ば、極小の $[H_3O] = \sqrt{0.107/\sqrt{K_1}}$ であり*5 さらに $K_1=10^5$ をもちいると $pH=2.9$ になり、実測された極小の pH 値 (図 1) にほぼ一致し、実験結果との一致を確認した。

ついで式 (21) は $k_1/K_1[H_3O^+]_{\min} = k_4K_2[H_3O^+]_{\min}$ に誘導でき ($[H_3O^+]_{\min}$: 極小の $[H_3O^+]$), ここで $[H_3O^+][OH^-] = K_w$ の関係をもちいると $k_1[OH^-]_{\min}/K_1K_w = k_4K_2[H_3O^+]_{\min}$ になり

*5 極小 [塩酸]/[M] = 1.0 は $[H_3O^+] = \sqrt{a/K_1}$ に相当し (F に対する $[H_3O^+]$ の付加量が少ないため) $a=0.091 \text{ mol/l}$ をもちいると $[H_3O^+] = \sqrt{0.091/K_1}$ になる。

8) たとえば、小野、長谷川、八木, “物理化学”, 共立出版 (1965) p. 383.

(この式で k_2' が消去されているのは図 3 または式 (18) から明かなように式 (5) の 2 項が一定値に収斂している結果である。), ついで $k_1/K_1K_w = k_4K_2 = k_{[H_3O^+]}$ とおけば $k_{[OH^-]}[OH^-]_{\min} = k_{[H_3O^+]}[H_3O^+]_{\min}$ になり、このため極小では $[H_3O^+]$ と $[OH^-]$ の触媒作用は等しくいわゆる等触媒点⁹⁾に相当すると考えられる。

(昭和 39 年 4 月, 日本化学会第 17 年会で 1 部報告)

御助言いただいた恩師元東北大学教授下光太郎先生に感謝します。

9) 広田, 高井訳, “反応速度と触媒”, 朝倉書店 (1965) p. 264.

脂環式ケトアルコールの脱アルドール反応^{*1,*2}

(昭和 43 年 11 月 22 日受理)

阿 保 雅 宏^{*3}

2,2,6,6-テトラメチロールシクロヘキサノン (TCMN) および 2,2,5,5-テトラメチロールシクロペンタノン (TMPN) のかせいソーダ水溶液中における脱アルドール反応を、そのアルカリ減少量から動力学的に検討した。

アルカリ減少速度はいずれの場合にもケトアルコールの濃度とアルカリ濃度とに比例し、脱アルドール反応は 2 次反応式にしたがう。しかし、アルカリ濃度が増加するとケトアルコールのポリ縮合反応が併発するようになり、TCMN の場合反応進行とともにその脱アルドール反応速度定数は見かけ上低下し、TMPN の場合は逆に増加する傾向を示した。また、TCMN のポリ縮合反応生成物は可溶性の樹脂であるが、TMPN のそれは不溶性の寒天状ゲルであり、そのゲル化点の反応率が自己縮合形 4 官能性単量体の理論ゲル化点と一致することから、そのアルカリ中のポリ縮合反応は主としてメチレン結合生成によるものと考えられる。TCMN の脱アルドール反応速度は TMPN のその 40~60 倍速く、活性化エネルギーはそれぞれ前者で 15.1 kcal/mol, 後者で 19.6 kcal/mol である。これらの結果を各環状ケトアルコールの立体構造と結びつけて論じた。

1 緒 言

各種ケトン類とホルムアルデヒドとをカセイアルカリ触媒存在下で縮合させると、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンからは塗料、インク工業で有用な有機溶剤易溶性の固状樹脂が得られる^{1~3)}。しかし、アセトンおよびシクロペンタノンからは一般に不溶不融性の樹脂あるいは寒天状ゲルを生成するのみで、有機溶剤可溶性の固状樹脂は得にくい²⁾。ここで興味深いことは、同じ脂環式ケトンであるシクロヘキサノンとシクロペンタノンが、その活性水素数が同じく 4 個であるにもかかわらず、上記のように著しく異なった挙動を示すことである。

さきに著者は、これらの脂環式ケトンとホルムアルデヒドから得られる 2,2,6,6-テトラメチロールシクロヘキサノン (TCMN) および 2,2,5,5-テトラメチロールシクロペンタノン (TMPN) の

2 種の脂環式ケトアルコールについて、二塩基酸あるいは無水二塩基酸との重縮合反応⁴⁾、単独熱重縮合反応およびアルカリ縮合反応⁵⁾を試み、両者の反応性に大きな差があることを認めた。このような反応性の差を説明するために、既報^{4,5)}では TCMN と TMPN の立体構造を比較し、カルボニル基の酸素原子とメチロール性 OH 基の水素原子との距離の差によって、TCMN の 2 個の e-メチロール基 ($-\text{CH}_2\text{OH} \sim \text{O} = \text{C} < \text{間距離} = 1.3 \sim 1.4 \text{ \AA}$), TMPN の 4 個のメチロール基 ($1.9 \sim 2.0 \text{ \AA}$) および TCMN の 2 個の a-メチロール基 ($2.7 \sim 2.8 \text{ \AA}$) の 3 種のメチロール基群に分類され、反応性もその順序に従って典型的なケトアルコールのそれから、通常のアアルコール性 OH 基のそれに近いものに推移して行くのであろうと考えた。

さて、はじめに述べたシクロヘキサノンとシクロペンタノンのホルムアルデヒド縮合樹脂生成時の著しい挙動の違いは、各脂環式ケトンの 4 個の活性水素のそれぞれに対するホルムアルデヒド付加速度、メチレン結合あるいはジメチレンエーテル結合生成速度などを測定することによって、次第に明らかになって行くものと考えられる。しかし、それらの速度をそれぞれ分離して測定することは、中間メチロール化生成物を安定に単離しにくい現在で

*1 この報文を「ケトン-ホルムアルデヒド樹脂の研究 (第 8 報)」とする。

*2 前報 (第 7 報), 阿保雅宏, 工化, 72, 1597 (1969)。

*3 Masahiro ABO 日立化成工業株式会社山崎工場: 茨城県日立市宮田町。

1) 阿保雅宏, 工化, 71, 1266 (1968)。

2) 阿保雅宏, 工化, 72, 1366 (1969)。

3) 阿保雅宏, 工化, 72, 1372 (1969)。

4) 阿保雅宏, 工化, 72, 1384 (1969)。

5) 阿保雅宏, 工化, 72, 1597 (1969)。

は非常に困難であり、最近ようやくアセトン⁶⁾、メチルエチルケトン⁷⁾、シクロヘキサノン⁸⁾に対するホルムアルデヒドの初期付加反応速度が測定されはじめた段階である。また、既報^{1,2)}に述べたように、ケトン-ホルムアルデヒド樹脂生成反応時には、付加したホルムアルデヒドの脱アルドール反応も起こるので、問題はさらに複雑になる。

本報では、TMCN、TMPN のような脂環式ケトアルコールが比較的簡単に単離できること、これらのケトアルコールがアルカリ水溶液中で脱アルドール反応を伴って樹脂化し、その挙動がそれらの原料ケトンとホルムアルデヒドをアルカリ縮合して樹脂化する場合のそれと非常に類似している³⁾ことに着目して、これら2種のケトアルコールのアルカリ水溶液中における脱アルドール反応を定量的に比較測定することを試みた。

これらの結果は、シクロヘキサノンとシクロペンタノンの樹脂化反応の相異点を明らかにするばかりでなく、ケトン-ホルムアルデヒド樹脂の生成機構を考察する上で、従来報告されている初期メチロール化反応速度の測定結果とともに一つの重要な知見を提供するものと思う。

2 実 験

2.1 試 料

TMC および TMCN はいずれも既報⁴⁾によって合成した。

2.2 脱アルドール反応速度測定法

所定濃度のケトアルコール (TMCN あるいは TMPN) 水溶液とカセイソーダ水溶液を調製し、定温槽中で所定温度に保ったのち両者を混合し、一定時間ごとにピペットで秤取して、一定濃度の塩酸水溶液中に注ぎ、逆滴定によって消費カセイソーダ量を求めた。それらの値から、ケトアルコールの脱アルドール反応が次式によって進行するものと仮定し、その速度を間接的に求めた。

3 結果と考察

3.1 TMCN の脱アルドール反応

TMCN の初濃度 $[A]_0 = 0.500 \text{ mol/l}$ 、 30°C で、カセイソーダの初濃度 $[\text{OH}]_0$ を $0.00986 \sim 0.824 \text{ mol/l}$ に変化した場合を一例として、そのアルカリ消費量の変化を TMCN 1 モル当たりの脱ホルムアルデヒド数に換算して図1に示した。

この結果からわかるように、 $[\text{OH}]_0 = 0.25 \text{ mol/l}$ 以上のアルカリ濃度では、脱ホルムアルデヒド数/TMCN = 0.6 付近から、採取試料の逆滴定時にフェノールフタレイン-アルコール溶液滴下によって微濁を生ずる (図中点線で示した) のが認められる。また、 $[\text{OH}]_0 = 0.50 \text{ mol/l}$ 以上では、脱ホルムアルデヒド数/TMCN = 0.8~0.9 付近から系が白濁ないしは乳化状になり、ついには樹脂状物が析出して不均一系になる。

以上の結果は、前報⁵⁾の予備的な観察結果ともよく一致してい

図1 TMCN の脱アルドール反応

$[A]_0 = 0.500 \text{ mol/l}$, 30°C

1: $[\text{OH}]_0 = 0.00986 \text{ mol/l}$, 2: $[\text{OH}]_0 = 0.0503 \text{ mol/l}$,
3: $[\text{OH}]_0 = 0.1003 \text{ mol/l}$, 4: $[\text{OH}]_0 = 0.253 \text{ mol/l}$,
5: $[\text{OH}]_0 = 0.504 \text{ mol/l}$, 6: $[\text{OH}]_0 = 0.824 \text{ mol/l}$

るが、のちに述べるように脱ホルムアルデヒド数が0.6個以上になったところでは、単なる脱ホルムアルデヒド反応のみでなく、メチレン結合生成を含む重縮合反応が始まっているものと考えられる。

3.1.1 脱アルドール反応速度式 TMCN の脱アルドール反応機構を推定するために反応速度式の決定を試みた。

$[\text{NaOH}]$ の影響: $[A]_0 = 0.500 \text{ mol/l}$ として、 $[\text{OH}]_0 = 0.00986 \sim 0.1003 \text{ mol/l}$ に変化した場合の 30°C における $[\text{OH}]$ 消費速度 ($-d[\text{OH}]/dt$) と $[\text{OH}]$ との関係を図2に示した。この結果、これらの濃度範囲では反応全域にわたって両者の間にはほぼこう配1.0の直線関係が認められ、($-d[\text{OH}]/dt$) は $[\text{OH}]$ の1次に比例することがわかる。

$[A]_0$ の影響: $[\text{OH}]_0 = 0.00986, 0.0503, 0.1003, 0.2530 \text{ mol/l}$ の場合について、それぞれ $[A]_0 = 0.150 \sim 0.500 \text{ mol/l}$ に変化した場合の 30°C における TMCN 濃度変化の初速度 ($-dA/dt$) と $[A]_0$ との関係を図3に示した。この結果、($-dA/dt$) の $[A]_0$

図2 カセイソーダ濃度の影響 (TMCN)

○: $[\text{NaOH}]_0 = 0.1003 \text{ mol/l}$, △: $[\text{NaOH}]_0 = 0.0503 \text{ mol/l}$,
×: $[\text{NaOH}]_0 = 0.00986 \text{ mol/l}$, 30°C

6) 長瀬 晋, 工化, 64, 1088 (1961).

7) 石川陽一郎, 己波敏郎, 工化, 63, 277 (1960).

8) 井本 稔, 齊藤 実, 工化, 68, 2416 (1965).

図 3 TMCN 初濃度の影響

●: $[\text{NaOH}]_0 = 0.2530 \text{ mol/l}$, ○: $[\text{NaOH}]_0 = 0.1003 \text{ mol/l}$,
 △: $[\text{NaOH}]_0 = 0.0503 \text{ mol/l}$, ×: $[\text{NaOH}]_0 = 0.00986 \text{ mol/l}$, 30°C

依存性は 0.95~1.03 乗となり, $[A]$ の 1 次 に比例するとみなすことができる。

以上の結果から, TMCN の脱アルドール反応は TMCN の濃度 $[A]$ とカセイソーダの濃度 $[\text{OH}]$ とに比例する 2 次反応と考えられる。

S. Olsen ら⁹⁾ は, アセトンとホルムアルデヒドから得られる環状ケトアルコール Anhydroenneaheptose

の希アルカリ水溶液中の挙動について, ペーパクロマトを併用した有機化学的研究からその脱アルドール反応機構を推定しているが, 類似構造の TMCN についても同様の機構が適用できると仮定すると, その脱アルドール反応の初期についてはつぎのような素反応が考えられる。

ここで, 式 (2) の正反応が律速段階であるとする, 定常状態

では式 (5), (6) が成立するので, アルカリ消費速度式として式 (7) が得られる。

$$k_2 \ll k_{-2} + k_4 X^{*4} \longrightarrow \frac{d[F]}{dt} = 0 \quad (5)$$

$$k_2 \ll k_{-2} + k_3 \longrightarrow \frac{d[T^-]}{dt} = 0 \quad (6)$$

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_1[A][\text{OH}] - k_{-1}[A^-][\text{H}_2\text{O}] \quad (7)$$

ただし,

$[\text{OH}]: \text{OH}^- \text{濃度}, [\text{H}_2\text{O}]: \text{H}_2\text{O 濃度},$

X : 濃度をあらわす, ここでは $2F-x$ 。

式 (1) の逆反応が無視できれば, 式 (8) が得られ, アルカリ消費速度は 2 次式で解析可能になる。

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_1[A][\text{OH}] \quad (8)$$

以上の結果は実験事実とよく一致している。時間 t (min) におけるアルカリ消費量を x (mol/l) とすれば, アルカリ消費速度定数 k は式 (9) で求められる。

$$k = \frac{-2.303}{([A]_0 - 2[\text{OH}]_0)t} \log \frac{([\text{OH}]_0 - x)[A]_0}{([A]_0 - 2x)[\text{OH}]_0} \quad (\text{l/mol/min}) \quad (9)$$

また, 脱ホルムアルデヒド速度はアルカリ消費速度の 2 倍に相当するので, 脱アルドール反応速度定数は $2k$ となる。

3・1・2 脱アルドール反応速度定数のアルカリ濃度依存性 以上の結果に基づいて, 各種反応条件で求めた脱アルドール反応速度定数を表 1 に示した。

この結果が示すように, $[\text{OH}]_0 = 0.1 \text{ mol/l}$ 以下ではほぼ一定の速度定数が得られるが, 0.25 mol/l 以上ではアルカリ濃度とともに見かけ上速度定数が低下する。これは図 4 に示すように, 高アルカリ濃度における速度定数が反応時間に依存して減少し, 白濁がはじまる付近から見かけ上飽和するためその反応初期の速度

表 1 TMCN の脱アルドール反応速度定数

$[A]_0$ (mol/l)	$[\text{OH}]_0$ (mol/l)	$2k$ (l/mol/min)		
		20°C	30°C	40°C
0.500	0.00986	0.165	0.366	0.900
0.250	"	0.172	0.360	0.868
0.150	0.00986	—	0.365	—
0.500	0.0503	0.174	0.374	0.866
0.250	"	0.165	0.370	—
0.150	0.0503	—	0.376	—
0.500	0.1003	0.168	0.386	0.950
0.250	"	0.159	0.372	0.910
0.150	0.1003	—	0.370	—
0.500	0.253	(0.13)	(0.29)	—
0.250	0.253	(0.12)	(0.27)	—
0.500	0.504	(0.09)	(0.25)	—
0.500	0.824	—	(0.22)	—

*4 アルカリ中和後の遊離ホルムアルデヒド量 (ジメドン法) が無視し得る程度しか存在しないという別の実験事実からも, この仮定条件は正しいと思われる。

9) S. Olsen, A. Henricksen, R. Brauer, *Ann. Chem.*, 628, 1 (1959).

となり、上記理論ゲル化反応率とよい一致を示す。

このことから、TMPN のアルカリ水溶液中における樹脂化反応は、主として脱アルドール反応に続いておこるメチレン結合生成によるものと考えられる。

3・2・1 脱アルドール反応速度式

[NaOH] の影響：[P]₀=1.000 mol/l で、[OH]₀=0.0102～0.1003 mol/l に変化した場合の 30°C における [OH] 消費速度と [OH] との関係を図 6 に示した。この結果から、これらの濃度範囲では反応全域にわたって両者の間にはほぼ 1.0 の直線関係が認められ、 $(-d[OH]/dt)$ は [OH] の 1 次比例することがわかる。

[P]₀ の影響：[OH]₀=0.0102, 0.0503, 0.1003, 0.4963 mol/l の場合について、それぞれ [P]₀=0.250～1.000 mol/l に変化した場合の 30°C における TMPN 濃度変化の初速度 $(-dP/dt)$ と [P]₀ との関係を図 7 に示した。この結果、 $(-dP/dt)$ の [P]₀ 依存性は 0.92～1.02 乗となり、[P]₀ の 1 次比例するものとみな

図 6 カセイソーダ濃度の影響 (TMPN)

○: [NaOH]₀=0.1003mol/l, △: [NaOH]₀=0.0503mol/l,
×: [NaOH]₀=0.0102mol/l, 30°C

図 7 TMPN 初濃度の影響

●: [NaOH]₀=0.4963mol/l, ○: [NaOH]₀=0.1003mol/l,
△: [NaOH]₀=0.0503mol/l, ×: [NaOH]₀=0.0102mol/l, 30°C

すことができる。

以上の結果から TMPN の脱アルドール反応は、TMPN の濃度 [P] とカセイソーダの濃度 [OH] とに比例する 2 次反応と考えられる。したがって、その素反応および動力学的考察も TMCN の場合と全く同様に考えられる。

3・2・2 脱アルドール反応速度定数のアルカリ濃度依存性

TMPN の脱アルドール反応速度定数のアルカリ濃度依存性を経時的に追跡して図 8 に示した。

これからわかるように、TMPN の脱アルドール反応速度定数は TMCN のそれに比べて著しく小さい。また、この場合も希アルカリ水溶液中では全反応時間を通じて一定の速度定数を示すが、アルカリ濃度が増すにしたがって時間とともに増大する傾向が認められる。これは TMCN の場合と対照的であり、TMPN の脱アルドール反応は加速的な逐次反応で、第 1 のメチロール基

図 8 脱アルドール反応速度定数 ($2k$) と t の関係 (TMPN)

×: [NaOH]₀=0.0102mol/l, △: [NaOH]₀=0.0503mol/l,
○: [NaOH]₀=0.1003mol/l, ●: [NaOH]₀=0.4963mol/l,
[P]₀=1.000mol/l

図 9 脱アルドール反応速度定数 ($2k$) と反応温度の関係

a: TMCN, b: TMPN

の脱離速度に比べて第2, 第3のメチロール基のそれがより大きくなるために推定される。

このことはTMPNのメチロール基の1個が脱離すると、残りのメチロール基が比較的動きやすくなり、 $C=O \sim HOCH_2$ 間の水素結合間距離が、TMCNのe-メチロール基のそれのように近接し、ケトアルコールとしての性質が強くなるからと考えれば一応理解できる。

3.3 反応速度におよぼす温度の影響

$[A]_0 = 0.150 \sim 0.500 \text{ mol/l}$, $[OH]_0 = 0.00986 \sim 0.1003 \text{ mol/l}$ で $15 \sim 40^\circ\text{C}$, $[P]_0 = 0.500 \sim 1.000 \text{ mol/l}$, $[OH]_0 = 0.0102 \sim 0.0503 \text{ mol/l}$ で $30 \sim 50^\circ\text{C}$ における脱アルドール反応速度と温度の関係を求めて図9に示した。

これからTMCNの脱アルドール反応速度は、 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ においてTMPNのその約40~50倍であり、脱アルドール反応の活性化エネルギーとしてそれぞれTMCNでは15.1 kcal/mol, TMPNでは19.6 kcal/molを得た。

これまでの実験結果をTMCNとTMPNの立体構造と結びつけて考察しようとする場合、TMCNのe-メチロール基とa-メチロール基のいずれがアルカリ分解しやすいかという問題についてはさらに実験的証明が必要であろう。しかし、通常アルコール性OH基が比較的アルカリに安定であるということを基準にすれば、カルボニル基の影響が大きいメチロール基の方が不安定であると考えられる。この推定が正しいとすれば、それぞれに属す

る各メチロール基の脱アルドール反応速度の大きさの順序は、TMCNのe-メチロール基>TMPNのメチロール基>TMCNのa-メチロール基のようになっていると考えられる。また、シクロヘキサノン-ホルムアルデヒド系では有機溶剤易溶性の樹脂が得やすく、シクロペンタノン-ホルムアルデヒド系では不溶性樹脂になるという現象は、シクロヘキサノンのe-メチロール基が主として樹脂化反応に寄与し、a-メチロール基は活性が小さいため2官能性の縮合反応に近く、シクロペンタノンの場合は4官能性として働くためと考えることで説明できる。このように、ケトン-ホルムアルデヒド樹脂の重縮合反応では、各メチロール基の反応性に著しい相異があることに留意する必要がある。

また、井本ら⁹⁾によるとシクロヘキサノンに対するホルムアルデヒドの付加速度は、本報で測定したTMCNの脱アルドール反応速度のわずか1/200~1/400程度であり、樹脂生成過程ではシクロヘキサノンの多メチロール化が進むと同時に一方では共存するアルカリによって脱アルドール反応が急速に進み、続いてメチレン結合生成を含む重縮合反応が起こって樹脂化が進むものと考えられる。

(1965年4月, 日本化学会第18年会および1965年9月, 第15回硬化性樹脂講演討論会講演)

本研究に当たりご指導ごべんたつを賜った鶴田四郎, 古賀弥博博士に深謝申しあげる。

ポリイミドの熱分解の動力学Ⅱ^{*1,*2}

(昭和44年3月15日受理)

浅原 照三・妹尾 学・福井 基雄^{*3}

1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物(BDA)とベンジジン(BZD)およびヘキサメチレンジアミン(HMDA)から脂肪族ポリイミドを合成し、それらの熱分解について動力学的解析を行ない比較検討した。これらの研究は一般に一連の定温下の測定で行なわれるが、本研究では昇温下で熱分解を測定した結果を動力学的に解析した。脂肪族ポリイミドの熱分解は四段階より成ることが確かめられた。主要な反応である脱炭酸と炭素鎖切断の分解は接近して起こり、脱炭酸は解析できなかった。炭素鎖切断の活性化エネルギーを、前報の結果も併せて、比較すると、ピロメリット酸二無水物(PDA)とBZDからのポリイミド、BDAとBZDからのポリイミド、PDAとHMDAからのポリイミド、BDAとHMDAからのポリイミドの順位となり、熱安定性から予想される結果と一致した。

1 緒 言

脂肪族ポリイミドの熱分解についての動力学的解析例は知られていない。前報¹⁾のピロメリット酸二無水物からのポリイミドの熱分解についての動力学的解析にひきつづいて、本報では、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物とベンジジンおよびヘキサメチレンジアミンからの脂肪族ポリイミドの熱分解について動力

学的解析を行ない、前報の結果と比較検討した。

これらの解析は、一般に、定温下における重量変化などを測定して行なわれるが、ここでは窒素気液中で昇温しながら熱分解を行ない、得られた曲線から諸データを解析した。この方法の利点は1回の測定を行なえばよいこと、温度および重量の変化を連続して測定することから異なる反応系を確認できることが挙げられる。この方法による解析はAnderson, Freeman²⁾およびKofstad³⁾によって行なわれているが、ここでは後者の方法に従って解析した。

*1 この報文を「脂肪族ポリイミドの研究(第4報)」とする。

*2 前報(第3報), 浅原照三, 妹尾 学, 福井基雄, 工化, 72, 1389 (1969)。

*3 Teruzo ASAHARA, Manabu SENO, Motowo FUKUI 東京大学生産技術研究所: 東京都港区六本木。

1) 浅原照三, 妹尾 学, 福井基雄, 工化, 72, 1389 (1969)。

2) D. A. Anderson, E. S. Freeman, *J. App. Polymer Sci.*, 1, 192 (1959); D. A. Anderson, E. S. Freeman, *J. Polymer Sci.*, 54, 253 (1961)。

3) P. Kofstad, *Nature*, 179, 1362 (1957)。