図 7 反応速度と温度との関係 (75% NaOH)

3.3 アルカリ融解反応の副生物

アルカリ融解反応生成物を 4% ビリジン：2% 酢酸 (1:1) 水溶液を展開溶媒としてペーパークロマトグラフィーをおこなったとき、アミノ G 酸 ($R_f=0.85$)、 γ 酸 ($R_f=0.61$) のほかに R_f 0.9 と R_f 0.25 に二つの副生物と考えられるスポットが認められた。 R_f 0.9 のスポットは 6-アミノ-2-ナフタリンスルホン酸 I と一致した。I は (5) 式に示すようにスルホン基のイオウ原子への水酸化アルカリの求核攻撃によって生成したものと思われる。

R_f 0.25 のスポットは酸性で黄色のケイ光を発し、ジアゾ化 NW 酸とのカップリング反応あるいは自己カップリング反応によりいずれも紫色に呈色する。 R_f 値、呈色反応その他の性質よりみて、アミノ G 酸 2 分子が結合し、スルホン基の一部が OH 置換を受けたものではないかと思われる。

(昭和 44 年 3 月 31 日、日本化学会第 22 年会講演)

アミノ J 酸のアルカリ融解反応の速度論的研究^{*1,2}

(昭和 44 年 4 月 18 日 受理)

奈良 賢一・真鍋 修^{*3}

前報に報告したのと同じ方法でアミノ J 酸 (6-アミノ-1,3-ナフタリンスルホン酸) の J 酸 (6-アミノ-1-ヒドロキシ-3-ナフタリンスルホン酸) へのアルカリ融解反応について主として反応速度論的にしらべた。水酸化ナトリウムとの反応は 160°C、アルカリ濃度 67.5~80.0%，また水酸化カリウムとの反応では 145°C、62.5~67.5% でおこなった。アルカリ融解反応の速度はアミノ J 酸のモル濃度を [AJ]、水酸化アルカリの活性を a_{MOH} とするとき次式で表わされることがわかった。

$$-d[AJ]/dt = k[AJ] \cdot a_{\text{MOH}}^2$$

この反応の活性化エネルギーは 31.1 kcal. mol⁻¹、活性化エントロピーは -15.2 e. u. であった。アミノ G 酸、アミノ J 酸のアルカリ融解反応の機構について検討し、その反応種は二量体水酸イオンであると考えられる。またアミノ J 酸の反応速度はアミノ G 酸より速く、これはアミノ基による +M 効果による共鳴によって説明されることがわかった。

1 緒 言

前報¹⁾に引続き (1) 式で示されるアミノ J 酸 (6-アミノ-1,3-ナフタリンスルホン酸) の J 酸 (6-アミノ-1-ヒドロキシ-3-ナフタリンスルホン酸) へのアルカリ融解反応について主として速度論的にしらべ、その反応の機構、アミノ G 酸の融解反応の速度と比較し検討した。

2 実験方法

2.1 試料の調製ならびに精製

アミノ J 酸モノナトリウム塩：工業製品のジナトリウム塩を塩

*1 この報文を「芳香族スルホン酸類のアルカリ融解反応の研究 (第 2 報)」とする。

*2 前報 (第 1 報)、奈良 賢一、真鍋 修、工化、72、2282 (1969)。

*3 Kenichi NARA, Osamu MANABE 大阪市立工業研究所：大阪市北区北扇町。

1) 奈良、真鍋、工化、72 2282 (1969)。

酸で中和してモノナトリウム塩とし、水より再結晶後乾燥した。ジアゾ化法による純度 98.7%。

J 酸モノナトリウム塩：工業製品を水からの再結晶により精製後乾燥。カップリング法による純度 100%。

2・2 アルカリ融解反応の方法ならびに分析法

融解反応の装置ならびに方法は前報の場合と同様にしておこなった。水酸化ナトリウムとの反応は 160°C, アルカリ濃度 67.5~80.0%, 水酸化カリウムとは 145°C, 62.5~67.5% である。分析法は前報同様ビリジン・酢酸混合溶媒によるペーパークロマトグラフィーによりアミノ J 酸 (R_f 0.86) と J 酸 (R_f 0.61) を分離し、水で抽出したのち (2) および (3) 式で示すジアゾ化カップリング反応によってそれぞれの色素をつくり、比色定量した。

この場合の回収率はアミノ J 酸 93%, J 酸 97% であった。

3 結果ならびに考察

3・1 アルカリ融解反応の速度

アルカリ濃度を一定にした場合、アミノ J 酸の残存率の対数と時間とは直線関係となり、アミノ J 酸のアルカリ融解反応もアミノ G 酸と同様みかけの一次反応で表わされることがわかった。表 1 にアミノ J 酸の水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムとのみかけの一次反応速度定数 k' の値を示す。

NaOH 濃度 (wt%)	k' (hr ⁻¹) ^{a)}	KOH 濃度 (wt%)	k' (hr ⁻¹) ^{b)}
67.5	0.355	62.5	0.230
70.0	0.461	63.0	0.270
72.5	0.548	65.0	0.438
75.0	0.610	66.0	0.579
80.0	0.912	67.5	0.804

a) 160°C

b) 145°C

3・2 アルカリの種類とその濃度および温度の影響

$\log k'$ と水酸化アルカリのモル濃度の対数値との関係は図 1, 2 に示すようにいずれも直線となり、その傾斜は水酸化ナトリウ

図 1 $\log k'$ と $\log [\text{NaOH}]$ との関係

図 2 $\log k'$ と $\log [\text{KOH}]$ との関係

ムでは 4, 水酸化カリウムでは 12 であって、いずれもアミノ G 酸の場合と同じ傾斜である。すなわちアミノ G 酸とアミノ J 酸がいずれもアルカリ濃度に対し同じ依存性をもつことは両者とも同じ機構で反応していることを示している。そこでモル濃度の代りに活量濃度を使用した。表 2 は Mashovets²⁾ のデータより計算に使用した平均活量の値である。

NaOH 濃度 (wt%)	$a_{\text{NaOH}}^a)$	KOH 濃度 (wt%)	$a_{\text{KOH}}^b)$
67.5	58.1	62.5	384.6
70.0	63.0	63.0	410.2
72.5	68.1	65.0	537.0
75.0	74.0	66.0	615.2
80.0	87.1*	67.5	755.1

a) 160°C, b) 145°C * 印は外挿によって求めた値。

水酸化アルカリの活量の対数と $\log k'$ との関係は図 3, 4 で示すように水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのいずれも傾斜 2 の直線となった。したがってアミノ J 酸のアルカリ融解反応の速度式は (4) 式で表わされることがわかった。

$$-d[\text{AJ}]/dt = k[\text{AJ}] \cdot a_{\text{MOH}}^2 \quad (4)$$

(ただし MOH は NaOH または KOH を表わす)

またアミノ J 酸の 75% 水酸化ナトリウムとの反応の $\log k'$ と $1/T$ との関係より求めた活性化エネルギー ΔE^* および活性化エ

2) V. P. Mashovets, B. S. Krumgal'z, I. A. Dibrov, Zh. Fiz. Khim., 39, 2486 (1966).

図 3 $\log k'$ と $\log a_{\text{NaOH}}$ との関係 図 4 $\log k'$ と $\log a_{\text{KOH}}$ との関係

ントロピー ΔS^* はそれぞれ $31.1 \text{ kcal. mol}^{-1}$ および -15.2 e. u. であった。

3.3 反応機構

前報¹⁾の(4)式および本報の(4)式に示したようにアミノ G 酸およびアミノ J 酸のアルカリ融解反応が水酸化アルカリについて 2 次であることがわかったが、これを説明する反応機構としてつぎの三つの機構が考えられる。

(i) 反応系中で単量体の水酸化アルカリのごく一部が二量体となり、両者の間に(5)式で示される早い平衡が成立し、二量体の水酸化アルカリがより大きな求核反応性を持ち、これが優先的にスルホン基の陽性炭素を求核的に攻撃してゆく機構。

(ii) 単量体の水酸化アルカリのごく一部が M_2O となり、両者の間に(6)式の早い平衡が成り立ち、より反応性の大きい M_2O が求核試薬の真の反応種とする機構。

(ただし M_2O は Na_2O あるいは K_2O を表す)

(iii) 単量体の水酸化アルカリがスルホン基と結合した陽性炭素原子を求核的に攻撃して中間に σ 錯体を形成し、この σ 錯体にさらに水酸化アルカリの単量体が反応してプロトンを引き抜き、それから SO_3^{2-} が脱離する。最後の SO_3^{2-} の脱離過程が反応の律速段階であるとする(7)式で示したような機構。(7)式では反応種の水酸化アルカリ単量体はイオン対ではなく水酸イオンと

して表わしている。

反応機構(i)および(ii)で反応種と考えた水酸化アルカリ二量体および M_2O の存在は水酸化アルカリの気体のマスペクトル³⁾および赤外線吸収スペクトル⁴⁾において少量ではあるが存在することが確かめられている。また高濃度の水酸化アルカリの活量の変化からも二量体の生成が考えられている。したがって水が存在する高濃度アルカリ中において二量体の生成は十分に考えられるが、 M_2O の生成はそれが高温の気体のマスペクトルでも二量体と比べてさらに非常に少量であり、また(6)式の反応よりわかるように水が存在する系でのその存在の可能性はきわめて少ないと考えられる。ここで求核試薬となり得て、しかも水と水酸化アルカリが等モル付近の高濃度の水酸化アルカリ中で存在し得ると考えられるアニオンには、2種の粒子の結合したものでを考えるとつぎの6種が考えられる。

すなわち I に水和水酸イオン、II ははだかの水酸イオン、III は二量体水酸イオン、IV は水和 O^{2-} イオン、V は O^{2-} と水酸イオンの錯体、VI ははだかの O^{2-} イオンである。その構造と荷電よりみてそれらの求核反応性の順序は $\text{VI} > \text{V} > \text{IV} > \text{III} > \text{II} > \text{I}$ であるといえる。ここで後にのべる理由とさらに前にのべたように O^{2-} の存在する可能性がきわめてうすいことより考えて VI, V, IV を除けば、存在し得るイオン種のうち III の水酸化アルカリの二量体イオンが最大の求核反応性をもっていると考えられ(i)の機構を支持する。

(ii) の反応機構に一致する速度式はアミノ G 酸あるいはアミノ J 酸のモル濃度を $[\text{S}]$ 、水酸化アルカリ水溶液中の水酸化アルカリおよび水の活量をそれぞれ a_{MOH} 、 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ とすれば(8)式で与えられる。

$$v = k \frac{[\text{S}] \cdot a_{\text{MOH}}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8)$$

3) R. F. Porter, R. C. Schoomaker, *J. Phys. Chem.*, **62**, 234 (1958); R. C. Schoomaker, R. F. Porter *J. Chem. Phys.*, **28**, 454 (1958).

4) L. H. Spinar, J. L. Margrave, *Spectrochim. Acta*, **12**, 244 (1958).

ここで水の活量は高濃度水酸化アルカリ中では一定でなく、アルカリの濃度の変化とともに大きく変化し、その値は Mashovets ら⁵⁾ によって与えられている。アルカリ融解反応がこの機構すなわち (8) 式の数式にしたがうならば、みかけの速度定数 k' は (9) 式の関係にあるはずで、 $\log k'$ を ($2 \log a_{\text{MOH}} - \log a_{\text{H}_2\text{O}}$) に対してプロットして得られる直線の傾斜は、1 となるはずである。

$$\log k' = 2 \log a_{\text{MOH}} - \log a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (9)$$

実験データを (9) 式に適用してみると、図 5, 6 に示すように、アミノ G 酸、アミノ J 酸のいずれもその傾斜は水酸化ナトリウムで 0.5、水酸化カリウムでは 0.4 と 1 より小さくなり (ii) の機構と矛盾した。

図 5 $\log k'$ と $2 \log a_{\text{NaOH}} - a_{\text{H}_2\text{O}}$ との関係
○: アミノ G 酸 ●: アミノ J 酸

図 6 $\log k'$ と $2 \log a_{\text{KOH}} - a_{\text{H}_2\text{O}}$ との関係
○: アミノ G 酸 ●: アミノ J 酸

- 5) V. P. Mashovets, B. S. Krumgal'z, I. A. Dibrov, R. P. Matveeva, *Zh. Prikl. Khim.*, 38, 2342 (1965).

(iii) の機構の (7) 式を定常状態法で解いて k_3 に比べて k_{-1} およびプロトリスの反応である k_2 および k_{-2} が非常に大きいとして速度式を求めると (10) 式が得られる。

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_{-1} \cdot k_{-2}} \cdot \frac{[S] \cdot a_{\text{MOH}}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (10)$$

これは (ii) の機構のときの速度式 (8) 式と全く同一の速度式で実験結果と一致しない。

以上のことより機構 (i) がアミノ G 酸、アミノ J 酸のアルカリ融解反応の実験結果を最もよく説明する機構であることがわかった。

3.4 アミノ G 酸とアミノ J 酸の反応速度の比較

同一アルカリ濃度および温度条件でのアミノ G 酸とアミノ J 酸との反応速度を比べると、たとえば 75% 水酸化ナトリウム中では表 3 に示すようにアミノ J 酸はアミノ G 酸より約 7 倍早いことがわかった。いまアミノ基の +M 効果を考慮した共鳴構造式はアミノ G 酸は (11) 式、アミノ J 酸は (12) 式で表わされる。したがってアミノ G 酸では OH 置換をうける位置が不活性化されるが、アミノ J 酸では、そのような位置のないことより説明される。

表 3 アミノ G 酸とアミノ J 酸の反応速度の比較

k'_{AG}	k'_{AJ}	$k'_{\text{AG}}/k'_{\text{AJ}}$
0.180 ^{a)}	1.248 ^{a)}	6.93
0.415 ^{b)}	2.845 ^{b)}	6.86

a) 170°C, b) 180°C

(昭和 44 年 3 月 31 日, 日本化学会第 22 年会講演)