2,6-ジクロルメチル-*p*-クレゾールと *o*-および *p*-クレゾールとの硬化反応^{*1,*2}

(昭和42年8月1日受理)

石井 敬一郎^{*3}・中塚 隆三^{*3}・垣内 弘^{*4}

一般に、2官能性と考えられている *o*-および *p*-クレゾールは2,6-ジクロルメチル-*p*-クレゾールとの反応において、四塩化スズ等の触媒量を増すと、ゲル化する。しかも触媒量が増すと、ゲル化点の反応率は低下する。

o-クレゾールの場合、ルイス酸触媒では、ほぼ2~3官能基反応の場合の反応率でゲル化するが、硫酸触媒では、*p*-クレゾールの場合と同様に、高触媒濃度を除いては、ゲル化するのに高反応率を要する。これは分子内反応によるものと考えられる。

クレゾールの *o*-, *p*-位以外の第3の官能基としては、メントールとベンジルクロリドとの反応により、*m*-位が働いていることが推定された。

1 緒 言

熱硬化性樹脂における硬化反応機構を解明する方法として、ゲル化論的取扱いは、Flory¹⁾の理論を改良、応用して、ポリエステル、エポキシ樹脂等の分野で展開されてきた。

井本(英)²⁾、井上³⁾らは、これらの理論をフェノール樹脂の分野に導入することを試みたが、フェノール核の各位置の反応性の相違を考慮した取り扱いが検討されていない。この点に注目して、フェノール類の各反応位置の反応性の相違が、ゲル化点の反応率にどのように影響するかを前報^{4,5)}までに報告した。

その中で、ある一定の反応条件下における2,6-ジクロルメチル-*p*-クレゾール(DCMC)と、一般に2官能性と考えられている *o*-クレゾール(*o*-C)との反応系では、ゲル化論的に、3官能性のフェノール類とはほぼ同様なゲル化をするのに対し、*p*-クレゾール(*p*-C)ではゲル化しなかった。さらに、電子供与性の大きい *o*-アルキル置換フェノールでも、*o*-クレゾールと同様にゲル化するが、*o*-クロルフェノール、*p*-アルキル置換フェノールではゲル化しなかった。

フェノールとホルムアルデヒドとの初期反応において、反応系内のpHが変わると、フェノール核の各位置の反応性比が変わることは、井上⁶⁾、堀内⁷⁾らによって報告されている。これらの反応性比が変わることは、ゲル化点の反応率にも影響するので、その一つの因子と考えられる触媒の影響を中心に、*o*-および *p*-クレゾールのゲル化の相違について検討した結果を

報告する。

2 実 験

2.1 ゲル化点の反応率

2,6-ジクロルメチル-*p*-クレゾールは文献⁸⁾記載の方法により合成し、他は市販品を常法により精製して用いた。四塩化スズ触媒溶液は前報⁴⁾に記載したが、他の触媒溶液もこれに準じて調整、使用した。反応装置、実験方法は前報と同様であるが、ゲル化点付近では反応系内の様子がわからなくなるので、発泡しはじめた点をゲル点とした。

2.2 ゲル化物の分析

ゲル化物をアセトンにて8時間還流抽出を行ない(2回)、さらに室温で2回アセトン洗浄して不溶物を取り出し、減圧乾燥した。

図1 メントールとベンジルクロリドとの反応生成物

このものは不融で、ナトリウム溶融法によって窒素は検出されなかった。溶媒のニトロベンゼンはゲル化物中に含まれてはいない。

灰分の測定^{*5}結果は、(a)^{*6} 0.34% (赤色)、(b)^{*6} 0.30% (黒褐色)、(c)^{*6} 0.67% (褐色)で、触媒が分子間の架橋に何らかの型で関与しているとは考えられない。

赤外吸収スペクトルには、フェニルメチレンエーテル型の結合の吸収に相当する1270~1230 cm⁻¹の範囲に、エーテル結合の生成を確認するだけの吸収は存在しなかった。

2.3 メントールとベンジルクロリドとの反応

メントール 10.0 g, ベンジルクロリド 93 g, ニトロベンゼン

*1 この報文を「フェノール樹脂の硬化反応に関する研究(第3報)」とする。

*2 前報(第2報)、垣内 弘、石井敬一郎、工化、70、1238 (1967)。

*3 Keiichiro ISHII, Ryuzo NAKATSUKA, 住友ベークライト株式会社中央研究所：横浜市戸塚区秋葉町。

*4 Hiroshi KAKIUCHI, 横浜国立大学工学部応用化学科：横浜市南区大岡町

1) P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 63, 3083 (1941)。

2) 井本(英), 高分子展望, 2, 226 (1950)。

3) 井上, 泉, 高分子化学, 9, 191 (1952)。

4) 垣内, 石井, 工化, 70, 1235 (1967)。

5) 垣内, 石井, 工化, 70, 1238 (1967)。

6) 井上, 巳波, 安東, 工化, 60, 1591 (1957)。

7) 堀内, 工化, 66, 1379 (1963)。

*5 空气中, 800°C, 30分加熱した。

*6 (a), (b), (c) は表2のNo. 5. 6. 7。

8) E. Ziegler, Ber., 77 B 731 (1944)。

50 ml の混合溶液に窒素ガスを通じながら、四塩化スズ触媒溶液 (四塩化スズ 1 ml/ニトロベンゼン 99 ml) 20 ml を添加して、39°C, 21 時間反応を行なった。

反応混合物の後処理は図 1 に示した。C, D は表 1 より、ジベンジルメシトール、モノベンジルメシトールである。

表 1 C と D の分析値 (図 1)

		融 点 (°C)	元素分析 (%)		分子量 ^{*7}
			C	H	
C	実 測 値	108~109	87.56	7.62	291
	文献または計算値	111 ⁹⁾	87.30	7.65	316
D	実 測 値	60~61	84.74	8.03	225
	文献または計算値	59~59.5 ⁹⁾	84.91	8.02	226

ベンジルメシチルエーテルは、図 1 の A, B について、ガスクロマトグラフィー^{*8}、液体クロマトグラフィー^{*9}にて分離を試みたが、確認されなかった。

3 結果および考察

四塩化スズ触媒による *o*-, *p*-クレゾールと 2,6-ジクロルメチ

図 2 四塩化スズ触媒による *o*-, *p*-クレゾールのゲル化

○: *o*-クレゾール, ●: *p*-クレゾール, △: 半ゲル状,
□: まだゲル化していない

DCMC 2.00 g (9.75 mmol), *o*-または *p*-クレゾール 0.702 g (6.51 mmol), モル比 ([DCMC]/[*o*-または *p*-C])=1.5, 溶媒ニトロベンゼンは触媒溶液と合せて 20.5 ml になるように添加
SnCl₄ 触媒溶液: SnCl₄ 1.0 ml/ニトロベンゼン 99 ml
反応温度 39~40°C

$$\text{ゲル化点の反応率} = \frac{[\text{脱塩酸量}]}{[\text{DCMC}]_0 \times 2} \times 100 (\%)$$

図 3 塩化第二鉄触媒による *o*-, *p*-クレゾールのゲル化

FeCl₃ 触媒溶液: FeCl₃ 1.4 g/ニトロベンゼン 99 ml.

ル-*p*-クレゾールとの反応結果を図 2 に示した。

触媒量が増加すると、ゲル化点の反応率はやや低下し、さらに触媒量が増すと、急激に反応率は低下する。*p*-クレゾールは *o*-クレゾールよりも高反応率でゲル化し、しかもより過激な条件を必要とする。

図 4 三フッ化ホウ素エーテラート触媒による

o-, *p*-クレゾールのゲル化

BF₃(OEt₂) 触媒溶液: BF₃(OEt₂) 11.0 ml/ニトロベンゼン 89 ml

図 5 硫酸触媒による *o*-, *p*-クレゾールのゲル化

H₂SO₄ 触媒溶液: H₂SO₄ 4.7 ml/ニトロベンゼン 95.3 ml.

図 6 ゲル化時間とゲル化点の反応率との関係

○: SnCl₄ 触媒 △: FeCl₃ 触媒 □: BF₃(OEt₂) 触媒 ◇: H₂SO₄ 触媒
○: *o*-クレゾール ●: *p*-クレゾール

*7 ジオキサン溶媒による氷点降下法。

9) F.M. Elkobaisi, W.J. Hickinbottom, J. Chem. Soc., 1960, 1286.

*8 カラム (ジ-ノニルフタレート 60~80 メッシュ 島津製) 1 m. カラム温度 170°C, ヘリウム 75 ml/min.

*9 カラム (活性アルミナ, 径 2.5 cm 高さ 20.5 cm), 溶媒として、石油エーテル、ベンゼン、酢酸エチルを使用。

これは、塩化第二鉄、三フッ化ホウ素エーテラートでも同様に認められ、図 3、4 に示した。

しかし、硫酸の場合には、硫酸量が少し減少すると、非常にゲル化しにくくなる(図 5)。無触媒、トリクロル酢酸等の場合には長時間反応させてもゲル化しない。(表 2)

以上の実験をゲル化時間とゲル化点の反応率との関係でプロットすると(図 6)、*o*-クレゾール、*p*-クレゾールはそれぞれの曲線上に並び、触媒の種類による相違は、ただ触媒活性の違いだけとなるが、*o*-クレゾールの場合の硫酸触媒はわずかな減量でゲル化時間が非常に長くなり、ゲル化にはかなりの高反応率を要する。

なお、ゲル化時間が短くなると、急激に反応率が低下しているが、これは反応して生成した塩化水素が、窒素ガスによって、アルカリ水溶液まで十分送られていないための実験誤差が含まれている。

このように、*o*-クレゾールと *p*-クレゾールの間には、官能基の反応性に相違があると考えられるので、モル比とゲル化点の反応率との関係を求めたところ、(図 7) *o*-クレゾールは Flory¹⁾ の 2~3 官能基反応の式とほぼ一致するのに対し、*p*-クレゾールはかなり高反応率側にずれている。

これらのクレゾールがゲル化するためには、相手の 2,6-ジクロルメチル-*p*-クレゾールのクロルメチル基が分子当り 2 個、す

表 2 *o*-, *p*-クレゾールのゲル化反応

No.	DCMC g	<i>o</i> -または <i>p</i> -C (g)	モル比 [DCMC]/ [<i>o</i> -または <i>p</i> -C]	触媒溶液 (ml)	ゲル化時間 (hr. min)	ゲル化点の 反応率 (%)
1	2.005	<i>o</i> -C	1.50	—	171.00	65.2*
2	1.996	"	1.52	CCl ₃ COOH	4.0	77.15
3	2.004	"	1.49	"	10.0	29.24
4	2.012	"	1.52	<i>p</i> -TS	0.5	6.15
5	1.997	"	1.50	FeCl ₃	10.0	直ちにゲル化
6	1.997	<i>p</i> -C	1.51	"	2.0	1.08
7	2.004	<i>o</i> -C	1.49	BF ₃	1.0	8.57

p-TS (p-トルエンスルホン酸) 触媒溶液: *p*-TS 15.5 g/ニトロベンゼン 84.5 ml, 難溶のためアセトン 0.5 ml 添加, CCl₃COOH 触媒溶液: CCl₃COOH 14.1 g/ニトロベンゼン 85 ml*: 未ゲル。

図 7 モル比とゲル化点の反応率との関係

(*) Flory の 2~3 官能基反応式より求められる値
o-C は SnCl₄ 触媒溶液 0.5 ml, *p*-C は触媒溶液 2.0 ml 使用した
 (他の条件記号等は図 2 と同じ)

表 3 ゲル化式

モデル

ゲル化
化学量論式 α と k_B/k_C との関係

I	$A-A + B \begin{smallmatrix} \overline{A} \\ \overline{C} \end{smallmatrix} B$	$\frac{2\alpha\beta(\beta+2\gamma)}{2\beta+\gamma} = 1$ $3\alpha = 2\beta + \gamma$ $(1-\beta) = (1-\gamma)^{k_B/k_C}$	$k_B = k_C, \alpha = 0.707$ $k_B \neq k_C,$ $\frac{k_B}{k_C} = \frac{\log(1-\alpha - \sqrt{\alpha^2 - \frac{1}{2}})}{\log(1-\alpha + 2\sqrt{\alpha^2 - \frac{1}{2}})}$
II	$A-A + B \begin{smallmatrix} C \\ \overline{C} \end{smallmatrix} B$	$\frac{\alpha[(\beta+\gamma)^2 + 2\beta\gamma]}{(\beta+\gamma)} = 1$ $3\alpha = 2(\beta + \gamma)$ $(1-\beta) = (1-\gamma)^{k_B/k_C}$	$k_B = k_C, \alpha = 0.667$ $k_B \neq k_C$ $\frac{k_B}{k_C} = \frac{\log(1 - \frac{3}{4}\alpha - \sqrt{\frac{27}{16}\alpha^2 - \frac{3}{4}})}{\log(1 - \frac{3}{4}\alpha + \sqrt{\frac{27}{16}\alpha^2 - \frac{3}{4}})}$
III	$A \begin{smallmatrix} \overline{A} \\ \overline{C} \end{smallmatrix} A + B \begin{smallmatrix} \overline{A} \\ \overline{C} \end{smallmatrix} B$	$\frac{2\alpha\{3\gamma(1-\gamma) + 2\beta(\beta+2\gamma)\}}{(4\beta+5\gamma)(1-\gamma)} = 1$ $6\alpha = 4\beta + 5\gamma$ $(1-\beta) = (1-\gamma)^{k_B/k_C}$	$k_B = k_C, \alpha = 0.621$ $k_B \neq k_C,$ $\frac{k_B}{k_C} = \frac{\log(\frac{23}{13} - \frac{22}{13}\alpha - \sqrt{\frac{500\alpha^2 - 100\alpha - 125}{338}})}{\log(\frac{5}{13} + \frac{2}{13}\alpha + \sqrt{\frac{500\alpha^2 - 100\alpha - 125}{338}})}$
IV	$A \begin{smallmatrix} \overline{A} \\ \overline{C} \end{smallmatrix} A + B \begin{smallmatrix} C \\ \overline{C} \end{smallmatrix} B$	$\frac{2\alpha\{3\gamma(1-\gamma) + 2(\beta+\gamma)^2 + 4\beta\gamma\}}{(4\beta+7\gamma)(1-\gamma)} = 1$ $6\alpha = 4\beta + 7\gamma$ $(1-\beta) = (1-\gamma)^{k_B/k_C}$	$k_B = k_C, \alpha = 0.611$ $k_B \neq k_C,$ $\frac{k_B}{k_C} = \frac{\log(\frac{113}{71} - \frac{96}{71}\alpha - \sqrt{\frac{15876\alpha^2 + 1764\alpha - 6909}{10082}})}{\log(\frac{329}{497} - \frac{42}{497}\alpha + \sqrt{\frac{15876\alpha^2 + 1764\alpha - 6909}{10082}})}$
V	$A \begin{smallmatrix} C \\ \overline{C} \end{smallmatrix} A + B \begin{smallmatrix} C \\ \overline{C} \end{smallmatrix} B$	$\frac{\alpha[2\beta^2 + 8\beta\gamma - 7\gamma^2 + 6\gamma]}{(2\beta+5\gamma)(1-2\gamma)} = 1$ $3\alpha = 2\beta + 5\gamma$ $(1-\beta) = (1-\gamma)^{k_B/k_C}$	$k_B = k_C, \alpha = 0.556$ $k_B \neq k_C,$ $\frac{k_B}{k_C} = \frac{\log(\frac{59}{29} - \frac{51}{29}\alpha - \sqrt{\frac{3375\alpha^2 - 900\alpha - 375}{1682}})}{\log(\frac{17}{29} + \frac{3}{29}\alpha + \sqrt{\frac{3375\alpha^2 - 900\alpha - 375}{1682}})}$

注: モル比 $([A-A]/[B \begin{smallmatrix} \overline{A} \\ \overline{C} \end{smallmatrix} B]) = 1.5$

なわち、2官能性のため、クレゾールは o -, p -位以外に、さらに、もう1個以上の官能基が必要となる。

灰分の測定から、触媒は分子間の架橋に関与せず、不溶物の赤外吸収スペクトルから、フェニルメチレンエーテルの吸収も認められず、メシトールとベンジルクロリドとのモデル反応では、 m -位のベンジル化物のみ生成したので、第3の官能基としては、 m -位が働いていると推定される。

いま、このゲル化反応系のモデルとして、次の五つの型を考える。Case¹⁰⁾の理論に基づいて、ゲル化式、化学量論式、動力学式より、Aのゲル化点の反応率 α と k_B/k_C との関係は表3のような式に求まる。

ここで、Aはクロルメチル基をさし、Bはクレゾールの o -, p -位、Cは m -位を意味する。 k_B, k_C はAがB, Cと反応する速度定数を示す。

これをプロットすると、図8になる。

図8 α と k_B/k_C との関係

o -クレゾールと2,6-ジクロルメチル- p -クレゾールとのゲル化反応系では、無触媒、少量の硫酸、トリクロル酢酸、 p -トルエンスルホン酸触媒下のゲル化は非常に起こりにくい。すなわち、プロトン酸による o -, p -位に対する m -位の反応性と、ルイス酸による o -, p -位に対する m -位の反応性比とがかなり異なっていて、ルイス酸の場合には、 m -位の反応性が無視できなくなり、図8において触媒量の増加は左および下の方向へ移ることを意味していると考えられる。

一方、 p -クレゾールは非常に高反応率でないと、ゲル化しないが、反応時間と反応率との関係をとると、(図9) o -クレゾールと p -クレゾールは反応後期にかなりの相違が認められる。

o -クレゾールの場合には反応開始からゲル化点まで、それほどの速度低下を示さないのに対し、 p -クレゾールは反応後期に速度が大きく低下する。

Kilb¹¹⁾らは希薄溶液になると分子内反応によりゲル化点の反応率は高くなることを報告している。

o -クレゾールと p -クレゾールの濃度のゲル化点の反応率におよぼす影響は図10に示した。

p -クレゾールが o -クレゾールよりも高濃度でも分子内反応を起こし易いことがわかる。ここでいう分子内反応は、ランダムな

図9 反応時間と反応率との関係

[DCMC] 2.00 g, o -または p -クレゾール 0.702 g
 o -クレゾールは SnCl_4 触媒溶液 1.0 ml, p -クレゾールは SnCl_4 触媒溶液 2.0 ml, それぞれ2回の実験値を明示した

図10 濃度の影響

o -, p -クレゾールはモル比 $([\text{DCMC}]/[o\text{-}, p\text{-C}]) = 1.5$ になるように加え、 o -クレゾールの場合には SnCl_4 触媒溶液 1.0 ml, p -クレゾールの場合には SnCl_4 触媒溶液 2.0 ml を使用した。溶媒ニトロベンゼンは触媒溶液と合せて 20.0 ml になるように添加した

環形成であるか、数核体の比較的規則的な環形成であるかは不明であるが、フェノール樹脂中間体の合成において、 o -クレゾールの環状化合物に比べ、 p -クレゾールの環状化合物の合成¹²⁾のほうが容易に実施されている。

このような o -クレゾールと p -クレゾールとの本質的な相違は、前報で報告した電子供与性の o -アルキル置換フェノールが o -クロルフェノールや、 p -アルキルフェノールと異なって、ルイス酸触媒の場合に3官能性に近いゲル化を示すことと考え合せて、 o -クレゾールでは、フェノール性水酸基とメチル基との間にルイス酸が関与した弱いコンプレックスを形成して、水酸基による o -, p -位の活性を抑制し、メチル基の超共役による水酸基に対する m -位の活性を増進し、 o -, p -位に対する m -位の反応性比が無視できなくなるためではないかと考えた。

(1967年5月、高分子学会年次大会発表)

最後に、本研究の発表を許可された住友ベークライト株式会社中央研究所長 大島敬治博士に感謝いたします。

12) J. L. Ballard, W. B. Kay, E. L. Kropa, *J. Paint Technol.*, 38 (No. 496) 251 (1966).

10) L. C. Case, *J. Polymer Sci.*, 26, 333 (1957).

11) R. W. Kilb, *J. Phys. Chem.*, 62, 969 (1958)