

Br⁻イオン共存下における酸素分子の還元活性化によるシクロヘキセンの電解酸化

津田 良弘*、坪川 翼、山口 晃寛

福井工業高等専門学校 物質工学科 (〒916-8507 鯖江市下司町)

*tsuda@fukui-nct.ac.jp

Electrocatalytic oxidation of cyclohexene with an active oxygen species produced by reducing dioxygen in the presence of Br⁻ ions

Yoshihiro TSUDA*, Tsubasa TSUBOKAWA and Akihiro YAMAGUCHI
Department of Chemistry and Biology, National Institute of Technology, Fukui College
(Geshi-cho, Sabae-shi, Fukui 916-8507, Japan)

(Received October 5, 2015; Accepted November 16, 2015)

Abstract

Electrocatalytic oxidation of cyclohexene to cyclohexene oxide (epoxide) and 2-cyclohexene-1-one (1-one) produced by adding a Br⁻ ion to an air-equilibrated acetonitrile containing cyclohexene as a substrate, hexylviologen as an electron mediator, and benzoic anhydride as an activating reagent. Increasing the concentration of Br⁻ ions increased the amount of the epoxide produced, but the amount of 1-one produced had a maximum value at the electrode potential of -0.77 V. The active oxygen species for producing 1-one and that for producing epoxide may be a hypobromous radical (BrO[•]), produced by a reaction between a benzoyl peroxy radical (C₆H₅COO[•]) and a Br⁻ ion, and a hypobromous anion (BrO⁻), produced by a reaction between a benzoyl peroxide anion (C₆H₅COO⁻) and a Br⁻ ion, respectively.

Key words: active oxygen species, electrocatalytic oxidation, Br⁻ ions

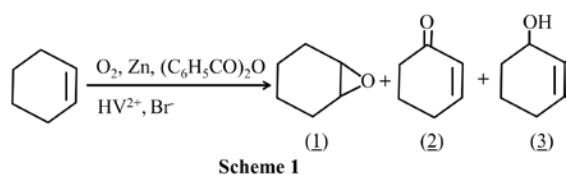
1. 緒言

ウレタンゴムの原料であるプロピレンオキシドのようなエポキシ化合物は過酸を用いて、またはクロルヒドリン法によりオレフィンに酸化して工業的には製造されている。しかし、クロルヒドリン法では、副生成物として塩化ナトリウムのような塩が生成するため、その処理が問題となっている。また、エチレンオキシドのようなエポキシ化合物は銀触媒により酸素分子を還元活性化してエチレンを酸化することで製造されている[1]。また、温和な条件下で BH₄⁻[2]、H₂/Pt[3]、亜鉛粉末[4]、アルデヒド[5]などの還元剤を用いて化学的に、また電極[6, 7]を用いて電気化学的に還元された遷移金属錯体を用いて還元的に活

性化された分子状酸素を用いたり、遷移金属錯体と温和な酸化剤[8]を用いて活性酸素種を発生させたりするような触媒系、さらに水の電気分解[9]により発生させた発生期の酸素を用いた非触媒系などのオレフィンのエポキシ化反応系が報告されている。遷移金属錯体が触媒として用いられる場合、シクロヘキセンのような環状オレフィンが高い選択率でエポキシドに酸化されるが、触媒として希土類塩[10]が用いられると発生した活性酸素種が2重結合と同じように環状オレフィンの2つのアリル位を攻撃するためにエポキシ選択性はやや低くなる。従って、オレフィンの選択的なエポキシ化に対しては活性酸素種の求電子性やラジカル攻撃性などの分子設計が重要となる。

我々はこれまでに、Scheme 1 に示すような還元剤として亜鉛粉末 (Zn)、酸素源として酸素分子 (O_2)、亜鉛粉末から酸素分子への電子移動のメディエータとしてヘキシルピオロゲン (HV^{2+})、活性化剤として安息香酸無水物 ($(C_6H_5CO)_2O$) を用いた酸素分子の還元活性化によるシクロヘキサンのエポキシ化反応系において、臭化物イオン (Br^-) を反応系に添加することによりシクロヘキサンの酸化物が生成し、さらに、臭化物イオンの添加量の増加と共に二重結合が酸化されたシクロヘキセンオキシド(1)の生成量は増加するが、2-シクロヘキセン-1-オン(2)や 2-シクロヘキセン-1-オール(3)のようなアリル酸化生成物の生成量は極大値をとり、臭化物イオン濃度が高いときに高いエポキシ選択性が得られることを報告してきた[11]。

本研究は、臭化物イオンの添加量と無関係に還元剤の還元力をコントロールする方法として電解セルを用いた電解酸化を行い、電極電位をコントロールすることで還元剤の還元力を制御し、臭化物イオンの役割をさらに明確にすることを目的とする。



2. 実験

ヘキシルピオロゲン臭化物 ($HVBr_2$) は 4,4'-ビピリジルと臭化-n-ヘキシルをアセトニトリル中で還元することにより得た。ヘキシルピオロゲン過塩素酸塩 ($HV(ClO_4)_2$) はヘキシルピオロゲン臭化物の飽和水溶液に過塩素酸水溶液を加えることで析出物として得た。エタノールで3回再結晶し室温で6時間真空乾燥して用いた。

アセトニトリルとシクロヘキセンは、市販特級品を水素化カルシウムで脱水後蒸留し、モレキュラーシーブ 3A 中に保存した。安息香酸無水物 ($(C_6H_5CO)_2O$) は、市販特級品に含まれている酸を、炭酸水素ナトリウム水溶液で中和除去後、エタノール-水 (1:4 比) 混合溶媒から再結晶し、室温で6時間真空乾燥して用いた。テトラブチルアンモニウム臭化物 (Bu_4NBr) は市販品をベンゼン-ヘキサン (1:4 比) で再結晶し 80°C で3時間真空乾燥して用いた。テトラブチルアンモニウム過塩素酸塩 (Bu_4NClO_4) は、テトラブチルアンモニウム臭化物の飽和水溶液に過塩素酸水溶液を加えることで析出物として得た。エタノールで3回再

結晶し室温で6時間真空乾燥して用いた。

シクロヘキサンの電解酸化は前報[7]同様に次の手順で行った。ガラスフィルター(G4)により隔てられたカソード室(作用極側)とアノード室(対極側)を持ったH型セルを電解セルとして用いた。カソード室にはヘキシルピオロゲン過塩素酸塩、テトラブチルアンモニウム過塩素酸塩、シクロヘキセン、安息香酸無水物およびテトラブチルアンモニウム臭化物を含む空気飽和のアセトニトリル溶液を電解液として、アノード室にはテトラブチルアンモニウム過塩素酸塩を含む空気飽和のアセトニトリル溶液を電解液として用い、作用極および対極には白金メッシュ (10.3cm²)、参照電極には Ag/0.1MAgNO₃ (アセトニトリル溶液) を用い、30°Cの温度でカソード室の電解液をマグネチックスターラーで一定速度で攪拌しながらポテンシオスタット(北斗電工 HA-301)を用いて任意の電位で電解した。また、通電電量はクーロンメーター(北斗電工 HF-201)を用いて測定した。

シクロヘキサンの酸化生成物の定性並びに定量分析は柳本製作所製ガスクロマトグラフィー-G2800(充填剤:シリコン DC550)を用いて行った。酸化生成物の定性分析はシクロヘキサンの酸化物であるシクロヘキセンオキシド等の市販品との保持時間の比較により行い、定量分析はシクロヘキサンの酸化物であるシクロヘキセンオキシド等の市販品で検量線を作製し行った。

3. 結果及び考察

3-1. ヘキシルピオロゲン濃度依存性

カソード室に $1 \times 10^{-4}M$ Bu_4NBr 、 $1 \times 10^{-4}M$ Bu_4NClO_4 、 $4 \times 10^{-4}M$ シクロヘキセン及び $1 \times 10^{-4}M$ 安息香酸無水物を含む空気飽和のアセトニトリルを、アノード室には $1 \times 10^{-4}M$ Bu_4NClO_4 を含む空気飽和のアセトニトリルをそれぞれ電解液として、-0.77V vs. Ag/0.1M Ag⁺(アセトニトリル)の電極電位で3時間電解してもシクロヘキサンの酸化生成物は何も生成しなかったが、 $1 \times 10^{-3}M$ の HV^{2+} を添加するとシクロヘキサンの酸化物としてシクロヘキセンオキシドが生成した。また、溶液を窒素置換した場合も酸化物は得られなかった。

Fig. 1 にシクロヘキセンオキシドの生成量のヘキシルピオロゲン (HV^{2+}) 濃度依存性を示す。ヘキシルピオロゲンが無いときには酸化生成物は得られず、 $1 \times 10^{-3}M$ までは濃度の増加と共に生成量は増加した。

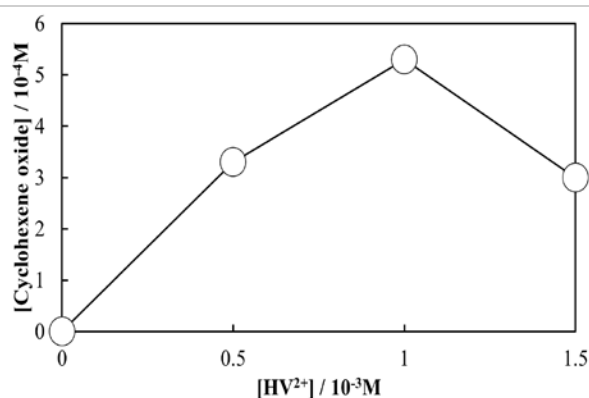


Fig.1 Dependence of the amount of the produced cyclohexene oxide on the concentration of HV²⁺ in air-equilibrated acetonitrile solution containing 1 × 10⁻¹M benzoic anhydride, 1×10⁻¹M Bu₄NBr, 1×10⁻¹M Bu₄NClO₄ and 4×10⁻¹M cyclohexene at 30°C. Electrode potential : -0.77V. Reaction time : 3 hr.

このことは(1)式の様へキシルビオロゲンジカチオン(HV²⁺)が電極により還元されて生成したへキシルビオロゲンカチオンラジカル(HV^{•+})が前報[11]同様に(2)式で示すように酸素分子をスーパーオキシドイオン(O₂⁻)に還元し酸化反応が進行していることが示唆された。



HV²⁺は電極から酸素分子への有効な電子メディエーターとして作用しているが 1×10⁻³M を超えたあたりからシクロヘキセンオキシドの生成量がやや減少した。前報[7]により、HV²⁺が一電子還元される電位 (HV²⁺+e⁻ ⇌ HV^{•+} のアセトニトリル中でのサイクリックボルタンメトリーのアノードピークとカソードピークの平均値(半波電位)は -0.81V) 付近の電極電位においては、還元されたへキシルビオロゲンカチオンラジカルがさらに還元されて分解等することが示唆されている。従って、へキシルビオロゲンが電解還元により分解していることが考えられるが、へキシルビオロゲン濃度を増加させても酸化生成物の生成量の減少は起こらないはずである。本研究は、酸素分子を還元活性化して酸化力の強い活性酸素種を発生させている反応系であり、へキシルビオロゲンの濃度の増加と共に一電子還元されたへキシルビオロゲンカチオンラジカルも増加し、シクロヘキセンを酸化している活性酸素種と反応したために、酸化生成物の量が減少したものと推定された。

3-2. 電解時間依存性

へキシルビオロゲンが電極から酸素分子への電子移動に対する有効な電子メディエーターとなっているが、添加したへキシルビオロゲンに対してシクロヘキセンオキシドの生成量が少ないことから、へキシルビオロゲンの安定性について検討した。カソード室に 1×10⁻¹M Bu₄NBr、1×10⁻¹M Bu₄NClO₄、1×10⁻³M HV²⁺、4×10⁻¹M シクロヘキセン及び 1×10⁻¹M 安息香酸無水物を含む空気飽和のアセトニトリルを、アノード室には 1×10⁻¹M Bu₄NClO₄ を含む空気飽和のアセトニトリルをそれぞれ電解液として用い、-0.77V vs. Ag/0.1M Ag⁺(アセトニトリル)の電極電位で 3 時間電解した時のシクロヘキセンオキシドの生成量および電解電流の電解時間依存性を Fig. 2 に示す。電解時間約 3 時間においてシクロヘキセンオキシドの生成量が飽和状態となった。

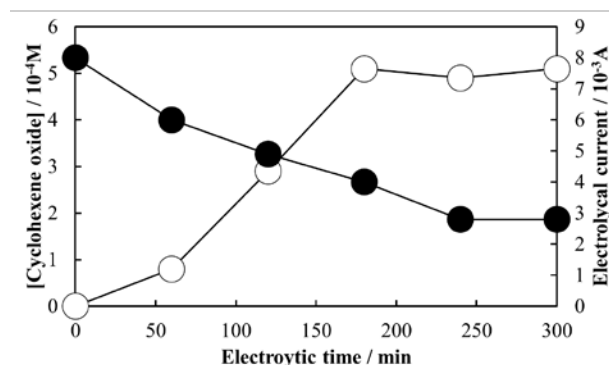


Fig.2 Dependence of the amount of the produced cyclohexene oxide(○) and the electrolytic current(●) on the electrolytic time in air-equilibrated acetonitrile solution containing 1×10⁻³M HV²⁺, 1×10⁻¹M benzoic anhydride, 1×10⁻¹M Bu₄NBr, 1×10⁻¹M Bu₄NClO₄ and 4×10⁻¹M cyclohexene at 30°C. Electrode potential : -0.77V.

さらに、電解初期においては大きな電解電流が流れたが、電解を続けると急激に電流値は小さくなった。このことは、前報[7]と同様に、HV²⁺が一電子還元される電位付近の電極電位においては、還元されたへキシルビオロゲンカチオンラジカルがさらに還元されてへキシルビオロゲンが分解することにより、電解時間 3 時間において酸化生成物量がほとんど増加しなかったものと考えられた。

3-3. 電極電位依存性

(1)式によるへキシルビオロゲンの電解還元が電解エポ

キシ化反応系の第一段階であることを確かめる目的で電極電位依存性を検討した。カソード室に $1 \times 10^{-1} \text{M}$ Bu_4NBr 、 $1 \times 10^{-1} \text{M}$ Bu_4NClO_4 、 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ HV^{2+} 、 $4 \times 10^{-1} \text{M}$ シクロヘキセン及び $1 \times 10^{-1} \text{M}$ 安息香酸無水物を含む空気飽和のアセトニトリルを、アノード室には $1 \times 10^{-1} \text{M}$ Bu_4NClO_4 を含む空気飽和のアセトニトリルをそれぞれ電解液として用い、 -0.71V 、 -0.74V 、 -0.77V 、 -0.80V 、 -0.83V の電極電位でそれぞれ3時間電解した。結果を Fig. 3 に示す。電極電位が -0.71V では $3 \times 10^{-3} \text{A}$ 程度の電解電流は安定して流れたが、酸化生成物であるシクロヘキセンオキシドは得られなかった。電極電位が負になるにつれてシクロヘキセンオキシドの生成量は増加したが、 -0.8V を超えたところで生成量は減少した。電極電位が負になり過ぎるとヘキシルビオロゲンが還元分解することや、シクロヘキセンを酸化している活性酸素種が電極やヘキシルビオロゲンカチオンラジカルなどにより還元分解されていることが推定された。

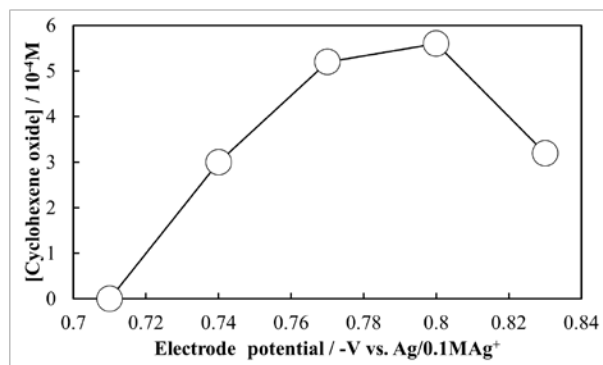


Fig.3 Dependence of the amount of the produced cyclohexene oxide on the electrode potential in air-equilibrated acetonitrile solution containing $1 \times 10^{-3} \text{M}$ HV^{2+} , $1 \times 10^{-1} \text{M}$ benzoic anhydride, $1 \times 10^{-1} \text{M}$ Bu_4NBr , $1 \times 10^{-1} \text{M}$ Bu_4NClO_4 and $4 \times 10^{-1} \text{M}$ cyclohexene at 30°C . Electrode potential : $-0.71 \text{V} \sim -0.83 \text{V}$. Reaction time : 3 hr.

3-4. 安息香酸無水物濃度依存性

亜鉛粉末を還元剤として用いた系と反応機構がほぼ同一なのかどうかを検証するために、活性化剤として用いている安息香酸無水物濃度依存性を検討した。

Fig. 4 にカソード室に $1 \times 10^{-1} \text{M}$ Bu_4NBr 、 $1 \times 10^{-1} \text{M}$ Bu_4NClO_4 、 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ HV^{2+} 、 $4 \times 10^{-1} \text{M}$ シクロヘキセン及び種々の濃度の安息香酸無水物を含む空気飽和のアセトニトリルを、アノード室には $1 \times 10^{-1} \text{M}$ Bu_4NClO_4 を含む空気飽和のアセトニ

トリルをそれぞれ電解液として、 -0.77V vs. $\text{Ag}/0.1 \text{M}$ Ag^+ (アセトニトリル) の電極電位で 3 時間電解した時に生成したシクロヘキセンオキシドの安息香酸無水物濃度依存性を示す。

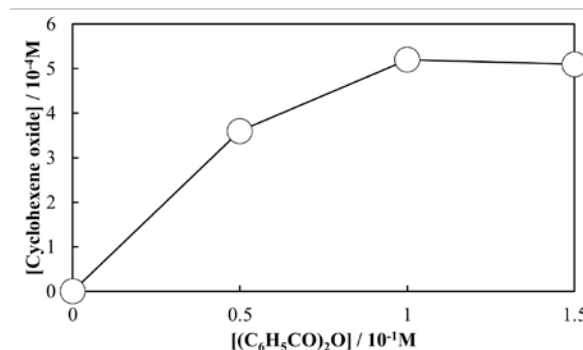
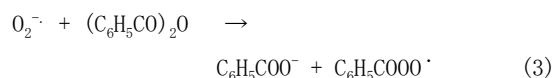


Fig.4 Dependence of the amount of the produced cyclohexene oxide on the concentration of benzoic anhydride in air-equilibrated acetonitrile solution containing $1 \times 10^{-3} \text{M}$ HV^{2+} , $1 \times 10^{-1} \text{M}$ Bu_4NBr , $1 \times 10^{-1} \text{M}$ Bu_4NClO_4 and $4 \times 10^{-1} \text{M}$ cyclohexene at 30°C . Electrode potential : -0.77V . Reaction time : 3 hr.

安息香酸無水物を添加しない場合、酸化生成物は得られず、添加することでシクロヘキセンオキシドの生成量が増加し、 $1 \times 10^{-1} \text{M}$ 付近で生成量は飽和となった。このことから、安息香酸無水物がシクロヘキセンの酸化反応に対して亜鉛粉末を還元剤として用いた系と同様に (2) 式によって生成した O_2^- と安息香酸無水物 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ が反応して前報 [11] 同様に (3) 式で示したような過安息香酸ラジカル ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\cdot$) を生成しているものと推定された。



しかしながら、下記で示すように臭化物イオンを添加しないと酸化生成物が何も検出されないことから、過安息香酸ラジカルは本実験条件下ではシクロヘキセンを酸化していても酸化生成物は検出限界以下であった。

3-5. 臭化物イオン濃度依存性

本研究の目的は役割がやや不透明であった亜鉛粉末を還元剤として用いた前報 [11] での臭化物イオンの役割の明確化である。そこで、添加している臭化物イオン濃度依存性を調べた。カソード室に $1 \times 10^{-1} \text{M}$ Bu_4NClO_4 、 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ HV^{2+} 、種々の濃度の Bu_4NBr 、 $4 \times 10^{-1} \text{M}$ シクロヘキセン及び

$1 \times 10^{-3} \text{M}$ 安息香酸無水物を含む空気飽和のアセトニトリルを、アノード室には $1 \times 10^{-3} \text{M}$ Bu_4NClO_4 を含む空気飽和のアセトニトリルをそれぞれ電解液として、 $-0.77 \text{V vs. Ag/0.1M Ag}^+$ (アセトニトリル) の電極電位で3時間電解した。シクロヘキセンの酸化生成物として、臭化物イオン濃度が高い場合には二重結合が酸化されたシクロヘキセンオキシドのみが、臭化物イオン濃度が低い場合にはシクロヘキセンオキシドとアリル位が酸化された2-シクロヘキセン-1-オンの混合物が得られた。シクロヘキセンの酸化物の生成量と電流効率(1Fの電気量で1molの酸化物が生成すると仮定)の臭化物イオン濃度依存性を Fig. 5 に示す。

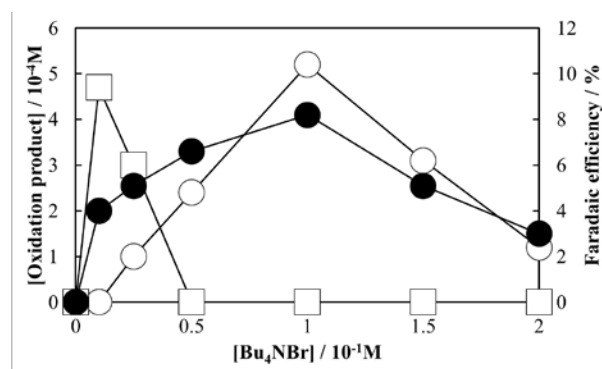
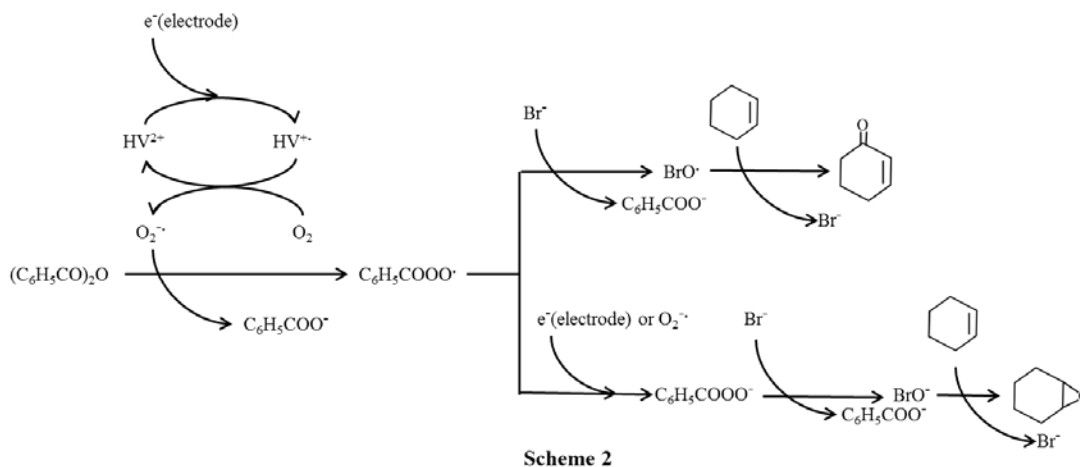


Fig.5 Dependence of the amount of the produced oxidation product(cyclohexene oxide(○), 2-cyclohexene-1-one(□)) and the faradaic efficiency(●) on the concentration of Bu_4NBr in air-equilibrated acetonitrile solution containing $1 \times 10^{-3} \text{M}$ HV^{2+} , $1 \times 10^{-1} \text{M}$ benzoic anhydride, $1 \times 10^{-1} \text{M}$ Bu_4NClO_4 and $4 \times 10^{-1} \text{M}$ cyclohexane at 30°C . Electrode potential : -0.77V . Reaction time : 3 hr.



電極電位を $-0.77 \text{V vs. Ag/0.1M Ag}^+$ (アセトニトリル) とし、臭化物イオンを添加しない時はシクロヘキセンの酸化生成物は何も生成しなかったが、臭化物イオンの添加により酸化生成物が生成したことから、臭化物イオンは活性酸素種の発生に直接関与していることが示された。また、臭化物イオン濃度が低濃度で生成していた2-シクロヘキセン-1-オンの生成量が臭化物イオンの添加量の増加と共に減少し、シクロヘキセンオキシドの生成量が増加した。このことは亜鉛粉末を還元剤として用いた前報[11]と同様であった。さらに、臭化物イオン濃度が $1 \times 10^{-1} \text{M}$ 以上でシクロヘキセンオキシドの生成量が減少しているが、これは臭化物イオン源として添加した Bu_4NBr の Br^- イオンにより HV^{2+} イオンが HVBr_2 として析出すること等で HV^{2+} イオンの濃度が低下することや、活性酸素種である BrO^- と還元体である HV^+ や O_2^- が反応したことによると推定された。

4. まとめ

酸素源として酸素分子、電極から酸素分子への電子移動のメディエーターとしてヘキシルピオロゲン、活性化剤として安息香酸無水物を用いたシクロヘキセンの電解エポキシ化反応系で、シクロヘキセンの酸化物が生成しない電極電位において、臭化物イオンを添加することによりシクロヘキセンの酸化生成物が生成した。このことから、臭化物イオンは亜鉛粉末を還元剤で用いた系では明確ではなかったシクロヘキセンを酸化している活性酸素種の発生に直接的に大きく関与していることが示された。従って、過安息香酸ラジカル ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOO}^\cdot$) および過安息香酸アニオン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) と臭化物イオンとの反応性等の違いは不明であるが、臭化物イオンの濃度が低いときには Scheme 2

の上部の経路が優先して進行し次亜臭素酸ラジカル (BrO^\cdot) によりアリル酸化生成物の2-シクロヘキセン-1-オンが、濃度が高いときには下部の経路が優先して

進行することで次亜臭素酸アニオン (BrO⁻) により二重結合が酸化されたシクロヘキセンオキシドが生成したことが電解酸化法により確認された。

5. 参考文献

- [1] 菊池英一、射水雄三、瀬川幸一、多田旭男、服部英、新版 新しい触媒化学、三共出版、77-79(2013).
- [2] H. S. Hilal, W. Jondi, S. Khalaf, A. Keilani, M. Suleiman and A. F. Schreiner, The catalytic activity of poly (siloxane)-supported metalloporphyrins in olefin oxidation reactions : the effect of the support on the catalytic activity and selectivity, *J. Mol. Catal., A : Chem.*, 113, 35-44 (1996).
- [3] I. Tabushi, M. Kodera and M. Yokoyama, Kinetics and mechanism of reductive dioxygen activation catalyzed by the P-450 model system. Iron picket fence as a catalytic center, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 4466-4473 (1985).
- [4] P. Battioni, J. F. Bartoli, P. Leduc, M. Fontecave and D. Mansuy, A new and efficient biomimetic system for hydrocarbon oxidation by dioxygen using manganese porphyrins, imidazole, and zinc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 791-792(1987); 鈴木良弘、高橋光信、松井修一、小村照寿、マンガンポルフィリン触媒を用いたシクロヘキセンのエポキシ化反応におけるベンジルビオロゲンの添加効果、日化、No.7、695-700(1992); 津田良弘、高橋光信、山口孝浩、松井修一、小村照寿、西口郁三、ビオロゲンを電子媒介体として含む Mn ポルフィリン系触媒を用いた一酸素原子添加によるシクロヘキセンのエポキシ化、日化、No.9、581-590(1998); Y. Tsuda, K. Takahashi, T. Yamaguchi, S. Matsui and T. Komura, Catalytic epoxidation of cyclohexene by covalently linked manganese porphyrin-viologen complex, *J. Mol. Catal., A : Chem.*, 130, 285-291 (1998); Y. Tsuda, K. Takahashi, T. Yamaguchi, S. Matsui, T. Komura and I. Nishiguchi, Dioxygen-activated reductive epoxidation of cyclohexene using Mn(III)porphyrin as catalyst and hexylviologen as electron mediator, *J. Mol. Catal., A : Chem.*, 138, 145-153 (1999).
- [5] E. Angelescu, O. D. Pavel, R. Ionescu, R. Zavoianu, R. Birjega and M. Adea, Transition metal coordination polymers MeX₂ (4,4'bipyridine) (Me=Co, Ni, Cu; X=Cl⁻, CH₃OCO⁻, acetylacetonate) selective catalysts for cyclohexene epoxidation with molecular oxygen and isobutylaldehyde, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 352, 21-30 (2012).
- [6] F. Bedioui, J. Devynck and C. Bied-Charreton, Electro-polymerized manganese porphyrin films as catalytic electrode materials for biomimetic oxidations with molecular oxygen, *J.Mol.Catal., A:Chem.*, 113,3-11(1996).
- [7] Y. Suzuki, Y. Koseki, K. Takahashi, S. Matsui and T. Komura, Electrocatalytic epoxidation of cyclohexene by manganese(III)porphyrin using electron mediator, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67, 847-854 (1994).
- [8] D. Paula , M. M. Q. Simoes, M. G. Neves, and J. A. S. Cavaleir, Homogeneous olefin epoxidation catalysed by an imidazolium-based manganese porphyrin, *Catal. Commun.*, 10 ,57-60 (2008).
- [9] K. Otsuka, M. Yoshinaka and I. Yamanaka, Electro-catalytic synthesis of propylene oxide during water electrolysis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 611- 612 (1993).
- [10] I. Yamanaka, K. Nakagaki, T. Akimoto and K. Otsuka, Reactivity of active oxygen species generated in the EuCl₃ catalytic system for monooxygenation of hydrocarbons, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2511-2517 (1996).
- [11] Y. Tsuda, S. Matsui and K. Takahashi, Highly selective epoxidation of cyclohexene by reductive activation of molecular dioxygen using hexylviologen as catalyst, *J. Mol.Catal.,A:Chem.*,148,183-187(1999); Y. Tsuda, S. Matsui and K. Takahashi, Epoxidation of cyclohexene with active oxygen species produced by reducing dioxygen in the presence of Br⁻ ion, *J.Chem.Soc.,Perkin Trans.2*, 1355-1341 (1999); 津田良弘、高橋光信、“酸素分子の還元により生成するスーパーオキシドイオンと安息香酸無水物との反応により発生させた活性酸素種による環状炭化水素の酸化、*J.Technology and Education*,Vol, 13, No.2, 53-62 (2006).
- [12] 吉川敏一、フリーラジカルの科学、講談社、東京、14(1998).