熱天秤分析による芳香族スルホン酸ナトリウムの安定性の比較^{*1}

(昭和41年3月30日受理)

長井 繁 喜^{*2}

1 緒 言

メチル基、エチル基、イソプロピル基あるいはカルボキシル基をオルトまたはパラ位にもつ、置換ベンゼンスルホン酸ナトリウムのカセイソーダに対する反応を比較検討した結果、これらスルホン酸ナトリウムの反応性は置換基の電子の効果によって説明できることがわかった^{1,2)}。しかし、アルカリ溶融のような高温の反応においては、スルホン基の水酸基による置換反応とともに反応系の安定性に起因する副反応の影響も加わることが予想される。すでに報告したように、脱アルキル化反応に対してアルキル基の位置や大きさが影響をおよぼし³⁾、またアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムのアルカリ溶融に並行して脱スルホン化も起こることが観察されており¹⁾、アルカリ溶融の条件における原系および生成系の安定性をしらべることが重要な因子になると考えられる。アルキルフェノール類、オキソ安息香酸の熱安定性についてはすでに報告したが、現在まで原系であるスルホン酸塩の熱安定性についてはほとんど研究が行なわれていない。アルキル基の効果により反応性が低下するとスルホン酸ナトリウム自体の熱分解により、置換反応の起こる前に脱スルホン化が起こり、アルカリ溶融反応の収率に影響するものと考えられるので、スルホン酸ナトリウムの熱分解の開始温度をスルホン基の脱離しはじめる温度と考えて、各種の置換基をもつ置換ベンゼンスルホン酸ナトリウムについて、熱天秤分析により熱分解温度を比較検討した。

2 実 験

置換ベンゼンスルホン酸ナトリウムはすでに報告したアルカリ溶融反応に用いたものをそのまま使用し、島津 DT-1A 型自記示差熱分析装置に熱天秤付加装置をつけたものを用い、試料はいずれも 200 mg をとり、昇温速度を 3°C/min として、感度 R-2 × 100 mg で加熱減量曲線を求めた。

3 結果および考察

モノ置換アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、キシレンスルホン酸ナトリウム、*p*-シメンスルホン酸ナトリウムおよびスルホ安息香酸ジナトリウム塩についての結果をそれぞれ図1、図2、

図3、図4に示しているが、いずれの結果にもあらわれている最初の数%の減量は少量の吸着した水分によるものと考えられる。

図に示した結果から減量の始まる温度、すなわち脱スルホン化の開始温度を各系列のものについて比較するとつぎのようにな

図1 モノアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの加熱減量曲線

(1): ベンゼンスルホン酸ナトリウム, (2): *o*-トルエンスルホン酸ナトリウム, (3): *p*-トルエンスルホン酸ナトリウム, (4): *p*-エチルベンゼンスルホン酸ナトリウム, (5): *p*-イソプロピルベンゼンスルホン酸ナトリウム

図2 キシレンスルホン酸ナトリウムの加熱減量曲線

(1): *p*-キシレン-2-スルホン酸ナトリウム, (2): *m*-キシレン-4-スルホン酸ナトリウム

図3 *p*-シメンスルホン酸ナトリウムの加熱減量曲線

(1): *p*-シメネ-2-スルホン酸ナトリウム, (2): *p*-シメネ-3-スルホン酸ナトリウム

*1 この報文を「芳香族スルホン酸ナトリウムのアルカリ溶融に関する研究 (第7報)」; 前報 (第6報) 長井繁喜, 荒木穂積, 工化, 69, 1944 (1966).

*2 Shigeki NAGAI 宇部興産株式会社中央研究所: 宇部市小串.

1) 長井繁喜, 工化, 69, 448 (1966).

2) 長井繁喜, 工化, 69, 283 (1966).

3) 長井繁喜, 工化, 69, 452 (1966).

図4 スルホ安息香酸ジナトリウム塩の加熱減量曲線

(1) *o*-スルホ安息香酸ジナトリウム塩, (2) *m*-スルホ安息香酸ジナトリウム塩, (3) *p*-スルホ安息香酸ジナトリウム塩

る。

i. モノ置換アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム

ii. キシレンスルホン酸ナトリウム

iii. *p*-シメンスルホン酸ナトリウム

iv. スルホ安息香酸ジナトリウム塩

なお図にあらわれる減量がアルキル基の脱離⁵⁾ではなくスルホン基の脱離であることは、ベンゼンスルホン酸ナトリウムは440°Cまで安定であるから、もしアルキル置換ベンゼンスルホン酸ナトリウムにおいて、アルキル基の脱離が起これば、メチル基で7.2%、エチルあるいはジメチルで13.5%、イソプロピル基で18.9%の減量が起こった段階でベンゼンスルホン酸となり、440°C付近になって新たな減量が始めると考えられるが、実験の結果は連続的に大きな減量を示していることから間違いないものと思われる。しかし *o*-スルホ安息香酸ジナトリウム塩の場合には、その脱カルボキシル化しやすい性状から考えて他と異なり、スルホン基よりもカルボキシル基がさきに脱離すると思われるが、この点については明らかでない。

以上の結果を440°Cで分解が始まるベンゼンスルホン酸ナトリウムを基準として考えると、アルキル置換基によって脱スルホン化が起こりやすくなり、とくに *p*-エチル、*p*-イソプロピル基を含む場合にはアルカリ溶融の温度と同じかあるいはより低い温度で脱スルホン化が起こることを示しており、これらのスルホン酸ナトリウムにおいてアルカリ溶融の収率が低いことの大きな要因になっているものと思われる。キシレンスルホン酸ナトリウム、*p*-シメンスルホン酸ナトリウムの結果からは置換位置の効果が認められ、脱スルホン化におよぼすアルキル基の効果はパラ位でもっとも大きく、オルト位がそれにつづき、*m*-スルホ安息香酸ジナトリウム塩ではベンゼンスルホン酸ナトリウムと安定性がほとんど変わらないことをも考え合せ、メタ位置換基の影響はもっとも少ないことがわかる。

以上のように、置換ベンゼンスルホン酸ナトリウムの脱スルホン化の傾向におよぼす置換基の種類および位置の効果が、アルカリ溶融の反応性と非常に高い関連性があるという興味ある結果がえられた。

本研究の発表を許可された会社当局、終始御指導御鞭撻を賜った中央研究所・第2部長・山田慶照博士に深く感謝致します。