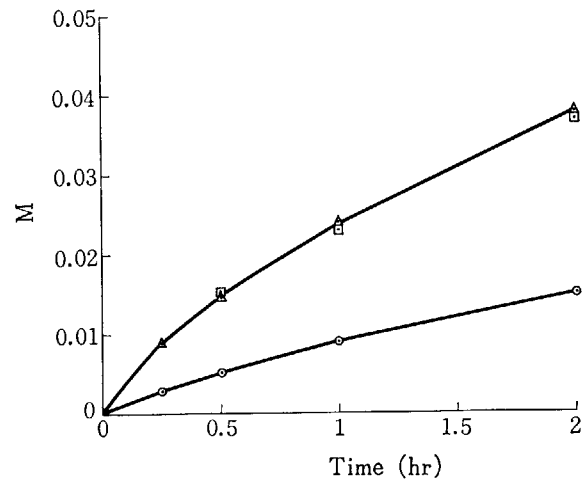


Fig. 8.2 Dependence of stirring; ● 0 rpm, ▲ 300 rpm and ■ 600 rpm.

8.3.2 ベンゼン添加量の効果

0.01M 硫酸鉄(II)水溶液 1l にベンゼン 44, 66 および 100 cc 添加して 150°C、酸素 30 気圧、回転数 600rpm で行なった実験結果を Fig. 8.3 に示した。この結果から 66 cc 添加することに固定した。

8.3.3 反応温度の効果

0.01M 硫酸鉄(II)水溶液 1l とベンゼン 66 cc を酸素 30 気圧、回転数 600 rpm で 130, 150, 180°C で行なった実験結果を Fig. 8.4 に示した。この結果から最適温度を 150°C とした。

8.3.4 硫酸添加の効果

既に指摘したように、硫酸鉄水溶液は 150°C 以上では

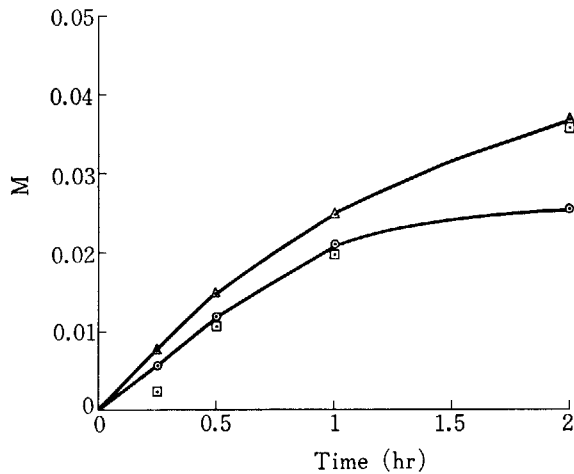


Fig. 8.3 Dependence of amount of benzene added;
 ● 44 cc, ▲ 66 cc and ■ 100 cc.

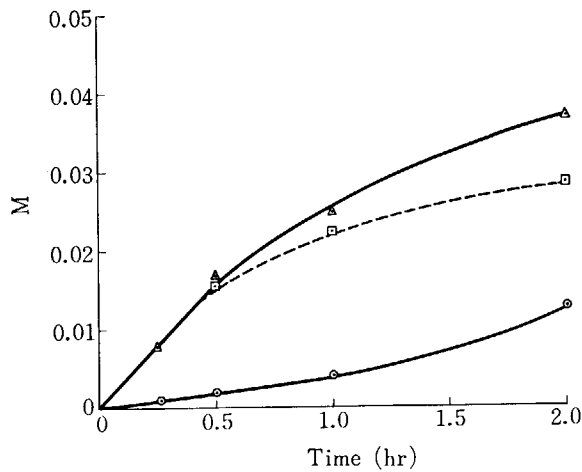


Fig. 8.4 Dependence of reaction temperature;
 ● 130°C, ▲ 150°C and ■ 180°C.

鉄分はほとんど $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ として沈殿し、硫酸酸性溶液に微量の溶存鉄をふくむ状態となっている。一方、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の沈殿は流動実験を困難にするので、沈殿を生じないでフェノールを相当量生成する溶液の組成を知る目的で、次のいろいろの組成の溶液 1l とベンゼン 66 cc を用いて、酸素 30 気圧、150°C、600 rpm で実験を行なった結果を Fig. 8.5 に示してある。すなわち、a) 0.001M 硫酸鉄(II)水溶液(●)、b) 0.005M 硫酸鉄(II)水溶液(▲)、c) 0.01M 硫酸鉄(II)水溶液(◎)、d) 0.001M 硫酸鉄(II)-0.01M 硫酸溶液(△)、e) 0.002M 硫酸鉄

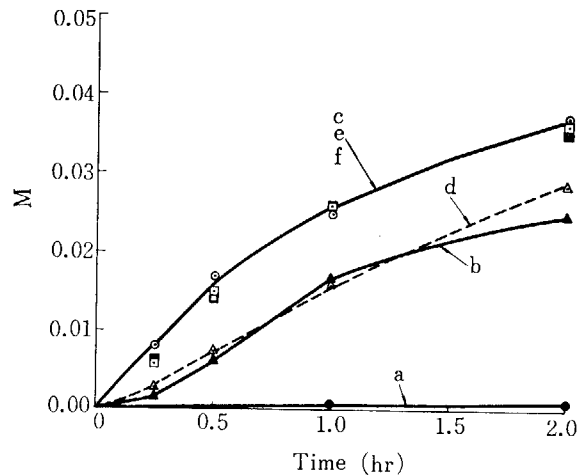


Fig. 8.5 Dependence of the aqueous phase;

- a) ● in 0.001M FeSO_4 aqueous solution,
- b) ▲ in 0.005M FeSO_4 aqueous solution,
- c) ◎ in 0.01M FeSO_4 aqueous solution,
- d) △ in 0.001M FeSO_4 -0.01M H_2SO_4 solution,
- e) ◻ in 0.002M FeSO_4 -0.01M H_2SO_4 solution,
- f) ■ in 0.002M FeSO_4 -0.02M H_2SO_4 solution.

(II)-0.01M 硫酸溶液(◻), および f) 0.002M 硫酸鉄(II)-0.02M 硫酸溶液(■) についてである。Fig. 8.5 に見られるように、その結果は c, e, f についてほとんど等しかった。すなわち、溶液 e はほとんど沈殿を生じないで溶液 c と同じ収率でフェノールを得ることができた。

8.3.5 酸素圧の効果

8.3.4 の溶液 e と同じ条件で酸素圧を 10, 20, 25, 30 気圧について実験したところ、フェノールの収量は大体酸素圧に比例した。

8.3.6 フェノールのベンゼンと水への分配

ベンゼン 1l, 水 0.5l, フェノール 200g の混合系をこの 2l 装置を用いて酸素加圧下で 150°C および 180°C に保ち、600 rpm で 30 分以上攪拌後、2 時間静置後、水相とベンゼン相を 8.2 で述べた方法で取出し、PEG 6000 カラム (180°C) のガスクロマトグラフィーでフェノールを定量した。その結果、150°C (酸素 39 気圧) と 180°C (酸素 20 気圧) における (ベンゼン相)/(水相) の溶液 g 数の比は 2.4₃ と 2.6₂ であった。

9. トルエンの水相自動酸化

9.1 はじめに

分光級トルエンを用いて 5.2 で述べた方法に準じて水相自動酸化を行なった.¹⁷⁾

9.2 実験方法

9.2.1 トルエンの純度

メルク社の分光級トルエンを PEG 6000 カラム (80°C) のガスクロマトグラフィーで分析したところ、ベンゼンより保持時間の短い不純物は検出されなかったが、保持時間の長いものとしてはベンゼン ($2.3 \times 10^{-3} M$), エチルベンゼン ($3.6 \times 10^{-4} M$), キシレン ($1.9 \times 10^{-3} M$) が検出されたが、これを精製せずに実験に用いた。

9.2.2 分析方法

生成物は水相とトルエン相について別々に分析したが、ガスクロマトグラフィーにおける PEG 6000 のカラム温度は 80°C (アセトアルデヒド), 150°C (ベンズアルデヒド), および 180°C (ベンジルアルコール, クレゾール) であった。安息香酸は 150°C の Silicone Gum Rubber-Methyl, G.E.S.E. 30 カラムを用いて分析した。

9.3 結果

9.3.1 トルエン添加量

0.01M 硫酸鉄(II)水溶液 15 cc にトルエンを 0.13 cc から 4 cc まで添加して、 γ 線を照射しないで 180°C で実験を行ない、30 分間反応させた後のベンズアルデヒドの生成量を定量したところ Fig. 9.1 に示すような結果を得た。このようにトルエン 1 cc 以上では生成物はほとんどトルエン相に抽出され、また生成量は一定であったので、今後実験は 1 cc で行なうことにした。ベンズアルデヒドの収量が 1 cc 以上で一定になることは反応が水相で起きていることを示唆する。

9.3.2 ベンズアルデヒドの生成量

0.01M 硫酸鉄(II), 硫酸鉄(III) および硫酸銅(II) 水溶液でのベンズアルデヒドの全生成量(水相とトルエン相の和)を 10^{-4} mole 単位で Fig. 9.2 に示してある。記号は図中に説明してあるが、実線は γ 線照射実験, 点

線は非照射実験の結果である。トルエン相と水相とを別々に分析した結果、単位体積中の溶存量の(トルエン相)/(水相)のモル比は 100:2 でほとんどトルエン相に抽出されていて、かなりの部分が水相に溶解しているフェノールとは対照的である。Fig. 9.2 の結果は 7.3.1 で

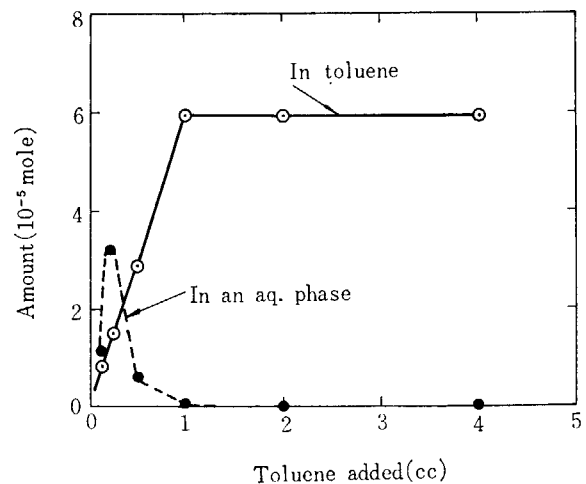


Fig. 9.1 Amounts of benzaldehyde produced in the unirradiated ferrous sulfate solution at 180°C, detected in toluene (○) and aqueous (●) phases.

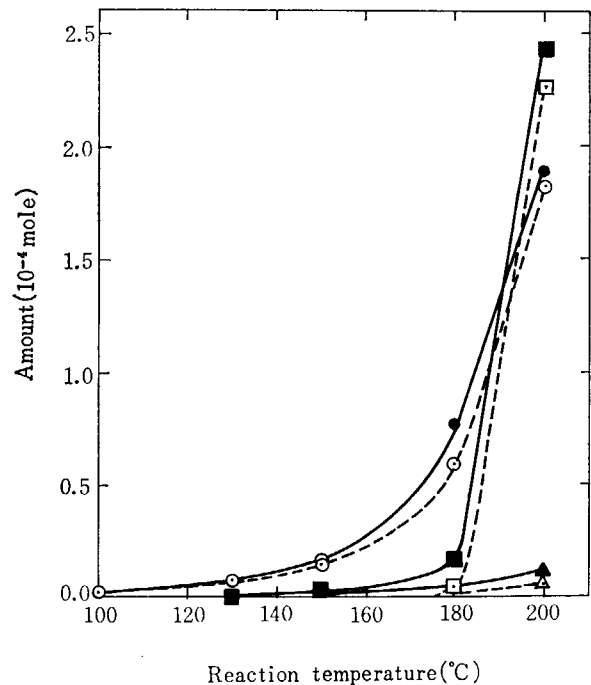


Fig. 9.2 Amounts of benzaldehyde produced in 0.01M solutions.

	Irradiated	Unirradiated
FeSO ₄	●	○
Fe ₂ (SO ₄) ₃	▲	△
CuSO ₄	■	□

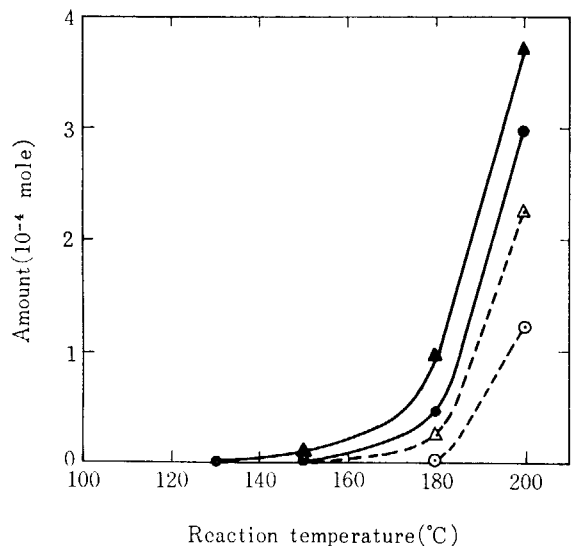


Fig. 9.3 Amounts of benzaldehyde produced at 200°C in aqueous solutions containing copper metal pieces (2g); a) distilled water (⊙), b) 0.01N sulfuric acid (Δ), c) 0.01N cupric sulfate (●) and d) a 0.01M cupric sulfate solution of 0.01N sulfuric acid (▲).

述べた精製ベンゼンからフェノールの生成と反応条件との関係と全く一致している。

5.3.7と同じ要領で金属銅片2gが共存する状態で反応させた結果がFig. 9.3に示してある。実験条件の詳細は図中に示してあるが、結果の傾向はベンゼンの場合と同じで、金属銅が多量に腐蝕される条件下では非照射硫酸鉄(II)水溶液の結果に近づいている。

9.3.3 副生成物

二、三の非照射実験 (Fig. 9.2 に示した) におけるベンズアルデヒド以外の副生成物の生成量をTABLE 9.1に示してあるが、ほとんど無視してよい量である。ベンズアルデヒドの生成量が 5×10^{-5} mole になるまでは他の生成物は全く検出されなかった。

0.01M 硫酸鉄(II)-0.4N 硫酸溶液に1.5% 過酸化水素水を滴加する、いわゆる Fenton 試薬によって 11.2.1 で述べる方法で反応を開始させた 70°C での実験結果をTABLE 9.2 に示してあるが、この場合はいろいろの

TABLE 9.1 Yields of by-products, 10^{-5} mol

Sulfate added	FeSO ₄		FeSO ₄		CuSO ₄	
	Temperature (°C)					
Phase dissolved	Toluene	Water	Toluene	Water	Toluene	Water
Products:						
Benzaldehyde	5.9	Trace	14.7	3.5	17.8	4.9
Benzyl alcohol	0.2	Trace	0.2	2.1	Trace	0
Acetaldehyde	0	Trace	0	0.2	0	0.5
Acetone	0	Trace	0	0.4	0	0.4
Benzoic acid	Less than 0.5					
Cresol	Less than 0.4					

TABLE 9.2 Result of Fenton's reagent

Product	Relative mole ratio
Unknown A	2.4
Unknown B	0.9
Benzaldehyde	100
<i>o</i> -Hydroxybenzaldehyde	17
Benzyl alcohol	31
<i>o</i> -Cresol	5.5
<i>m</i> - and <i>p</i> -Cresols	0.8
Dibenzyl	112
Benzoic acid	Not detected

ものが生成される。Fenton 試薬による実験法の詳細は 11.2.1 に述べてある。

9.3.4 反応後の溶存鉄分

Fig. 9.2 に示した実験後の水相に溶存している鉄分を分析したところ、Fig. 9.4 (非照射硫酸鉄(II)水溶液の

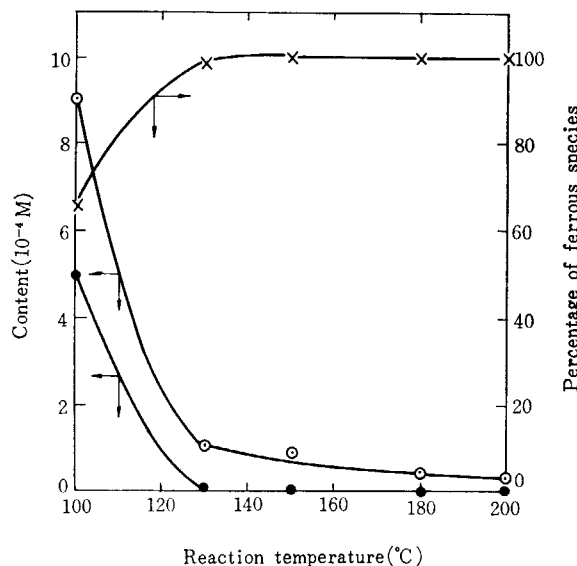


Fig. 9.4 Contents of ferrous (⊙) and ferric (●) species in the unirradiated ferrous sulfate solution after oxidation shown in Fig. 9.2.

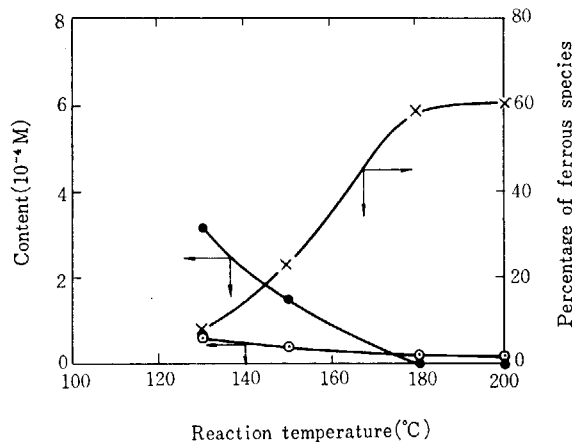


Fig. 9.5 Contents of ferrous (⊙) and ferric (●) species in the irradiated ferric sulfate solution after oxidation shown in Fig. 9.2.

実験後) および Fig. 9.5 (γ 線照射硫酸鉄(III)水溶液の実験後) に示してある結果を得た. 鉄(II)/(鉄(II)+鉄(III)) のモル比を \times 印で両図中に示してあるが, トルエンの酸化に共に鉄分は還元されていることがわかる.

9.3.5 ベンゼン-トルエン混合系の水相自動酸化²¹⁾

いろいろの割合に混合した ベンゼン-トルエン 混合物 1 cc を 180°C で非照射硫酸鉄(II)水溶液で反応させ, 生成したフェノール (●) およびベンズアルデヒド (△) の量を 10^{-5} mole 単位で混合物中のトルエンの容量分率に対して Fig. 9.6 に示してある. 結果は非常に特徴的で, フェノールの生成量は微量のトルエンの添加によって急増しているが, ベンズアルデヒドの生成量はベンゼンを約 20% (容積として) 添加したとき極大となり無添加の約 2 倍になっている. このような二成分系の水相自動酸化については 12 および 13 で詳しく考察する.

9.3.6 ベンゼンおよびトルエンの水に対する溶解度⁶⁶⁾

8.2 で述べた 2l 装置の反応槽に水 1.5l と特級ベン

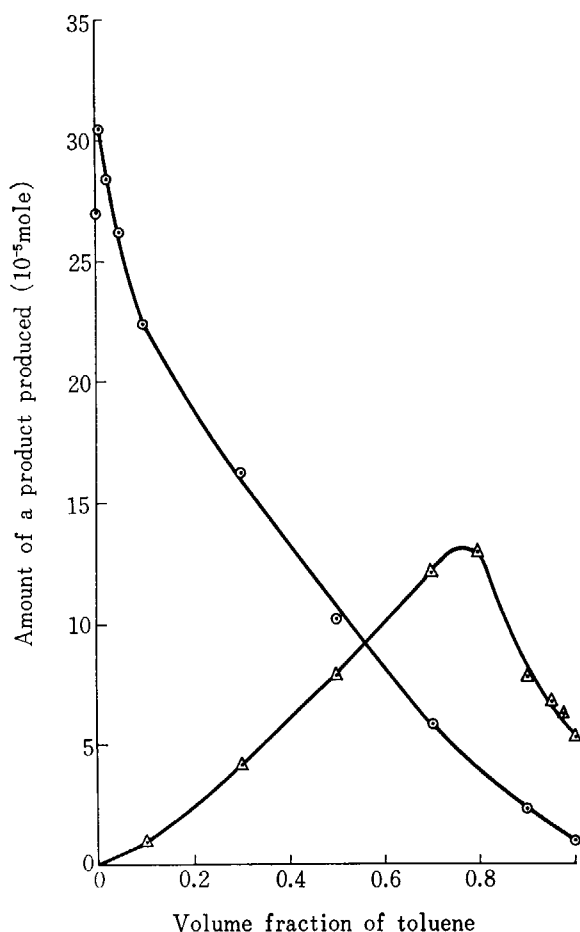


Fig. 9.6 Amounts of phenol (●) and benzaldehyde (△) produced from the mixture of benzene and toluene against the volume fraction of toluene in the ferrous aqueous solution at 180°C.

TABLE 9.3 Solubility of benzene and toluene in water, mole/l

Temp. (°C)	Benzene	Toluene
100	0.059±0.003	—
110	0.092±0.010	—
120	0.095±0.014	—
130	0.122±0.019	—
140	0.134±0.027	—
150	—	0.026±0.011
154	0.141±0.021	—
160	—	0.025±0.001
170	0.199±0.022	0.038±0.017
180	0.224±0.037	0.058±0.014
190	0.308±0.025	0.075±0.008
200	0.373±0.032	0.110±0.006

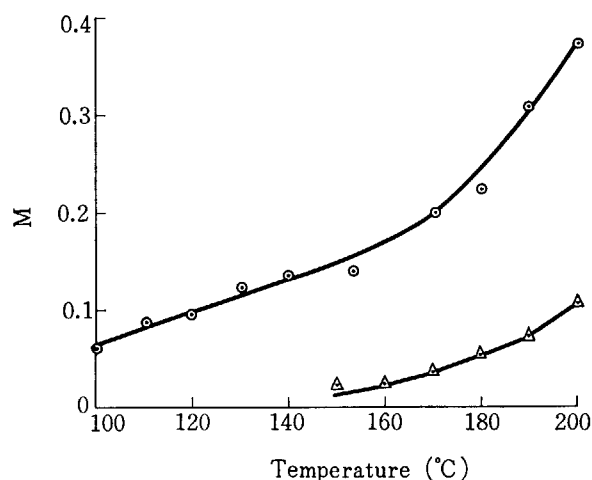


Fig. 9.7 Solubility of benzene (●) and toluene (△) in water under nitrogen pressure of 40 atm.

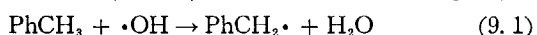
ゼンまたはトルエン 0.2l を入れ, 測定温度で窒素 40 気圧になるように加圧後, ゆっくり攪拌しながら加熱し, 所定温度に 30 分間保ったら攪拌を止め, 2 時間静置後, ドライアイス-アセトン浴中のトラップに水相を約 30 cc 採取して, 秤量した. 採取の要領は 8.2 で述べた通りである. エーテル抽出後, 90°C の PEG 6000 カラムのガスクロマトグラフィーで分析した. この際, 抽出効率を考慮した検量線をあらかじめ作製して溶解度を決定した. このようにして 5 個の試料について求めた平均値を TABLE 9.3 および Fig. 9.7 に示してある. 温度誤差は $\pm 1.0^\circ\text{C}$ である. ベンゼン-トルエン混合系についても測定したが, Fig. 9.6 でベンズアルデヒドの生成量が極大になる混合組成で特に溶解度の異常, すなわち, トルエンの溶解度の増大は認められなかった.

9.4 考 察

9.4.1 自動酸化機構

9.3.2 および 9.3.4 で述べたベンズアルデヒドの生成

量と反応条件との関係は 7.3.1 で述べたフェノールの生成量と反応条件との関係と全く同じであるので、トルエンの自動酸化機構は 7.4 で述べたベンゼンの場合の機構と同じように考えられる。7.4.3 で述べたようにトルエンはベンゼンよりも反応しやすいと考えられるので、ベンゼンと異ってトルエンは開始過程で OH ラジカルと直接反応してベンジルラジカルを生成し、R'OO• を考える必要がない。(7.4.1b, 9.4.2 および 13.4.3 参照)



最後生成物の生成される停止過程についてはベンゼンと共に 11.3.3 で考察する。

このように形式的にはベンゼンとトルエンが同一的に解釈できても、反応に関与する水素原子が一方はベンゼン環に一方は側鎖にあるので本質的差異がある。この事に関しては 9.4.2 で考察する。

硫酸鉄と硫酸銅との作用の差異については 7.4.4 に述べてある。

9.4.2 ベンゼンとトルエンの比較

PhCH₂-H の結合解離エネルギー (85 kcal/mole) は Ph-H のそれ (104 kcal/mole) より低い。⁶¹⁾ しかるに、Fig. 9.2 と Fig. 7.1~7.3 と比較すると、ベンゼンからのフェノールの生成量は同じ条件下でのトルエンからのベンズアルデヒドの生成量よりも多い。この事は Fig. 9.6 にさらに明らかに示されている。これは反応に関与する水素原子の数がベンゼンでは 6 個で、トルエンでは 3 個であることもあるが、このように一見逆転している

ように見えるのは、Fig. 9.7 に示されているように水への両者の溶解度に差があり、水相自動酸化速度が水への溶出速度に比して速いためであろう。すなわち、180°C における溶解度の比は Fig. 9.6 の両端におけるフェノールとベンズアルデヒドの生成量の比にはほぼ等しい。事実、13.4.3 で述べるように二成分系水相酸化の解析結果ではトルエンの方がベンゼンよりも反応しやすい。

形式的には同一式で表現されても、ベンゼン環の水素と側鎖の水素との差異は、水素同位体効果に見られるような連鎖生長過程の差異や ¹⁸O の実験結果が示している停止過程の差異となって現われているが、これらの事柄については 11 で考察する。一方、ベンジルラジカルは共鳴安定化のため反応性が低下しているとされている。⁶⁷⁻⁶⁹⁾ これらの事もフェノールやベンズアルデヒドの収率に関係があるであろうが、主な原因は最初に述べた溶解度の差にあると考える。

9.5 む す び

トルエンの水相自動酸化によってベンズアルデヒドが生成されるが、それはトルエン相に抽出され、これ以外の副生成物はほとんど生成されない。この生成量と反応条件との関係は全くベンゼンからフェノールの場合と同じであるので、先に 7.4 で提案した反応機構はトルエンにも適用できる。しかし、形式的には同一に表現されても、いくつかの点には実質的差異のあることを 9.4.2 で指摘した。

10. エチルベンゼンの自動酸化

10.1 はじめに

エチルベンゼンの自動酸化を 5.2.1 で述べた要領で行ない、先づ反応温度による変化を測定した後 (Fig. 10.1 と Fig. 10.2), 反応温度を 190°C に固定していろいろの溶質の添加効果を調べた (Fig. 10.3~Fig. 10.6). 使用したエチルベンゼンの量は水溶液 15 cc に対して Fig. 10.1 の実験では 1 cc, それ以外の図の実験では 3 cc を用いた.¹⁹⁾

酸化生成物は PEG 6000 カラム (170°C) のガスクロマトグラフィーで定量したが, 同定の際は質量スペクトルと NMR スペクトルも測定した。

10.2 実験結果

10.2.1 酸化生成物

主要生成物はアセトフェノンで, 少量のベンズアルデヒドと微量の未同定物質が得られた. この未同定物質はアセトフェノンを同様に処理すると得られるものとガスクロマトグラフィーの保持時間が等しいので, アセトフェノンがさらに酸化して生成したものである. 安息香酸の検出に努力したが認められなかった. 一方, 10.3.3 で述べるようにいろいろの pH で実験を行ない, 反応後の pH を測定したところ TABLE 10.1 に示す結果を得たので, 酸性物質が生成していることは確かであるが, この変化とガスクロマトグラフィーの結果とを考え合わせると, 少なくとも酸性側では多量に生成しているとは思えない。

TABLE 10.1 Change of pH

Initial	Final
1.0	0.8
3.0	2.65
4.7	2.90
10.0	3.05
12.5	3.90

11.2.1 で述べる要領で Fenton の試薬で 70°C で実験したところでは, methyl phenyl carbinol の収量はアセトフェノンの 2 倍以上で, オートクレイブによる本実験とは様相を異にしている. トルエンの場合も全く様相を異にしていた (9.3.3 参照).

硫酸鉄(II)水溶液 15 cc に対するエチルベンゼンの添加量を 7 cc まで変化させ 190°C で実験したところ,

酸化生成物の量は大体エチルベンゼンの量に比例して増加し, Fig. 9.1 でトルエンで認められたように曲線の折れ目は認められなかった. 一方, 以下に述べるように水溶液中の溶質によって収量はいちじるしく変化するので, 反応は水相と油相の両相で起きているものと思われる。

10.2.2 収量の温度変化

水 (● と ▲) および 0.01M 硫酸鉄(II)水溶液 (◎ と △) でのエチルベンゼン 1 cc からのアセトフェノン (◎ と ●) とベンズアルデヒド (△ と ▲) の生成量を Fig. 10.1 に示してある. ベンゼンおよびトルエンでは 200°C でも油相は勿論水相中で酸化生成物を生成しないが, エチルベンゼンでは多量に生成している. 0.02M 硫酸銅(II)水溶液でのエチルベンゼン 3 cc からの生成物の生成量は Fig. 10.2 に示されている。

これから述べる結果は 190°C で水相 15 cc とエチルベンゼン 3 cc を用いて行なった実験によるものである。

10.2.3 収量の pH 依存性

蒸留水に硫酸または水酸化ナトリウムを添加したいろいろの pH の水溶液で 190°C で自動酸化させたときの結果を反応前の pH に対して Fig. 10.3 に示してあるが, 酸性側でアセトフェノンの収量が低下している. 反応後

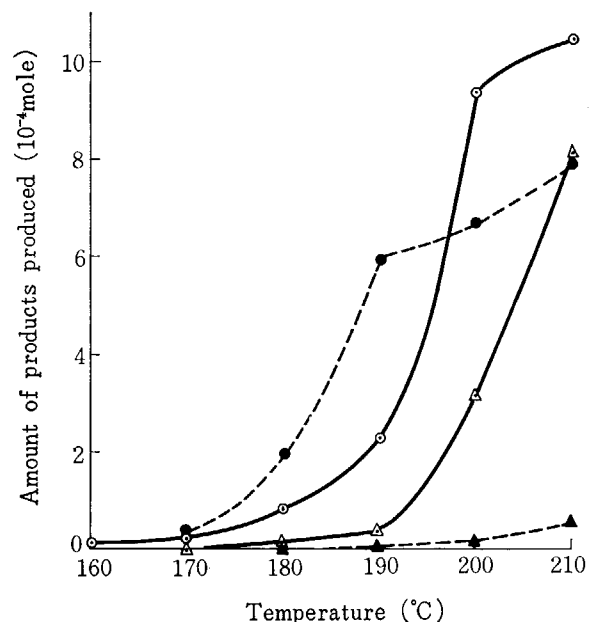


Fig. 10.1 The yields of acetophenone (● and ○) and benzaldehyde (▲ and △) in water (solid marks) and the 0.01M ferrous sulfate aqueous solution (open marks).

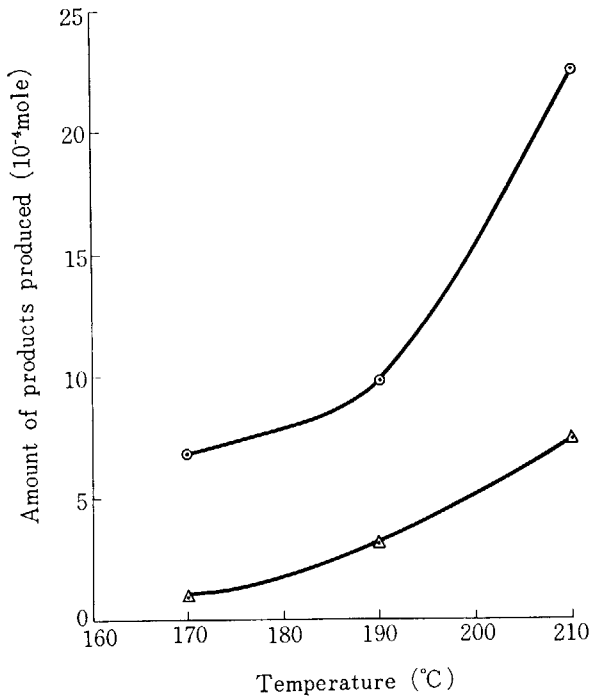


Fig. 10.2 The yields of acetophenone (●) and benzaldehyde (Δ) in the 0.02M cupric sulfate aqueous solution.

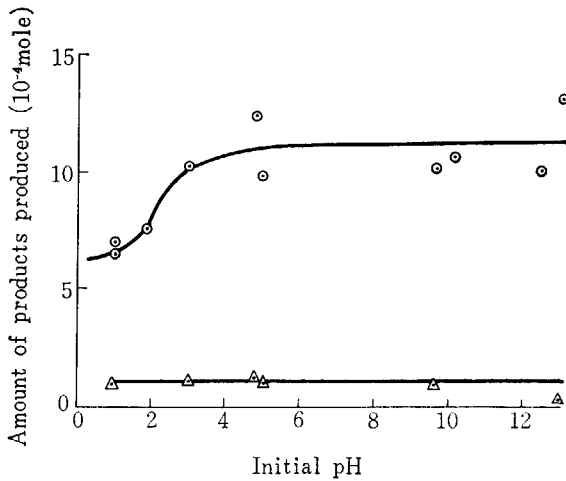


Fig. 10.3 The yields of acetophenone (●) and benzaldehyde (Δ) at 190°C in the various pH aqueous solutions.

の pH を冷却後室温で測定すると、TABLE 10.1 に示してあるように酸性に変化していた。

10.2.4 中性塩の効果

硫酸ナトリウムのいろいろの濃度の水溶液を用いて 190°C で実験を行なったところ、Fig. 10.4 に見られるようにアセトフェノンの収量は 0.03M 付近で極小となった。

10.2.5 硫酸鉄および硫酸銅の効果

いろいろの濃度の硫酸鉄(II)、硫酸鉄(III) および硫酸銅(II) をふくむ水溶液を用いて 190°C で実験を行なっ

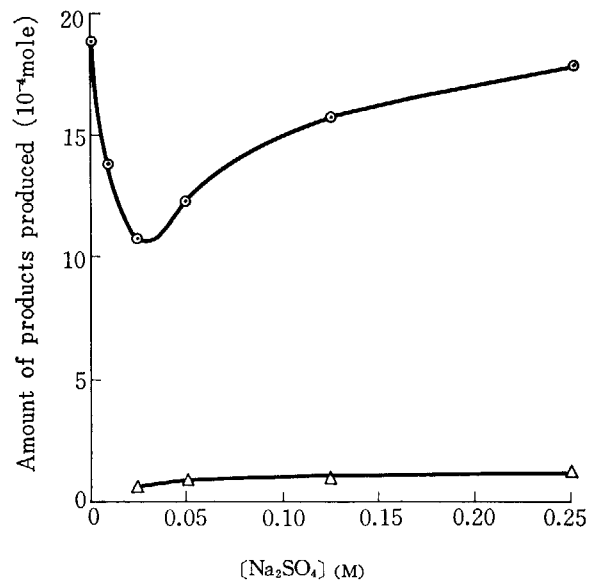


Fig. 10.4 The yields of acetophenone (●) and benzaldehyde (Δ) at 190°C in the sodium sulfate aqueous solution of various concentrations.

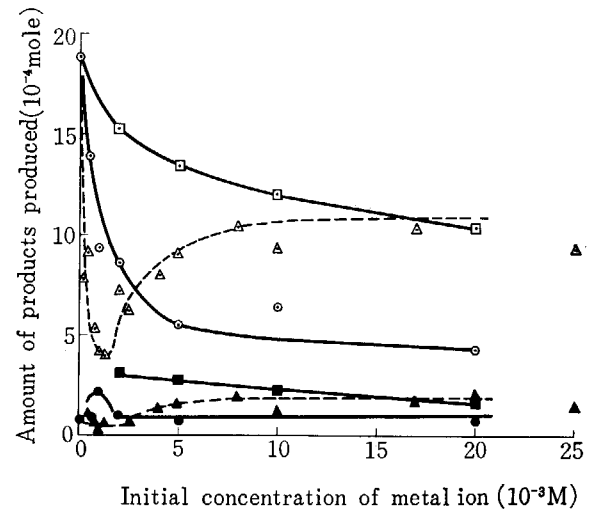


Fig. 10.5 The yields of acetophenone (open marks) and benzaldehyde (solid marks) at 190°C in the aqueous solution of ferrous (● and ○), ferric (Δ and ▲) and cupric (□ and ■) sulfates.

たところ Fig. 10.5 に示す結果を得た。アセトフェノンの収量はいずれの場合も硫酸塩の添加によって減少しているが、その減少は硫酸銅(II) (■) の場合は硫酸鉄(II) (●) の場合ほどいちじるしくない。興味あるのは硫酸鉄(III) (Δ) の効果で 0.001M 付近で最も減少し、さらに添加量が増加するとアセトフェノンの収量も再び増加している。

これらの反応後の硫酸鉄水溶液の場合の溶存鉄の状態を Fig. 10.6 に示してあるが、鉄(III)の還元され方は比較的少く、溶存鉄の還元される割合は

ベンゼン > トルエン > エチルベンゼン (10.1) の順である。

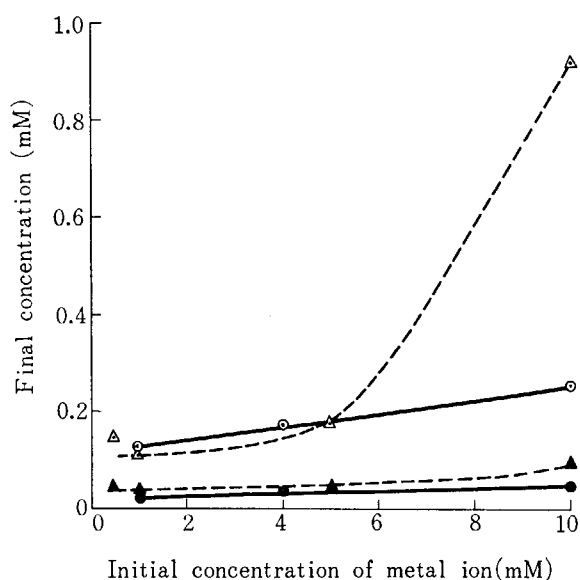


Fig. 10.6 The concentration of total iron species (open marks) and ferrous species in it (solid marks), dissolved in the aqueous phase after experimentation at 190°C in the aqueous solution of ferrous (○ and ●) and ferric (△ and ▲) sulfates.

10.3 考 察

10.3.1 酸化反応機構

10.2 で述べた結果はすべて市販特級 エチルベンゼンを精製しないで用いた実験によるものであるが、これを室温で 0.1M 硫酸鉄(II)水溶液と振とうする操作を繰返すと次第に着色しなくなる。このように処理したエチルベンゼン 3 cc を用いて 190°C で水 15 cc の共存下で自動酸化させると、TABLE 10.2 に示したようにアセトフェノンの生成量は次第に減少した。ガスクロマトグラフィーから見た限りではこの精製操作によって変化が認められなかったので、エチルベンゼン中の微量のヒドロペルオキシド(多分室温で安定な α -phenylethyl hydroperoxide) がこの操作によって除かれたものと考えられる。

TABLE 10.2 Purification of ethylbenzene

Shaking times	Acetophenone, 10 ⁻⁴ mole	Benzaldehyde, 10 ⁻⁶ mole
0	17.7	5
4	12.1	5
10	9.7	5

この他に、10.2.1 で述べたようにエチルベンゼンの添加量を増加させるとこれと共にアセトフェノンの収量が増加し、また 0.5 cc のエチルベンゼンだけを酸素加圧下で 190°C に加熱すると同じような酸化生成物が得られるが、これもエチルベンゼンの精製と共に生成量は減少する。

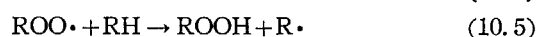
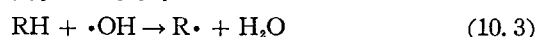
これらの事実から、エチルベンゼンの自動酸化はそれ自身の熱分解または酸素による水素引きぬきによるのではなくて、先に述べた不純物として微量にふくまれているヒドロペルオキシドの熱分解によって開始されるものと考えられる。



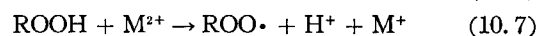
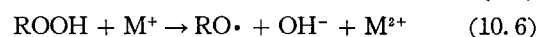
ここで R は $\text{Ph}\cdot\dot{\text{C}}\text{H}\cdot\text{CH}_3$ (α -phenylethyl radical) を表わす。エチルベンゼンの α 水素の結合解離エネルギーは 74 kcal/mole⁷⁰⁾ で 9.4.2 で述べたベンゼンやトルエンのそれよりも低い、⁶¹⁾ 反応 (10.2) のそれは 43 kcal/mole^{61,71)} でさらにずっと低い。この値は勿論 C-C 結合切断のエネルギーよりもずっと低い。また、 α -phenylethoxy radical (17 kcal/mole) の 25°C での気相での生成熱は benzoyl radical (25 kcal/mole) よりも小さい。⁷²⁾ これらの事実は開始過程としての反応 (10.2) を支持するものである。

水相がない場合でも自動酸化されるので、エチルベンゼンの自動酸化は水相と油相の両方で進行しているものと考えられる。しかし、10.2 で述べたようにアセトフェノンの収率はいちじるしく水相中の溶質によって影響されるところから、生長過程の主な部分は水相または油相中に分散している溶質の水和層中で起きていると考えられる。生長過程の中間体である含酸素種は水に溶解しやすいか、水和層の方に配向して、そこで反応が起ると考えるのが妥当であろう。以下に述べる水相中での反応はこのように解釈すべきものである。

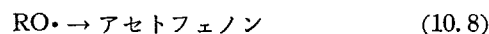
その後、反応は反応 (10.2) と共に次の諸反応によって生長するであろう。



また水溶液中に redox イオンが存在するときは次の諸反応も起る。



停止反応については 11.3.3 で述べるが、次の反応が考えられる。



10.3.2 硫酸ナトリウムの作用

Fig. 10.4 に示されているように、約 0.03M の硫酸ナトリウムの添加によってアセトフェノンの収量が半減している。4.1.1 で述べたように硫酸塩は熱解離平衡にあるので、



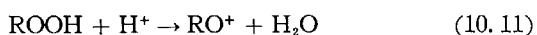
この右辺の過渡的の中間種が反応 (10.2) で生じた OH ラ

ジカルを捕捉して反応 (10.3) による連鎖の開始を阻害しているものと考えられる。(反応 (9.14) 参照)

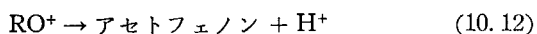
一方, 7.4.1c で述べたように高温では硫酸根は酸化されて自動酸化反応の開始剤となるので, 硫酸根の濃度が高くなるとこの効果が現われて, Fig. 10.4 でアセトフェノンの収量は硫酸ナトリウムの高濃度側で再び増加する。この場合, 金属イオンによる連鎖の生長 (反応 (10.7)) が期待できないので, 収量曲線は Fig. 10.4 に見られるように急減して次第に増加する型となる。(7.4.5 参照)

10.3.3 水素イオンの作用

Fig. 10.3 に見られるように, アセトフェノンの収量は酸性側で減少している。これは開始反応 (10.2) に必要なヒドロペルオキシドが水素イオンによって次のように分解消費されるからである。



直ちに



これらの反応は安定な生成物しか与えない。

10.3.4 硫酸鉄および硫酸銅の作用

Fig. 10.5 は 10.2.5 で述べたように非常に興味ある現象を示している。硫酸鉄と硫酸銅の水溶液の差異は 7.4.4 で詳しく考察したように, 硫酸鉄は硫酸銅と異って 150°C 以上では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ として分解沈殿するそのために, 例えば 0.01M 水溶液の場合, a) 硫酸鉄は事実上 0.01M 硫酸溶液となるが, 硫酸銅は高温でもこのような変化はなく中性溶液である; b) 溶存金属成分濃度は硫酸鉄では 10^{-4}M 程度となるが, 硫酸銅では 0.01M である; c) この他に鉄イオンと銅イオンとに反応性の差異がある。

先づ硫酸銅について考えよう。10.3.2 で述べた硫酸根の作用が考えられるが, 事実, Fig. 10.4 と Fig. 10.5 の曲線を 0~0.02M の間で比較すると全く一致する。この事実から見た限りでは, 硫酸根の開始過程への阻害効果が支配的であって, 反応 (10.7) はあまり影響していないことになる。

硫酸鉄では, 上の a) で述べた事情から, 10.3.3 の水素イオンの阻害作用が硫酸根の作用に加わる。硫酸鉄

(II) では反応 (10.6) による開始剤としてのヒドロペルオキシド (反応 (10.2)) の消費がさらに加わるので, 硫酸鉄(II) 溶液では硫酸銅(II) 溶液よりも収量が減少する。

硫酸鉄(III) 溶液の収率曲線は非常に興味深く, 硫酸鉄(II) 溶液とも異っている。金属イオンの作用を反応機構の面からみると, 反応 (3.1) および反応 (10.7) は連鎖を促進するが, 反応 (10.6) は連鎖を抑制する。鉄(II) イオンも鉄(III) イオンも安定に存在するので, これらの反応と硫酸根や水素イオンの作用との総合の結果が濃度の関数として Fig. 10.5 の曲線のようになる。

10.3.5 ベンズアルデヒドの生成

反応が水相と油相で起きているので解析が困難であるが, ベンズアルデヒドとアセトフェノンの生成量の比は TABLE 10.3 に示してあるように, 硫酸鉄または硫酸銅および硫酸が存在すると大となり, ベンズアルデヒドが比較的生成している。

TABLE 10.3 Ratios of benzaldehyde to acetophenone

Solute	Concentration (M)	Temp. (°C)	Benzaldehyde/Acetophenone
None	—	190	0.044 ± 0.005
NaSO ₄	0.025	190	0.045
	0.05—0.25	190	0.07 ± 0.003
H ₂ SO ₄	pH 3—5	190	0.09 ± 0.01
	pH 1—2	190	0.20 ± 0.03
FeSO ₄	0.002—0.02	190	0.13 ± 0.02
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.002—0.02	190	0.17 ± 0.02
CuSO ₄	0.002—0.01	190	0.21 ± 0.01
	0.02	170—210	0.26 ± 0.05

10.4 むすび

エチルベンゼンの自動酸化によって主にアセトフェノンが生成されるが, その収量は蒸留水と反応させたとき最も高く, 水相に硫酸, 硫酸ナトリウム, 硫酸鉄および硫酸銅が溶存すると低下する。この自動酸化は水相と油相の両相で起り, 不純物として存在する微量のヒドロペルオキシドの分解によって開始される。これらの点はトルエンおよびベンゼンと全く異っている。

11. 安定同位体による水相自動酸化機構の研究

11.1 はじめに

これまでベンゼン、トルエンおよびエチルベンゼンの自動酸化と γ 線照射の有無、反応温度、水相の組成（硫酸金属塩の種類、硫酸濃度）などの反応条件との関係を明らかにし、それらにもとづいて反応機構を提案してきた。本章では、水素同位体効果を測定してその連鎖生長機構を検討し、また ^{18}O 濃縮水を用いて最終生成物の生成機構を明らかにする。水素同位体効果については参考文献 14, 16, 17 にも述べてあるが、参考文献 20 で総括してある。最終生成物の生成機構については参考文献 14, 17 にも述べてあるが、参考文献 18 で総括してある。水素同位体効果の実験の際、高温ではフェノールと水が水素交換をすることが見出されたので最後にこれについて考察する。¹⁴⁾

11.2 水相自動酸化の水素同位体効果²⁰⁾

11.2.1 Fenton 試薬による酸化開始

Smith と Norman の実験¹³⁾ に準じて実験方法を決定したもので、0.01M 硫酸鉄(II)-0.4N 硫酸溶液 100cc と酸化しようとする炭化水素 1cc を大気に開放された 300cc フラスコに入れ、回転磁石棒で攪拌しているところに、1.5% 過酸化水素水 10cc を約 90 秒で滴下した。滴下開始 10 分後に攪拌を停止し、系を冷却して生成物を処理した。すなわち、系全体をエーテル抽出した後 PEG 6000 カラムを用いてガスクロマトグラフィーで生成物を分離した。

Merck, Sharp & Dohme of Canada, Ltd. 社製ベンゼン-*d*₆。またはトルエン-*d*₈。とほぼ等モルの通常のベンゼンまたはトルエンをそれぞれ混合した炭化水素を用い、

酸化生成物中の H と D の比より次の式を用いて水素同位体効果 (k_H/k_D) を決定した。

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{(RD)_0}{(RH)_0} \times \frac{(\text{Product-H})}{(\text{Product-D})} \quad (11.1)$$

ここで $(RD)_0/(RH)_0$ は原炭化水素中の D と H の比、 $(\text{Product-H})/(\text{Product-D})$ は酸化生成物中の H と D の比である。この方法で意味のある k_H/k_D を求めるためには、反応率が低いことは勿論のこと、反応相での RH (および RD) の濃度が十分であることが必要なので、水溶液にアセトンを加えて RH の溶解度を増加させた。開始剤である OH ラジカルの濃度を変えるために、過酸化水素水の濃度、液の攪拌条件などを変化させてみたが、特に測定結果に差異は認められなかった。¹⁶⁾ また、重水素化炭化水素の節約のために、混合液 1cc をもっと少量にして行なったこともあった。²⁰⁾

11.2.2 水素同位体組成の決定

初めの頃はガスクロマトグラフィーで分離した試料から直接質量スペクトルを測定していたが、^{14,16,17)} この方法で正確な値を求めるには試料処理時に蒸発の水素同位体効果に注意する必要があることがわかったので、最後の頃はこれに注意しながら次の方法を採用した。²⁰⁾

まず Fig. 11.1 に示した装置を用いて試料を水に転換した。試料 (約 50 mg) を試料容器 S に入れた後、ポンベから酸素ガス (50 cc/分) をドライアイス-メタノールで冷却したトラップ A および B で脱水しながら通し、試料を気化させながら (時々ドライヤーで 60°C 位に加熱し) 500°C に加熱した CuO のペレット上を通し、試料を水と CO₂ に分解した。水はドライアイス-メタノールで冷却したトラップ C に凝縮させた。次に酸素ガスを排気した後、真空蒸溜で生成した水を容器 R に移した。この容器中の水は日立-D-2 型重水分解装置を用いて分解して水素ガスとした。これは真空蒸溜によって水を 370°C

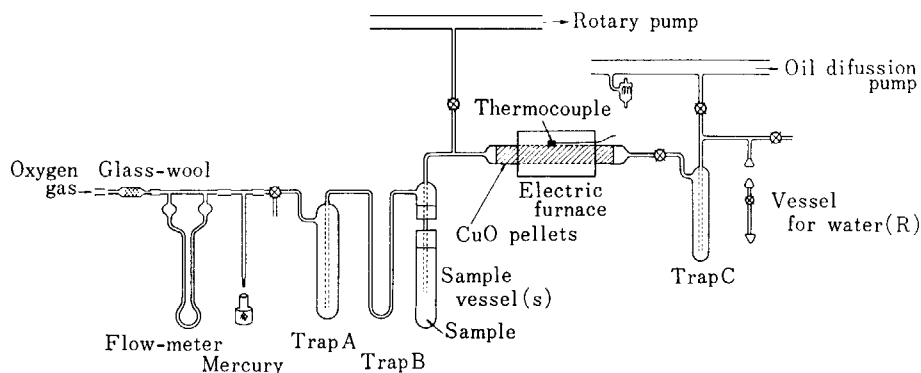


Fig. 11.1 Apparatus of conversion to water from organics

の亜鉛ペレット上を通し、分解した水素ガスをテプラープンプで採取して、質量分析用容器に捕集するものである。試料ガスの質量スペクトルから次の式を用いて試料中の D の atom % を決定した。⁶⁾

$$D \text{ atom \%} = \frac{\frac{HD}{H_2} + 2 \times \frac{D_2}{H_2}}{2 \times \left(\frac{H_2}{H_2} + \frac{HD}{H_2} + \frac{D_2}{H_2} \right)} \times 100 \quad (11.2)$$

ここで H_2 , HD , D_2 は m/e が 2, 3, 4 のピークの高さを表わす。

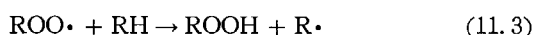
この値から式 (11.1) 中の比 $(RD)_0/(RH)_0$ および $(\text{Product-H})/(\text{Product-D})$ の値を決定して、水素同位体効果 (k_H/k_D) を求めた。このようにして求めた値を TABLE 11.1 に示してある。²⁰⁾

TABLE 11.1 Isotope effect of hydrogen

Reactant	Product	Temp. (°C)	k_H/k_D
Benzene	Biphenyl	20	1.9
	Phenol	70	2.4 ± 0.2
Toluene	Benzyl alcohol	70	4.6 ± 0.3
	Dibenzyl	70	4.8

11.2.3 水相自動酸化の水素同位体効果

7.4 および 9.4 で提案したベンゼンおよびトルエンの反応機構の中で基幹となっているのは次のペルオキシドによる炭化水素からの水素引きぬき反応である。

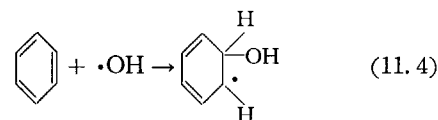


またこの反応は先に提案した全反応機構の中で最も水素の反応性がきいてくる反応なので、反応の水素同位体効果を測定することによって、この反応機構をさらに検討することにした。

芳香族炭化水素の自動酸化における水素同位体効果についてはいくつかの研究があるが、いずれも側鎖の水素の反応に関するものである。反応 (11.3) に対する水素同位体効果の値 (k_H/k_D) として、クメン⁷⁵⁾ について 60°C で 5.5, また diphenylmethane⁷⁶⁾ について 30°C で 5.1 が報告されているが、これらの値は TABLE 11.1 のトルエンに関する値 (4.6~4.8) とほぼ等しい。一方、p-methoxytoluene の酢酸中での酢酸マンガによる酸化の水素同位体効果として 4.5~5.1 の値が報告されているが、これは電子移動による水素原子の脱離機構で解釈されている。⁷⁷⁾

ベンゼンに関する報告はほとんどないが、Smith と Norman は室温で Fenton 試薬によるベンゼンからフェノールの生成における水素同位体効果はほとんど認められないと定性的に述べている。⁷³⁾ Dorfman らのベンゼン水溶液の電子線パルス分解の研究⁷⁸⁾ やその他の研究によれば、室温におけるベンゼン水溶液から OH ラジ

カルによるフェノールの生成は次のような OH ラジカルの付加反応によると結論されている。



水素同位体効果は一般に温度の上昇と共に小さくなるべきであるが、Smith と Norman の結果と TABLE 11.1 のフェノールの値とを総合すると室温の値よりも 70°C の値の方が大きいことになる。Fig. 11.1 の装置を用いる方法では或る程度の量の試料を必要とするので、20°C でのフェノールの値を正確に得ることができなかったが、ビフェニルの 20°C での値は 70°C でのフェノールの値より小さい。11.2.2 で述べたように直接質量スペクトルを測定して求める方法で得た初期の値は絶対値としてはあまり信頼できないが、20°C の値が 70°C の値よりも相対的に小さかったことは確かである。¹⁶⁾ これらの事実は 70°C での反応は 20°C での反応 (すなわち反応 (11.4)) よりも水素同位体効果の大きい反応であることを示唆している。このような反応の可能な二三の例は Smith と Norman⁷³⁾ の報文にも提案されているが、後に 11.3.2 で述べるように生成フェノールの酸素の半分以上が水から与えられているという事実をそれらは説明し得ない。今回得られた値 (2.4) は一般に水素引きぬき反応に対して考えられている値よりも低いようであるが、反応 (11.4) の型の反応でないとするれば暗に反応 (11.3) の型の反応を支持しているのではなからうか。高温における反応が連鎖反応であることは事実である。

形式的には同一反応式 (11.3) で表現されても、反応の実質はベンゼン環の水素と側鎖の水素とではいちじるしく異っていることを水素同位体効果の値は示唆している。上にも述べたように、次に述べる最終生成物 (フェノールおよびベンズアルデヒド) 中の酸素の起源の差異を反応機構を考える場合考慮する必要がある。

一般に活性化エネルギーの小さい反応ほど水素同位体効果は小である。そこで、高温で引きぬき反応が付加反応よりも速くなることは期待できる。^{79,80)} Charles と Whittle はベンゼン環への反応に関して直接引きぬきではなくて、付加後の引きぬきという概念を提案している。⁸¹⁾

11.3 最終生成物の生成機構 (連鎖停止機構)¹⁶⁾

11.3.1 ¹⁸O の分析方法

重酸素水 (1.64 ¹⁸O atom %), イスラエル Weizman 研究所製) を用いて、100°C 以上の実験は 5.2.1 で述べた方法で、70°C の実験は 11.2.1 で述べた方法で行ない、

生成物は PEG 6000 のガスクロマトグラフィーで分離後、直接 4.2.2 で述べた方法で試料 (約 100 mg) 中の ^{18}O atom % を決定した。

ただし、フェノールは次のようにして三臭化フェノールとした後処理した。¹⁴⁾ 生成フェノールをエーテル抽出後、エーテルを追い出して 30 cc 位に濃縮してから、これに 30 cc の蒸溜水を加えてさらにエーテルを追い出し、フェノール水溶液とした。これに 0.1 N 臭素溶液 50 cc を加え、ついで 12 N 塩酸 10 cc を徐々に添加して三臭化フェノールを沈殿させた。これを分離、洗浄、真空乾燥後、水流ポンプで減圧しながら 100°C で昇華精製した。

参考文献 14, 18 の値は上記の方法で ^{18}O の atom % を決定したが、参考文献 17 の値は生成物をガスクロマトグラフィーで分離後直接質量スペクトルを測定して、 ^{18}O の atom % を決定したので、11.2.2 で述べたように、試料処理中の蒸発の同位体効果のため測定値が信頼できない可能性がある。従って、後者の直接法による値は削除することにする。

11.3.2 酸化生成物中の ^{18}O atom %

5 および 7 で述べた実験条件を考慮して、いろいろの条件下でベンゼンの水相自動酸化を行ない、生成フェノール中の ^{18}O atom % を測定したところ、TABLE 11.2 に示すような結果を得た。実験番号の欄に a としてあるのは γ 線照射実験で、b とあるのは 7.2 で述べた方法で精製したベンゼンを用いた実験である。酸素ガス中の ^{18}O の自然存在比 (atom %) は 0.20 であるが、いずれの値もこれよりはるかに大きい。フェノールを 0.021 M だけ ^{18}O 濃縮水溶液にとかして 5.2.1 の方法に準じて処理したところ、TABLE 11.3 に示すように約 0.20 atom % という値を得た。従って、TABLE 11.2 の大きな値は、フ

TABLE 11.2 Atom-% of oxygen-18 in phenol produced at benzene oxidation

No.	Additive	Temp. (°C)	Atom-% of ^{18}O	F_w
1	FeSO ₄	150	0.48	0.19
2	FeSO ₄	180	0.99	0.55
3 ^{a)}	FeSO ₄	180	0.90	0.49
4 ^{b)}	FeSO ₄	180	0.90	0.49
5	FeSO ₄	200	0.88	0.46
6	Fe ₂ (SO ₄) ₃	180	0.93	0.51
7 ^{a)}	Fe ₂ (SO ₄) ₃	180	1.06	0.60
8	CuSO ₄	200	0.62	0.30
9 ^{a)}	CuSO ₄	200	0.61	0.29
10 ^{b)}	CuSO ₄	200	0.76	0.39
11 ^{b)}	CuSO ₄ +Cu-pieces	200	0.53	0.23
12 ^{b)}	Cu-pieces	200	0.48	0.19
13 ^{c)}	CuSO ₄	200	0.44	0.15

Note; a) Irradiated run, b) Using purified benzene, and c) The 0.001M CuSO₄ solution.

TABLE 11.3 ^{18}O atom % in the treated phenol

No.	Additive	Temp. (°C)	Atmosphere ^{a)}	^{18}O atom %
14	None	180	Oxygen	0.21
15	FeSO ₄	180	Nitrogen	0.21
16	Fe ₂ (SO ₄) ₃	180	Nitrogen	0.20
17	Fe ₂ (SO ₄) ₃	180	Oxygen	0.21

a) 30 atm. at 25°C.

TABLE 11.4 ^{18}O atom % in oxidation products at 70°C

Reactant	Product	^{18}O atom %		k_e (min ⁻¹)	F_w
		x	x_0		
Benzene	Phenol	1.17 ₄	0.21 ₈	0.0010	0.67
Toluene	Benzaldehyde	0.53 ₇	1.34 ₃	0.20	0
	Benzyl alcohol	0.37 ₇	0.21 ₁	0.0005	0.12
Ethylbenzene	Acetophenone	0.73 ₉	1.10 ₀	0.097	0
	Methyl phenyl carbinol	1.03 ₂	0.46 ₆	0.020	0.48
	Unknown	0.38 ₀	—	—	—
	β -Phenyl ethyl alcohol	—	0.21 ₃	0.0006	—

エノールが生成してから水と酸素を交換したのではなくて、その生成過程で酸素が水から移行したことを示している。TABLE 11.2 中の ^{18}O atom % の値をみると、それらは γ 線照射や精製に関係なく、硫酸鉄溶液の値は硫酸銅溶液の値より大きく、また温度の上昇と共に大きくなっている。¹⁴⁾

次に 70°C で Fenton 試薬を開始剤としてベンゼン、トルエンおよびエチルベンゼンの水相自動酸化を行なった結果、酸化生成物中の ^{18}O atom % の値を TABLE 11.4 に x として示してある。エチルベンゼンからの未同定生成物の質量スペクトルは β -phenyl ethyl alcohol に似ているが NMR スペクトルはそれとは異っていた。

酸化生成物に相当する試薬 0.2 cc を添加して、過酸化水素水を滴下しないで 11.2.1 で述べた方法と同じ要領で 70°C で処理したところ TABLE 11.4 に x_0 として示してある値を得た。よく知られているように、アルデヒドとケトンとは多量に水と酸素を交換している。⁸²⁾ Methyl phenyl carbinol の水との酸素交換については Grunwald らの研究がある。⁸³⁾ OH の付加生成物 (フェノール、ベンジルアルコール、 β -phenyl ethyl alcohol) はほとんど水と酸素を交換していない。水との酸素交換反応を一次とし、交換時間 t を 10 分として次の式によって交換速度定数 k_e を求めると TABLE 11.4 に示した値が得られ、上に述べたことを定量的に理解することができる。

$$\frac{x_0 - 0.20_4}{1.64_5 - 0.20_4} = 1 - e^{-k_e t} \quad (11.5)$$

TABLE 11.3 の x と x_0 を比較すると、ベンズアルデヒドおよびアセトフェノンでは $x_0 > x$ である。これは x_0 を求める実験では最初から一定量の試薬が溶存しているが、 x を求める実験では酸化生成物は次第に蓄積され、

場合によっては一部は更に酸化されて消費されるため、 $x_0 > x$ ということは酸化生成物中の ^{18}O は全部生成後に水と酸素を交換したもので、生成の際の酸素は全部酸素ガスからきていることを意味する。

他の生成物では $1.64 > x > x_0$ であるので、これは酸化生成物中の酸素の一部は生成の際に水から移行し、一部は溶存酸素ガスからきていることを意味する。そこで、水から酸素が与えられている割合を次の式で求め、 F_w として TABLE 11.2 および TABLE 11.4 に示してある。

$$F_w = \frac{x' - 0.20_4}{1.64_5 - 0.20_4} \quad (11.5)$$

ここで

$$x' = x - \alpha(x_0 - 0.20_4) \quad (11.6)$$

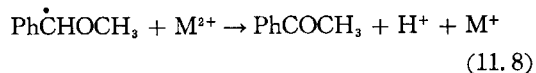
式 (11.6) で α は酸化生成物が生成後水と酸素を交換した量を補正するための係数で暫定的に 0.5 とした。また、TABLE 11.2 の F_w の値は TABLE 11.3 の結果から $\alpha=0$ として計算した。

TABLE 11.2 で、いろいろの条件に関係なく、硫酸鉄水溶液では 180°C で $F_w = 0.52 \pm 0.03$ 、硫酸銅水溶液では 200°C で $F_w = 0.33 \pm 0.05$ になっている。

11.3.3 最終生成物の生成反応機構

7.4 および 9.4 で水相自動酸化機構を提案したが、この連鎖生長過程から生ずるオキシラジカル ($\text{RO}\cdot$) から最終生成物を生成する機構は上に述べた ^{18}O 濃縮水を用いた実験結果と両立するものでなければならない。

ベンズアルデヒドおよびアセトフェノンは水の酸素と全く関係なく生成されるので、オキシラジカルからの金属イオン (M^{2+}) によるプロトンの脱離によると考えられる。アセトフェノンの場合は反応 (10.11) および反応 (10.12) で考えたような、水素イオンによる接触脱水によるのかも知れない。



事実、式 (10.1) の説明で指摘したように、ベンゼンやトルエンの場合は溶存鉄分は鉄(II)となっているのに、エチルベンゼンではほとんど鉄(II)に還元されていないのはアセトフェノンが反応 (11.8) よりも反応 (10.11) によって生成されることを示唆するものといえよう。

上に述べたような、TABLE 11.4 の結果はフェノール、ベンジルアルコール、methyl phenyl carbinol はその酸素が溶存酸素分子から与えられる生成過程と、水の酸素原子から与えられる生成過程とがあることを示している。溶存酸素分子からの生成過程としては



水から与えられる生成過程としては

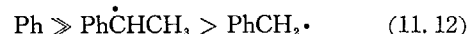


が考えられる。

反応 (11.10) は連鎖生長過程における反応



と競走反応で、 $\text{R}\cdot$ は M^{2+} が存在すると一部は酸素分子と反応してペルオキシドになる前にカルボニウムカチオン (R^+) になることを意味する。反応 (11.10) と反応 (11.11) の割合は TABLE 11.4 の F_w の値から推定することができる。この場合、たとえばトルエンについて考えると、反応 (11.11) を通ってベンズアルデヒドも生成されることを考慮しなければならない。この点を考慮しても、イオン化して反応 (11.10) に進む傾向は



であり、 100°C 以上のオートクレイブによる実験ではベンジアルコールや methyl phenyl carbinol が生成されないことから、高温で酸素が充分供給される条件下では、 R の中でフェニル・ラジカル以外は直ちに酸素分子と化合してペルオキシドになり、カルボニウムカチオンになる暇がないことになる。フェニル・ラジカルは酸素と反応性が小さいことはいくつかの研究で指摘されている。^{84,85} Gaines と Page によれば、電子親和力はフェニル・ラジカルの方がベンジル・ラジカルより大きい。⁸⁶

酸性溶液では methyl phenyl carbinol はかなり水と酸素を交換し、その際中間体として α -メチルベンジル・カチオンが仮定されている。⁸³ このようなことから、(11.12) で $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2 > \text{PhCH}_2\cdot$ の順位は理解されるが、 $\text{Ph}\cdot$ が最高の理由はさらに研究を要する。

TABLE 11.2 で 150°C (No. 1) の F_w の値は 180°C (No. 2) よりも小さいのに、TABLE 11.4 の 70°C でのフェノールの値は 180°C よりもさらに大きい。これは硫酸濃度が異なるので、 70°C で F_w の値が大きいのは水素イオンによるカルボニウムカチオンの生成の促進のためか、高温では反応 (11.11) の速度が速くなるためであろう。

なお、Vysotskaya は常温で Fenton 試薬によるベンゼン溶液からフェノールの生成において ^{18}O 濃縮水の ^{18}O がフェノールに移行することを報告している。⁸⁷ また、ベンゼン水溶液の γ 線照射によるフェノール生成の際、酸性溶液中では 80% 溶存酸素から移行しているのに、アルカリ性では 64% にそれが減少することを報告し、その機構を論じている。⁸⁸ ここで留意すべきことは、彼の実験は室温であって 11.2.3 で述べたように室温と高温では生成機構が異っている点である。また、文献 88 での考察は金属イオンをふくまない水溶液の放射線分解の機構の上に立ってなされているが、本研究で問題にしているは金属イオンをふくむ熱反応系であって、TABLE 11.2 に示されている結果は照射・非照射に依存していない。自動酸化生成物中の酸素が水から移行しているのは水と O_2 , OH , H_2O_2 などとの何らかの酸素交換反応によるならば、いずれの場合も同程度移行していてもよさそうであるが、本研究が示しているようにそうではない。

11.4 フェノールと水の水素交換¹⁴⁾

5.2.1 で述べた方法で水素同位体効果を測定しようとして、150°C, 180°C, 200°C で C₆D₆ と C₆H₆ を均等モル混合したベンゼンより生成されたフェノールをガスクロマトグラフィーで分離し、質量スペクトルを測定したところ、いろいろの数の D をふくむフェノールが生成されていることがわかった。そこで、この方法で水素同位体効果を求めるには式 (11.1) の代りに次の式を用いる必要がある。

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{(C_6H_5OH)}{(C_6H_6)} \times \frac{\sum_{i=1}^5 (C_6H_iD_{6-i})}{\sum_{i=1}^4 (C_6H_iD_{5-i}OH)} \quad (11.13)$$

このようなことは 70°C では現われなかった。

そこで、重水 (99.75 D atom %, 昭和電工製) で金属塩水溶液を作製してフェノールを溶解し、5.2.1 で述べた方法に準じて処理した後、ガスクロマトグラフィー

TABLE 11.5 Deuterium distribution in the treated phenol

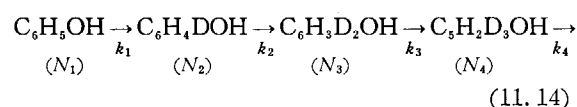
No.	27	28	29	30
Additive	FeSO ₄	FeSO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	CuSO ₄
Medium	D ₂ O	D ₂ O	D ₂ O	D ₂ O
Temp., °C	150	180	200	200
Ratio of products				
C ₆ H ₅ OH	100	100	100	100
C ₆ H ₄ DOH	4.0	51.0	401.7	46.2
C ₆ H ₃ D ₂ OH	0.6	13.4	724.3	11.6
C ₆ H ₂ D ₃ OH	0.5	1.8	457.9	2.0
C ₆ HD ₄ OH	0.4	0.1	38.0	0.1
C ₆ D ₅ OH	0.0	0.1	2.7	0.0
Total of d-phenols	5.5	66.4	1624.6	59.9

TABLE 11.6 Rate constants of hydrogen exchange reaction in sec⁻¹

No.	k ₁	k ₂	k ₃
27	2.97 × 10 ⁻⁵	3.00 × 10 ⁻⁵	1.70 × 10 ⁻⁵
28	2.83 × 10 ⁻⁴	2.60 × 10 ⁻⁴	1.35 × 10 ⁻⁴
29	1.58 × 10 ⁻³	1.20 × 10 ⁻³	0.65 × 10 ⁻³
30	2.57 × 10 ⁻⁴	2.58 × 10 ⁻⁴	2.49 × 10 ⁻⁴

で分離したフェノールの質量スペクトルを解析したところ TABLE 11.5 に示すような結果を得た。従って、上に述べた生成フェノールの水との水素交換はフェノールの生成過程とは関係がない。

フェノールの水との水素交換反応を次のように順次起るものとする、



Bateman の式⁹¹⁾ によって各段階での水素交換速度定数 k_i を求めることができる。

$$N_1 = N_{01} e^{-k_1 t} \quad (11.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{N_i}{N_{01}} = & \frac{k_1 k_2 k_3 \dots k_{i-1}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)(k_4 - k_1) \dots (k_i - k_1)} e^{-k_1 t} \\ & + \frac{k_1 k_2 k_3 \dots k_{i-1}}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2) \dots (k_i - k_2)} e^{-k_2 t} + \dots \\ & + \frac{k_1 k_2 k_3 \dots k_{i-1}}{(k_1 - k_i)(k_2 - k_i) \dots (k_{i-1} - k_i)} e^{-k_i t} \end{aligned} \quad (11.16)$$

ここで N_i は交換時間 t=t のときの i-1 個の D をふくむフェノールの数で、N₀₁ は t=0 のときの N₁ である。TABLE 11.5 の値を用いて t=1800 sec として求めた値を TABLE 11.6 に示してある。式 (11.5) の場合も同じであるが、加熱、冷却など実験前後の時間がきいてくるので、真の t を知ることは困難であるが、これによる値の変動は 10% 以内であろう。

TABLE 11.6 の値をみると、k₁ と k₂ はほとんど同じであるが k₃ は少し小さい。しかし、k₃ の精度を考えると、三者ともあまり差がないのかも知れない。次に、金属イオン間を比較すると硫酸鉄(III)に対する k が最も大きい。硫酸鉄の場合は水溶液中に有機物が存在すると、その酸化反応にともなって鉄(II)と鉄(III)が共存するようになる事は既に指摘してきた。この事を考えると、真の硫酸鉄(III)に対する値は TABLE 11.6 中の値よりもさらに大きく、真の硫酸鉄(II)に対する値は逆に小さいことになる。フェノールは鉄(III)と錯体を形成しこれが定性分析に用いられるほどであるので、硫酸鉄(III)に対する k の値が大きいことは錯体の形成に関係があるものと思われる。重水を用いた実験によると o-位と p-位の水素と OH 基の水素が水の水素と交換する。⁹¹⁾

12. 共酸化の速度論的解析

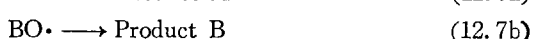
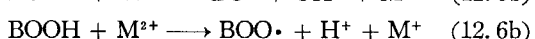
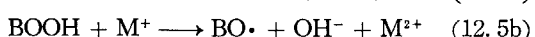
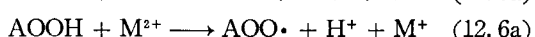
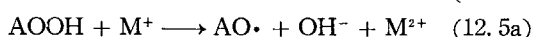
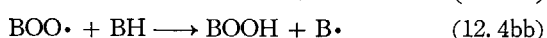
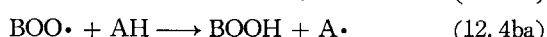
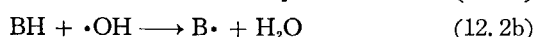
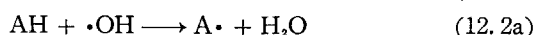
12.1 はじめに

13 で述べる二成分系水相自動酸化の実験結果を説明する目的で、ベンゼンおよびトルエンの実験結果にもとづいて提案した反応機構にもとづいて共酸化機構を仮定し、それを Gale-Wagner⁹¹⁾ がテロメル化反応の解析に用いた手法に従って解析し、得られた生成物の収率の式を IBM 7044 を用いて数値解析した。⁹¹⁾ Gale-Wagner の方法はエチレンに対するエタノールの γ 線付加反応の解析に適用され成功している。⁹²⁾

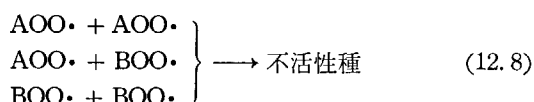
12.2 共酸化の速度論的解析

12.2.1 反応機構

主反応体 AH に BH が添加されたときの (AH と BH は共に炭化水素とする) 金属イオン M^+ および M^{2+} が溶存する水溶液中での水相自動酸化機構を 7.4 および 9.4 で提案した機構にもとづいて次のように仮定する。



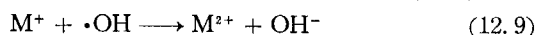
また一部は



各反応の速度定数は k に添字をつけて表わすこととする。たとえば、反応 (12.4aa) の k は k_{4aa} で表わす。

OH ラジカルの炭化水素への反応については付加反応と水素引きぬき反応が考えられ、¹⁷⁾ また 7.4.1b や 7.4.3

で述べたことも問題としてあるが、ここでは反応 (12.2) のように仮定する。OH ラジカルは反応 (12.9)



によっても消費されるが、一般にこの反応速度は反応 (12.2) よりはるかにおそいとされているので、この反応は無視する。

反応 (12.7) に関しては 12.2.3 で述べるような問題があるが、ここでは一応このように仮定する。

12.2.2 Gale-Wagner 法による解析

Gale-Wagner 法⁹¹⁾ というのは、定常状態の仮定にもとづいて中間体の途中の濃度を零とおいて式を解いてゆくのではなくて、或る量の反応開始剤から始まって順次反応してゆく量を仮定した反応機構にもとづいて計算してゆき、最終生成物の量を計算する。次に、この最初の第一サイクルで生じた或る量の反応活性種から始まって最終生成物にいたる量を同じように順次計算して、この第二サイクルにおける最終生成物の量と次のサイクルを開始しうる反応活性種の量を求める。このようなサイクルを順次計算して、各サイクルの最終生成物の生成量の総和を求める方法である。

まづ反応 (12.1) で生成された OH ラジカルから始まる第一サイクルを考えよう。この OH ラジカルの収量を $Y(OH)$ とすると、反応 (12.2) で生ずる $A\cdot$ および $B\cdot$ の量は次の式で表わせる。

$$(A)_0 = a_0 Y(OH) \quad (12.10a)$$

$$(B)_0 = (1 - a_0) Y(OH) \quad (12.10b)$$

ここで

$$a_0 = \frac{k_{2a}(AH)}{k_{2a}(AH) + k_{2b}(BH)} \quad (12.11)$$

これらは直ちに反応 (12.3) でそのペルオキシドになり、反応 (12.4) でヒドロペルオキシドとそれと等モルの $A\cdot$ または $B\cdot$ を生ずる。ペルオキシラジカル ($ROO\cdot$) の炭化水素に対する相対反応性は大体 R の構造に無関係であるとされ、⁹³⁾ 一方最近反応性と R の構造との関係がかなりよく研究されてきた。⁹⁴⁾ ここでは一応式 (12.12) のように R の構造に無関係であるとする。

$$\frac{k_{2b}}{k_{2a}} = \frac{k_{4ab}}{k_{4aa}} = \frac{k_{4bb}}{k_{4ba}} = R_{b/a} \quad (12.12)$$

反応 (12.4) によって生成される中間生成物の量は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} (AOOH) = (A) &= \frac{k_{4aa}(AH)}{k_{4aa}(AH) + k_{4ba}(BH)} \times a_0 Y(OH) \\ &= a_0^2 Y(OH) \end{aligned} \quad (12.13aa)$$

$$\begin{aligned}(\text{AOOH}) = (\text{B}) &= \frac{k_{4ab}(\text{BH})}{k_{4aa}(\text{AH}) + k_{4ab}(\text{BH})} \times a_0 Y(\text{OH}) \\ &= a_0(1 - a_0) Y(\text{OH}) \quad (12.13ab)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\text{BOOH}) = (\text{A}) &= \frac{k_{4ba}(\text{AH})}{k_{4ba}(\text{AH}) + k_{4bb}(\text{BH})} \times (1 - a_0) Y(\text{OH}) \\ &= a_0(1 - a_0) Y(\text{OH}) \quad (12.13ba)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\text{BOOH}) = (\text{B}) &= \frac{k_{4bb}(\text{BH})}{k_{4ba}(\text{AH}) + k_{4bb}(\text{BH})} \times (1 - a_0) Y(\text{OH}) \\ &= (1 - a_0)^2 Y(\text{OH}) \quad (12.13bb)\end{aligned}$$

ここで a_0 は関係式 (12.11) と (12.12) から次のように定義される。

$$\begin{aligned}a_0 &= \frac{k_{2a}(\text{AH})}{k_{2a}(\text{AH}) + k_{2b}(\text{BH})} \\ &= \frac{k_{4aa}(\text{AH})}{k_{4aa}(\text{AH}) + k_{4ab}(\text{BH})} \\ &= \frac{k_{4ba}(\text{AH})}{k_{4ba}(\text{AH}) + k_{4bb}(\text{BH})} \\ &= \frac{1}{1 + R_{b/a} \frac{(\text{BH})}{(\text{AH})}} \quad (12.14)\end{aligned}$$

式 (12.13) の添字 aa などとはそれぞれ反応 (12.4) の添字に対応するものである。式 (12.13) から反応 (12.4) によって生ずるヒドロペルオキシドの全収量は次のようになる。

$$(\text{AOOH})_1 = a_0 Y(\text{OH}) \quad (12.15a)$$

$$(\text{BOOH})_1 = (1 - a_0) Y(\text{OH}) \quad (12.15b)$$

これらヒドロペルオキシドは反応 (12.5) および反応 (12.6) のように金属イオンによって分解されて次のようになる。

$$\begin{aligned}(\text{AO})_1 &= \frac{k_{5a}(\text{M}^+)}{k_{5a}(\text{M}^+) + k_{6a}(\text{M}^{2+})} \times a_0 Y(\text{OH}) \\ &= a_0 m_a Y(\text{OH}) \quad (12.16a)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\text{AOO}) &= \frac{k_{6a}(\text{M}^{2+})}{k_{5a}(\text{M}^+) + k_{6a}(\text{M}^{2+})} \times a_0 Y(\text{OH}) \\ &= a_0(1 - m_a) Y(\text{OH}) \quad (12.17a)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\text{BO})_1 &= \frac{k_{5b}(\text{M}^+)}{k_{5b}(\text{M}^+) + k_{6b}(\text{M}^{2+})} \times (1 - a_0) Y(\text{OH}) \\ &= (1 - a_0) m_b Y(\text{OH}) \quad (12.16b)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\text{BOO}) &= \frac{k_{6b}(\text{M}^{2+})}{k_{5b}(\text{M}^+) + k_{6b}(\text{M}^{2+})} \times (1 - a_0) Y(\text{OH}) \\ &= (1 - a_0)(1 - m_b) Y(\text{OH}) \quad (12.17b)\end{aligned}$$

ここで

$$m_a = \frac{k_{5a}(\text{M}^+)}{k_{5a}(\text{M}^+) + k_{6a}(\text{M}^{2+})} \quad (12.18a)$$

$$m_b = \frac{k_{5b}(\text{M}^+)}{k_{5b}(\text{M}^+) + k_{6b}(\text{M}^{2+})} \quad (12.18b)$$

式 (12.16) および式 (12.17) はそれぞれ反応 (12.5) および反応 (12.6) に対応するものである。式 (12.16) で表わされているオキシラジカルは反応 (12.7) によって最終生成物となる。

次に第二サイクルについて考える。式 (12.17) で表わされているペルオキシドから始まって同じ反応サイクル

によって新しいペルオキシドとオキシラジカルを再生する。式 (12.13) で表わされている A・および B・ラジカルは直ちに反応 (12.3) によってペルオキシラジカルになるので、第二サイクルの開始剤であるペルオキシドの量は式 (12.13) と式 (12.17) の和として次のように表わされる。

$$(\text{AOO}) = a_0(2 - m_b) Y(\text{OH}) \quad (12.19a)$$

$$(\text{BOO}) = (1 - a_0)(2 - m_b) Y(\text{OH}) \quad (12.19b)$$

ところで、ペルオキシドの一部は反応 (12.8) によって不活性種となるので、式 (12.19) のうち c だけがペルオキシドとして次のサイクルの開始剤となるとすると、その量は次のように補正される。

$$\begin{aligned}(\text{AOO})_1 &= a_0(2 - m_a) c_a Y(\text{OH}) \\ &= a_1 Y(\text{OH}) \quad (12.20a)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\text{BOO})_1 &= (1 - a_0)(2 - m_b) c_b Y(\text{OH}) \\ &= b_1 Y(\text{OH}) \quad (12.20b)\end{aligned}$$

すると、第二サイクルによって生成される生成物の量は第一サイクルと同じようにして計算すると次のようになる。

$$(\text{AOOH})_2 = a_1 Y(\text{OH})$$

$$\begin{aligned}(\text{AOO})_2 &= (\alpha a_1 + a_0 b_1) c_a Y(\text{OH}) \\ &= a_2 Y(\text{OH})\end{aligned}$$

$$(\text{AO})_2 = a_1 m_a Y(\text{OH})$$

$$(\text{BOOH})_2 = b_1 Y(\text{OH})$$

$$\begin{aligned}(\text{BOO})_2 &= [\beta b_1 + (1 - a_0) a_1] c_b Y(\text{OH}) \\ &= b_2 Y(\text{OH})\end{aligned}$$

$$(\text{BO})_2 = b_1 m_b Y(\text{OH})$$

ここで

$$\alpha = 1 - m_a + a_0 \quad (12.21a)$$

$$\beta = 2 - m_b - a_0 \quad (12.21b)$$

同じようにサイクルを繰返してゆくと、一般に第 n サイクルでの生成物の量は次のように表わされる。

$$(\text{AOOH})_n = a_{n-1} Y(\text{OH})$$

$$\begin{aligned}(\text{AOO})_n &= (\alpha a_{n-1} + a_0 b_{n-1}) c_a Y(\text{OH}) \\ &= a_n Y(\text{OH}) \quad (12.22a)\end{aligned}$$

$$(\text{BOOH})_n = b_{n-1} Y(\text{OH})$$

$$\begin{aligned}(\text{BOO})_n &= [\beta b_{n-1} + (1 - a_0) a_{n-1}] c_b Y(\text{OH}) \\ &= b_n Y(\text{OH})\end{aligned}$$

$$(\text{BO})_n = b_{n-1} m_b Y(\text{OH}) \quad (12.22b)$$

最終生成物である Product A は反応 (12.7) によって AO・より生成されるので、その全収量は各サイクルでの AO・の生成量 (12.22a) の和として次のように表わされる。

$$\begin{aligned}Y(\text{Product A}) &= \sum_n (\text{AO})_n \\ &= m_a Y(\text{OH}) \left(\sum_n a_n \right) \quad (12.23)\end{aligned}$$

$$= m_b Y(\text{OH}) (a_0 + F) \quad (12.24)$$

式 (12.23) の和を計算するにあたって、全サイクルにわたって c , $(\text{M}^+)/(\text{M}^{2+})$ および $(\text{BH})/(\text{AH})$ が等しい

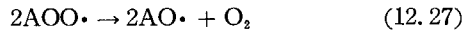
とすると、式 (12.24) の F は次のようになる。これらが一定であるという仮定は最初の二、三サイクルでは必ずしも成立しないであろう。

$$F = \left[1 + \frac{c_a c_b a_0 (1 - a_0)}{(1 - c_a \alpha)(1 - c_b \beta)} \right] \times \left[\frac{c_a a_0 (1 - m_a)}{(1 - c_a \alpha)} + \frac{c_a c_b a_0 (1 - a_0)(1 - m_b)}{(1 - c_a \alpha)(1 - c_b \beta)} + \frac{c_a a_0}{(1 - c_a \alpha)} \left(1 + \frac{c_b (1 - a_0)}{(1 - c_b \beta)} \right) \right] \quad (12.25)$$

α および β は式 (12.21) の定義からは必ずしも 1 より小さいとは限らないが、反応 (12.8) の補正係数 c が連鎖生長過程を次のように制御して、式 (12.25) の分母を常に正にする。

$$1 > c_a \alpha > 0 \quad \text{および} \quad 1 > c_b \beta > 0 \quad (12.26)$$

反応 (12.8) から $AO\cdot$ または $BO\cdot$ を例えば次のようにして生成することもありうるが、



このようにして $AOO\cdot$ が全部 $AO\cdot$ になったとすると、式 (12.25) に $(1 - c_a)/(c_a m_a)$ を乗ずればよい。

12.2.3 ベンゼンへの適用

AH がベンゼンの場合に上記の結果を適用しようとする、まず問題となるのは、反応 (12.2a) が高温でも付加反応



であるかも知れないので、¹⁷⁾ 関係式 (12.12) のように反応 (12.4) の引きぬき反応と同一視することができないことである。そこで式 (12.14) の代りに f を次のように定義して a_0 とは区別する。 a_0 は式 (12.11) で定義した通りとする。

$$f = \frac{k_{4aa}(AH)}{k_{4aa}(AH) + k_{4ab}(BH)} = \frac{k_{4ba}(AH)}{k_{4ba}(AH) + k_{4bb}(BH)} \quad (12.28)$$

また、11.3.3 で述べたようにフェノールの生成機構には二つの経路があり、一つは反応 (12.7) で表現できるが、もう一つは反応 (11.10) によるものである。この後者の機構による割合、すなわち $A\cdot$ が反応 (12.3) で $AOO\cdot$ にならないで A^+ となって反応 (11.10) に進む割合を i とすると (B に対しては j)、第 n サイクルでの各生成物の収量は次のようになり、

$$\begin{aligned} (AOOH)_n &= (1 - i) a_{n-1} Y(OH) \\ (AOO)_n &= (1 - i) \alpha a_0 + (1 - j) f b_{n-1} c_a Y(OH) \\ &= a_n Y(OH) \\ (AO)_n &= (1 - i) a_{n-1} m_a Y(OH) \\ (A^+)_n &= (a_{n-1} + b_{n-1}) i f Y(OH) \end{aligned}$$

最終生成物の収量は式 (12.23) の代りに次のようになる。

$$\begin{aligned} Y(\text{Product A}) &= \sum (AO)_n + \sum (A^+)_n \\ &= \sum \{ (1 - i) m_a + i f \} a_{n-1} + \sum i f b_{n-1} \end{aligned} \quad (12.29)$$

13.2 解析結果(関数 F)の数値解析

上記の速度論的解析の結果、生成物の収量を添加物 BH のモル分率 x_B

$$x_B = \frac{(BH)_{aq}}{(AH)_{aq} + (BH)_{aq}} \quad (12.30)$$

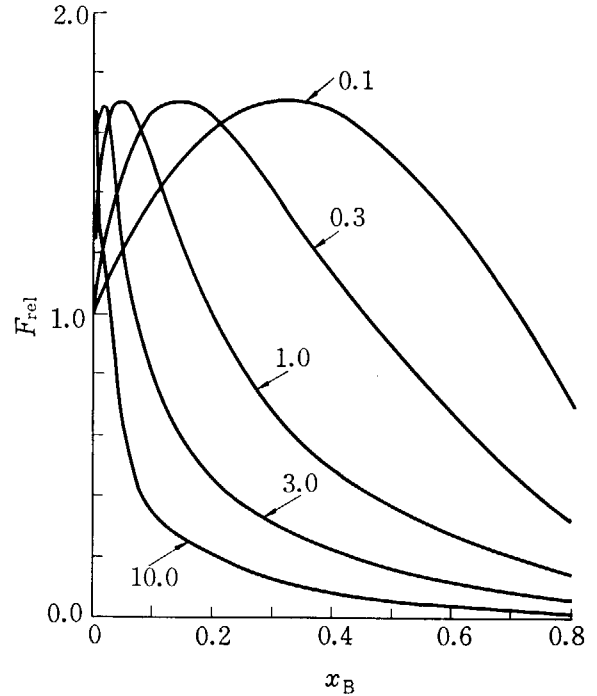


Fig. 12.1 The value of F_{rel} as a function of x_B for various $R_{b/a}$ ($m_a = m_b = c_a = c_b = 0.7$).

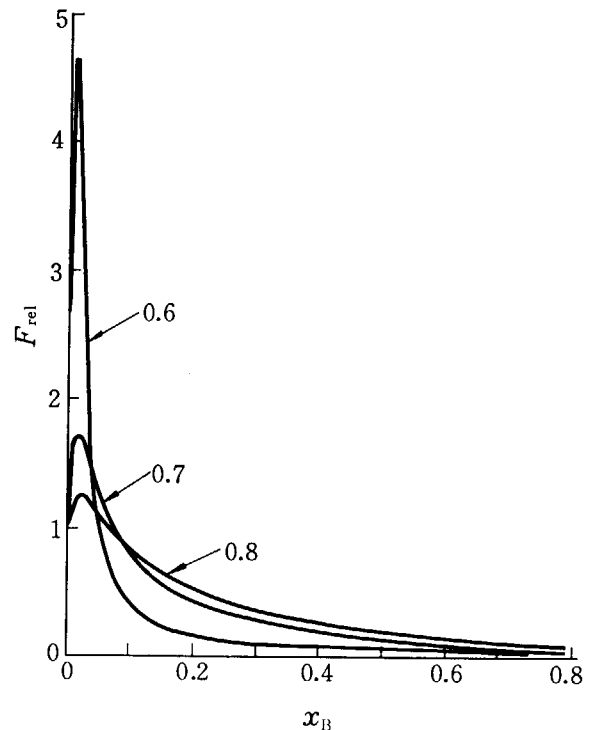


Fig. 12.2 The value of F_{rel} as a function of x_B for various m_a ($R_{b/a} = 3.0$, $m_b = c_a = c_b = 0.7$).

の関係として表わされた式 (12.24) および (12.25) を得た。ここで $(AH)_{aq}$ および $(BH)_{aq}$ はそれぞれの水相におけるモル濃度である。そこで式 (12.25) を x_B の関数として、 $R_{b/a}$ (0.1, 0.3, 1.0, 3.0, 10.0), m_a

と m_b (0.8, 0.7, 0.6), c_a と c_b (0.90, 0.85, 0.80, 0.75, 0.70, 0.65, 0.60) のあらゆる組合せに対して

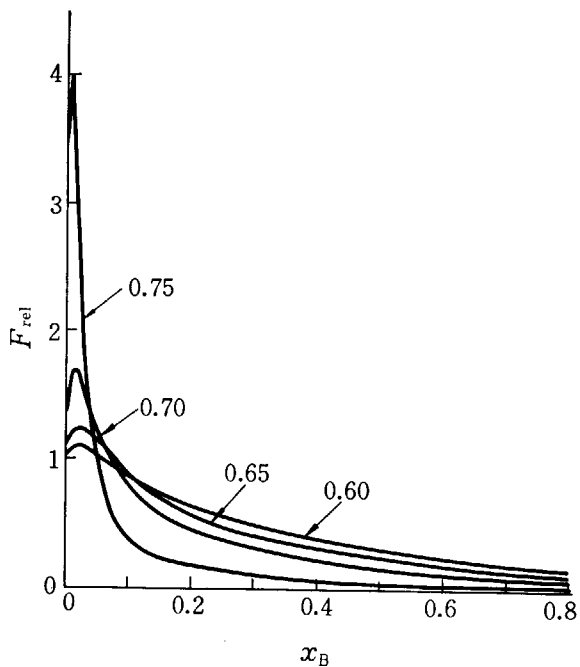


Fig. 12.3 The value of F_{rel} as a function of x_B for various c_a ($R_{b/a}=3.0$, $m_a=m_b=c_b=0.7$).

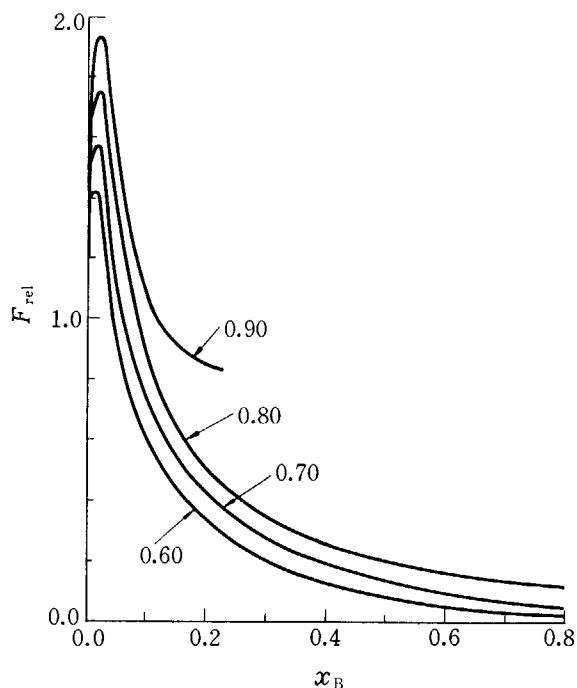


Fig. 12.4 The value of F_{rel} as a function of x_B for various c_b ($R_{b/a}=3.0$, $m_a=m_b=0.8$, $c_a=0.75$).

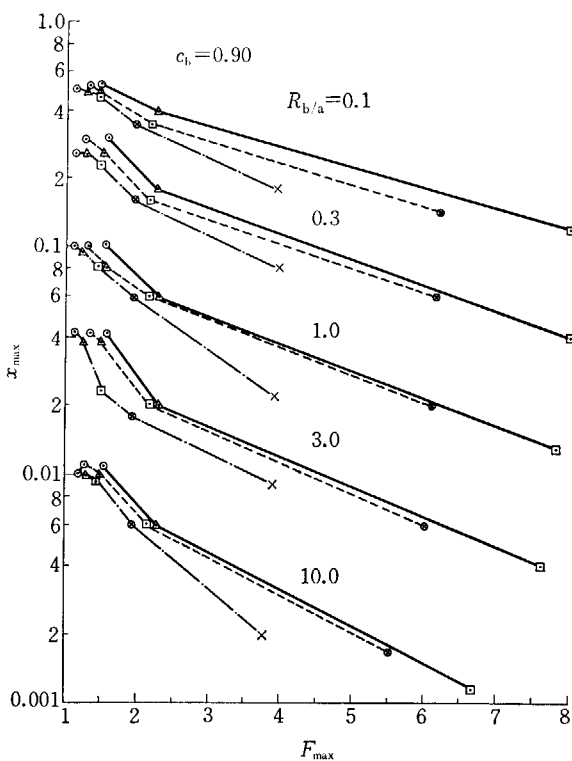


Fig. 12.5 Conditions for the relative peak height of the yield curve at $c_b=0.90$. Figures give the value of $R_{b/a}$; — for $m_a=0.6$, for $m_a=0.7$, --- for $m_a=0.8$; × for $c_a=0.80$, ⊗ for $c_a=0.75$, ◻ for $c_a=0.70$, Δ for $c_a=0.65$ and ⊙ for $c_a=0.60$.

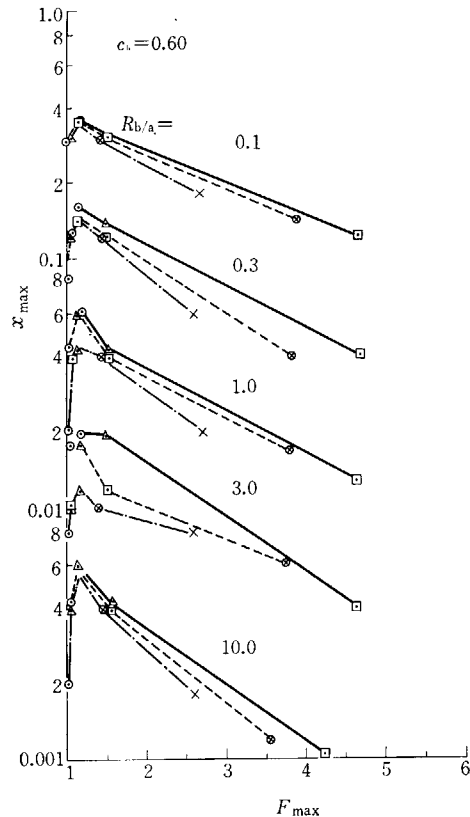


Fig. 12.6 Conditions for the relative peak height of the yield curve at $c_b=0.60$. Figures give the value of $R_{b/a}$. Marks are the same with Fig. 12.5.

IBM 7044を用いて数値解析を行なった. その代表的結果を Fig. 12. 1~12. 4 に示してある. これらの図では $x_B=1$ のときの F の値を F_0 とすると, 相対的値 $F_{rel} = F/F_0$ を縦軸にとってある. また, これらの図は極大値が現われる条件を選んで示してあるが, F_{rel} の極大値およびそれを与える x_B の値は今後 F_{max} および x_{max} と呼ぶことにする.

$R_{b/a}$ のいろいろの変化に対して $F_{rel}-x_B$ の関係がどのように変化するかを $m_a = m_b = c_a = c_b = 0.7$ の場合について Fig. 12. 1 に示してある. m と c の値を固定すると, F_{max} はほとんど $R_{b/a}$ に無関係であるが, x_{max} は $R_{b/a}$ の増加と共に減少する.

m_a のいろいろの変化に対して $F_{rel}-x_B$ の関係がどのように変化するかを $R_{b/a}=3.0$, $m_b = c_a = c_b = 0.7$ の場合について Fig. 12. 2 に示してある. F_{max} は m_a の増加と共に減少するが, x_{max} は m_a によってあまり変化しない. m_a の減少と共に F_{max} は増加するが曲線の凹形は激しくなるので, x_B の大きいところでは m_a の減少と共に F_{rel} も減少するようになる. F_{rel} は m_b が変化してもほとんど変化しない.

c_a のいろいろの変化に対して $F_{rel}-x_B$ の関係がどのように変化するかを $R_{b/a}=0.3, m_a = m_b = c_b = 0.7$ の場合について Fig. 12. 3 に示してある. F_{max} は c_a の減少と共に減少するが, x_{max} は c_a によってほとんど変化しない. c_a の増加と共に F_{max} は増加するが, 曲線の凹形がそれと共に激しくなるので x_B の大きいところでは F_{rel} の値は c_a の増加と共に減少する.

c_b のいろいろの変化に対して $F_{rel}-x_B$ の関係がどのように変化するかを $R_{b/a} = 3.0$, $m_a = m_b = 0.8$, $c_a = 0.75$ の場合について Fig. 12. 4 に示してある. F_{max} は c_b の減少と共に減少するが, 曲線の形は c_b によってほとんど変化しない.

これらの F_{max} と x_{max} の関係を総合して $c_b = 0.90$ の場合を Fig. 12. 5 に, $c_b = 0.60$ の場合を Fig. 12. 6 に示してある. これらの図を積み合わせれば c_b との関係も知ることができる. 図は $R_{b/a}$ のある値に対する関係を一つのグループとして示してあるが, $R_{b/a}$ の増加と共に相似の形で x_{max} の減少の方向に移動している. 細い点で相似でないように見えるのは, x_B を不連続にとって計算しているためであろう. 記号の細い説明は図中に示してある.

Fig. 12. 2 および Fig. 12. 3 で見られるように, $F_{rel}-x_B$ 曲線の形も解析にあたって大切な要素なので, F が極大を通過して再び $F_{rel}=1$ になるときの x_B の値を Fig. 12. 7 に示してある. 記号はこみ入っているが図中の説明を見ればわかるであろう. これも $R_{b/a}$ の或る値に対して一

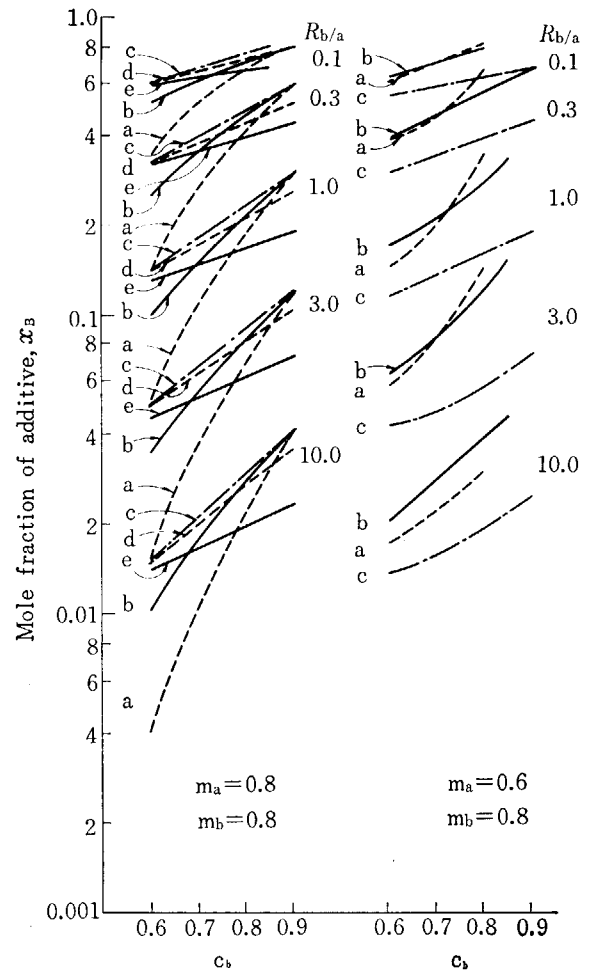


Fig. 12.7 The mole fraction of additive (x_B) for $F_{rel}=1$ at $m_a=0.8$ and 0.6 . Figures give the value of $R_{b/a}$. : a) $c_a=0.60$,; b) $c_a=0.65$, —; c) $c_a=0.70$, ---; d) $c_a=0.75$,; and e) $c_a=0.80$, —.

つのグループとして示してあるが, $R_{b/a}$ の増加と共に x_B は相似的に x_B の減少するように移動している.

12.4 むすび

反応 (12.1)~(12.8) にもとづいて Gale-Wagner の方法で速度論的に解析した結果, 生成物の収量を表わす式 (12.24) および (12.25) を得た. この式をいろいろのパラメーターの値の組合せに対して, 添加物 BH のモル分率 (式 (12.30) 参照) の関数として IBM 7044 を用いて数値解析を行なった結果, Fig. 12. 5 および Fig. 12. 6 に示すような結果を得た. トルエンの場合はこの結果を直接適用しうるが, ベンゼンの場合は 12.2.3 で述べたような考慮が必要である. これらの実際に実験結果に適用する問題に関しては次章で述べる.

13. ベンゼンおよびトルエンの水相自動酸化に対する有機添加物の効果

13.1 はじめに

ベンゼン中の不純物の作用については既に 7.3.2 および 7.4.3 で述べ、またベンゼン-トルエン混合系の水相自動酸化については 9.3.5 で述べた。一方、本研究で確立された反応機構にもとづいて二成分系酸化を速度論的に 12 で解析した。本章ではさらに実験的に定量的に検討して、できれば 12 の理論的解析結果と関係づけようとするものである。²¹⁾

13.2 実験方法

7 で用いた精製ベンゼンまたは 9 で用いた分光級トルエンにエチルベンゼン、クメン、シクロヘキセン、シクロヘキサノール、*n*-ヘキサン、*t*-ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、またはエチルアルコールを添加し、これら混合物 1 cc を 5.2.1 で述べた方法で 0.01 M 硫酸鉄(II)水溶液 15 cc と 180°C で非照射下処理し、反応後のフェノール (5.2.2) またはベンズアルデヒド (9.2.2) を前と同じ方法で分析した。

本章では収量は添加物を全くふくまない系での収量に対する相対収量で示してある。混合物の組成は添加物の容量分率で示してあるが、0.20 まで添加したなかで微量領域では 0.0002, 0.001, 0.005, 0.01 添加したものについて実験を行なった。

13.3 結果

13.3.1 ベンゼン混合系におけるフェノールの相対収量

フェノールの相対収量を添加物の容量分率の関数として Fig. 13.1 の A, B, C に分けて示してある。また微量添加領域での結果は各図の右上に拡大して示してある。添加物の種類と記号との関係は図に示してある。興味あることは大部分の添加物が極大と極小を示していることである。

13.3.2 トルエン混合系におけるベンズアルデヒドの相対収量

ベンズアルデヒドの相対収量を添加物の容量分率の関数として Fig. 13.2 の A, B, C に分けて示してある。トルエンの場合も大部分のものは極大と極小を示している。

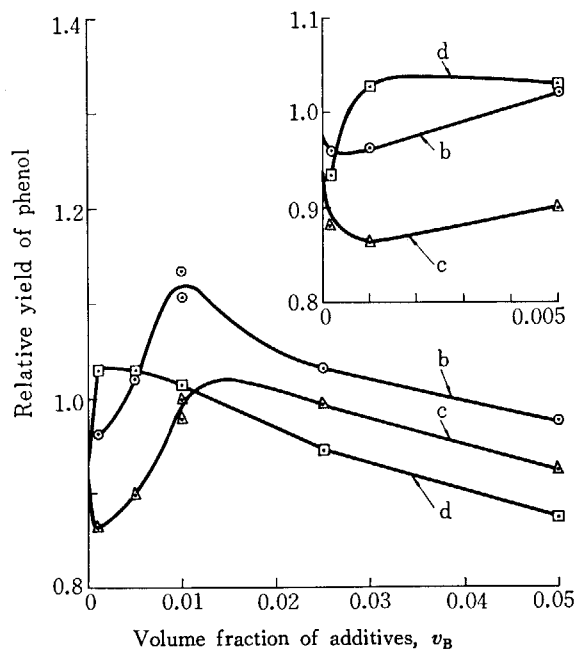


Fig. 13.1(A) Relative yields of phenol produced for the benzene mixture with various additives; b) toluene (○), c) ethylbenzene (△), and d) cumene (□).

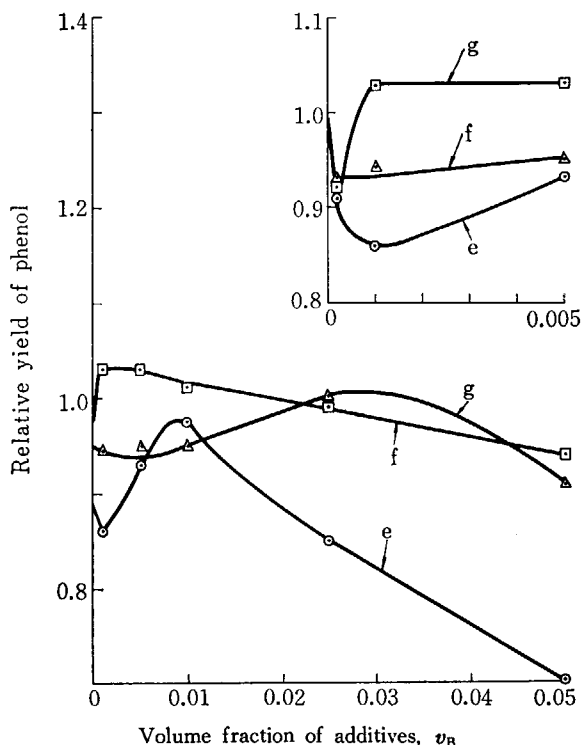


Fig. 13.1(B) e) Cyclohexene (○), f) cyclohexane (△), and g) *n*-hexane (□).

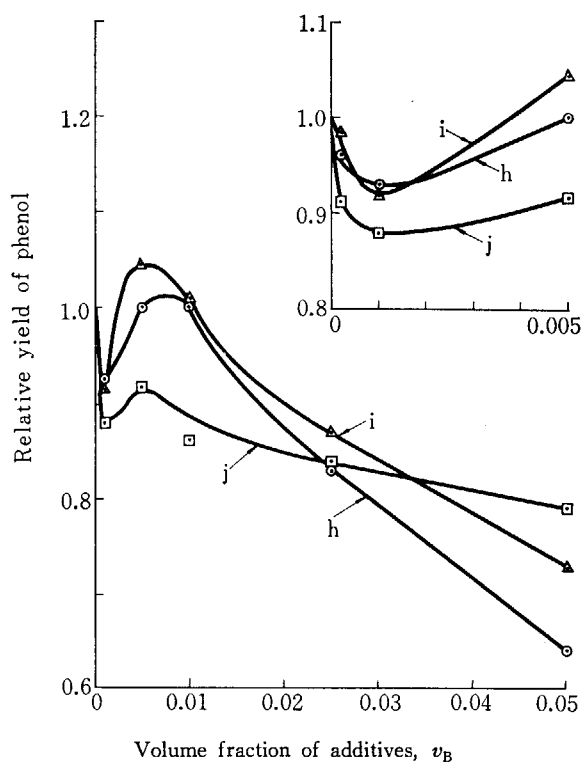


Fig. 13.1(C) h) *t*-Butyl alcohol (⊙), i) isopropyl alcohol (Δ), and j) ethyl alcohol (◻).

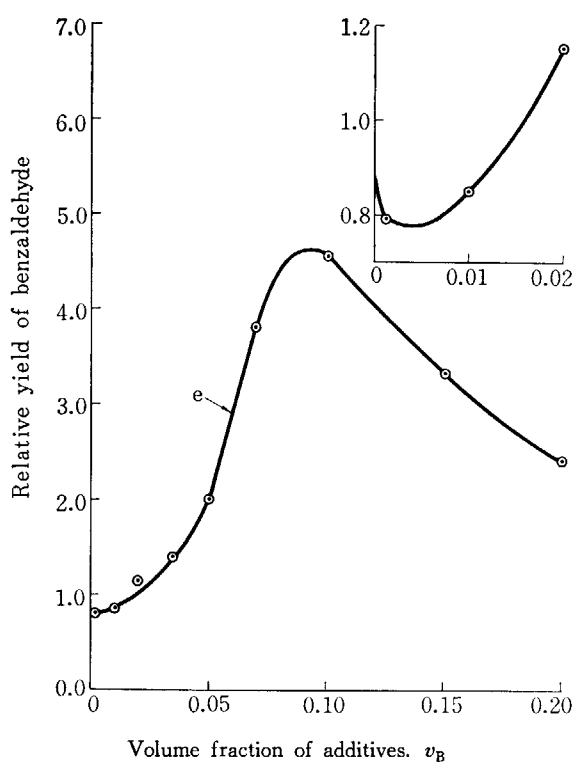


Fig. 13.2(B) e) Cyclohexene (⊙).

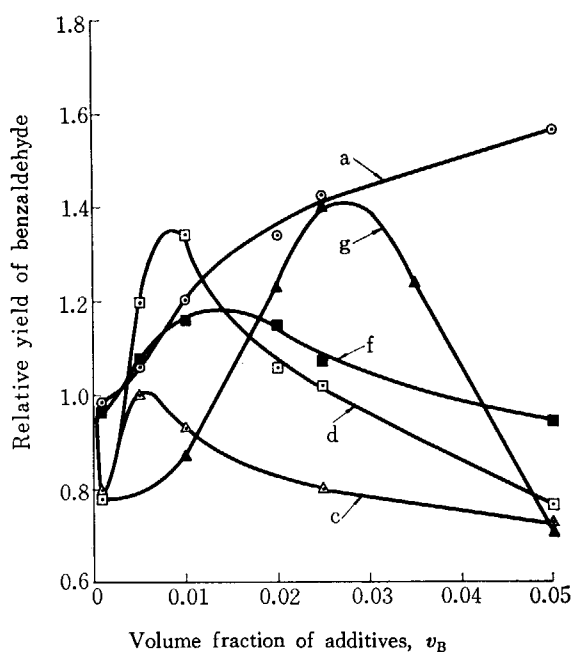


Fig. 13.2(A) Relative yields of benzaldehyde for the toluene mixture with various additives; a) benzene (⊙), c) ethylbenzene (Δ), d) cumene (◻), f) cyclohexane (▲), and g) *n*-hexane (■).

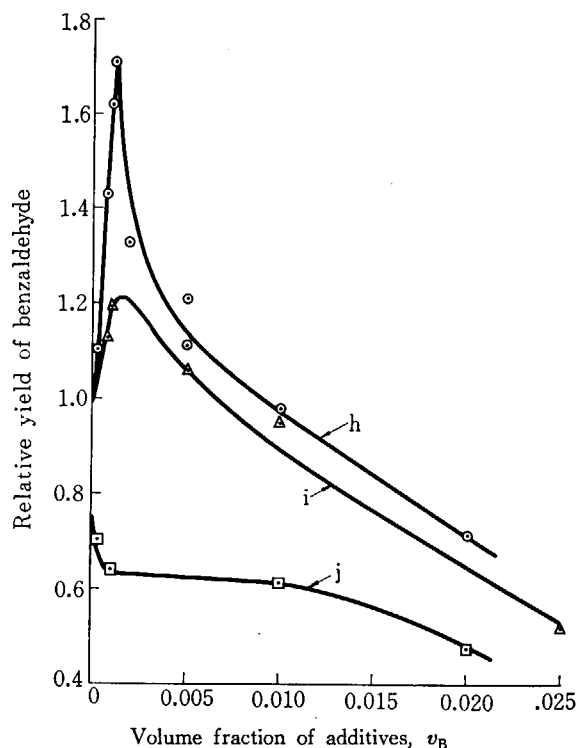


Fig. 13.2(C) h) *t*-Butyl alcohol (⊙), i) isopropyl alcohol (Δ), and j) ethyl alcohol (◻).

13.4 考 察

13.4.1 水相中の濃度比の推定

Fig. 13.1 および Fig. 13.2 は油相での添加物の初期容

量分率 (v_B) の関数として示してあるが、これらの結果を速度論的に解析しようと思うと、式 (12.30) で定義した水相中でのモル分率 (x_B) に換算する必要がある。 x_B の 180°C での値の実測は容易でないが、AH および BH の 180°C のモル溶解度 s_A および s_B がわかっているならば、 x_B の次の式から推定できる。

$$x_B = \frac{y_B}{y_B + \frac{s_A}{s_B}(1-y_B)} \quad (13.1)$$

ここで y_B は x_B と平衡にある油相中での添加物のモル分率で、これが初期モル分率に等しいとおける範囲内では v_B から換算することができる。溶解度のモル比 (s_A/s_B) が 180°C でも室温と同じであるとすれば TABLE 13.1 に示した文献値を利用することができる。シクロヘキセン⁹⁵⁾を除いて McAuliff⁹⁶⁾ の測定値である。ベンゼン/トルエンの比が 3.90 であるが、TABLE 9.3 に示してある 180°C の測定値の比も 3.86 でよく一致している。アルコールの実験 (Fig. 13.1 (C) および Fig. 13.2 (C)) は v_B が小さいので 180° では油相中の添加量が全部水相に溶出したものとして計算することにする。

TABLE 13.1 Ratio of molar solubility at room temperature

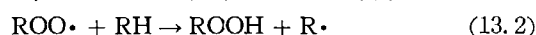
Benzene	3.90
Toluene	1.00
Cyclohexene	0.303
Ethylbenzene	0.256
Cyclohexane	0.112
Cumene	0.0758
n-Hexane	0.0190

TABLE 13.2 に Fig. 9.6, Fig. 13.1 と Fig. 13.2 において生成物の相対収量が極小 ($Y(A)_{\min}$) および極大 ($Y(A)_{\max}$) になる値、それに対応する容積モル分率 v_{\min} お

よび v_{\max} およびそれらから上記の方法で推定した x_{\min} および x_{\max} の値を表示してある。ここで $Y(A)$ は 12.3 の F_{rel} 相当する。

13.4.2 トルエン混合系

AH がトルエンの場合は 12.2.1 で仮定した反応機構に問題はないので、それから誘導された Fig. 12.5 および Fig. 12.6 に示されている関係は原理的には適用するはずである。それによると x_{\max} の値は $R_{b/a}$ の増加と共に減少しているの、式 (12.12) による $R_{b/a}$ の定義から、TABLE 13.2 B) 中の x_{\max} の順序は次の反応



の関する炭化水素 (RH) の反応性の順序であることを示唆している。すなわち、次のようになる。

ベンゼン < シクロヘキセン < トルエン^{97,98)}

< シクロヘキサン⁹⁸⁾ < エチルベンゼン⁹⁵⁾

< クメン⁹⁷⁾ < n-ヘキサン (13.3)

トルエン、シクロヘキサン、エチルベンゼン、クメンの間の関係は正統な化学的方法で求めた順序と一致している。⁹⁷⁻⁹⁹⁾ しかし、それによればシクロヘキセンはクメンより反応性が大きいべきである。

12.3 の数値解析では Fig. 13.1 および Fig. 13.2 で見られるような極小を通過して再び極大となるような曲線は全く得られず、極大を与える条件は極大だけを与える。式 (12.25) の計算にあたっては (BH)/(AH) が一定で

TABLE 13.2 The minimum or maximum relative yields and the corresponding compositions of additives

Additives	Minimum condition			Maximum condition		
	v_{\min}	x_{\min}	$Y(A)_{\min}$	v_{\max}	x_{\max}	$Y(A)_{\max}$
A) Oxidation of benzene						
Toluene	0.001	2×10^{-4}	0.96	0.01	2×10^{-3}	1.12
Cyclohexane	0.005	1×10^{-4}	0.94	0.03	7×10^{-4}	1.01
Ethylbenzene	0.001	5×10^{-5}	0.87	0.015	7×10^{-4}	1.02
Cyclohexene	0.001	7×10^{-5}	0.86	0.01	7×10^{-4}	0.97
Cumene	1×10^{-4}	1×10^{-6}	0.94	0.001	1×10^{-5}	1.03
n-Hexane	1×10^{-4}	3×10^{-7}	0.92	0.001	3×10^{-6}	1.03
t-Butyl alcohol	0.001	3×10^{-3}	0.92	0.007	2×10^{-2}	1.01
Isopropyl alcohol	0.001	4×10^{-3}	0.92	0.005	2×10^{-2}	1.05
Ethyl alcohol	0.001	5×10^{-3}	0.86	0.005	2×10^{-2}	0.92
B) Oxidation of toluene						
Benzene	0.001	4×10^{-3}	0.99	0.2	0.54	2.6
Cyclohexene	0.001	3×10^{-4}	0.79	0.1	0.04	4.7
Cyclohexane	0.001	1×10^{-4}	0.78	0.027	3×10^{-3}	1.44
Ethylbenzene	0.001	2×10^{-4}	0.78	0.005	1×10^{-3}	1.00
Cumene	0.001	6×10^{-5}	0.79	0.01	6×10^{-4}	1.34
n-Hexane	0.001	2×10^{-5}	0.97	0.015	3×10^{-4}	1.08
t-Butyl alcohol	n. d.	—	n. d.	0.001	0.01	1.7
Isopropyl alcohol	n. d.	—	n. d.	0.001	0.015	1.2
Ethyl alcohol	n. d.	—	n. d.	n. d.	—	n. d.

Note: "n.d." means "not detected".

あると仮定しているが、 v_B の小さいときは初めの数サイクルで添加物は消費されてしまっており、ほとんど無くなってしまふこともあり得る。そこで、このように v_B すなわちそれに対応する x_B が初めのサイクルで急減することを仮定して 12.2.2 で述べたような方法で式を導き、12.3 で述べたパラメーターの組合せに対して数値解析を行なったところ、いづれも単純に x_B の増加と共に F_{rel} が減少する曲線が得られた。ただ、 $m_a=0.8$, $m_b=0.6$, $c_a=c_b=0.8$ の組合せのときに極小と極大を与える曲線が得られた。これらの結果から、Fig. 13.1 および Fig. 13.2 で v_B の増加と共に極小を経て極大となっているのは、 v_B の小さい間は上に述べたように初期に消費されて急減するため、 F_{rel} が式 (12.25) で求められる値よりも減少し、 v_B が大きくなるに従ってこの影響が小さくなって (BH)/(AH) が一定として導いた曲線にのようになるためであると考えられる。本実験のような回分式方法ではこのような効果はある程度避けられないので、12 で解析した結果は流動実験に対して適用すべきものであることになる。

(13.3) の順序でシクロヘキセンの順位が低くすぎることを先に述べたが、シクロヘキセンは TABLE 13.1 で見られるようにならかなり水に溶解し、また反応 (13.2) に関してはかなり反応性があるはずである。⁹⁹⁾ 事実、シクロヘキセンの場合だけ反応後油相がかなり着色している。これらの事実から、(13.3) でシクロヘキセンの順位の低いのは上に述べたように実験当初に消費されたか、他の副反応によって消費されて定常濃度が異常に低下しているため、 x_{max} がずれたためであろう。

n -ヘキサンの水に対する溶解度は TABLE 13.1 で見られるように非常に低いので、油相から徐々に溶出するため実験当初に消費される心配はないが、溶出速度が消費速度に追いつかないことも考えられよう。

最初に述べたようにトルエンは 12.2.1 の反応機構に適合しているので、このような解析の標準物質として最適であるが、回分法の実験では上のような問題があって x_{max} および $Y(A)_{max}$ すなわち F_{max} の値がずれるので、流動法による実験を行なう必要がある。また、定量的結果を得るためにはその温度（高温）における溶解度の実測が必要である。

TABLE 13.2 B) のアルコールに注目すると $Y(A)_{max}$ は

$$t\text{-ブチル} > \text{イソプロピル} > \text{エチル} \quad (13.4)$$

の順序になっている。これが酸化されやすい順序であるならば $R_{b/a}$ (式 12.12 参照) の順序となり Fig. 12.5 および Fig. 12.6 から x_{max} にきいてくるはずである。Fig. 12.5 および Fig. 12.6 によれば $Y(A)_{max}$ は c_a によってきまるので、この順序は複雑な構造のアルコールほどトルエンの停止反応 (12.8) の寄与を少なくすることになる。

13.4.3 ベンゼン混合系

7.3.1 で述べたようにベンゼンからのフェノールの生成は微量第二成分によっていちじるしく影響される。ところが、ベンゼンの水相酸化機構は 12.2.3 で述べたように特異なところがあって、式 (12.25) の解析結果を直接適用することができない。事実、理論的にいえば x_{max} の順序はベンゼン系でもトルエン系でも同じであるべきであるが、異なっているところもあるのはこの生成機構の差による誤差によるであろう。

いづれにせよ、ベンゼンから見た x_{max} から、トルエンから見た x_{max} から、酸化されやすさはトルエンの方がベンゼンより大であることになる。このことは 9.4.2 の考察にとって重要である。

13.5 む す び

ベンゼンまたはトルエンにいろいろの主に炭化水素を添加して水相自動酸化を行なうと、その主生成物であるフェノールまたはベンズアルデヒドの収量は本章の図に示されているように僅かに添加すると最初は減少するが、さらに添加量が増加すると生成量は増加して極大を通過して減少する。そこで、添加物の性質とこの収量曲線との関係は非常に興味深いので、12 で述べたように速度論的解析を行なって、その結果と対比することを試みた。このような解析にはベンゼンよりもトルエンが標準物質として適していることがわかったが、定量的結果を得るには回分式ではなくて流動式実験が必要であり、さらに反応温度における水への溶解度を知る必要があることがわかった。いづれにせよ、実験事実は非常に興味深いといえよう。

14. 参 考 文 献

- 1) P. V. Phung, M. Burton : *Radiation Research*, **7**, 177 (1957).
- 2) H. Hotta, A. Terakawa : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 355 (1960).
- 3) J. H. Baxendale, D. Smithies : *J. Chem. Soc.*, **1959**, 779.
- 4) M. A. Proskurnin, Y. M. Kolotyркин : *Proc. 2nd. U. N. Intern. Conf., Geneva*, **29**, 52 (1961).
- 5) Y. Hosaka, Y. Urano, M. Yasumoto : *Kogyo Kagaku Zasshi*, **57**, 375 (1954).
- 6) W. I., Denton H. G., Doherty R. H. Kriehle : *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 777 (1950).
- 7) E. T. Denisov, N. M. Emanuel : *Zhur. Fiz. Khim.*, **32**, 2374 (1958).
- 8) H. Hotta, N. Suzuki : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 717 (1963).
- 9) H. Hotta, A. Terakawa, K. Shimada, N. Suzuki : *ibid.*, **36**, 721 (1963).
- 10) H. Hotta, N. Suzuki, A. Terakawa : *ibid.*, **36**, 1255 (1963).
- 11) N. Suzuki, H. Hotta : *ibid.*, **37**, 244 (1964).
- 12) K. Shimada, N. Suzuki, N. Itatani, H. Hotta : *ibid.*, **37**, 1143 (1964).
- 13) H. Hotta, N. Suzuki, N. Itatani, K. Shimada : *ibid.*, **37**, 1147 (1964).
- 14) H. Hotta, N. Suzuki, T. Abe : *ibid.*, **39**, 417 (1966).
- 15) N. Suzuki, H. Hotta, H. Hashimoto : *ibid.*, **39**, 422 (1966).
- 16) H. Hotta, *ibid.*, **40**, 687 (1967).
- 17) N. Suzuki, H. Hotta : *ibid.*, **40**, 1361 (1967).
- 18) H. Hotta, N. Suzuki : *ibid.*, **41**, 1537 (1968).
- 19) H. Hotta, M. Ito, H. Murashima : *ibid.*, **42**, 2413 (1969).
- 20) H. Hotta, N. Suzuki, T. Komori : *ibid.*, **42**, 2041 (1969).
- 21) H. Hotta, N. Suzuki, K. Isoda : *ibid.*, **42**, No. 11 (1969).
- 22) H. Hotta, N. Suzuki : *Nippon Kagaku Zasshi*, **86**, 651 (1965).
- 23) A. Terakawa, Y. Hosaki, M. Nitto, T. Hirayama : *Kogyo Kagaku Zasshi*, **66**, 80 (1963).
- 24) H. Hotta, S. Ohno : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1640 (1961).
- 25) H. Hotta, S. Ohno, N. Suzuki : *ibid.*, **35**, 762 (1962).
- 25a) J. H. Baxendale, R. S. Dixon, D. A. Stott : *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 2398 (1968).
- 26) R. A. Whiteker, N. Davidson : *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3081 (1953).
- 27) J. Hudis, A. C. Wahl : *ibid.*, **75**, 4153 (1953).
- 28) E. Rabinowitch, W. A. Stockmayer : *ibid.*, **64**, 335 (1942).
- 29) M. Kerker : *ibid.*, **79**, 3664 (1957).
- 30) W. G. Rothschild, A. O. Allen : *Radiation Research*, **8**, 101 (1958).
- 31) Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie, **59**, Fe (B), p. 430.
- 32) E. J. Hart : *Radiation Research*, **2**, 33 (1955).
- 33) D. M. Donald, N. Miller : *ibid.*, **9**, 487 (1958).
- 34) W. D. Bale, E. W. Davies, C. B. Monk : *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 816 (1956).
- 35) P. Riesz, E. J. Hart : *J. Phys. Chem.*, **63**, 858 (1959).
- 36) J. H. Baxendale, D. H. Smithies : *Z. phys. Chem.*, **7**, 242 (1956).
- 37) K. Motajima, H. Hashitani : *Japan Analyst*, **9**, 151 (1960).
- 38) A. M. Posner : *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 382 (1953).
- 39) M. Cher, N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 793 (1955).
- 40) R. E. Huffman, N. Davidson : *ibid.*, **78**, 4856 (1956).
- 41) R. M. Milburn : *ibid.*, **77**, 1352 (1955); **79**, 537 (1957).
- 42) B. O. A. Hedslröm : *Arkiv. Kemi*, **5**, 457 (1953); **6**, 1 (1954).
- 43) W. F. Linke, "Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds", : Vol. 1, D. Van Nostrand Co., New York (1958), pp. 1038-9.
- 44) F. J. Shipko, D. L. Douglas : *J. Phys. Chem.*, **60**, 1519 (1956).
- 45) M. Cohn, H. G. Urey : *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 679 (1938).
- 46) T. Chitani, M. Kobayakawa : *Mass Spectroscopy* (Japan), **20**, 42 (1962).
- 47) D. Rittenburg, L. Ponticorvo : *J. Appl. Rad. Isotopes*, **1**, 208 (1956).
- 48) I. Maass : *Kernenergie*, **5**, 402 (1962).
- 49) T. C. Hoering, J. M. Kennedy : *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 56 (1957).
- 50) A. E. Brodsky, N. A. Vysotskaya : *Zh. Fis. Khim.*, **32**, 1521 (1958).
- 51) M. Anbar : *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2031 (1961).
- 52) M. Anbar, S. Guttman : *ibid.*, **83**, 2035 (1961).
- 53) J. M. Monger, O. Redlich : *J. Phys. Chem.*, **60**, 797 (1956).
- 54) M. Tsao, W. K. Wilmarth : *ibid.*, **63**, 346 (1959).
- 55) C. R. Giuliano, N. Schwarz, W. K. Wilmarth : *ibid.*, **63**, 353 (1959).
- 55a) E. J. Hart, S. Gordon, D. A. Hutchinson : *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6165 (1953).
- 56) J. Goodman, J. Steigman : *J. Phys. Chem.*, **62**, 1020 (1958).
- 57) I. Grenthe : *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 360 (1961).
- 58) G. Dobson, G. Hughes : *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1117 (1961).
- 59) M. Kilpatrick, M. W. Meyer, M. L. Kilpatrick : *J. Phys. Chem.*, **64**, 1433 (1960).
- 60) W. G. Toland : *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1911 (1960).
- 61) J. A. Kerr : *Chem. Revs.*, **66**, 465 (1966).

- 62) C. Walling, "Free Radicals in Solutions" : John Wiley & Sons, Inc., New York (1957), p. 466.
- 63) N. Bach : *Proc. Intern. Conf. of Peaceful A. E. Uses, Geneva*, **7**, 538 (1956).
- 64) F. Mares, J. Rocek : *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **26**, 2370 (1961).
- 65) H. Hotta, H. Murashima : unpublished.
- 66) H. Hotta, M. Ito, H. Murashima : unpublished.
- 67) G. Czapski, L. M. Dorfman : *J. Phys. Chem.*, **68**, 1169 (1964).
- 68) T. Tokumaru, K. Horie, O. Shimamura : *Tetrahedron*, **21**, 867 (1965).
- 69) S. W. Benson : *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 972 (1965).
- 70) L. A. Muzychenko : *Chem. Abstr.*, **59**, 5782d (1963).
- 71) S. W. Benson, J. Buss : *J. Chem. Phys.* : **29**, 546 (1958).
- 72) P. Gray, A. Williams : *Chem. Revs.*, **59**, 239 (1959).
- 73) J. R. L. Smith, R. O. C. Norman : *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2897.
- 74) T. Chitani, Y. Horibe : *Mass Spectroscopy* (Japan), **6**, 27 (1956).
- 75) G. A. Russell : *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3871 (1957).
- 76) J. A. Howard, K. U. Ingold : *Can. J. Chem.*, **44**, 1119 (1966).
- 77) P. J. Andrusis, Jr., M. J. S. Dewar, R. Dietz, R. L. Hunt : *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5473 (1966).
- 78) L. M. Dorfman, J. A. Taub, R. E. Buhler : *J. Chem. Phys.*, **36**, 3051 (1962).
- 79) T. Ikawa, T. Furukawa, M. Muto, T. Yanagihara : *Can. J. Chem.*, **44**, 1817 (1966).
- 80) N. N. Semenov : "Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity", Vol. 1, Pergamon Press, Princeton (1958), p. 52.
- 81) S. W. Charles, E. Whittle : *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 794 (1960).
- 82) D. Samuel, B. L. Silver : *Advances in Phys. Org. Chem.*, **3**, 123 (1965).
- 83) E. Grunwald, A. Heller, F. S. Klein : *J. Chem. Soc.*, 2604 (1957).
- 84) G. A. Russell, R. F. Bridger : *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3765 (1963).
- 85) D. F. DeTar : *ibid.*, **89**, 4058 (1967).
- 86) A. F. Gaines, F. M. Page : *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1266 (1963).
- 87) N. A. Vysotskaya : *Zh. Fis. Khim.*, **38**, 1688 (1964).
- 88) V. S. Zhikharav, N. A. Vysotskaya : *ibid.*, **42**, 360 (1968).
- 89) H. Bateman : *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **15**, 423 (1910).
- 90) A. Murry, D. L. Williams : "Organic Syntheses with Isotopes" : Part II, Intersci. Publ., New York (1958), p. 1652.
- 91) L. H. Gale, C. D. Wagner : *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4531 (1964).
- 92) H. Kurihara, H. Hotta : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 719 (1967).
- 93) G. A. Russell, R. C. Williams, Jr. : *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2364 (1964).
- 94) B. S. Middleton, K. U. Ingold : *Can. J. Chem.*, **45**, 191 (1967).
- 95) E. J. Farkas : *Anal. Chem.*, **37**, 1173 (1965).
- 96) C. McAuliffe : *Nature*, **200**, 1093 (1963).
- 97) G. A. Russell : *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1047 (1956).
- 98) D. J. Carson, K. U. Ingold : *ibid.*, **89**, 4891 (1967).
- 99) J. A. Heward, K. U. Ingold : *Can. J. Chem.*, **45**, 793 (1967).