図 13 I, II, III-BL-Na の分散力 (25°C)

a: 0.01% I-BL-Na, b: 0.01% II-BL-Na, c: 0.01% III-BL-Na,
d: 0.1% I-BL-Na, e: 0.1% II-BL-Na, f: 0.1% III-BL-Na, w: 水

2.9 分散力の測定

水渡, 荒川式自動粒度測定器を使用して, 試料水溶液の炭酸カルシウムの分散性を試験した。方法は根来らの方法によった¹⁵⁾。

I, II, III-PS-Na の実験結果を図 12 に, I, II, III-BL-Na の結果を図 13 に示した。

図 12, 13 から, III-PS-Na および III-BL-Na を除いて, 一般に試料濃度が濃くなるにつれて凝集作用が促進された。0.1% 溶液ではいずれも 5 分以内にほとんど沈降し, かなり透明な分散

15) 根来, 檜山, 大島, 工化, 61, 991 (1958)。

液がえられた。III-PS-Na の 0.1% 溶液は特に分散性がよく、ジゾール S と同じくらいの安定したサスペンションがえられた。

3 おわりに

本研究のアニオン界面活性剤では 1 核体, 2 核体では界面活性を示さないが, 3 核体ではその界面張力からわかるように, やや界面活性となり乳化, 分散性も出現していると見られる。一般に界面張力から見ると, ユニットの分子量がふえるにつれて界面張力低下の傾向を示し, ある分子量に達して最低となり, さらに分子量が大きくなると漸次表面張力が上昇し, ほとんど界面張力を低下しなくなってしまう¹⁶⁾。本研究では何核体になったときに表面張力が最低値を示し, さらに増加の傾向に転ずるか, 分子量の限界を掴むことができなかった。ゆえに, さらに合成化学的にはかなり困難ではあるが, 4, 5 核体の研究をする必要がある。しかし, III-PS-Na の還元粘度からわかるように, 3 核体になるとすでに高分子電解質の片りんを示すことなどがわかった。また, プロパンサルトンは有用な中間体として工業化されつつあるが, この界面活性剤の応用研究として有意義であると考えられる。

(昭和 40 年 4 月, 日本化学会第 18 年会講演)

本研究に対し, 種々御援助いただいたスガイ化学工業株式会社に厚く感謝の意を表します。

16) 根来, 染色工業, 13, 74 (1965)。

アゾ染料の還元における律速段階^{*1}

(昭和 41 年 5 月 2 日 受理)

小川 利彦・高瀬 福巳^{*2}

水酸基, スルホン基を分子中に有する羊毛用アゾ染料の還元機構を知るため, 塩化第一スズまたは亜硫酸ナトリウム水溶液中での還元速度を吸収スペクトル法で検討した。その結果, 塩化第一スズで還元した場合, 供試染料のアゾ基は切断されアミン類を生成する。この際ヒドラゾ化合物の生成速度が律速段階となり, その速度は次式で示される。

$$v = k[\text{SnCl}_3^-][\text{H}_2\text{O}][\text{モノアゾ染料}]$$

また亜硫酸ナトリウムで還元した場合は染料の構造によって異なった過程をとり, 直接アミンを生成するもの, およびヒドラゾ化合物を生成するもの等がある。これら還元活性エネルギーは電子供与性置換基の存在, 水酸基とアゾ基との水素結合, およびスルホン基の立体障害により大となる。

1 緒言

羊毛を還元剤でセッチングする際, 基質上の染料は変退色する。その機構を知るため, 著者らはさきに一連のモノアゾ染料につき, 還元生成物の検出, 還元速度の測定を行なった。

その結果, 亜硫酸塩で還元した場合, 供試染料の多くはヒドラゾ化合物を生成すること, さらに還元力の強い塩化第一スズによってはアミン類を生成すること¹⁾, また亜硫酸塩によるヒドラゾ

化合物の生成速度は (1) 式に従い, アゾ基の電子密度が小さいほど k は大なることを知った^{2,3)}。

$$v = k[\text{水}][\text{亜硫酸塩}][\text{モノアゾ染料}] \quad (1)$$

しかし, 実際に使用される羊毛用アゾ染料の大部分は, 分子中に容積の大きいスルホン基およびアゾ基に対しオルト位に水酸基を有するので, これらによる位置障害の影響も考慮しなければならない。

また既報^{2,3)}では亜硫酸塩, 塩化第一スズによるアミン類の生成機構について検討していない。従来, 塩化第一スズによる芳香族ニトロ化合物の還元機構については二, 三の報告がある^{4,5)}。

*1 この報文を「羊毛染色技術に関する研究 (第 15 報)」とする。

*2 Toshihiko OGAWA, Yoshimi TAKASE 岐阜大学工学部: 各務原市那加町。

1) 高瀬, 小川, 柴田, 織学誌, 22, 38 (1966)。

2) 高瀬, 小川, 織学誌, 21, 147 (1965)。

3) 小川, 高瀬, 工化, 69, 1172 (1966)。

4) 小方, 杉山, 科学, 19, 232 (1948)。

しかしアゾ基が還元により切断されアミン類になる反応段階を速度論的に研究した報告は少ない。例えば Warwick⁵⁾ は吸収スペクトル法により相対還元速度を求めているが、アミン類生成への反応段階については全くふれていない。

このため本報では数種のアゾ染料を塩化第一スズおよび亜硫酸ナトリウムでそれぞれ還元し、その反応の律速段階およびこれに影響をおよぼすスルホン基、水酸基の影響について検討した。

2 実 験

2.1 供試染料

Orange I (C. I. Acid Orange 20), Orange II (C. I. Acid Orange 7) はメルク社の特級試薬を用い、Mordant Violet 5 (C. I. Mordant Violet 5) は市販染料を酢酸ナトリウム法で精製して使用した。その他モノアゾ染料は各種置換アニリンをジアゾ化し、G 酸、クロセイン酸、シェファー酸、R 酸にそれぞれカップリングして合成した後、酢酸ナトリウム法で精製した。これらをペーパークロマトグラフィーで展開¹⁾ した結果、単一成分染料であることを確認した。ついでこれをイオン交換樹脂 (Amberlite IR-120, 同 IR-45) 法⁶⁾ により染料酸とし、その濃度を電位

C. I. Acid Orange 20

C. I. Acid Orange 7

C. I. Mordant Violet 5

置換アニリン → G 酸

置換アニリン → クロセイン酸

p-アニシジン → シェファー酸

p-トルイジン → R 酸

差滴定により測定した。

2.2 方 法

恒温槽中に四つ口フラスコを装置する。これにカキマゼ機、温度計、冷却器をつけ素気流中で反応させた。一定時間後に反応液を採取し、可視部吸収スペクトルを自記分光光度計 (日立製, EPS-2 U) により測定した。なおこれら還元剤は被検試料を含まぬ反応条件下ではヨード滴定値が一定となり、安定であることを確認した。

3 結果と考察

3.1 律速段階

3.1.1 塩化第一スズによる還元 この反応系では、染料の可視部における吸収強度が反応時間の経過とともに低下する。その一例を図 1 に示す。この際ヒドラゾ化合物の吸収帯²⁾ も認められず、また過酸化水素の希薄溶液を添加しても復色しない。したがって図 1 のスペクトル変化は、塩化第一スズによりアゾ基が切断され、アミン類を生成したことに基因する。

図 1 C. I. Mordant Violet 5 の吸収スペクトル変化

反応温度 40°C pH 1.0 染料 6.67×10^{-6} mol/l

塩化第一スズ 1.59×10^{-2} mol/l

反応時間 (min) I : 0.0, II : 7.7, III : 14.0, IV : 19.8, V : 25.0

この際の化学量論式は (2) 式となる。しかしこれはさらに多くの諸反応から成ると考えられ、また、その系の反応速度は律速段階により定まる。

反応はいずれもアゾ染料に比し、塩化第一スズおよび塩酸の初濃度が極めて高い条件で行なった。いま染料、塩酸の初濃度を一定とし、塩化第一スズの初濃度を変えた反応系 I, II における染料の半減時間をそれぞれ t_1 , t_2 とすれば、塩化第一スズの反応次数 X は (3) 式で示される。

$$X \log \frac{[\text{SnCl}_2]_1}{[\text{SnCl}_2]_2} = \log \frac{t_2}{t_1} \quad (3)$$

一方、アゾ染料の第 1 吸収帯の極大吸収波長における吸収強度と反応量との間には次の関係が成立する³⁾。

$$D_0 \epsilon = (D_0 - x - y) \epsilon_D + x \epsilon_H \quad (4)$$

ただし ϵ_D : アゾ染料の分子吸光係数

ϵ : 見かけの分子吸光係数

x : ヒドラゾ化合物の生成量

y : アミン類への分解量

本反応では、可視部における極大波長の移動が認められず、また、反応液をペーパークロマトグラフィーで展開¹⁾ しても、ヒド

5) 真鍋, 檜山, 工化, 56, 365 (1953).

6) 飯島, 関戸, 織学誌, 16, 406 (1960).

ラジ化合物が検出されなかった。したがって $x=0$ で

$$\frac{D_0}{D} = \frac{D_0}{D_0 - y} = \frac{\epsilon_D}{\epsilon} \quad (5)$$

となる。これよりアゾ染料の半減時間は極大吸収波長における吸収強度の半減する値より求まる。各反応系での測定結果は表 1 となる。この表から $X=1.0$ となり、(2) 式の化学量論式は (6)、(7) 式の逐次反応により進行すると思われる。

しかし本反応ではヒドラゾ化合物の生成を認めることができない。したがって (6) 式に比して (7) 式の反応が速く、その系の速度はヒドラゾ化合物の生成により支配される。

ついで塩酸の寄与について考慮する。芳香族ニトロ化合物の塩化第一スズによる還元は (8) 式における SnCl_3^- が作用し、この際塩酸の一部を他の塩素イオンにおきかえても還元速度が一定であることが実証されている⁴⁾。

このような錯イオンを考慮すれば、(6) 式はさらに

となる。したがって (9) 式による還元速度は

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{D}]}{dt} &= k_* [\text{H}_2\text{O}] [\text{SnCl}_3^-] [\text{D}] \\ &= k_1 [\text{H}_2\text{O}] [\text{SnCl}_2] [\text{Cl}^-] [\text{D}] \end{aligned} \quad (10)$$

ただし $k_1 = k_* K$

$$k_1 t = [\text{H}_2\text{O}]^{-1} [\text{SnCl}_2]^{-1} [\text{Cl}^-]^{-1} \ln \frac{D_0}{D}$$

で示される。また塩酸の添加量を種々変えた溶液中で染料の半減時間を測定した結果は、表 1 に示すようになり、 Cl^- の反応次数 Y は 1.0 となる。さらに還元条件を種々変えて行なった結果を (10) 式に適用すると、図 2 に示すようになる。 k_1 はそれぞれの反応温度で一定となり、(10) 式の成立が実証される。したがって水溶液中で行なった本実験範囲内では、 SnCl_2 そのものによる並行反応⁵⁾ は特に考慮する必要がない。

表 1 アゾ染料の半減時間

C. I. Mordant Violet 5 : $3.33 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

i) pH 1.0, 40°C

No.	SnCl_2 (mol/l)	半減時間 (min)	X
1	3.13×10^{-3}	76.5	1.0
2	7.83×10^{-3}	34.2	
3	1.58×10^{-2}	12.7	

ii) 塩化第一スズ : $2.49 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 25°C

No.	pH	Cl^- (ion mol/l)	半減時間 (min)	Y
1	1.00	0.100	41.7	1.0
2	0.86	0.137	30.4	
3	0.76	0.174	24.2	

3・1・2 亜硫酸ナトリウムによる還元 亜硫酸ナトリウムで還元すると、C. I. Acid Orange 7, C. I. Mordant Violet 5 は、反応の初期では、等吸収点を保ち短波長側に新しい吸収帯を生ずる。しかし長時間反応を続けると、等吸収点からはずれ、退色するようになる。その一例を図 3 に示す。

これら反応液を、ペーパークロマトグラフィー¹⁾で展開した結

図 2 塩化第一スズによる C. I. Mordant Violet 5 の還元

染料 $3.33 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$
 反応温度 40°C ; pH 1.00
 塩化第一スズ (mol/l)
 ○ : 3.13×10^{-3} , ● : 7.83×10^{-3} , ◐ : 1.58×10^{-2}
 反応温度 25°C ; 塩化第一スズ $2.49 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
 pH □ : 1.00, △ : 0.86, × : 0.76

図 3 C. I. Mordant Violet 5 の吸収スペクトル変化

反応温度 25°C, pH 8.8, 染料 $3.33 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$
 亜硫酸ナトリウム $3.06 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
 反応時間 (min) I : 0.0, II : 3.1, III : 5.4, IV : 7.8, V : 10.5
 VI : 12.0, VII : 15.3

果、反応の初期ではヒドラゾ化合物を生成し、ついでさらに還元が進むとアミン類になることを知った。亜硫酸ナトリウムによりこのような還元過程を示すものに、上記染料以外に置換アニリン→シェファー酸染料²⁾がある。この際反応の初期で等吸収点を保つ範囲内では (4) 式の y は 0 と見なせるから

$$\frac{D_0}{D} = \frac{D_0}{D_0 - x} = \frac{\epsilon_D - \epsilon_H}{\epsilon - \epsilon_H} \quad (11)$$

となる。 ϵ_H は既報²⁾における方法で求めることができ、またこの系の初期還元速度については次式の成立が知られている³⁾。

$$kt = [\text{Na}_2\text{SO}_3]^{-1} [\text{H}_2\text{O}]^{-1} \ln \frac{D_0}{D} \quad (12)$$

一方、C. I. Acid Orange 20 は、図 1 と同じように直接退色し、また還元物に 2 種のアミン類を生成する¹⁾。置換アニリン→R 酸染料も亜硫酸ナトリウムにより同様の還元過程を示す³⁾。しかしこれら系の律速段階についてはまだ明らかでない。したがって次の化学量論式における反応段階を半減時間より検討した。

亜硫酸ナトリウム、水の反応次数をそれぞれ Z , W とおき、これらが染料に比して大過剰に含まれる系では

$$\ln \frac{D_0}{D} = k [\text{Na}_2\text{SO}_3]^Z [\text{H}_2\text{O}]^W t$$

の一般式が成立する。異なる条件で行なった反応系 I, II におけ

るアゾ化合物の半減時間をそれぞれ t_1 , t_2 とすれば

$$[\text{Na}_2\text{SO}_3]_1 [\text{H}_2\text{O}]_1^W t_1 = [\text{Na}_2\text{SO}_3]_2 [\text{H}_2\text{O}]_2^W t_2$$

の関係になる。水溶液中での反応では $[\text{H}_2\text{O}]_1 = [\text{H}_2\text{O}]_2$ と見なされるゆえ、上式は

$$Z \log \frac{[\text{Na}_2\text{SO}_3]_1}{[\text{Na}_2\text{SO}_3]_2} = \log \frac{t_2}{t_1} \quad (14)$$

となる。一方、極大吸収波長における吸収強度と反応量とは (5) 式の関係にある。これより各反応系でのアゾ化合物の半減時間を測定すると、表 2 に示す結果を得た。

表 2 アゾ染料の半減時間
C.I. Acid Orange 20 : 3.09×10^{-5} mol/l, 25°C

No.	Na_2SO_3 (mol/l)	半減時間 (min)	Z
1	3.06×10^{-3}	24.1	1.0
2	6.12×10^{-3}	10.9	
3	1.53×10^{-2}	4.0	

これらを (16) 式に適用すると $Z=1.0$ となる。したがって (13) 式はさらに (15), (16) 式の逐次反応よりなることが推測される。しかしこの反応系ではヒドラゾ化合物の吸収帯が認められぬゆえ、速度決定段階は (15) 式であると推論され、またその速度式は (12) 式となる。

(12) 式を各反応系に適用した結果を図 4 に示す。各系における k は一定となり、本反応系の速度式として成立することが実証される。

図 4 亜硫酸ナトリウムによる C.I. Acid Orange 20 の還元

反応温度 25°C, pH 8.8, 染料 3.09×10^{-5} mol/l

亜硫酸ナトリウム (mol/l)

○: 3.06×10^{-3} , ●: 6.12×10^{-3} , ◐: 1.53×10^{-2}

3.2 還元速度

3.2.1 塩化第一スズによる還元 塩化第一スズ、亜硫酸ナトリウムで各種アゾ染料を還元すると、いずれもヒドラゾ化合物の生成が速度決定段階になる。この際 (8) 式における K の温度による変化は、還元の活性化エネルギー (ΔE) の計算値に影響する。しかし同一条件で測定した場合、これら染料を相対的に比較検討することは可能である。水酸基の影響についてみると、活性化エネルギーは C.I. Mordant Violet 5 > C.I. Acid Orange 7 > C.I. Acid Orange 20 の順となる。これよりアゾ基と水酸基との水素結合⁶⁾が活性化エネルギーを大にしているものと推定される。また置換アニリン→G 酸染料における置換基の効果をみると電子供与性の高い置換基を有するものほど還元速度は低く、また活性化エネルギーは大となる。これは既報^{2,3)}でのアゾ基の電子密度が高くなるほど、還元速度が低くなる結果と一致する。ついでカップリング成分を変えた場合につき比較すれば、R 酸成分

表 3 塩化第一スズによる還元 (pH 1.0)

i) 水酸基の影響

染料	濃度	見かけの還元速度定数 k ($l^3 \text{mol}^{-3} \text{min}^{-1}$)					ΔE (kcal/mol)
		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	
C.I. Acid Orange	20	0.316	—	0.467	0.630	0.670	6.60
C.I. Acid Orange	7	0.770	0.853	1.28	1.46	1.89	7.75
C.I. Mordant Violet	5	0.123	0.187	0.253	0.344	0.456	11.4

ii) スルホン基の影響

染料	濃度	見かけの還元速度定数 k ($l^3 \text{mol}^{-3} \text{min}^{-1}$)		ΔE (kcal/mol)
		25°C	40°C	
p-アニシジン→G 酸		8.20×10^{-3}	3.31×10^{-2}	17.2
p-フェネチジン→G 酸		1.34×10^{-2}	4.94	16.1
p-トルイジン→G 酸		1.69	6.02	15.7
m-トルイジン→G 酸		1.85	5.91	14.1
p-アニシジン→クロセイン酸		2.00	6.86	15.2
p-トルイジン→クロセイン酸		6.30	1.80×10^{-1}	11.1
p-アニシジン→シェファー酸		4.50×10^{-1}	8.96	8.4
p-トルイジン→R 酸		1.21	1.90	6.0

染料はシェファー酸成分染料に比し還元速度が高く、活性化エネルギーも小さい。これはクロセイン酸成分染料のスルホン基がナフタリン核の 8 位にありアゾ基に近接していること、およびその容積の大きさ^{7,8)}から、立体障害の寄与が考慮される。

3.2.2 亜硫酸ナトリウムによる還元 亜硫酸ナトリウムで還元すると、オルト位に水酸基を有する C.I. Acid Orange 7, C.I. Mordant Violet 5 はヒドラゾ化合物を生成した後、極めてゆるやかにアミン類に変化する。しかしパラ位に水酸基を有する C.I. Acid Orange 20 は還元が容易で直接アミン類を生成する。これら染料の還元速度を表 4 に示す。還元の活性化エネルギーは水酸基とアゾ基との水素結合により大となり、またこれらの値は一般に塩化第一スズの場合に比して大きい。

表 4 亜硫酸ナトリウムによる還元
(pH 8.8)

染料	濃度	見かけの還元速度定数 k ($l^3 \text{mol}^{-3} \text{min}^{-1}$)		ΔE (kcal/mol)
		25°C	45°C	
C.I. Acid Orange	20	0.127	0.395	10.7
C.I. Acid Orange	7	0.121	0.440	12.2
C.I. Mordant Violet	5	0.0035	0.0741	28.8

ついでスルホン基の影響について既報⁹⁾の結果より考察する。R 酸成分染料のスルホン基はアゾ基の還元に対し立体障害は考慮されず、また 2 個のスルホン基がもつ電子吸引性はその染料の還元を容易とする。その結果比較的還元力の弱い亜硫酸ナトリウムによっても容易に還元され、アミン類を直接生成する。しかしクロセイン酸成分染料、G 酸成分染料はスルホン基による立体障害が大きく寄与するため還元が困難となり、ヒドラゾ化合物を生成するのみとなる。またシェファー酸成分染料はスルホン基による立体障害は考慮されないが、R 酸成分染料のスルホン基に比してアゾ基に対する電子吸引性が小さい。したがってその還元はクロセイン酸成分染料、G 酸成分染料よりも容易に進行するが、R 酸成分染料に比して安定である。またその還元過程もヒドラゾ化合物を生成した後、ゆるやかにアミン類を生成する逐次反応となる。

(昭和 41 年 4 月、日本化学会第 19 年会発表)

終りに本研究を御検討いただいた名古屋大学、小方芳郎教授に感謝申し上げます。

7) Tables of Interatomic Distance and Configuration in Molecular and Ions, London, The Chemical Society Burlington House; Special Edition.

8) 片山, 松浦, 黒木, 小西, 織学誌, 21, 598 (1965).