脂肪族スルホン酸塩のアルカリ溶融反応の熱分析

(昭和45年9月8日受理)

中西 三郎・吉村 太^{*1}

脂肪族スルホン酸ナトリウムのアルカリ溶融反応を熱天秤を用いて研究した。

アルカリ溶融反応の開始温度は、用いたアルカリの塩基性によって異なり、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの順に低くなった。また最大減量速度を示すときの温度とスルホン酸塩の ν_{C-S} の波数との間には、エタンスルホン酸を除き、直線関係がみられた。また一級スルホン酸塩については、最大減量速度温度と β -炭素につくアルキル基の Taft の置換基定数との間にも直線関係がみられた。

これらの結果から、アルキルスルホン酸のアルカリ溶融反応による脱離反応は、スルホン酸基と β -水素との解離の容易さに関係すると考えられた。

1 緒 言

脂肪族スルホン酸塩のアルカリ溶融反応では、脱離反応をしてオレフィンが生成することは古くから知られている。しかしこの反応機構に関する研究は少ない。

最近、Brindley¹⁾ は、*n*-ブタンスルホン酸ナトリウムと水酸化ナトリウム水溶液とをオートクレーブ中で反応させ、主生成物は1-ブテンと2-ブテンの混合物であったと述べている。また Nakagawa ら²⁾ は、*n*-オクタン-1-スルホン酸ナトリウムの種々のアルカリとの溶融反応で、*n*-オクテン-1 のほかに種々の内部オレフィンが生じたと述べている。これらの報告は、いずれも β 脱離反応であると推定している。

著者らは熱天秤を用い、構造の異なる種々のスルホン酸ナトリウムのアルカリ溶融反応によって生じた加熱減量の測定から、反応温度におよぼすスルホン酸塩の構造とアルカリの影響について調べ、それらの関係から反応機構について考察した。

2 実験および結果

2.1 スルホン酸塩の合成

メタンスルホン酸ナトリウム、エタンスルホン酸ナトリウム、*n*-プロパンスルホン酸ナトリウム、*i*-プロパンスルホン酸ナトリウム、*n*-ブタンスルホン酸ナトリウム、*i*-ブタンスルホン酸ナトリウム、*s*-ブタンスルホン酸ナトリウムおよび *t*-ブタンスルホン酸ナトリウムの合成は既報³⁾ のとおりである。

α -フェニル-エタンスルホン酸ナトリウムは、Karasch ら⁴⁾ の方法にしたがって合成した。

β -フェニル-エタンスルホン酸ナトリウムは β -フェニル-エチルブロミドと亜硫酸ナトリウムとのストレッカー反応によって合成した。

2.2 熱天秤によるスルホン酸塩の熱分解とアルカリ溶融反応の分析

熱天秤は島津製作所製（感量 1mg）のものをを用い、径 20mm、

高さ 20 mm の円筒状白金容器に試料を入れ、減圧 1 mmHg 下で、一定昇温速度 (3°C/min) で加熱した。

スルホン酸ナトリウムの熱分解の場合は試料 50 mg を用いた。アルカリ溶融反応の場合は、試料 50 mg と試料に対し 3 mol 倍量のアルカリを粉碎混合し、白金容器に入れた。試料とアルカリとの混合仕方によってアルカリ溶融反応の開始温度に大きな影響を与えるので、試料とアルカリとの粉碎と混合はできる限り十分に行ない、同一条件で 2 回以上実験を行なって、実験の再現性を確かめた。なおアルカリとして水酸化カリウムと水酸化ナトリウムとの混合物を用いた場合は、その混合重量比を 2 対 3 とした。

スルホン酸塩のアルカリ溶融反応で、水酸化ナトリウムを用いた場合は、いずれも反応開始温度付近で烈しく発泡し、熱分析は不可能であった。しかし水酸化カリウムを用いると良好な結果がえられた。

スルホン酸塩のアルカリ溶融反応の加熱温度に対する減量関係を、水酸化カリウムを用いたものについて、メタン-、エタン-、*n*-プロパンおよび *i*-プロパンスルホン酸を図 1 に、*n*-ブタン-、*i*-ブタン-、*s*-ブタン- および *t*-ブタンスルホン酸を図 2 に、 α -フェニル-エタン-および β -フェニル-エタンスルホン酸を図 3 に示した。

これらの図において、100~200°C にみられる減量はアルカリに含まれていた水の蒸発によるもので、200°C 以上にみられる減量が脱離反応によって生じたオレフィンの減量によるものである。

図 1 スルホン酸塩と水酸化カリウムとの溶融反応の減量曲線

○：メタンスルホン酸ナトリウム，●：エタンスルホン酸ナトリウム，●：*n*-プロパンスルホン酸ナトリウム，△：*i*-プロパンスルホン酸ナトリウム

*1 Saburo NAKANISHI, Futoru YOSHIMURA 大阪府立大学工学部：堺市百舌鳥梅町。

1) P. B. Brindley, *J. Chem. Soc., C*, 163 (1966).

2) T. Nakagawa, K. Miyajima, T. Uno, *J. Gas Chromatog.*, 6, 292 (1968).

3) 中西, 吉村, 工化, 73, 323 (1970).

4) M. S. Karasch, E. M. May, F. R. Mayo, *J. Org. Chem.*, 4, 175 (1939).

図 2 スルホン酸塩と水酸化カルシウムとの熔融反応の減量曲線

○: *n*-ブタンスルホン酸ナトリウム, ●: *i*-ブタンスルホン酸ナトリウム,
●: *s*-ブタンスルホン酸ナトリウム, △: *t*-ブタンスルホン酸ナトリウム

図 3 スルホン酸塩と水酸化カルシウムとの熔融反応の減量曲線

○: α -フェニル-エタンスルホン酸ナトリウム
●: β -フェニル-エタンスルホン酸ナトリウム

る。ただし図3の β -フェニル-エタンスルホン酸では水とオレフィンの減量が重なった。また図中の点線は、反応時に試料が発泡し容器からあふれ出たために、測定不可能になったものである。

それぞれのスルホン酸塩の熱分解とアルカリ熔融反応の開始温度、最大減量速度温度、終結温度および反応が終結したときの減量率を表1に示した。表1における記述のないものは、反応時に試料が発泡もしくはとびはねて測定できなかったものである。最大減量速度温度 (T_{max}) は、減量微分曲線の最大値を与えたときの温度である。また減量率のカッコ内の数字は、(1)式のように脱離反応で水が生成するので、全部がオレフィンにまで分解したときのオレフィンと水の理論減量率である。

(ただし、Mはアルカリ金属)

なおアルカリのみの加熱減量は 100~200°C での水の蒸発による減量のみであることを空実験によって確かめた。

表1において、熱分解の減量率がいずれも理論減量率より大きい。この原因は、生成ガスに亜硫酸ガスを含むためである。

またアルカリ熔融反応では、減量率に少しばらつきがみられたが、ほぼ理論値に近い。

なお反応生成ガスには、亜硫酸ガスは認められず、また反応残

表 1 スルホン酸ナトリウムの熱分解とアルカリ熔融反応

No.	スルホン酸ナトリウム	反応とアルカリの種類	反応開始温度 (°C)	最大減量速度温度 (°C)	反応終結温度 (°C)	減量率 (wt%)
1	メタン	熱分解 KOH	390±1 250±2	— —	— —	— —
2	エタン	熱分解 KOH	395±1 200±2	409±1 210±1	428±1 240±1	43±2 30±5(35)
3	<i>n</i> -プロパン	熱分解 KOH	405±1 250±2	— 207±1	— 300±2	— 40±1(41)
4	<i>i</i> -プロパン	熱分解 KOH	418±2 205±2	472±1 240±1	500±4 300±3	52±4 39±2(41)
5	<i>n</i> -ブタン	熱分解 KOH NaOH KOH+NaOH	380±1 260±2 290±3 260±2	— 275±2 — —	— 360±3 — —	— 43±2(46) — —
6	<i>i</i> -ブタン	熱分解 KOH NaOH KOH+NaOH	380±1 290±2 358±2 280±1	420±1 320±1 — —	480±3 380±3 — —	53±4 44±3(46) — —
7	<i>s</i> -ブタン	熱分解 KOH NaOH KOH+NaOH LiOH	405±1 245±2 260±3 242±2 309±1	423±1 250±2 — — 357±1	450±2 318±4 — — 380±3	59±3 42±3(46) — — 43±3(46)
8	<i>t</i> -ブタン	熱分解 KOH NaOH KOH+NaOH	380±1 200±2 260±2 200±1	408±1 225±2 275±2 244±1	415±1 280±3 285±1 300±3	57±4 40±5(46) 44±3(46) 41±3(46)
9	α -フェニル-エタン	熱分解 KOH	365±1 185±3	401±1 200±2	440±3 220±2	68±4 53±4(59)
10	β -フェニル-エタン	熱分解 KOH	385±2 100±5	419±1 120±2	480±3 150±2	61±4 —

渣には、ヨウ素酸化滴定により、多量の亜硫酸イオンが検出された。

3 考 察

アルキルスルホン酸ナトリウムの熱分解は、いずれも 365°C 以上の高温で始まり、反応生成ガス中には炭化水素のほか亜硫酸ガスを含み、反応後の残渣が黒色でタール状物質を生じるなど、複雑な反応がおこる。したがってスルホン酸の構造の相違による反応温度、加熱減量などには一定の関係はみられなかった。

一方、スルホン酸塩のアルカリ熔融反応の開始温度は表1のように熱分解開始温度より 100°C 以上も低く、生成ガス中には亜硫酸ガスは含まず、加熱減量は理論加熱減量に等しく、反応残渣は白色でタール状物質は含まれなかった。これらのことから反応温度がかなり高温であるにもかかわらず、熱分解とはまったく異なり、複雑な反応は併起しないと考えられた。

3.1 反応開始温度とアルカリの種類との関係

スルホン酸のアルカリ熔融反応がイオン反応であると考え、反応の容易さはアルカリの塩基性によって影響されると予想される。そこで *n*-ブタン-, *i*-ブタン-, *s*-ブタン-および *t*-ブタンスルホン酸について、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムと水酸化ナトリウム混合物を用いた場合の反応開始温度をみると表1のように、水酸化カリウムの方が反応開始温度は低くなる。また *s*-ブタンスルホン酸についてみると、水酸化ナトリウムより反応開始温度が高い。これらのことからアルカリの塩基性の大きいものほど開始温度は低くなる。長井⁵⁾も芳香族スルホン酸塩のアルカリ熔融反応で、水酸化カリウムがナトリウムより反応温度を低くしたと述べている。また Nakagawa ら²⁾は、*n*-オクタン-1-スルホン酸塩について、反応開始までの時間が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの順に短か

5) 長井, 工化, 69, 448 (1966).

くなったことから、反応開始温度がこれらのアルカリの順に低くなると推定した。

アルカリ溶融反応は、アルカリの溶融状態で反応し、アルカリの融点の低いものほど反応温度は低くなるものと予想されたが、アルカリの融点は、水酸化カリウムと水酸化ナトリウムの混合物が約 180°C、水酸化ナトリウムが 318°C、水酸化カリウムが 380°C、水酸化リチウムが 450°C であって、水酸化カリウムは水酸化ナトリウムおよび水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの混合物よりも融点が高く、予想に反する。しかし熱天秤と同じ条件のもとで、スルホン酸塩とアルカリとの混合物を白金ボートに入れ、パイレックスガラス管中で、反応時の状態を肉眼で観察すると、水酸化カリウムの場合でも反応時は明らかに溶融状態であって、水酸化カリウムの融点降下がみとめられた。

3・2 最大減量速度温度と ν_{C-S} または置換基定数との関係

スルホン酸塩の熱分解の開始温度は、スルホン酸塩の構造による差異は小さい。たとえば *n*-ブタン-, *i*-ブタン- および *t*-ブタンスルホン酸の熱分解開始温度はいずれも 380°C である。一方、アルカリ溶融反応の T_{max} は表 1 のように、スルホン酸の構造によって大きな差異がみられた。また加熱減量は理論減量に一致し、溶融反応はオレフィンを生じる脱離反応であるから、 T_{max} はスルホン酸塩の C-S 結合力に関係があると思われる。この関係をみるために、 T_{max} (絶対温度) をスルホン酸塩の赤外吸収スペクトルの ν_{C-S} の波数³⁾ に対してプロットすると図 4 となり、エタ

図 5 最大減量速度温度と σ^* との関係

図中の番号は表 1 の化合物番号

ンスルホン酸を除き、ほぼ直線関係がみられた。したがってスルホン酸基の解離の容易さが ν_{C-S} に関係する。なお図 4 で α および β -フェニル-エタンスルホン酸については、これらの ν_{C-S} の正確な波数がわからないので省略した。またメタンスルホン酸の T_{max} は、発泡し測定不可能になったときの温度をとった。

ところで、図 4 の結果から T_{max} は C-S 結合の切れ易さのみに依存するとは考えられない。すなわち 3・1 で述べたように、反応開始温度はアルカリの塩基性に依存すること。また図 4 において、エタンスルホン酸がその ν_{C-S} から予想される T_{max} よりかなり低い温度であること。さらにフェニル基を有するエタンスルホン酸では、 β -フェニルエタンスルホン酸の反応開始温度および T_{max} が α -フェニルエタンスルホン酸より低いことである。これらのことは、 β 水素の切れ易さ、つまり β 水素の酸性度が影響をおよぼしていることが考えられる。そこでこのスルホン酸塩の最大減量速度は等しくないが、一級スルホン酸について、 T_{max} を β 炭素につく置換基の Taft の σ^* の和に対してプロットすると、図 5 のようにほぼ直線関係がえられた。なお β -フェニルエタンスルホン酸では、その σ^* から予想される T_{max} よりかなり低いのは、 β 水素の解離によって生じる β 炭素上のアニオンがフェニル基と共鳴安定化するためと思われた。以上のように考えるとアルカリ溶融反応は、 β 脱離 すなわち E2 反応のように推定された。

図 4 最大減量速度温度と ν_{C-S} との関係

図中の番号は表 1 の化合物番号