り AG アニオンの生成が促進され、結局反応律速に与かる AG アニオンの濃度を増加するためと解せられる。

一方、AG 2 F の生成ならびに分解の活性化エネルギーが AGF のそれらとほぼ等しいことは、両系ともに AGF と同じ反応機構であることを支持している。

4 総 括

AGF と AG 2 F の生成と加水分解反応を pH 3~11 の範囲で検討した。速度式は両反応ともに正反応に対しては二次式、逆反応には一次式が与えられ、各反応ともに反応次数は pH 変化に影響されなかった。反応速度は pH に著しく依存していた。また平

衡定数は実測値と計算値にかなり満足すべき一致がみられ、一定温度では平衡定数はほぼ一定であることが見出された。AGF、AG 2 F の正逆反応の活性化エネルギーはそれぞれ等しい値が得られ、同一の反応機構であると推測された。

(昭和 44 年 5 月、第 18 回高分子学会年次大会一部講演)

なお、本研究を行なうにあたり、試料アセトグアナミンを提供していただきました日本合成化学工業株式会社ならびにホルマリンを御供与賜りました日本瓦斯化学工業株式会社の両社に深く感謝の意を表します。

また実験に協力された田中喜昭、道家八郎、丹羽征男、池西正美、中村孝憲の諸氏に感謝致します。

トリおよびテトラメチロールアセトグアナミンの生成と加水分解^{*1,*2}

(昭和 44 年 8 月 4 日 受理)

浦 上 忠・大 岩 正 芳^{*3}

トリメチロールアセトグアナミン (AG 3 F) とテトラメチロールアセトグアナミン (AG 4 F) の生成および加水分解反応を pH 3~11 の範囲で速度論的に検討した。

AG 3 F および AG 4 F を与えるホルムアルデヒド (F) とジメチロールアセトグアナミン (AG 2 F) および AG 3 F との反応は平衡になり、その平衡は正逆両反応から成立し、平衡定数は実測値と計算値に満足すべき一致がみられ、溶液の pH に無関係であった。

F と AG 2 F および AG 3 F との反応は二次式に従い、AG 3 F および AG 4 F の分解は一次式で与えられた。

正逆両反応ともに水素イオン、水酸イオンによって触媒作用を受け、水酸イオンの方がより触媒作用が大であった。

AG と AGF 中のアミノ基の反応性はほぼ同程度であり、また AG 2 F と AG 3 F 中のイミノ基のそれもほとんど等しいことが見出された。F に対するイミノ基の反応性はアミノ基の反応性の約 10 分の 1 であった。

1 緒 言

アミノ系樹脂の代表的なものとして挙げられる尿素樹脂およびメラミン樹脂のメチロール化合物は、それぞれモノ、ジメチロール尿素^{1~7)}、モノ〜ヘキサメチロールメラミン^{8~10)}が単離されている。またグアナミンにおいては、ペンゾグアナミン^{11,12)}および

アセトグアナミン¹³⁾のモノ〜テトラメチロール化合物が容易に単離合成され得ることが報告されている。そしてこれらのメチロール化合物の生成および加水分解反応を段階反応の見地から研究したものが若干報告されているが、それらの研究はホルムアルデヒドに対する官能基数の 2 分の 1 のメチロール化物までの研究にとどまっている。たとえば尿素¹⁴⁾およびチオ尿素¹⁵⁾に関してはジメチロール誘導体、メラミン¹⁶⁾ではトリメチロールメラミンの生成と加水分解の速度が研究されているにすぎない。

前報¹⁷⁾でモノおよびジメチロールアセトグアナミン (それぞれ AGF、AG 2 F と略記する) の生成と加水分解速度について報告したので、本報ではトリおよびテトラメチロールアセトグアナミン (それぞれ AG 3 F、AG 4 F と略記する) の生成と加水分解反応を速度論的に解析し、pH、配合比および反応温度の影響を検討するとともに、前報の結果と併せてアセトグアナミン誘導体のアミノ基およびイミノ基の反応性について考察した。

*1 本報を「ホルムアルデヒド系縮合樹脂に関する研究 (第 9 報)」とする。

*2 前報 (第 8 報)、浦上 忠、大岩正芳、工化、73, 611 (1970)。

*3 Tadashi URAGAMI, Masayoshi OIWA 関西大学工学部 応用化学科：吹田市千里山。

1) C. Goldschmidt, *Ber.*, 29, 2438 (1896)。

2) A. Einhorn Hamburger, *Ber.*, 14, 24 (1908)。

3) H. Scheibler, F. Troste, E. Schlz, *Angew. Chem.*, 41, 1305 (1925)。

4) J. F. Walter, Gewing, *Koll. Beihefte*, 34, 217 (1932)。

5) A. E. Dixon, *J. Chem. Soc.*, 113, 238 (1918)。

6) 門脇博明, 大工試報, 第 13 回, 第 6 号 (1933)。

7) J. I. de Jong, J. de Jonge, *Rec. Trav. Chim.*, 71, 643, 661 (1952)。

8) 小枝幾久雄, 日化, 75, 571 (1954)。

9) 田島守隆, 紫 隆一, 第 17 回熱硬化性樹脂講演討論会要旨集, p. 107 (1967)。

10) 竹内茂弥, 蛭川栄作, 日本化学会第 21 年会講演予稿集 4, p. 2772 (1968)。

11) 大野博茂, 高分子化学, 20, 443 (1963)。

12) 大垣 敏, 四辻 晃, 佐藤義文, 第 15 回熱硬化性樹脂講演討論会要旨集, p. 5 (1965)。

13) T. Uragami, M. Oiwa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 2426 (1969)。

14) J. I. de Jong, J. de Jonge, *Rec. Trav. Chim.*, 72, 88 (1953)。

15) K. Dusêk, *J. Polym. Sci.*, 30, 431 (1961)。

16) R. Květoň, F. Harousek, *Chem. Abst.*, 49, 6970 (1955)。

17) 浦上 忠, 大岩正芳, 工化, 73, 611 (1970)。

2 実 験

2.1 試 料

AG：既報¹⁸⁾と同様のものを用いた。

F：既報¹⁹⁾と同様のメタノール含量の少ないホルマリンを用いた。

AG 3 F, AG 4 F：既報¹⁸⁾の方法にしたがって合成し、表 1 のような分析値のものを反応試料に供した。

表 1 AG 3 F, AG 4 F の分析値

分 析 法	AG 3 F	AG 4 F
N%	{分析値 計算値}	{28.59 28.56}
メチロールF% ^{a)}	{分析値 計算値}	{48.95 48.97}
全結合F% ^{b)}	{分析値 計算値}	{48.93 48.97}
平均結合モルF数	2.97	3.99
mp (°C)	170~172	166~167
ペーパークロマトグラフ ^{c)} R _f 値	0.58	0.63

a) ヨウ素法²⁰⁾。

b) リン酸分解ヨウ素法⁸⁾。

c) 展開剤⁸⁾：n-ブタノール：エタノール：水=4：1：2，発色剤：トローンス試薬。

2.2 反応方法と定量法

AG 3 F, AG 4 F の生成ならびにそれぞれの加水分解速度の測定は、前報¹⁷⁾と同様の操作に基づき行なった。

3 結果および考察

3.1 AG 3 F の生成と加水分解

3.1.1 AG 3 F の生成速度 AG 2 F と F との反応による AG 3 F の生成反応を行なう時、副反応として反応 (I) の AG 2 F の自己縮合反応と反応 (II) の AG 2 F の加水分解反応が同時に起こると考えられる。

AG 2 F の自己縮合反応として、メチロール基相互の縮合によるジメチレンエーテル結合を形成する反応が考えられるが、この反応は高温、高濃度溶液で起こるとされている²¹⁾。そこで低温、希薄溶液では反応 (I) が起こると考えると、この副反応による誤差は約 2~3% 程度であるので無視した。一方、反応 (II) については、AG 2 F の加水分解によって F が生成され、AG 3 F 生成のために F が消費されるので考慮する必要があった。F 減少の速度式としては、式 (1) が与えられる。

$$R_B = -dF/dt = k_3[\text{AG 2 F}]^c[\text{F}]^d - k_2[\text{AGF}] = R_3 - R_2 \quad (1)$$

ここで k_3 , R_3 は AG 3 F の生成速度定数および比速度、 c および d はそれぞれ AG 2 F, F の濃度に関する反応次数である。

前報¹⁷⁾の AG 2 F の生成反応の場合と同様に示得られた結果を表 2, 3 に示した。

これらの結果で明かなように、F 濃度のみ変化させ他の条件を一定に保った場合および AG 2 F の濃度だけを変化した場合ともに、反応速度は F および AG 2 F の初濃度に比例しており、そ

表 2 AG 3 F の生成条件と反応速度の関係 (40°C)

pH	[AG 2 F] ₀ ×10 ³ (mol/l)	[F] ₀ (mol/l)	R _B ×10 ⁶ (mol/l・sec)	R ₋₂ ×10 ⁶ (mol/l・sec)	R ₃ ×10 ⁶ (mol/l・sec)	k ₃ ×10 ⁵ (l/mol・sec)
3	1.41	1.42	6.52	0.57	7.09	3.54
3	1.06	1.43	4.83	0.43	5.31	3.50
3	0.71	1.43	3.32	0.29	3.61	3.55
3	0.36	1.43	1.65	0.15	1.80	3.50
4	1.57	1.59	5.46	0.52	5.98	2.39
4	1.23	1.60	4.29	0.41	4.70	2.38
4	0.82	1.59	2.86	0.27	3.13	2.41
4	0.40	1.60	1.39	0.13	1.52	2.40
5	1.68	1.70	8.55	0.70	9.25	3.25
5	1.28	1.69	6.77	0.53	7.30	3.39
5	0.84	1.69	4.01	0.35	4.36	3.09
5	0.42	1.69	2.09	0.18	2.27	3.19
6	1.63	1.65	7.34	0.68	8.02	3.00
6	1.30	1.65	6.02	0.54	6.56	3.07
6	0.84	1.65	3.88	0.35	4.23	3.04
6	0.42	1.65	1.93	0.18	2.11	3.04
7	1.72	1.74	7.49	0.70	8.19	2.73
7	1.28	1.74	5.86	0.52	6.38	2.86
7	0.86	1.75	3.79	0.35	4.14	2.77
7	0.43	1.74	2.09	0.18	2.27	3.02
8	1.72	1.74	12.87	1.24	14.11	4.70
8	1.24	1.74	8.91	0.89	9.80	4.54
8	0.83	1.74	6.06	0.60	6.66	4.60
8	0.41	1.74	2.98	0.30	3.28	4.55
9	1.71	1.73	20.56	1.96	22.52	7.58
9	1.24	1.74	15.11	1.42	16.53	7.70
9	0.81	1.74	9.81	0.93	10.74	7.60
9	0.40	1.74	4.84	0.46	5.30	7.59
10	1.64	1.66	36.42	3.27	39.69	14.5
10	1.24	1.66	26.96	2.46	29.42	14.3
10	0.82	1.66	17.95	1.63	19.58	14.4
10	0.41	1.67	9.19	0.82	10.01	14.5
11	1.62	1.64	10.50	0.95	11.44	4.29
11	1.23	1.65	8.04	0.72	8.76	4.31
11	0.82	1.65	4.92	0.48	5.40	4.00
11	0.41	1.65	2.56	0.24	2.80	4.17

表 3 AG 3 F の生成条件と反応速度の関係 (40°C)

pH	[AG 2 F] ₀ ×10 ³ (mol/l)	[F] ₀ (mol/l)	R _B ×10 ⁶ (mol/l・sec)	R ₋₂ ×10 ⁶ (mol/l・sec)	R ₃ ×10 ⁶ (mol/l・sec)	k ₃ ×10 ⁵ (l/mol・sec)
3	1.47	0.37	1.30	0.60	1.90	3.50
3	1.46	0.73	3.13	0.59	3.72	3.52
3	1.43	1.07	4.86	0.58	5.44	3.55
3	1.41	1.42	6.52	0.57	7.09	3.54
4	1.60	0.46	1.22	0.53	1.75	2.38
4	1.65	0.82	2.71	0.55	3.26	2.41
4	1.59	1.19	4.03	0.53	4.56	2.41
4	1.57	1.59	5.46	0.52	5.98	2.39
5	1.90	0.47	2.09	0.79	2.88	3.21
5	1.84	0.92	4.45	0.77	5.22	3.09
5	1.73	1.29	6.92	0.72	7.64	3.42
5	1.68	1.70	8.55	0.70	9.25	3.25
6	1.83	0.47	1.87	0.77	2.64	3.05
6	1.72	0.86	3.87	0.72	4.59	3.10
6	1.70	1.30	6.03	0.71	6.74	3.04
6	1.63	1.65	7.34	0.68	8.02	3.00
7	1.92	0.48	1.78	0.78	2.56	2.79
7	1.84	0.92	3.61	0.75	4.36	2.58
7	1.78	1.34	5.70	0.73	6.43	2.70
7	1.72	1.74	7.49	0.70	8.19	2.73
8	1.87	0.47	2.66	1.35	4.01	4.56
8	1.82	0.88	5.72	1.31	7.03	4.40
8	1.77	1.32	9.29	1.28	10.57	4.50
8	1.72	1.74	12.87	1.24	14.11	4.70
9	1.90	0.41	3.53	2.18	5.71	7.26
9	1.84	0.92	10.74	2.11	12.85	7.59
9	1.71	1.39	16.10	2.04	18.14	7.63
9	1.71	1.73	20.56	1.96	22.52	7.58
10	1.85	0.47	8.96	3.69	12.65	14.4
10	1.80	0.90	19.51	3.57	23.08	14.3
10	1.77	1.28	29.21	3.52	32.73	14.5
10	1.64	1.66	36.42	3.27	39.69	14.5
11	1.87	0.47	2.44	1.09	3.53	4.05
11	1.78	0.89	5.63	1.04	6.67	4.20
11	1.69	1.27	7.57	0.99	8.56	3.99
11	1.62	1.64	10.50	0.95	11.44	4.29

18) 浦上 忠, 大岩正芳, 工化, 71, 591 (1968).

19) 浦上 忠, 大岩正芳, 工化, 71, 596 (1968).

20) 高橋 彰, 山崎勇高分子化学, 15, 232 (1958).

21) M. Okano, Y. Ogata, J. Amer. Chem. Soc., 14, 5728 (1952).

れぞれの反応次数 c, d は pH 変化にかかわらず一定であることが示された。

$\log R_3$ と $\log [AG 2 F]$ および $\log [F]$ の関係より反応次数 c, d を求めると AG 2 F の濃度に関し 1 次, また F の濃度に関し 1 次であった。よって AG 3 F の生成速度式として

$$R_3 = -dF/dt = k_3[AG 2 F][F] \quad (2)$$

が与えられた。

3.1.2 AG 3 F の加水分解速度 副反応として AG 3 F の自己縮合反応 (Ⅲ) が同時に起こる可能性があるが, 反応前後の全 F 量をヨウ素法で測定した結果, その変化は大変小さく, この副反応が主反応におよぼす誤差は pH 3, 40°C で 1% 以下であったので無視した。

図 1 AG 3 F の初濃度と分解量 F との関係
(pH 9, 反応温度 40°C)

●: $[AG 3 F]_0 = 0.95 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, ○: $[AG 3 F]_0 = 1.98 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$,
●: $[AG 3 F]_0 = 3.00 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, ○: $[AG 3 F]_0 = 3.97 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

図 2 AG 3 F の初濃度と分解速度との関係 (40°C)

○: pH 3, ○: pH 4, ●: pH 5, □: pH 6, ■: pH 7, △: pH 8,
▲: pH 9, ○: pH 10, ○: pH 11

図 3, 4 にはメチロール基濃度の変化率が 10% までの加水分解速度と AG 3 F の初濃度との関係を示してあるが, AGF, AG 2 F の加水分解反応の場合と同様にその速度は初濃度の増加とともに大きくなっており, 速度式も式 (3) の一次式で与えられることがわかった。

$$R_3 = dF/dt = k_3[AGF] \quad (3)$$

ここで k_3 は AG 3 F の加水分解速度定数である。

3.2 AG 4 F の生成と加水分解

3.2.1 AG 4 F の生成速度 AG 3 F と F との反応による AG 4 F の生成速度を取り扱う場合の副反応として, 反応 (Ⅲ) の AG 3 F の自己縮合と反応 (Ⅳ) の AG 3 F の加水分解が挙げられる。

反応 (Ⅲ) はすでに述べたようにその速度は非常に遅いので無視され得た。しかし反応 (Ⅳ) は AG 2 F および AG 3 F の生成反応の時と同様無視することはできなかった。

表 4, 5 には AG 3 F および F の濃度を変えた時の結果を示した。

表 4, 5 からわかるように, AG 4 F の生成には F が AG 3 F に対して過剰量必要である。このことは先の AG 2 F, AG 3 F の生成の場合にも見られ, より高次のメチロール化合物を生成するのに最低必要な F 量はそれぞれの出発メチロール化合物に対するモル比で 1:2.5:5 の割合となっている。この結果は後に示した表 8 の各メチロール化合物の平衡に起因すると考えられる。

表 4 AG 4 F の生成条件と反応速度の関係 (40°C)

pH	$[AG 3 F]_0 \times 10^2$ (mol/l)	$[F]_0$ (mol/l)	$R_3 \times 10^6$ (mol/l·sec)	$R_3 \times 10^6$ (mol/l·sec)	$R_4 \times 10^6$ (mol/l·sec)	k_4 (l/mol·sec)
3	1.48	1.50	1.24	1.21	2.45	1.10×10^{-5}
3	1.11	1.50	0.86	0.91	1.77	1.06×10^{-5}
3	0.74	1.50	0.51	0.60	1.11	1.00×10^{-5}
3	0.37	1.50	0.34	0.30	0.64	1.15×10^{-5}
4	1.68	1.70	0.90	1.07	1.97	6.94×10^{-6}
4	1.22	1.70	0.66	0.78	1.44	6.97×10^{-6}
4	0.75	1.70	0.42	0.48	0.90	7.00×10^{-6}
4	0.39	1.70	0.21	0.25	0.46	6.95×10^{-6}
5	1.71	1.73	1.78	1.08	2.86	9.70×10^{-6}
5	1.30	1.73	1.37	0.82	2.19	9.80×10^{-6}
5	0.86	1.73	0.88	0.55	1.43	9.57×10^{-6}
5	0.43	1.73	0.45	0.27	0.72	9.72×10^{-6}
6	1.68	1.70	1.64	1.22	2.86	9.97×10^{-6}
6	1.27	1.71	1.21	0.92	2.13	9.84×10^{-6}
6	0.84	1.70	0.81	0.61	1.42	9.88×10^{-6}
6	0.44	1.70	0.42	0.32	0.74	9.87×10^{-6}
7	1.62	1.64	1.38	1.17	2.55	9.60×10^{-6}
7	1.27	1.64	1.06	0.92	1.98	9.51×10^{-6}
7	0.81	1.64	0.66	0.59	1.25	9.37×10^{-6}
7	0.45	1.64	0.38	0.33	0.71	9.60×10^{-6}
8	1.54	1.55	1.26	2.00	3.26	1.37×10^{-5}
8	1.25	1.59	1.16	1.62	2.78	1.40×10^{-5}
8	0.79	1.60	0.67	1.03	1.70	1.35×10^{-5}
8	0.43	1.59	0.38	0.56	0.94	1.37×10^{-5}
9	1.50	1.56	1.69	3.14	4.83	2.06×10^{-5}
9	1.14	1.56	1.35	2.38	3.73	2.10×10^{-5}
9	0.76	1.56	0.77	1.59	2.36	1.99×10^{-5}
9	0.38	1.56	0.40	0.80	1.20	2.01×10^{-5}
10	1.71	1.73	10.33	8.55	18.88	6.35×10^{-5}
10	1.21	1.73	7.18	6.01	13.19	6.31×10^{-5}
10	0.83	1.74	4.99	4.15	9.14	6.31×10^{-5}
10	0.40	1.74	2.36	1.98	4.34	6.29×10^{-5}
11	1.68	1.70	1.32	2.20	3.51	1.23×10^{-5}
11	1.28	1.70	1.02	1.67	2.69	1.22×10^{-5}
11	0.84	1.70	0.66	1.10	1.76	1.23×10^{-5}
11	0.43	1.70	0.34	0.56	0.90	1.23×10^{-5}

表 5 AG 4 F の生成条件と反応速度の関係 (40°C)

pH	[AG 3 F] ₀ × 10 ³ (mol/l)	[F] ₀ (mol/l)	R _C × 10 ⁶ (mol/l・sec)	R ₋₃ × 10 ⁶ (mol/l・sec)	R ₄ × 10 ⁶ (mol/l・sec)	k ₄ (l/mol・sec)
3	1.76	0.90	0.24	1.43	1.67	1.05 × 10 ⁻⁵
3	1.69	1.27	0.74	1.38	2.12	9.9 × 10 ⁻⁶
3	1.48	1.50	1.24	1.21	2.45	1.10 × 10 ⁻⁵
4	1.82	1.21	0.37	1.17	1.54	7.00 × 10 ⁻⁶
4	1.68	1.70	0.90	1.07	1.97	6.94 × 10 ⁻⁶
5	1.85	0.92	0.48	1.17	1.65	9.69 × 10 ⁻⁶
5	1.79	1.34	1.20	1.14	2.34	9.72 × 10 ⁻⁶
5	1.71	1.73	1.78	1.08	2.86	9.70 × 10 ⁻⁶
6	1.95	0.93	0.38	1.41	1.79	9.87 × 10 ⁻⁶
6	1.89	1.22	0.89	1.37	2.26	9.76 × 10 ⁻⁶
6	1.68	1.70	1.64	1.22	2.86	9.97 × 10 ⁻⁶
7	1.84	0.92	0.28	1.34	1.62	9.52 × 10 ⁻⁶
7	1.65	1.24	0.74	1.20	1.94	9.50 × 10 ⁻⁶
7	1.62	1.64	1.38	1.17	2.55	9.60 × 10 ⁻⁶
8	1.85	1.22	0.72	2.41	3.13	1.38 × 10 ⁻⁵
8	1.54	1.55	1.26	2.00	3.26	1.37 × 10 ⁻⁵
9	1.65	1.24	0.84	3.45	4.29	2.10 × 10 ⁻⁵
9	1.50	1.56	1.69	3.14	4.83	2.06 × 10 ⁻⁵
10	1.84	1.22	4.85	9.17	14.02	6.26 × 10 ⁻⁵
10	1.71	1.73	10.33	8.55	18.88	6.35 × 10 ⁻⁵
11	1.74	1.30	0.52	2.27	2.79	1.23 × 10 ⁻⁵
11	1.68	1.70	1.32	2.20	3.51	1.23 × 10 ⁻⁵

AG 3 F と F とから AG 4 F を生成する速度式も AGF, AG 2 F および AG 3 F の生成と同様二次式

$$R_4 = -dF/dt = k_4[AG 3 F][F] \quad (4)$$

が得られた。ここで k_4 は AG 4 F の生成速度定数を示す。

3・2 AG 4 F の加水分解速度 副反応 (V) は [AG 4 F] = 4.0 × 10⁻² mol/l での希薄溶液ではまったく認められなかった。

図 3 には AG 4 F の加水分解速度の結果を示した。これより速度式として

$$R_{-4} = dF/dt = k_{-4}[AG 4 F] \quad (5)$$

が得られた。 k_{-4} は AG 4 F の加水分解速度定数である。

3・3 速度定数と平衡定数

表 6, 7 には式 (2), (3), (4) および (5) より求めた各反

図 3 AG 4 F の初濃度と分解速度との関係 (40°C)

○: pH 3, ○: pH 4, ●: pH 5, □: pH 6, ■: pH 7, △: pH 8, ▲: pH 9, ○: pH 10, ●: pH 11

応の速度定数の平均値と平衡定数の計算値および実測値をかかげた。

平衡定数は実測値と計算値とに満足すべき一致がみられ、一定温度では pH 3~11 の間ではほぼ一定であることが示された。

図 4 には 40°C における速度定数の対数と pH との関係を図示

表 6 AG 3 F の生成および分解反応の速度定数と平衡定数

(°C)	pH	k ₃ × 10 ⁵ (l/mol・sec)	k ₋₃ × 10 ⁵ (sec ⁻¹)	K ₃ × 10 ³ (計算値) ^{a)} (mol/l)	K ₃ × 10 ³ (実測値) (mol/l)
20	7	0.74	0.12	1.7	1.9
20	8	1.37	0.26	1.9	1.8
20	9	2.21	0.43	1.9	2.2
30	7	1.24	0.25	2.0	2.4
30	8	2.19	0.48	2.2	2.5
30	9	3.57	0.79	2.2	2.3
40	3	3.52	0.82	2.3	2.1
40	4	2.40	0.64	2.7	—
40	5	3.23	0.63	2.0	2.5
40	6	3.05	0.73	2.4	—
40	7	2.78	0.72	2.6	2.3
40	8	4.55	1.30	2.9	3.1
40	9	7.57	2.09	2.8	3.1
40	10	14.4	4.99	3.4	3.2
40	11	4.14	1.30	3.1	3.3
50	7	5.95	2.01	3.4	3.9
50	8	9.05	3.32	3.7	3.9
50	9	15.4	5.22	3.4	3.7

a) $K_3(\text{計算値}) = k_3/k_{-3}$

表 7 AG 4 F の生成および分解反応の速度定数と平衡定数

(°C)	pH	k ₄ × 10 ⁵ (l/mol・sec)	k ₋₄ × 10 ⁵ (sec ⁻¹)	K ₄ × 10 ³ (計算値) ^{a)} (mol/l)	K ₄ × 10 ³ (実測値) (mol/l)
20	7	0.25	0.10	4.1	5.0
20	8	0.41	0.22	5.4	5.1
20	9	0.62	0.34	5.5	5.3
30	7	0.42	0.20	4.9	5.6
30	8	0.65	0.41	6.3	5.9
30	9	0.99	0.64	6.5	6.1
40	3	1.06	0.71	6.7	6.3
40	4	0.70	0.44	6.3	—
40	5	0.97	0.63	6.5	6.2
40	6	0.99	0.63	6.4	—
40	7	0.95	0.60	6.3	6.5
40	8	1.37	1.09	8.0	6.8
40	9	2.05	1.74	8.4	7.3
40	10	6.31	3.41	5.4	6.1
40	11	1.23	1.07	8.7	6.9
50	7	2.07	1.68	8.1	7.9

a) $K_4(\text{計算値}) = k_4/k_{-4}$

図 4 反応速度と pH の関係

○: AG 3 F の生成速度 (AG 2 F + F) k_3
●: AG 3 F の分解速度 k_{-3}
□: AG 4 F の生成速度 (AG 3 F + F) k_4
■: AG 4 F の分解速度 k_{-4}

表 8 メチロールアセトグアナミンの生成および分解反応の速度定数と平衡定数

速度定数 k^a	$\text{AG} + \text{F} \rightleftharpoons \text{AGF}$	$\text{AGF} + \text{F} \rightleftharpoons \text{AG2F}$	$\text{AG2F} + \text{F} \rightleftharpoons \text{AG3F}$	$\text{AG3F} + \text{F} \rightleftharpoons \text{AG4F}$
$\vec{k}$ (l/mol·sec)	1.79×10^{-4}	1.01×10^{-4}	2.78×10^{-5}	9.52×10^{-6}
$\overleftarrow{k}$ (sec $^{-1}$)	2.45×10^{-6}	4.09×10^{-6}	7.25×10^{-6}	6.02×10^{-6}
$K = \vec{k}/\overleftarrow{k}$ (mol/l)	1.4×10^{-2}	4.0×10^{-2}	2.6×10^{-1}	6.3×10^{-1}
$K = \vec{k}/\overleftarrow{k}$ (実測値)	1.5×10^{-2}	4.7×10^{-2}	3.1×10^{-1}	6.5×10^{-1}

a) pH 7, 40°C

したが、この関係は AGF, AG2F の場合の傾向によく類似しており、反応速度も著しい pH 依存性を有していることがわかる。

pH 7, 40°C の同一条件における各種メチロールアセトグアナミンの生成と加水分解反応の速度定数および平衡定数を表 8 にかかげた。

F と反応する AG 誘導体の構造を簡単に示すと次のようになる。

ただし ⑨ は $\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{N}=\text{C} \\ \searrow \text{N}-\text{C} \end{matrix} \text{N}$ である。

表 8 の生成反応の速度定数についてみると、AGF 中にはアミノ基とイミノ基がそれぞれ 1 個づつ官能基として残っており、今 AG の有する 2 個のアミノ基の反応性が等しいと考えれば、アミノ基 1 個に対する速度定数は 0.9×10^{-4} l/mol·sec となる。そして初期反応であることに注目すると、AGF 中のイミノ基への付加反応は大変少ないと考えられ、AG2F の生成速度定数 1.0×10^{-4} l/mol·sec は AGF 中のアミノ基への付加速度定数であると考え方が妥当であり、AGF の生成速度定数とほぼ等しいことが示される。一方、AG2F 中には 2 個のイミノ基が官能基として存在しているので、その 1 個に対しては 1.4×10^{-5} l/mol·sec が得られ、この値は少し小さいが AG4F の生成速度定数 1.0×10^{-5} に近いことがわかる。AG4F の生成速度定数が少し小さいのはおそらく立体的因子に起因すると考えられる。

以上のことから AG 誘導体のメチロール化反応に関するアミノ基およびイミノ基の反応性として次のような結論が得られる。

i) AG および AGF 中のアミノ基の F に対する反応性は等しい。2 個のアミノ基の反応性がほとんど同一であるという結果は、Jong ら¹⁴⁾ によって行なわれたメチロール尿素の生成反応の研究でも暗示されている。

ii) また AG2F および AG3F 中のイミノ基の反応性もほぼ同一である。

iii) F に対するイミノ基の反応性はアミノ基のその約 10 分の 1 である。Jong¹⁴⁾ の結果から計算した尿素のその反応性は約 5 分の 1 となり、AG のイミノ基の方がより反応性が低下するこ

とがわかる。

加水分解速度定数についてはこのような相関関係を見出すことはできなかったが、メチロール基が等価でなく、第一段階で第一のメチロール基が分解し、第二段階で第二のメチロール基がより遅い速度で分解してゆくと考え、分解率の低い反応初期での取扱いでは表 8 の加水分解速度定数をそのまま比較する方が妥当のように思われる。このように考えれば AGF から AG3F までは高次メチロール化物になるほど、分解され易く、AG4F は AG3F より少し安定であることが暗示される。

3.4 温度の影響、活性化エネルギー

アレニウスプロットより求めた AG3F, AG4F の生成と加水分解反応に対する活性化エネルギーを表 9 にかかげた。各反応に対する値は AGF, AG2F の正逆反応の活性化エネルギーとほぼ等しい値を示している。このことは反応機構もおそらく類似の機構で説明され得ると考えられる。

表 9 AG3F, AG4F の生成および分解反応の活性化エネルギー

pH	活性化エネルギー (kcal/mol)			
	$\text{AG2F} + \text{F} \rightarrow \text{AG3F}$	$\text{AG3F} \rightarrow \text{AG2F} + \text{F}$	$\text{AG3F} + \text{F} \rightarrow \text{AG4F}$	$\text{AG4F} \rightarrow \text{AG3F} + \text{F}$
3~4	17.8~18.2	22.8~23.1	18.0~18.5	22.8~23.3
5~7	15.4~16.1	20.3~20.7	15.7~16.3	20.7~21.1
8~11	13.8~14.3	18.5~19.0	13.9~14.4	18.7~19.1

4 総 括

1. AG3F と AG4F の生成反応および加水分解反応を段階反応の立場から速度論的に検討した。

2. 両反応ともに可逆であり、正反応は二次式で与えられ、逆反応は一次式にしたがった。

3. 平衡は正逆両反応から成立し、平衡定数は溶液の pH に無関係であった。

4. 正逆反応ともに水素イオン、水酸イオンにより触媒作用を受け、特に水酸イオンの方がより触媒作用が大であった。

5. AG と AGF 中のアミノ基は同程度の反応性を有し、また AG2F と AG3F 中のイミノ基の反応性もほとんど等しかった。

6. F に対するイミノ基の反応性はアミノ基のその約 10 分の 1 に低下した。

なお、本研究を行なうにあたり、試料アセトグアナミンを提供下さいました日本合成化学工業株式会社ならびにホルマリンを御供与賜りました日本瓦斯化学工業株式会社の両社に深謝の意を表します。

また実験に協力された樽栄 修、越智俊郎の両氏にお礼申し上げます。