本研究にさいして、石炭試料を供与された北拓小石鉱業所、羽幌炭別鉱業所、太平洋銘路炭礦、三井砂川鉱業所並びに三菱大夕張鉱業所の皆様に深く謝意を表します。資源技術試験所北海道

支所長栗原一雄氏、同所第二課長 田代襄氏 には万般にわたり御配慮を頂きお礼申し上げます。終始御教導を賜った北海道大学工学部磯部俊郎教授に心から感謝致します。

1-ナフトールとジアゾアニリンとの反応速度ならびに異性体の生成割合^{*1}

(昭和 43 年 2 月 12 日 受理)

岸 本 諭・平 島 恒 亮・真 鍋 修・檜 山 八 郎^{*2}

1-ナフトールにジアゾアニリンを作用すると 4-フェニルアゾ-1-ナフトール (4-体色素と略称) と 2-体色素および 2,4-ビス体色素が生成し、その生成割合は pH とともに変化した。pH が増大するにつれて 4-体色素の生成割合は増加し、pH が 8 以上では 4-体色素の溶解度が増加するため、2,4-ビス体色素の生成割合が急激に増大した。なお、2,4-ビス体色素は主として 4-体色素より生成することが明らかとなった。

また、2-体色素および 4-体色素の生成反応の動力学的研究から 2-体色素の生成反応には塩基触媒効果が認められないが、4-体色素の生成反応ではそれが認められた。

これらの結果より、1-ナフトールの 2-位へのカップリング反応はジアゾニウムイオンが 1-ナフトレートイオンを攻撃し、 σ -コンプレックスを形成する段階が律速段階で、4-位へのカップリング反応は塩基濃度の小なところでは σ -コンプレックスよりの脱プロトン化段階が反応を律速し、塩基濃度が高く pH が 9 付近以上では、むしろ σ -コンプレックスの形成段階が律速段階になることがわかった。

1 緒 言

1-ナフトールにジアゾアニリンを作用すると 4-フェニルアゾ-1-ナフトール (4-体色素と略称) と 2-体色素および 2,4-ビス体色素が生成することは周知のことであるが、その生成割合などに関する詳細は不明であるので、これらを明らかにするため、各 pH 溶液中での異性体の生成割合ならびに反応速度を測定し、あわせて反応温度による影響も調べ、活性化エネルギーならびにエントロピーを求めた。

2 実験および計算

2.1 2-体、4-体および 2,4-ビス体色素の合成と精製

2.1.1 2-体色素の合成と精製 純粋な 1,2-ナフトキノンとフェニルヒドラジンから合成¹⁾した 2-体色素をエチルアルコールから 2 回再結晶して純粋な 2-体色素 {分析値：C=77.4%，H=5.0%，N=11.0% (計算値：C=77.4%，H=4.8%，N=11.3%)}，mp 139°C を得た。

2.1.2 4-体色素の合成と精製 純粋な 1,4-ナフトキノンとフェニルヒドラジンから合成²⁾した 4-体色素を氷酢酸から 2 回再結晶して純粋な 4-体色素 {分析値：C=77.2%，H=4.8%，N=11.2% (計算値：C=77.4%，H=4.8%，N=11.3%)}，mp 206°C を得た。

2.1.3 2,4-ビス体色素の合成と精製 ジアゾアニリンと 1-ナフトールのアルカリ性カップリング反応生成物を 2% 水酸化ナト

リウム水溶液で 3 回可溶分を除去後、クロロホルムとエチルアルコールの混合溶液から 2 回再結晶して純粋な 2,4-ビス体色素 {分析値：C=74.8%，H=4.6%，N=15.7% (計算値：C=75.0%，H=4.6%，N=15.9%)}，mp 193°C を得た。

2.2 検量線の作製

2-体、4-体および 2,4-ビス体色素の 0.01 N NaOH 50% (Vol %) ピリジン水溶液中での可視 (紫外) 吸収スペクトルは図 1 で、定量には 2-体および 4-体色素の極大吸収である 510 m μ の波長、ならびに 600 m μ の波長を用いた。

なお、主成分である 4-体色素の吸収スペクトルの影響で 2,4-ビス体色素の極大吸収波長である 565 m μ より 600 m μ を用いる方が誤差が小さいことが予備実験より判明した。

2.2.1 2-体色素の検量線式 2.1.1 で精製した 2-体色素の 50% ピリジン水溶液中での検量線の式は (1) 式のようになるが、ペーパークロマトグラフィーでの回収率は 75~85% となり、か

図 1 2-体色素 (—○—: 3×10^{-5} mol/l), 4-体色素 (—●—: 3×10^{-5} mol/l) および 2,4-ビス体色素 (—△—: 3×10^{-5} mol/l) の 0.01 N NaOH 50% ピリジン水溶液中での吸収スペクトル

*1 この報文を「1-ナフトール類をアゾ成分とするカップリング反応に関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 Satoshi KISHIMOTO, Tsuneaki HIRASHIMA, Osamu MANABE, Hachiro HIYAMA 大阪市立工業研究所：大阪市北区北扇町。

1) Th. Zinke, H. Bindewald, *Ber.*, 17, 3030 (1884).

2) Th. Zinke, H. Bindewald, *Ber.*, 17, 3026 (1884).

$$x_{2\text{-体}} = 5.51 \times 10^{-5} A_{510} \quad (1)$$

$x_{2\text{-体}}$: 2-体色素の生成量 [mol], A_{510} : 2-体色素の全生成量をペーパークロマトグラフィーで展開分離し, 抽出後, 抽出液を 1 l にしたときの 510 mμ の換算吸光度
なりバラツキ (10%) がある。そこで (2) 式の実験式を用いて回収率を 98~102% に補正した。

$$x'_{2\text{-体}} = 5.51 \times 10^{-5} A_{510} \left(1 + \frac{0.75}{W_p} \right) \quad (2)$$

W_p : ペーパークロマトグラフィー展開後の 2-体色素部分を切り取ったペーパーの重量 (g)

2.2.2 4-体および 2,4-ビス体色素の検量線式 2.1 で精製した 2-体, 4-体および 2,4-ビス体色素の 0.01 N NaOH 50% ピリジン水溶液中 (4-体色素の分解³⁾ を避けるため水酸化ナトリウムを添加) での 510 mμ と 600 mμ の検量線の式は (3) と (4) 式の三元一次方程式となり, 別に 2.2.1 で 2-体色素の生成量 $A'_{510} = 2.27 \times 10^4 x_{2\text{-体}} + 3.12 \times 10^4 x_{4\text{-体}} + 1.81 \times 10^4 x_{2,4\text{-ビス体}}$ (3)

$$A_{600} = 1.33 \times 10^2 x_{2\text{-体}} + 1.67 \times 10^2 x_{4\text{-体}} + 1.66 \times 10^4 x_{2,4\text{-ビス体}} \quad (4)$$

$x_{2\text{-体}}$, $x_{4\text{-体}}$, $x_{2,4\text{-ビス体}}$: 2-体, 4-体および 2,4-ビス体色素の生成量 [mol], A'_{510} , A_{600} : 全生成色素を 1 l に溶解した溶液に相当する 510 mμ および 600 mμ の換算吸光度

$x'_{2\text{-体}}$ を求め, これらから 4-体色素の生成量 $x_{4\text{-体}}$ ((5) 式) ならびに 2,4-ビス体色素の生成量 $x_{2,4\text{-ビス体}}$ ((6) 式) を求めた。

$$x_{4\text{-体}} = 3.22 \times 10^{-5} A'_{510} - 3.51 \times 10^{-5} A_{600} - 0.726 x'_{2\text{-体}} \quad (5)$$

$$x_{2,4\text{-ビス体}} = 6.06 \times 10^{-5} A_{600} - 3.24 \times 10^{-7} A'_{510} - 6.97 \times 10^{-4} x'_{2\text{-体}} \quad (6)$$

2.3 実験および計算方法

pH 3 から 10 までの表 1 の緩衝溶液 (イオン強度 0.25 および 0.50) に純粋な 1-ナフトールを 2°C で 5×10^{-4} mol/l 濃度になるように溶かし, それらについて 2°C 付近で pH を測定。取出量が 2°C 付近で 200 ml になるように目盛り補正したメスフラスコを氷冷しておき, これに 2°C 付近に冷やした各 pH の溶液を標線まで入れ, その内液を氷冷下の 300 ml のビーカーに移す。一方, 氷冷したアニリン塩酸塩 10^{-4} mol/5 ml (アニリンと塩酸のモル比 1:2.4) 水溶液 5 ml と氷冷した亜硝酸ナトリウム 1.1×10^{-4} mol/5 ml 水溶液 5 ml とを氷冷下で混合 (全液量 10 ml) してジアゾ化を行ない, 5 分後にジアゾ液を 2°C でカキマゼ下の 1-ナフトール溶液中に注入。ビーカーに付着したジアゾ液は 20 ml の 1-ナフトールを含まない同じ緩衝溶液で洗浄して加えた。

なお, 反応による pH 変化は 0.1 以下で不変と見なすことが

表 1 実験に用いた緩衝溶液

No.	pH (2°C)	イオン強度 (μ)	緩衝溶液の組成 (mol/l)
1	2.9	0.25	CH ₃ COOH 0.193, CH ₃ COONa 0.00625, KCl 0.244
2	4.2	"	CH ₃ COOH 0.133, CH ₃ COONa 0.0667, KCl 0.183
3	4.3	0.50	CH ₃ COOH 0.133, CH ₃ COONa 0.0667, KCl 0.433
4	5.0	0.25	CH ₃ COOH 0.0667, CH ₃ COONa 0.133, KCl 0.177
5	6.1	"	KH ₂ PO ₄ 0.163, Na ₂ HPO ₄ ·12 H ₂ O 0.0290
6	7.0	"	KH ₂ PO ₄ 0.0359, Na ₂ HPO ₄ ·12 H ₂ O 0.0714
7	8.0	"	KH ₂ PO ₄ 0.00510, Na ₂ HPO ₄ ·12 H ₂ O 0.0816
8	9.4	"	NaHCO ₃ 0.125, Na ₂ CO ₃ 0.0417
9	10.0	"	NaHCO ₃ 0.0464, Na ₂ CO ₃ 0.0679
10	4.1	"	CH ₃ COOH 0.267, CH ₃ COONa 0.133, ピリジン HCl 塩 0.100, KCl 0.0167
11	3.4	"	CH ₃ COOH 2.133, CH ₃ COONa 0.133, KCl 0.117

できた。ジアゾ液注入後一定時間を経過したとき, 濃塩酸 20 ml を加えて反応を停止し, 直ちにグラスフィルター (3 G-4) でろ過。ろ液は常温 (20~25°C) で 1 昼夜放置しても発色しなかった。塩酸を加えることにより, カップリング反応は一応停止すると認められた。

ろ過して得た色素の沈殿は洗浄ろ液が中性になるまで水洗し, ついでグラスフィルターをドライヤーで乾燥後, 純ピリジンで色素をシリンダー型メスフラスコ (0.1 ml 目盛り, 15 ml 内容) 内に溶出 (吸引) せしめ, その容量をよむ。そして, 直ちにその液の一定 ml をとり, これに同 ml の 0.02 N NaOH 水溶液を加えた後, さらに 0.01 N NaOH 50% ピリジン水溶液を加え適当な色素濃度 (吸光度 0.2~0.6) となし 510 mμ と 600 mμ の波長で測色を行ない, 他方, 残部のピリジン液の 0.5 または 1.0 ml をペーパークロマト用口紙 (40×40 cm²) につけ風乾後 4% n-ブチルアルコール含有 10% アンモニア水で一時間展開。展開物を乾燥後, 2-体色素に相当する部分 (R_f 値 0.4 付近, 桃色) を切りとり, これを 50% ピリジン水で抽出 (下降法) し, 抽出液の比色定量すなわち (2) 式より 2-体色素量を求め, これと先に測定した 510 および 600 mμ の吸光度の値を用いて (5) と (6) 式より 4-体および 2,4-ビス体色素量ならびに異性体の生成割合を算出し, ついで (7) 式で全色素の見掛けの生成速度定数

$$-\frac{d(C)}{dt} = k_s (C)^2 \quad (7)$$

(C): 1-ナフトールまたはジアゾアニリンの全濃度

k_s を求め, k_s と生成割合から 2-体および 4-体色素の見掛けの生成速度定数 k_2 および k_4 を算出した。

なお, pH が 7 以下では 2,4-ビス体色素の生成割合はきわめて小さく速度定数の計算に考慮しなくてもよい。

また, 異なる反応温度 10 および 25°C において同様な実験を行ない, 温度変化による異性体の生成割合ならびに見掛けの速度定数の影響を調べ, 同時に活性化エネルギーおよびエントロピーを求めた。

3 結果および考察

各時間ごとの結果の一例は表 2 のようで異性体の生成割合および見掛けの速度定数は各時間ともよく一致したので, 各 pH におけるこれらの平均値を表 3 に示した。

pH が 7 以上になると反応速度はきわめて速く, しかも既報³⁾ で報告したように 4-体色素の分解⁴⁾ を伴い, 速度定数を求める

表 2 各時間の分析値から求めた異性体の生成割合と見掛けの速度定数

No.	pH	時間 (min)	異性体生成割合 (mol%)			見掛けの速度定数 (l/mol·min)		
			2-体	4-体	2,4-ビス体	k_s	k_2	k_4
2	4.2	10	6.7	93.0	0.3	5.5×10	3.7	5.1×10
		30	6.6	93.2	0.3	4.4×10	2.9	4.1×10
		60	7.6	92.2	0.2	5.5×10	4.2	5.1×10
		120	6.3	93.6	0.1	4.8×10	3.0	4.5×10
			(6.8 ± 0.4)	(93.0 ± 0.5)	(0.2 ± 0.1)	{(5.1 ± 0.5) × 10}	{(3.5 ± 0.5) × 10}	{(4.8 ± 0.4) × 10}
4	5.0	5	4.9	94.8	0.3	3.0×10^2	1.5×10	2.8×10^2
		10	4.5	95.2	0.3	3.5×10^2	1.6×10	3.3×10^2
		15	5.2	94.5	0.3	3.2×10^2	1.7×10	3.0×10^2
		30	5.0	94.6	0.4	3.0×10^2	1.5×10	2.8×10^2
			(4.9 ± 0.3)	(94.8 ± 0.3)	(0.3 ± 0.1)	{(3.2 ± 0.2) × 10 ² }	{(1.6 ± 0.1) × 10}	{(3.0 ± 0.2) × 10 ² }

カッコ内は平均値 ± 標準偏差を示す。

表 3 pH 変化による異性体の生成割合と見掛けの速度定数

No.	pH	異性体生成割合 (mol%)			見掛けの速度定数 (l/mol·min)		
		2-体	4-体	2,4-ビス体	k_2	k_4	k_4
1	2.9	9.1	90.2	0.7	1.8	1.7×10^{-1}	1.7
2	4.2	6.8	93.0	0.2	5.1×10	3.5	4.8×10
3 ^{a)}	4.3	6.7	92.4	0.9	4.8×10	3.2	4.5×10
4	5.0	4.9	94.8	0.3	3.2×10^2	1.6×10	3.0×10^2
5	6.1	4.9	94.6	0.5	4.1×10^3	2.0×10^2	3.9×10^3
6	7.0	3.5	95.6	0.9	—	—	—
7	8.0	2.6	96.3	1.1	—	—	—
8	9.4	2.0	92.5	5.5	—	—	—
9	10.0	2.0	86.1	11.9	—	—	—
10	4.1	3.4	96.1	0.5	8.3×10	2.8	8.1×10
11	3.4	5.1	94.4	0.5	9.7	4.9×10^{-1}	9.2

a) No. 3 はイオン強度 0.50, 他はすべて 0.25.

ことができなかった。例えば No. 8 または 9 においては反応時間 1 分で全色素の生成率はジアゾアニリンを基準としてそれぞれ 88, 91% であるが, 30 分ではそれぞれ 67, 80% とかえって低下した。このような高い pH では恐らく数分以内でカップリング反応は完結していると考えられるから, 反応時間の延長に対する全色素の生成率の低下は生成した 4-体色素の分解^{*4}によるものと考えられる。

pH と異性体の生成割合との関係を図 2 に示した。pH が 8 以上で 2,4-ビス体色素が急激に増加し, それに応じて 4-体色素が減少するのは 2,4-ビス体色素になる 4-体色素^{*3}は pH 8 以下ではほとんど不溶であるが, pH 8 以上ではその溶解度が急激に増大するためであると考えられる。

そこで, 4-体色素の生成割合に 2,4-ビス体色素の生成割合を加算した真の 4-体色素の生成割合を示したのが図 2 の点線で, これは pH の増大とともに増加する傾向を示すが, pH 9 以上では著しい変化を示さない。しかし, 4-体および 2-体色素の生成割合を示す曲線はいずれも pH 5 と 6 の間が不連続となり, また, 反応系にピリジンを添加した No. 10 (×印) ならびに酢酸ナ

図 2 pH と生成色素の割合との関係

トリウム濃度の大きい No. 11 (△印) では著しく 2-体色素の生成割合が減少し, 4-体色素の生成割合が増加した。

2-体および 4-体色素の見掛けの生成速度定数の対数値 ($\log k_2$ または $\log k_4$) を pH に対してプロットすると図 3 の関係が得られた。

2-体色素の見掛けの生成速度定数の対数値の pH に対するプロットはピリジンを添加した No. 10 (×印) および酢酸ナトリウム濃度の大きい No. 11 (△印) の点も含めてすべてきれいに一つの直線上に乗り, その直線の勾配はちょうど 1 となっている。

このような関係は Zollinger ら⁴⁾が 2-ナフトール-6-スルホン酸へのジアゾメタニル酸のカップリング反応について得た結果とまったく同じで, カップリング反応の真の反応種が反応系に平衡状態で存在する 1-ナフトレートイオンとベンゼンジアゾニウムイオンであることを示しており, さらにまた, ピリジンおよび酢酸イオン等の塩基の添加がカップリングの反応速度になら影響を与えないことは, 1-ナフトール-4-スルホン酸のカップリングと同様⁵⁾でジアゾニウムイオンが 1-ナフトレートイオンの 2-位

図 3 pH と $\log k_2$ および $\log k_4$ との関係

4) C. Wittwer, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954 (1954).

5) 池田卓雄, 真鍋 修, 檜山八郎, 工化, 71, 552 (1968).

*3 2,4-ビス体色素はこれらの実験条件の範囲内では主として 4-体色素より生成することが次の実験より明らかである。すなわち緩衝溶液 (pH 6.1 または 10.0) 220 ml に 2-体あるいは 4-体色素のピリジン溶液 (1×10^{-5} mol/2 ml) 2 ml を加え飽和 (一部沈殿) 状態とし, これにジアゾアニリン水溶液 (1×10^{-5} mol/10 ml) 10 ml を加え, 2°C で 30 分間反応させ 2,4-ビス体色素の生成量を定量すると pH 6.1 においては 2-体色素よりの 2,4-ビス体色素の生成量は定量誤差以下の微量であるが, 4-体色素よりは 0.01×10^{-5} mol 生成し, pH 10.0 においては 2-体色素よりは 0.08×10^{-5} mol, 4-体色素よりは 0.24×10^{-5} mol の 2,4-ビス体色素が生成した。このことから 2-体色素から 2,4-ビス体色素は pH 6.1 ではほとんど生成せず, pH 10.0 においてはじめて幾分生成したが, このような条件下 (2-体と 4-体の色素量が同じ) でさえ, 4-体色素からの 2,4-ビス体色素の生成量の約 1/3 である。これは 4-体色素の水酸基の酸度定数は 1-ナフトールよりかえって大になるが, 2-体色素のそれはアゾ基との分子内水素結合のため非常に小となるためと解釈される。なお, 2,4-ビス体色素の生成量は酸性側ではきわめて少ないので, 後述の考察に矛盾は生じない。

*4 *3 の実験条件で, 4-体色素の場合において pH 6.1 では 0.05×10^{-5} mol, pH 10.0 では 0.28×10^{-5} mol の色素量が減少したが, 2-体色素の場合には減少が見られなかった事実と考え合わせ, 主として 4-体色素の分解によるものである。

を攻撃して σ -コンプレックスを形成する段階が律速段階であることを示している。

一方、4-体色素の見掛けの生成速度定数の対数値の pH に対するプロットは 2-体色素のときほど良好な直線関係は得られなかった。ビリジン添加 (×印) および酢酸イオンの増加 (△印) の点を除いた 5 点は直線関係にあるが、その直線の勾配は 1 より大となっている。

ビリジンおよび酢酸イオンのような塩基の添加が同一 pH の下でこれらを含まないときより 4-位へのカップリングの速度を大にすることは 1-ナフトールの 4-位へのカップリングは G 酸⁶⁾、1-ナフトール-3-スルホン酸⁷⁾ およびその誘導体⁸⁾ の場合と同様に塩基触媒効果が認められるカップリング反応で、カップリングの機構は次の式のように表わされる。

(8) および (9) 式の反応機構にもとづいて σ -コンプレックス (I) を不安定中間物として定常状態法で速度式を求めれば (10) 式⁹⁾ が得られる。

$$\frac{d(\text{Az})}{dt} = \frac{\frac{k_1}{k_{-1}} \left(\sum_{i=2}^n k_i [\text{Bi}] \right)}{1 + \frac{1}{k_{-1}} \left(\sum_{i=2}^n k_i [\text{Bi}] \right)} \cdot [\text{Ar-N}_2^{\oplus}] [\text{NP}^{\ominus}] \quad (10)$$

ここで Bi は反応系中に存在する塩基で水、水酸イオン、緩衝剤イオン (酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液では酢酸イオン) およびナフトレートイオン等である。

今、 $\frac{1}{k_{-1}} \left(\sum_{i=2}^n k_i [\text{Bi}] \right) \gg 1$ ならば (10) 式は (11) 式となり、塩

$$\frac{d(\text{Az})}{dt} = k_1 [\text{Ar-N}_2^{\oplus}] [\text{NP}^{\ominus}] \quad (11)$$

基触媒効果の認められない場合で、1-ナフトールの 2-位へのカップリング反応がこれに相当する。

また、 $\frac{1}{k_{-1}} \left(\sum_{i=2}^n k_i [\text{Bi}] \right) \approx 1$ のときはすべて塩基触媒効果が認

められる場合で、4-位へのカップリング反応がこれに相当する。系中の酢酸イオン濃度を同じにした pH 5.0 の No. 4 と pH 3.4 の No. 11 の 2 点を結んだ図 3 の直線 (点線) の勾配はちょうど 1 となっていることより pH 6 以下では水酸イオン濃度はきわめて小さく、これの触媒効果はほとんどなく、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液中のカップリング反応においては酢酸イオンと水が主として塩基触媒となっていると考えられる。

したがって、図 3 の No. 1, 2, 3 および 4 の各点を結んだ直線の勾配が 1 より大となっているのは水酸イオンの触媒効果ではなく、pH を増大させるために用いた緩衝剤の酢酸ナトリウムの濃度の増大による酢酸イオンの触媒作用によるものと考えられる。このように考えると図 2 で pH 5 までの 4-体色素の生成割合の増大とそれに応じての 2-体色素の減少は pH の増大によるのではなく、系中の酢酸イオン濃度の増大によるといえる。

また、pH 5 と 6 の間で生成率曲線が不連続となったのは、この間で酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液よりリン酸二水素カリウム-リン酸一水素ナトリウム緩衝溶液と変わり酢酸イオンとリン酸イオンの脱プロトン化能に差があるためと解釈される。pH が 9 付近より高いところでは 2-体および 4-体色素の生成割合はほとんど変化しないのは、このような高 pH においては水酸イオンおよび緩衝剤イオンによる触媒効果が大きくなり、 $\frac{1}{k_{-1}} \left(\sum_{i=2}^n k_i [\text{Bi}] \right) \gg 1$ となって、速度式が (11) 式のように表わされたためと考えられる。カップリング速度に対するイオン強度の影響は図 3 の No. 2 と 3 のプロットの比較より、小さな負の塩効果があることがわかる。これは反応がジアゾニウムイオンとナフトナートイオンの異符号のイオン間の反応であることより予想される結果と一致する。

なお、このような異性体の生成割合ならびに見掛けの生成速度定数は反応温度にも影響され、図 2 に反応温度 25°C における 2-体色素の生成割合 (1 点鎖線) を示し、また 2-体および 4-体色素の見掛けの生成速度定数の温度変化による活性化エネルギーと活性化エントロピーを求めた結果を表 4 に示した。

表 4 2-体および 4-体色素の生成反応における見掛けの速度定数および活性化エネルギーならびにエントロピー

No.	pH	t (°C)	k_2 (l/mol·min)	E_2 (kcal/mol)	ΔS_2^* (cal/mol·deg)	k_4 (l/mol·min)	E_4 (kcal/mol)	ΔS_4^* (cal/mol·deg)
2	4.2	2	3.5	11.7	-18.7	4.8×10	14.0	-17.2
		10	6.4		-18.9	9.9×10		-17.0
		25	2.2×10	13.8	-18.9	2.5×10^2	10.4	-17.4
				(13±1)	(-18.8 ± 0.1)		(12±2)	(-17.2 ± 0.2)
4	5.0	2	1.6×10	15.1	-19.3	3.0×10^2	12.7	-17.2
		10	3.5×10		-19.1	5.8×10^2		-17.0
		25	8.7×10	10.1	-19.5	1.4×10^3	9.8	-17.4
				(13±3)	(-19.3 ± 0.2)		(11±1)	(-17.2 ± 0.2)

カッコ内は平均値 ± 標準偏差を示す。

(昭和 43 年 4 月、日本化学会第 21 年会講演)

- 6) H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1597 (1955).
- 7) R. Ernst, O. A. Stamm, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, 41, 2274 (1954).
- 8) 池田卓雄, 真鍋 修, 檜山八郎, 工化, 71, 522 (1968).
- 9) H. Zollinger, "Azo and diazo chemistry", (1961) p. 236.