

Aliquat 336 상이동 촉매하에서 디페닐메탄의 산화에 의한 벤조페논의 합성

박 대 원 · 이 화 수 · 문 정 열 · 박 상 옥 · 신 정 호

부산대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 7월 19일 접수, 1993년 9월 14일 채택)

Synthesis of Benzophenone by Oxidation of Diphenylmethane under Aliquat 336 as Phase Transfer Catalyst

Dae-Won Park, Hwa-Soo Lee, Jeong-Yeol Moon, Sang-Wook Park, and Jung-Ho Shin

Dept. of Chem. Eng., Pusan Nat'l Univ., Pusan 609-735, Korea
(Received July 19, 1993, Accepted September 14, 1993)

요 약 : 본 연구는 Aliquat 336 상이동 촉매와 potassium tert-butoxide 염기를 사용하여 상온에서 디페닐메탄을 산화시켜 벤조페논을 합성하는데 관한 것이다. 4급 암모늄염 촉매 존재하에서는 벤조페논이 합성되지 않는다고 보고된 다른 연구 결과와는 달리 Aliquat 336 촉매로 상온에서 30% 이상의 벤조페논 수율을 얻었다. Aliquat 336 촉매의 양과 potassium tert-butoxide의 양이 증가할수록 디페닐메탄의 전환율이 증가하였다. 산소의 분압이 높을수록 유기용매에 녹아 있는 산소의 농도가 증가하여 전환율과 선택도가 상승하였다. 또한 Aliquat 336 촉매의 역할이 포함된 반응 메커니즘을 제시하였다.

Abstract: Synthesis of benzophenone by oxidation of diphenylmethane at room temperature is studied using Aliquat 336 as phase transfer catalyst and potassium tert-butoxide as base. No other study has shown that diphenylmethane can be oxidized to benzophenone with quaternary ammonium salt as phase transfer catalyst. However, in presence of Aliquat 336, higher than 30% of benzophenone was yielded. The conversion of diphenylmethane was increased with increasing amount of Aliquat 336 and potassium tert-butoxide. Higher partial pressure of oxygen favored conversion of diphenylmethane and selectivity of benzophenone by increasing the concentration of oxygen in organic solvent. A reaction mechanism involving the role of Aliquat 336 was also proposed.

1. 서 론

염기 존재하에서 탄소산을 산화시키는 것에 관한 연구는 오래 전부터 실시되어 왔으나 주로 값비싼 비양자성 용매인 dimethyl sulfoxide(DMSO), dimethyl formamide(DMF) 등을 사용하였고 반응시간이 길었으며 반응온도도 높았다[1-3]. 또한 상이동 촉매를 이용하여 탄소산을 산화시키는 반응은 최근까지도 주

로 비교적 강한 탄소산($pK_a < 25$)에 관하여 연구되었으며[4, 5], 약한 탄소산의 산화에 관한 연구는 매우 드문 실정이다[6, 7]. 예를 들면 Feldman 등[6]은 diphenylmethane(DPM) 및 xanthane 산화반응에 상이동 촉매를 사용한 결과 tetrabutylammonium hydrogen sulfate($(Bu)_4N^+HSO_4^-$)만이 촉매 활성을 나타내었고 15-crown-5나 기타 4급염들은 5% 이하의 매우 낮은 수율을 나타냄을 보고하였다. Neumann

등[7]은 약한 탄소산인 피콜린(pKa=29-31), DPM (pKa=34), 트리페닐메탄(pKa=32) 등의 산화반응에 potassium tert-butoxide(PTB)를 염기로 사용하고 18-crown-6, tetrabutyl ammonium bromide (TBAB), Aliquat 336, 폴리에틸렌글리콜(PEG) 등을 상이동 촉매로 이용한 결과 potassium과 착화합물을 잘 형성하는 18-crown-6와 폴리에틸렌글리콜만 비교적 높은 전화율을 나타내었고 4급 염인 TBAB와 Aliquat 336은 거의 반응이 일어나지 않았다고 보고하였다.

그러나 본 연구에서는 상이동 촉매로 Aliquat 336을, 염기로 PTB를 사용하여 벤젠 용매에서 DPM을 산화시킨 결과 Neumann 등[7]의 연구 결과와는 대조적으로 benzophenone(BP)이 잘 합성됨을 발견하였다. 따라서 본 연구에서는 교반속도, Aliquat 336 촉매의 양, 반응물의 농도, 산소의 분압 등이 BP의 합성 반응에 미치는 영향을 고찰하고 반응 메커니즘을 제시하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 Aliquat 336(tricaprylmethylammonium chloride, Fluka), DPM(Aldrich), PTB(Fluka), benzene(Junsei) 등 각종 시약은 모두 특급 시약이며 순도를 확인 후 그대로 사용하였다. 반응기로는 부피 300ml의 autoclave(Parr 4841)를 사용하였다.

먼저 PTB와 DPM을 반응기에 넣고 산소를 흘려보낸 다음 벤젠과 Aliquat 336의 혼합액을 유입하고 교반을 시작하면서 반응을 수행하여 시간에 따른 DPM, BP, tert-butyl alcohol(TBA) 등의 농도변화를 관찰하였다. 기준 조건에서는 DPM 6.25mmol, PTB 12.50mmol, Aliquat 336 0.50mmol, 유기용매로는 30ml의 벤젠을 사용하였으며 rpm=600의 교반속도로 25°C에서 순수한 산소 1 기압하에서 실험을 실시하였다. 반응조건에 따라 시료를 채취하여 5%의 황산 수용액으로 중화한 다음 분석을 실시하였다. 생성물의 분석은 불꽃이온 검출기가 부착된 가스크로마토그래피(HP 5890A)를 사용하여 실시하였고, 이때 사용한 칼럼은 10wt% OV-17/Chromosorb AW이었다.

3. 결과 및 고찰

기준조건에서 수행한 DPM의 산화반응 결과를 Fig.

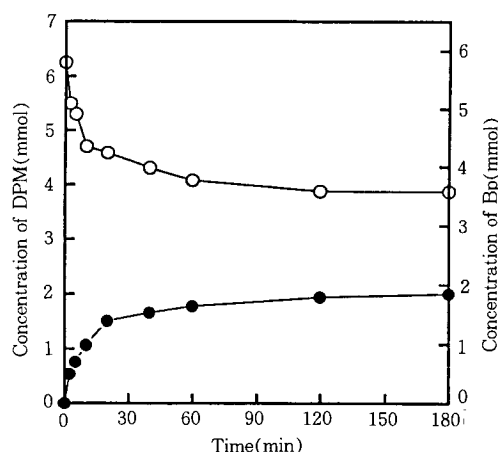
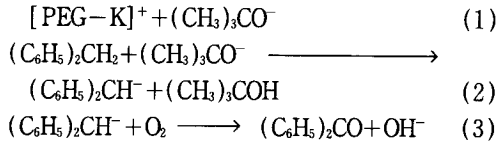


Fig. 1. Variation of the concentration of diphenylmethane(DPM) and benzophenone(BP) with reaction time. (○); DPM, (●); BP. Reaction condition: T=25°C, P=14.7psi, rpm=600, 6.25mmol of diphenylmethane, 12.50mmol of potassium tert-butoxide, 0.50mmol of Aliquat 336, and 30ml of benzene.

1에 나타내었다. 반응시간이 경과함에 따라 DPM의 농도는 감소하고 BP의 농도는 증가하는 경향을 보였으며 2시간 이후부터는 거의 일정한 값을 나타내었다. 또한 이때의 DPM의 전화율은 39%, BP의 선택도는 80%로 나타나 Aliquat 336을 상이동 촉매로 사용할 경우 상온에서 약한 탄소산인 DPM으로부터 BP를 합성할 수 있음을 알 수 있다. 여기서 시간이 경과함에 따라 산화반응의 속도가 감소하는 것은 반응 중에 생성되는 물에 의하여 PTB가 소모되기 때문으로 판단된다[3]. 한편 일정 유속의 산소를 계속 흘리면서 반응을 수행하여 시간에 따른 반응기 출구에서의 산소의 유량을 측정하여 소모된 산소의 양을 관찰한 실험에서도 2시간 이후에는 산소의 유량이 더 이상 감소되지 않았다. 따라서 교반속도, 촉매량, 반응물의 조성, 산소 분압의 영향 등을 고찰한 반응 실험은 2시간 동안 실시하였다.

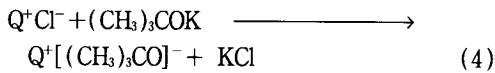
이들 실험변수들이 DPM에 미치는 영향을 파악하기 위하여 폴리에틸렌글리콜을 상이동 촉매로 사용한 Neumann 등[7]과 이 등[8]의 연구에서 제시된 간단한 반응메커니즘을 소개하면 다음과 같다.





먼저 상이동 촉매가 PTB의 TB 음이온을 활성화시키고, 이것이 DPM과 반응하여 반응중간체인 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^-$ 이온을 형성한 후 유기용매에 용해된 산소와 반응하여 BP가 생성되는 것이다.

본 연구에 사용한 Aliquat 336은 4급 암모늄으로서 일반적인 상이동 촉매 반응에서와 마찬가지로 (1)식의 반응과는 달리 Aliquat 336의 염소이온이 PTB의 TB 음이온과 치환될 것으로 생각된다. 이 과정은 Aliquat 336을 Q^+Cl^- 로 나타내면 식(4)와 같다.



따라서 이때 활성화된 TB 음이온이 (2), (3)의 반응에 참여할 것이다. Aliquat 336과 산소를 사용하지 않고 질소 분위기에서 수행한 실험에서는 BP가 합성되지 않았으므로 상기의 반응메카니즘은 타당성이 있는 것으로 판단된다. 따라서 이 반응 메카니즘을 이용하여 각종 실험변수가 전화율과 선택도에 미치는 영향을 고찰하고 이를 토대로 4급 암모늄염의 역할이 포함된 반응 메카니즘을 제시하고자 한다.

3. 1. 교반속도의 영향

교반속도가 DPM의 전화율과 BP의 선택도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 기준조건에서 교반속도만을 100~1300rpm의 범위로 변화시켜 2시간 동안 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. DPM의 전화율은 교반속도에 크게 영향을 받지 않음을 나타내고 있으나 BP의 선택도는 200rpm 이하에서는 낮은 값을 보이다가 300rpm 이상에서부터는 80% 정도의 거의 같은 값을 유지하고 있다. 따라서 이 조건에서는 식(4)와 식(2)의 반응이 물질전달속도에 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 그러나 촉매의 양을 0.08 mmol 사용하여 같은 실험을 수행한 결과(Fig. 3)에서는 교반속도가 증가함에 따라 전화율이 조금씩 증가함을 보이고 있다. 따라서 촉매의 양이 적은 경우에는 Aliquat 336과 PTB와의 접촉과 TB 음이온과 DPM의 접촉효과가 교반속도에 영향을 받음을 알 수 있다.

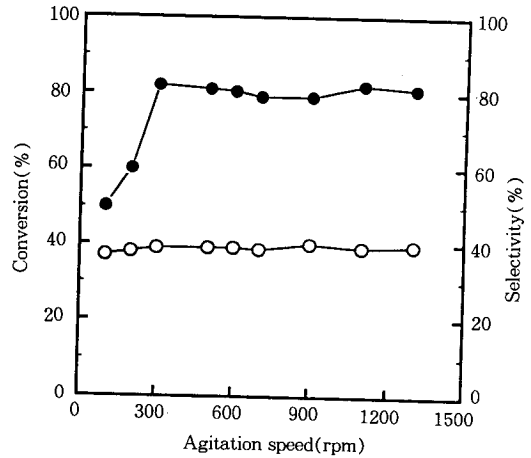


Fig. 2. Effect of agitation speed on the oxidation of diphenylmethane with 0.50mmol of Aliquat 336 catalyst. (○); conversion, (●); selectivity. Reaction condition: T=25°C, P=14.7psi, reaction time=2hr, 6.25mmol of diphenylmethane, 12.50mmol of potassium tert-butoxide, and 30ml of benzene.

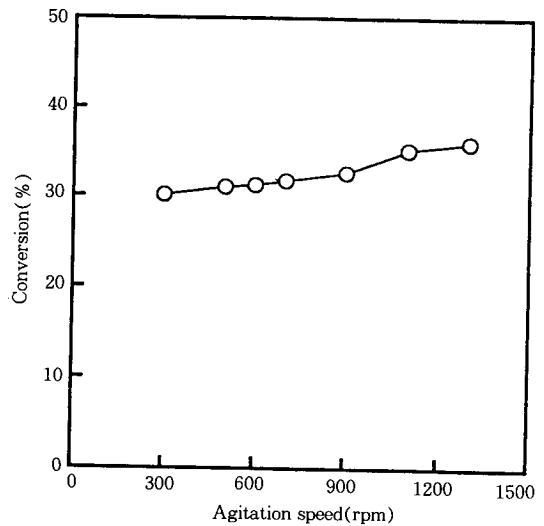


Fig. 3. Effect of agitation speed on the conversion of diphenylmethane with 0.08mmol of Aliquat 336 catalyst. Reaction condition: T=25°C, P=14.7psi, reaction time=2hr, 6.25mmol of diphenylmethane, 12.50mmol of potassium tert-butoxide, and 30ml of benzene.

한편 낮은 교반속도에서 DPM의 전환율은 거의 비슷한데도 BP의 선택도가 낮게 나타나는 것은 식 (3)의 반응이 충분히 일어나지 못한 것으로서 산소와 벤젠과의 기-액 접촉이 활발하지 못하여 산소가 벤젠용액에 충분히 용해하지 못하기 때문으로 판단된다. 추후의 실험에서는 600rpm으로 고정시킨 상태로 다른 변수의 영향을 고찰하였다.

3.2. 상이동 촉매량의 영향

기준조건에서 Aliquat 336의 양을 0.08mmol~0.80mmol 범위로 변화시켜 DPM의 전환율과 BP의 선택도 변화를 관찰한 결과를 Table 1에 나타내었다. Aliquat 336의 농도가 증가함에 따라 DPM의 전환율이 증가함을 보이고 있는데 이것은 Aliquat 336이 TB 음이온의 생성을 증가시켜 DPM과의 반응을 촉진시키기 때문인 것으로 생각된다. 한편 BP의 선택도는 촉매량이 0.33mmol 이상에서는 상이동 촉매의 양에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 따라서 600rpm에서는 산소의 흡수량도 충분하여 Aliquat 336의 촉매작용으로 생성된 반응중간물질이 산화되는 식 (3)의 반응은 촉매의 영향을 거의 받지 않음을 알 수 있다.

한편 다른 4급 염인 benzyltriethylammonium chlo-

Table 1. Conversion and Selectivity for the Oxidation of Diphenylmethane with Various Amount of Aliquat 336 Catalyst

Amount (mmol)	Conversion* (%)	Selectivity** (%)
0.08	30	40
0.33	36	81
0.50	39	80
0.80	43	79

Reaction condition: T=25°C, P=14.7psi, reaction time=2hr, rpm=600, 6.25mmol of diphenylmethane, 12.50mmol of potassium tert-butoxide, and 30ml of benzene

* Conversion(%)=(moles of diphenylmethane consumed/moles of diphenylmethane supplied)×100

** Selectivity(%)=(moles of benzophenone produced/moles of diphenylmethane consumed)×100

Table 2. Conversion and Selectivity for the Oxidation of Diphenylmethane at Various Reactant Composition

DPM (mmol)	PTB (mmol)	Conversion (%)	Selectivity (%)
6.25	6.25	33	72
6.25	12.50	39	80
6.25	25.00	55	69
6.25	37.50	29	39
3.13	12.50	50	92
12.50	12.50	32	51
25.00	12.50	24	46

Reaction condition: T=25°C, P=14.7psi, reaction time=2hr, rpm=600, 0.50mmol of Aliquat 336, and 30ml of benzene

ride(BTEAC), tetrabutyl ammonium bromide(TBAB), tributylmethylammonium chloride(TBMAC) 0.08mmol과 0.50mmol을 상이동 촉매로 사용한 경우에는 반응이 거의 일어나지 않았다. 상이동 촉매의 짝 음이온(counter anion)의 종류에 따라 반응활성이 크게 달라지는 예는 다른 공정에서도 많이 관찰되고 있다[6, 9]. 이것은 상의 경계면에서 4급 염의 양이온이 유기 음이온과 무기 음이온을 떼어내는 정도가 다르기 때문이다. 또한 상이동 촉매의 구조도 반응활성에 큰 영향을 미치고 있는데, 이는 주로 4급 염의 양이온이 갖는 친 유기성(organophilicity)과 관련이 있다고 알려져 있다[10-13]. 따라서 본 실험에서 긴 알킬사슬을 갖는 4급 염인 Aliquat 336을 상대적으로 짧은 사슬을 갖는 BTEAC, TBMAC로 대체했을 때 반응이 일어나지 않는 것은 이런 이유인 것으로 판단된다.

3.3. 반응물 조성의 영향

반응물로 사용되는 DPM과 PTB의 조성을 각각 3.13~37.50mmol과 6.25~25.00mmol의 범위에서 변화시켜 실험한 결과를 Table 2에 나타내었다. DPM의 양이 6.25mmol로 일정할 때 PTB의 양이 DPM의 4배인 25.00mmol까지는 전환율이 증가하다가, 6배인 37.50mmol에서는 오히려 감소하였고, BP의 선택도는 PTB가 12.5mmol일 때 최대값을 보이고 그 이상에서는 감소하였다. Aliquat 336이 PTB와 반응하여 TB 음이온이 생기는 과정이 본 반응의 첫 단계

이므로 PTB가 많을수록 DPM이 반응에 많이 참여하여 전환율이 높아지는 것은 당연한 것으로 생각된다. 그러나 PTB의 양이 37.50mmol인 경우에서 전환율이 크게 감소한 것은 고체인 PTB의 양이 너무 많아서 Aliquat 336과 DPM의 용해도가 감소하였기 때문인 것으로 판단된다. 반응 중간생성물이 산화되는 과정은 유기상에 용해된 산소의 농도에 의존하므로 PTB의 양이 너무 많을 경우 산소와 반응 중간생성물의 접촉을 방해하여 선택도도 감소하는 것으로 생각된다.

한편 DPM의 양이 증가할수록 전환율과 선택도가 계속 감소하는 경향을 나타내었다. PTB는 고체로서 벤젠에 잘 녹지 않으므로 PTB의 표면 일부가 Aliquat 336과 반응하여 $Q^+(CH_3)_3CO^-$ 를 형성하여 DPM과 반응할 것이다. 초기에 넣어준 PTB의 양은 DPM보다 많지만 실제로 반응에 참여하는 PTB는 DPM보다 작기 때문에 반응으로 소멸된 DPM의 양은 DPM의 초기양에 비례하여 증가하지는 않기 때문에 DPM의 양이 증가할수록 전환율이 감소한 것으로 판단된다. 실제로 3.13mmol의 DPM을 사용한 경우에서 없어진 DPM의 양은 1.56mmol이고, 25.00mmol의 DPM을 사용했을 때 이 양은 5.87mmol로서 약 3.8배 정도이므로 초기에 넣어준 DPM의 양이 8배인 점에 비하여 낮음을 알 수 있다.

3.4. 산소 분압의 영향

산소의 분압이 DPM의 산화반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 기준조건에서 산소의 분압을 0~5기압으로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 산소를 사용하지 않은 경우에는 반응이 일어나지 않으며 산소의 분압이 증가함에 따라 DPM의 전환율이 증가함을 보이고 있다. 반응 중간생성물인 $(C_6H_5)_2CH^-$ 이온이 벤젠에 용해된 산소와 반응할 때 유기상의 산소의 농도가 높을수록 앞의 (3)식의 반응이 잘 일어나고 따라서 (2)식의 역반응이 억제되어 전환율이 증가하는 것으로 판단된다.

열역학 자료[14]에 의하면 25°C, 1기압에서 벤젠에 용해되는 산소의 포화용해도는 $4.5 \times 10^{-5} g \cdot mol/ml$ 인데 Henry의 법칙에 의하면 i성분의 용액중의 몰분율 x_i 와 부분압 P_i 는 H를 Henry 상수라 할 때 $P_i = H x_i$ 로 표시되므로 기상의 산소분압이 높을수록 벤젠에 용해되는 산소의 몰분율이 증가할 것이다. 한편 (2)식의 과정에서 소모된 DPM은 (3)식의 반응이 잘 진행될

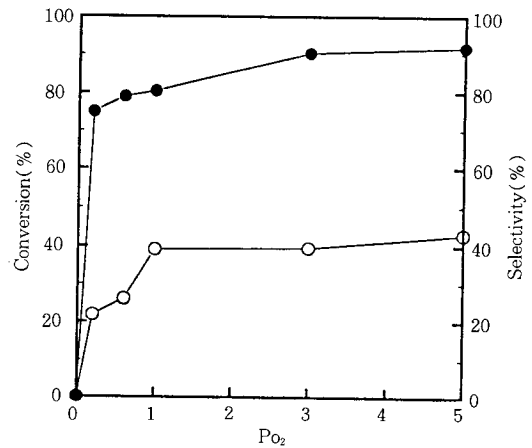


Fig. 4. Conversion and selectivity as a function of the partial pressure of oxygen. (○); conversion, (●); selectivity. Reaction condition: T=25°C, rpm=600, reaction time=2hr, 6.25mmol of diphenylmethane, 12.50mmol of potassium tert-butoxide, 0.50mmol of Aliquat 336, and 30ml of benzene.

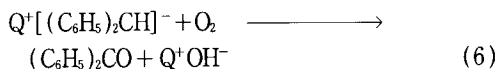
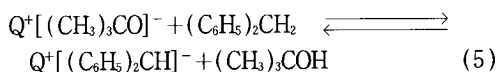
수록 BP가 잘 생성될 것이므로 산소의 분압이 높은 경우 BP의 선택도가 증가함을 알 수 있다.

3.5. 반응 메커니즘

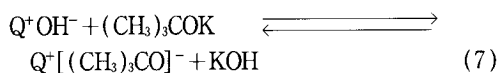
앞에서 실시한 각종 실험변수가 DPM의 전환율과 BP의 선택도에 미치는 영향에 관한 결과를 종합하고 TBA와 BP를 미리 반응기에 투입한 후의 반응결과들을 참고하여 DPM 산화반응의 반응기구를 제시하고자 한다. 먼저 앞에서 제시한 반응 (2)의 역반응을 조사하기 위하여 반응물에 2.50mmol의 TBA를 첨가하여 기준조건에서 반응을 수행한 결과 DPM의 전환율이 27.2%로서 기준조건의 30%에 비하여 약간 감소함을 알 수 있었다. 따라서 반응에 의해 생성된 TBA는 반응을 억제함을 확인할 수 있었다.

한편 생성물인 BP 0.90mmol을 반응물과 함께 미리 반응기에 첨가하여 실험한 결과 전환율과 선택도에 변화가 거의 없어서 (3)식의 역반응은 거의 무시할 수 있다고 판단되었다. 또한 PTB만을 벤젠에 넣고 물을 주입하고 2분 후에 분석한 결과 TBA가 생성됨을 확인할 수 있었다. 그리고 식 (1)의 경우는 PEG나 crown ether와 같이 양이온과 착체를 형성하

는 상이동 촉매에서 일어나는 반응이고 4급 염인 Aliquat 336은 앞에서 언급한 식 (4)와 같은 반응이 일어날 것이므로 다음과 같은 반응 메카니즘을 가정할 수 있을 것이다.



이렇게 하여 Q^+OH^- 가 생성되면 이것은 다시 PTB와 반응하여 $Q^+[(CH_3)_3CO]^-$ 를 형성하고(식 (7)), 따라서 (5)식과 (6)식의 반응이 계속 진행될 것이다.



Aliquat 336은 반응 (4)에 참가하여 TB 음이온을 활성화하는 역할을 하고 산화반응인 식 (6)에서 Q^+OH^- 를 형성한다. 일단 Q^+OH^- 가 생성되면 식 (7)과 (5)를 통하여 다시 식 (6)의 반응으로 BP를 생성하고 Q^+OH^- 는 재순환하면서 촉매작용을 수행할 것으로 판단된다.

Aliquat 336의 양을 0.08mmol 사용한 경우에도 6.25mmol의 DPM으로부터 30% 정도의 전화율을 얻었으므로 Q^+OH^- 형태로 촉매가 재순환됨을 확인할 수 있고 촉매의 양이 증가할수록 전화율이 증가하는 것은 (4), (5), (6) 식에 의하여 Q^+OH^- 가 많이 생성되기 때문으로 생각된다. 한편 BP의 생성속도는 촉매량과 산소분압에 영향을 많이 받으므로 식 (6)이 속도결정단계일 것으로 추정된다. 그러나 여기서 제시한 반응 메카니즘은 PEG나 crown ether를 사용한 경우보다 훨씬 복잡하여 반응 메카니즘에 관한 상세한 고찰은 추후 계속 연구되어야 할 것이다.

4. 결 론

PTB를 염기로 사용하여 상이동 촉매 존재하에서 상온과 상압에서 DPM의 산화반응을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Aliquat 336을 상이동 촉매로 사용한 결과 상온에서 30% 이상의 BP 수율을 얻을 수 있었다. 4급 염의 골격구조가 작은 benzyltriethylammonium chloride, tributylmethylammonium chloride, tetrabutyl-

ammonium bromide 등의 상이동 촉매는 본 반응에 활용이 없었다.

2. 촉매량과 PTB의 양이 증가할수록 전화율이 증가하였으나 PTB를 37.50mmol로 과량 사용한 경우에는 전화율이 크게 감소하였다. 촉매량과 PTB의 양은 BP의 선택도에는 큰 영향을 미치지 않았으며 이것은 이들이 주로 반응 중간생성물인 $(C_6H_5)_2CH^-$ 의 생성단계에 관여하기 때문인 것으로 판단되었다.

3. 산소의 압력을 증가시키면 벤젠에 용해되는 산소의 양이 증가하여 반응 중간생성물이 BP로 전환되는 산화반응이 촉진되어 전화율과 선택도가 함께 증가하였다.

4. TBA에 의한 반응억제실험과 각종 실험변수의 영향을 고찰한 반응 등을 통하여 Aliquat 336에 의한 TB 음이온의 생성, 이것과 DPM의 반응에 의한 $(C_6H_5)_2CH^-$ 의 생성, Q^+OH^- 의 촉매작용 등을 포함하는 반응 메카니즘을 제시하였다.

감 사

본 연구의 수행을 위해서 연구비를 지원해 주신 한국과학재단(과제번호: 90-03-00-09)에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. J. Parker, *Quart. Rev.*, **16**, 163(1962).
2. D. J. Cram, *Chem. Eng. News*, **41**, 92(1963).
3. T. J. Wallace, A. Schriesheim, and N. Jacobson, *J. Org. Chem.*, **29**, 2907(1964).
4. B. Dietrich and J. M. Lehn, *Tetrahedron Lett.*, **15**, 1225(1973).
5. E. Alneri, G. Bollaccio, and U. Carletti, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2117(1977).
6. D. Feldman and M. Rabinovitz, *J. Org. Chem.*, **53**, 3779(1988).
7. R. Neumann and Y. Sasson, *J. Org. Chem.*, **49**, 1282(1984).
8. H. S. Lee, J. Y. Moon, D. W. Park, S. W. Park, and J. H. Shin, presented for the publication.
9. M. Halpern, Y. Sasson, and M. Rabinovitz, *J. Org. Chem.*, **48**, 1022(1983).
10. C. M. Starks and C. Liotta, "Phase Transfer Ca-

- talysis”, Academic Press, New York(1978).
11. E. V. Dehmlow and S. S. Dehmlow, “Phase Transfer Catalyst”, Verlag chemie, Weinheim (1983).
 12. W. P. Weber and G. W. Gokel, “Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis”, Springer-Verlag, Berlin(1977).
 13. C. M. Starks, “Phase Transfer Catalysis: New Chemistry, Catalysts, and Applications”, ACS symposium series 326, ACS, Washington(1987).
 14. 高松武一郎, “化學工學便覽”, p. 60, 丸善株式會社(1988).