図 8 (I), (XIII), (XV) と F とから生成した樹脂の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

- (A): (XIV)=4.086 g, F=0.450 g, 酢酸 100 ml, 過塩素酸 25 ml, 6 hr, 沈殿剤: 水
 (B): (I)=2.703 g, F=0.376 g, 酢酸 50 ml, 過塩素酸 25 ml, 6 hr, 沈殿剤: 水
 (C): (XIII)=2.823 g, F=0.450 g, 酢酸 50 ml, 過塩素酸 25 ml, 6 hr, 沈殿剤: 水

以外は (I) とよく似たスペクトルを示している。このことから本報における実験でも反応初期においては、まずフェニル核がメチレン結合で連結する反応が起こっているものと推定される。

シアノ基を含有する試料の場合、さらに反応が進んで生成する

樹脂中にはフェニル核間のメチレン結合のほかに、既述のとおりシアノ基と F が反応してできたメチレンビスアミド結合も含まれる。これらの樹脂の構造をみるために、たとえば図 6 (C) および (D) の赤外吸収スペクトルで示される樹脂について分子量および元素分析値から樹脂構成単位であるフェニル核、メチレン結合およびメチレンビスアミド結合の個数を算出すると、それぞれ表 3 (2), (3) のような構造を推定することができる。また同じシアノ基を含む試料でも (I) と (XIII) と (XV) ではシアノ基の反応性が大変異なる。図 8 に示す赤外吸収スペクトルで (A) < (B) < (C) の順で $1660\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ のアミド基の $\nu_{\text{C=O}}$ の吸収が増大している。すなわち $\text{R: O}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ の n の数が多くなるにしたがいシアノ基と F の反応性が小さくなることを示していると思われる。

一方、シアノ基を含まぬ (N) と F からの生成樹脂は図 7 (C) に示すように、(N) をエステル化した (VII) と $600\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 以外はよく似た赤外吸収スペクトルを示しており、得られた樹脂はいくつかのフェニル核がメチレン結合のみで連結された構造であろうと推定される。この場合にも上と同様な手法で構造を推定し、表 3 (4) に示した。

(昭和 44 年 4 月, 日本化学会第 22 年会講演)

本研究に際して財団法人国産技術振興会より倉田奨励金の御援助を頂戴した。付記して深謝の意を表明する。

酸触媒による 2 価フェノール誘導体とホルムアルデヒドとの反応の速度論的研究^{*1,*2}

(昭和 44 年 10 月 17 日 受理)

榊原 敏之・蜷川 彰・松田 治和・松田 住雄^{*3}

過塩素酸を触媒として酢酸中で $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{X})_2$ (Ar : *o*-, *m*-, *p*-フェニレン-, $\text{X}=\text{CN}, \text{OH}$) とホルムアルデヒド (F) との反応を行ない、ホルムアルデヒドの消費速度から次式を得た。

$$R = -\frac{d[\text{F}]}{dt} = k[\text{P}][\text{F}] \quad \text{P: Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{X})_2$$

またヒドロキノン誘導体、*p*-キシレン誘導体を各種合成し、それらとホルムアルデヒドの反応速度についても同様に検討した。

これらの反応で、2 置換基の相互位置および X によって反応速度比、活性化エネルギー (E)、活性化エントロピー (ΔS^*) は大きく変化し、活性化エネルギーは $13.2\sim 24.6\text{ kcal/mol}$ の範囲で種々の値を得た。 E と ΔS^* には直線関係があり、補償効果の規則がなりたっていることがわかった。2 価フェノール誘導体とホルムアルデヒドの付加反応の機構は、はじめにホルムアルデヒドがプロトンと反応してメチロールカチオンとなり、それと同時に 2 価フェノール誘導体と錯体を形成する反応が律速段階になると推論された。

1 緒 言

前報¹⁾ において酸触媒を用いた種々の 2 価フェノール誘導体とホルムアルデヒドとの反応を行ない、高分子量のホルムアルデヒド系樹脂が得られること、および得られた樹脂の分子量は置換基

の種類や置換基の相互位置により影響を受けることを知った。本報では、前報の試料とホルムアルデヒドとの反応について速度論的研究を行なった。反応は過塩素酸を触媒として酢酸中で行ない、ホルムアルデヒドの消費速度から、反応速度定数、活性化エネルギーおよび活性化エントロピーを求め、2 価フェノール誘導体とホルムアルデヒドとの付加反応の機構について考察した。

2 実 験

2.1 試 料

ジ-(β-シアノエチル)-*p*-フェニレンエーテル (I), ジ-(β-シアノエチル)-*m*-フェニレンエーテル (II), ジ-(β-シアノエチル)-*o*-フェニレンエーテル (III), ジ-(β-オキシエチル)-*p*-フェニレンエーテル (IV), ジ-(β-オキシエチル)-*m*-フェニレンエーテル (V),

*1 この報文を「ホルムアルデヒド系樹脂の合成に関する研究 (第 8 報)」とする。

*2 前報 (第 7 報), 榊原敏之, 蜷川 彰, 松田治和, 松田住雄, 工化, 73, 1196 (1970)。

*3 Toshiyuki SAKAKIBARA, Akira NINAGAWA, Haruo MATSUDA, Sumio MATSUDA 大阪大学工学部石油化学科: 吹田市山田上。

1) 榊原敏之, 蜷川 彰, 松田 治和, 松田 住雄, 工化, 73, 1196 (1970)。

ジ-(β-オキシエチル)-*o*-フェニレンエーテル(VI), ジ-(β-アセトキシエチル)-*p*-フェニレンエーテル(VII), ジ-(β-オキシプロピル)-*p*-フェニレンエーテル(VIII), ジ-(β-オキシブチル)-*p*-フェニレンエーテル(K), ジ-(β-メトキシカルボニルエチル)-*p*-フェニレンエーテル(X), α, α'-ジ-(β-シアノエトキシ)-*p*-キシレン(XII), α, α'-ジシアノ-*p*-キシレン(XIII)は前報¹⁾と同じ方法で合成した。ジエチル-*p*-フェニレンエーテル(XI), α, α'-ジクロル-*p*-キシレン(XIV), *p*-キシレングリコール(XV), *p*-キシレン(XVI), ヒドロキノン(XVII), レゾルシン(XVIII), ピロカテコール(XIX)は市販特級品をそのまま使用した。過塩素酸は市販特級品(70%水溶液)をそのままか、適当に希釈して使用した。ホルムアルデヒド水溶液は市販特級品を適当に希釈して使用した。水酢酸は市販品に無水クロム酸を加えて脱水し、蒸留したものを使用した。ジオキサンは市販特級品をそのまま使用した。

2.2 反応速度の測定

試料(I)~(XVI)とホルムアルデヒド(以下Fと略記する)との反応は酢酸溶媒中で行ない、Fの消費量をKCN-Hg(NO₃)₂法^{2,3)}で測定した。試料(XVII)~(XK)とFの反応では着色のためにKCN-Hg(NO₃)₂法による定量ができないので、反応をジオキサン溶媒中で行ない、Fの消費量は塩酸ヒドロキシルアミン法^{4),5)}で測定した。

容量50 mlのメスフラスコに試料を精秤し、これに酢酸(またはジオキサン)を加えて試料を溶かし、さらに触媒として過塩素酸を加え、所定温度の恒温槽に入れ放置する。約20分後に所定のF水溶液を加え、さらに酢酸(ジオキサン)を加えてメスフラスコの標線を合わせ、反応系が均一になるように数回振る。Fを加えた時を反応の開始時間として、以後所定時間ごとに反応溶液5 mlずつを取り出し、残存するFを定量し、その消費速度を求めた。

3 実験結果

3.1 ジ-(β-シアノエチル)-*o*-フェニレンエーテル(III)とホルムアルデヒドとの反応速度

3.1.1 (III)の初濃度と反応速度の関係 (III)についての反応次数を求めるためにFおよび触媒の濃度を一定にして(III)の濃度を変化させて反応を行ない反応速度を求めた。反応条件は(III): 0.05~0.20 mol/l, F: 0.10 mol/l, 過塩素酸(70%): 100 ml/l, 温度 42.5±0.05°Cで行なった。Fの消費量と反応時間の関係は図1に示すとおりである。(III)の初濃度が増加するにつれて反応速度が増加している。直線は反応時間を0に外挿しても原点を通っていないが、これは2.2で述べたように、F水溶液を加えた直後に反応系が均一になるように数回振っていること、および井本ら⁶⁾、山田⁶⁾が記しているようにガラス壁の影響が出たことも考えられる。図1の勾配から反応速度 R mol/l·min を求め、(III)の初濃度とを図2のように対比させると直線となった。その勾配

図1 (III)の初濃度とFの消費量の関係

(III): 0.05~0.20 mol/l, F: 0.10 mol/l, 過塩素酸(70%): 100 ml/l, 反応溶媒: 酢酸, 反応温度 42.5±0.05°C

図2 (III)の初濃度と反応速度の関係

は0.94であり、 $R = -d[F]/dt$ mol/l·min と(III)とは1次の関係であると考えられる。

3.1.2 ホルムアルデヒドの初濃度と反応速度の関係 Fの反応次数を求めるために(III)および触媒の濃度を一定にし、Fの初濃度を変化させて反応速度を求めた。反応条件は(III): 0.10 mol/l, F: 0.056~0.276 mol/l, 過塩素酸(70%): 100 ml/l, 温度 42.5±0.05°Cで行なった。3.1.1と同様にしてFの消費量を求め、反応時間との関係を図3に示す。また図3の直線の勾配から求めた反応速度とFの初濃度を図4のように対比させると直線関係が得られた。その勾配は1.06であり、 $R = -d[F]/dt$ mol/l·min とFとは1次の関係であると考えられる。

図3 Fの初濃度とFの消費量の関係

(III): 0.10 mol/l, F: 0.056~0.276 mol/l, 過塩素酸(70%): 100 ml/l, 反応溶媒: 酢酸, 反応温度 42.5±0.05°C

2) 蜷川 彰, 松田治和, 松田住雄, 工化, 73, (1970).

3) 井本 稔, 蜷川 彰, 伊地知市郎, 工化, 69, 2324(1966).

4) F. Langmaier, Kozarstvi, 12, 140 (1962); Chem. Abst., 57, 15299 (1962).

*4 試料を10%塩酸ヒドロキシルアミン水溶液に加え、遊離する塩酸をpH 4.0の点まで滴定した。

5) 井本 稔, 垣内 弘, 高分子化学, 5, 146 (1948).

6) 山田富貴子, 高分子化学, 10, 340 (1953).

図4 Fの初濃度と反応速度の関係

以上の結果から、酸触媒による(Ⅲ)とFとの初期反応は次式(1)にしたがうことがわかった。

$$R = -\frac{d[F]}{dt} = k[\text{Ⅲ}][F] \quad (1)$$

3・1・3 活性化エネルギーの決定 (Ⅲ)とFとの反応の活性化エネルギー(E)を決定するために、(Ⅲ)およびF: 0.1 mol/l, 過塩素酸(70%) : 100 ml/l, 温度 35.0~50.0±0.05°C の反応条件でFの消費速度を求め、式(1)により k を求めた。得られた結果と反応温度との関係は図5のようになり、その直線の勾配およびアレニウスの式から $E=16.0$ kcal/molを得た。

3・1・4 活性化エントロピーの決定 (Ⅲ)とFとの反応の活性化エントロピー($\Delta S^\ddagger$)を求めるため、3・1・3で得られた E を用いてアレニウスの式より頻度因子 $\log A$ を求め、これを次式(2)⁷⁾に代入した。 $\Delta S^\ddagger = -25.2$ euを得た。

$$\Delta S^\ddagger = 2.303 R \left(\log A - \log \frac{KT}{h} \right) \quad (2)$$

$$T=313^\circ\text{K}$$

3・2 ジ-(β-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンエーテル(Ⅳ), ジ-(β-オキシエチル)-m-フェニレンエーテル(Ⅴ), ジ-(β-オキシエチル)-o-フェニレンエーテル(Ⅵ), ジ-(β-アセトキシエチル)-p-フェニレンエーテル(Ⅶ)とホルムアルデヒドとの反応速度

3・1・1 および 3・1・2 と同様にして試料

- 7) 大岩正芳, “反応速度計算法”, 朝倉書店(1968) p.29.
- 8) 井本 稔, 黄 慶雲, 吉岡伸治, 上原敏男, 工化, 65, 613 (1962).
- 9) a) R. A. V. Raff, B. H. Silverman, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1423 (1951); b) P. J. Stedry, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 2372 (1951).
- 10) F. Langmaier, *Kozarstvi*, 13, 237 (1963); *Chem. Abst.*, 60, 7894 (1963).

図5 (Ⅲ)とFとの反応の活性化エネルギーの計算
反応温度 35.0~50.0±0.05°C

表1 (Ⅳ)~(Ⅶ)の反応次数を求めた際の数値(酢酸溶媒)

	過塩素酸	(Ⅳ)~(Ⅶ) (mol/l)	F (mol/l)	反応温度 (°C)	$\tan \alpha$
Ⅳ	70%水溶液 100 ml/l	0.05~0.25 0.10	0.056~0.276 0.10	40.0±0.05	0.85 0.94
Ⅴ	40%水溶液 20 ml/l	0.05~0.25 0.10	0.056~0.221 0.10	20.0±0.05	0.80 1.10
Ⅵ	70%水溶液 100 ml/l	0.05~0.25 0.10	0.056~0.276 0.10	20.0±0.05	0.86 0.97
Ⅶ	70%水溶液 100 ml/l	0.05~0.20 0.10	0.056~0.221 0.10	40.0±0.05	0.86 1.06

表2-a 2価フェノール誘導体におけるp-, m-, o-体の速度論的数値の比較

構 造 式		分子重量 ^{a)}	k^b)	k^c)	反 応 速度比	活性化エ ネルギー ^{e)}	活性化エ ネルギー ^{e)}	活性化エ ネルギー ^{e)}	反 応 温 度 (℃)	測 定 個 数
R :		$\times 10^2$ (l/mol· min)	$\times 10^2$ (l/mol· min)		E (kcal/ mol)	文 献 値 (kcal/ mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e. u.)		
I	<i>p</i> -OCH ₂ CH ₂ CN	2460	0.387		1.0	19.8		-14.6	45~55	7
II	<i>m</i> -OCH ₂ CH ₂ CN	1360								
III	<i>o</i> -OCH ₂ CH ₂ CN	1210	0.977		2.5	16.0		-25.2	35~50	6
IV	<i>p</i> -OCH ₂ CH ₂ OH	3700	1.470		3.8	17.3		-19.9	30~50	5
V	<i>m</i> -OCH ₂ CH ₂ OH	1480		14.94	2849	17.1		(-7.3)	20~40	4
VI	<i>o</i> -OCH ₂ CH ₂ OH	1650	5.014		13.0	13.2		-30.5	21~40	6
XVII	<i>p</i> -OH	—	(5.504)		143	24.6		(+10.7)	26.5~40	4
XVIII	<i>m</i> -OH	—		(6.99)	13300	18.7	17.7~ 20.6 ⁹⁾	(+0.8)	25~40	5
XIX	<i>o</i> -OH	—	(5.458)		141	17.3	19.0 ^{6), 10)}	(-12.7)	25~35	4
XVI	<i>p</i> -CH ₃	380	0.0191		0.049	23.6 ⁸⁾		-8.3	70~80	2
“	<i>m</i> -CH ₃				0.99 ^{d)}	22.7 ⁸⁾				
“	<i>o</i> -CH ₃				0.17 ^{d)}	20.2 ⁸⁾				

表2-b p-置換誘導体における速度論的数値の比較

構 造 式		反応速度の温度依存性								
	R :	分子重量 ^{a)}	$k^b) \times 10^2$ ($l/mol \cdot min$)	$k^c) \times 10^2$ ($l/mol \cdot min$)	反 応 速度比	活性化エ ネルギー E (kcal/ mol)	活性化エ ネルギー 文 献 値 (kcal/ mol)	活性化エ ントロピー $\Delta S^\ddagger$ (e. u.)	反応温度 ($^{\circ}C$)	測 定 個 数
I	-OCH ₂ CH ₂ CN	2460	0.387	—	1.0	19.8	—	-14.6	45~55	7
IV	-OCH ₂ CH ₂ OH	3700	1.470	—	3.8	17.3	—	-19.9	30~50	5
VII	-OCH ₂ CH ₂ OC(=O)CH ₃	3800	1.550	—	4.0	17.1	—	-20.0	30~50	4
VIII	-OCH ₂ CHOH	2940	1.740	—	4.5	19.3	—	-13.2	30~50	5
IX	-OCH ₂ CHOH	3190	2.342	—	6.1	16.9	—	-20.2	30~50	5
X	-OCH ₂ CH ₂ COCH ₃	3090	2.405	—	6.2	20.5	—	-8.7	30~50	3
XI	-OCH ₂ CH ₃	—	10.24 (1.022)	0.139	26.5	22.0	—	-1.0	27.5~35	4
XII	-CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CN	—	—	—	—	—	—	—	—	—
XIII	-CH ₂ CN	480	—	—	—	—	—	—	—	—
XIV	-CH ₂ Cl	—	—	—	—	—	—	—	—	—
XV	-CH ₂ OH	—	—	—	—	—	—	—	—	—
XVI	-CH ₃	380	0.0191	—	0.049	—	23.6 ⁸⁾	-8.3	70~80	2
XVII	-OH	—	(5.504)	—	143	24.6	—	(+10.7)	26.5~40	4
XX	フェノール	—	—	0.568	108	22.4	23.0 ¹¹⁾	(+3.1)	45~70	5

a) 前報¹⁾表2の値。

b) 試料; F: 0.10 mol/l, 過塩素酸(70%): 100 ml/l, 酢酸溶媒(ただしカッコ内の値はジオキサン溶媒), 反応温度 40.0°C または 40.0°C に換算した値。

c) 試料; F: 0.10 mol/l, 過塩素酸(40%): 20 ml/l, 酢酸溶媒(ただしカッコ内の値はジオキサン溶媒), 反応温度 40.0°C。

d) 文献値⁸⁾より計算した値。

e) カッコ内の値は他のものと反応条件を合わすため実測値から換算した k を用いた。

の初濃度および F の初濃度と反応速度の関係を求め、(N)~(VII) についてそれぞれ表 1 の数値を得た。これらの結果から酸性触媒による (N)~(VII) と F との初期反応は式 (1) と同様に次式 (3) にしたがうことがわかった。

$$R = -\frac{d[F]}{dt} = k[P][F] \quad P: (N), (V), (VI), (VII) \quad (3)$$

また活性化エネルギー、活性化エントロピーについても、 $3.1 \cdot 3$ および $3.1 \cdot 4$ と同様にして求め、結果を表 2 に示した。

3.3 ジ-(β -シアノエチル)-*p*-フェニレンエーテル (I), ジ-(β -オキシプロピル)-*p*-フェニレンエーテル (VIII), ジ-(β -オキシブチル)-*p*-フェニレンエーテル (IX), ジ-(β -メトキシカルボニルエチル)-*p*-フェニレンエーテル (X), ジエチル-*p*-フェニレンエーテル (XI), *p*-キシレン (XIV) とホルムアルデヒドとの反応速度

これらの反応が式 (3) と同様の反応速度式にしたがうものとして得られた速度定数、反応速度比、活性化エネルギー、活性化エントロピーをまとめて表 2 に示す。またフェノール (XX) および 2 価フェノール (ヒドロキノン (XVII), レゾルシン (XVIII), ピロカテコール (XIX)) についても測定し、従来の結果と比較して表 2 に示した。40.0°C における反応が速すぎたり遅すぎたりして反応速度が測定できない場合には、得られた活性化エネルギーを用いて、他の温度で得られた速度定数を図 5 と同様の図によって 40.0°C に換算して求めた。

表 2 の第 10 欄の反応温度は活性化エネルギーを求めるために測定した温度範囲を、第 11 欄はその時の測定温度の個数を示す。第 9 欄の活性化エントロピーのカッコ内の値は、他のものと反応条件を合わせるために実測値から換算した k 値を用いたので信頼性は乏しい。

表 2 に示した活性化エネルギーと活性化エントロピーの関係を示すと図 6 のようになる。補償効果の規則がなりたっていることがわかり、これらの反応が同じような反応機構で進んでいることを示していると考えられる。

各種のジ-置換エチル-*p*-フェニレンエーテルと F との反応におよぼす置換基の影響を調べるために、表 2 の反応速度定数と σ_I 値¹¹⁾ の関係を図 7 に示す。負勾配を有する直線関係となり、親電子置換反応であるところを示している。このことは既報²⁾、已波¹²⁾

図 6 活性化エネルギーと活性化エントロピーの関係

11) M. Charton, *J. Org. Chem.*, 29, 1222 (1964).

12) 已波敏郎, 安東忠直, 工化, 59, 79 (1956).

図 7 各種ジ-置換エチル-*p*-フェニレンエーテルと F との反応速度定数と σ_I との関係

の結果と一致する。

3.4 ジ-(β -シアノエチル)-*m*-フェニレンエーテル (II), α, α' -ジ-(β -シアノエトキシ)-*p*-キシレン (XII), α, α' -ジシアノ-*p*-キシレン (XIII), α, α' -ジクロル-*p*-キシレン (XIV), *p*-キシレングリコール (XV) とホルムアルデヒドとの反応速度

(II) と F との反応は表 2 に示した 2 種の条件下では反応が速すぎて反応速度が測定できず、無触媒下では F の消費が認められなかった。また (XIV) は反応系に不溶で反応速度が測定できなかった。(XII), (XIII), (XV) と F との反応は極めて特異な結果を与えた。すなわち表 2 に示した条件で、反応温度が 20~40°C では F はまったく消費されず、50°C 以上の温度あるいは過塩素酸を多量に用いた実験では F が消費される。そのありさまが不規則で、例えば (XIII) と F との反応で反応時間-F 消費量の関係を示すと図 8 のような曲線を与えた。この図からは何ら特定の関係を見出すことはできず、また同一条件下で測定しても必ずしも同一曲線を与えるとは限らなかった。このような曲線は黄¹³⁾ が 4-メチロール-*m*-キシレンおよびビス-(2,4-ジメチルベンジル) エーテルと F との反応で得ている。これはおそらく分子末端のシアノ基

図 8 (XIII) と F との反応

(XIII); F: 0.10 mol/l, 酢酸溶媒

(1) は過塩素酸 (70%) 100 ml/l, 反応温度 55.0°C, (2) は過塩素酸 (70%) 100 ml/l, 反応温度 57.5°C, (3) は過塩素酸 (70%) 200 ml/l, 反応温度 50.0°C

13) 黄 慶雲, 森本生長, 井本 稔, 工化, 63, 1804 (1960).

または水酸基がFと結合し、それが溶液中で平衡を保っているためと考えられるが、くわしい反応過程については明らかでない。

4 考 察

本報で取扱った置換2価フェノール化合物とFとの反応では、2価フェノールと比べて前報¹⁾における生成樹脂の分子量のみならず、初期反応における反応性についても極めて異なった性質を示すことが認められる。

o-, *m*-, *p*-ジ置換ベンゼンがカチオン試薬に対してそれぞれ異なった反応性を示すことはよく知られている。例えば Vavon¹⁴⁾ はモノクロルジメチルエーテル ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$) による *o*-, *m*-, *p*-キシレンのクロルメチル化速度比は 3:12:1 であると報告し、Shacklett¹⁵⁾ は塩酸中でパラホルムアルデヒドによるクロルメチル化も同様な速度比であると報告している。また井本¹⁶⁾ は *o*-, *m*-, *p*-キシレンの無溶媒硫酸触媒下での F との反応速度比は 3:11:2 であると報告¹⁶⁾ し、酢酸溶媒中過塩素酸触媒下では 3.5:20:1 であると報告⁸⁾ している。さらに Jones¹⁷⁾ はトリエタノールアミンを触媒とした *o*-, *m*-, *p*-クレゾールと F との反応速度比は 2.6:28.8:3.5 と報告している。本研究では表 2a に示すように単に2価フェノールである場合は *p*-体と *o*-体はよく似た反応性を示しているが、置換基がシアノエトキシ基およびオキシエトキシ基の場合は *o*-置換体が *p*-置換体の 2.5~3.5 倍の反応性を有し、*o*-, *m*-, *p*-キシレンとカチオン試薬の反応で得られた速度比とよく似ている。しかし注目すべきことは *m*-置換体がいずれの場合も異常に大きな反応性を示していることである。*m*-置換体は他のものより反応点が少ない^{*5)}にもかかわらず、このように大きな反応性を有することは、その反応点が両置換基のオルト、パラ位置と重なり、異常に反応性に富むためと考えられる。また酸素原子の共鳴効果による反応性への影響が大変大きいことを示している。

また活性化エネルギーはいずれの場合も *p*->*m*->*o*-置換体の順に小さくなっている。

なお (V) は酢酸溶媒中で反応させているため生成物はエステル化合物として得られるが、反応前にすでにエステル化した (VII)

とよく似た反応次数、反応速度定数、活性化エネルギー、活性化エントロピーを得たことから、反応中に起こるエステル化はFとの反応にはほとんど影響をおよぼさないと推察される。また (IV), (VIII), (IX) とを比較して、置換基に分枝 ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$) を入れると反応性はわずかながら増加するのが認められる。

従来 F と芳香族化合物との酸触媒反応の活性化エネルギーは 23 kcal/mol であるとされてきたが、本研究では最低 13.2 kcal/mol という低い値を得、また置換基の種類により 13.2~24.6 kcal/mol の間でそれぞれ異なった値を得た。なお本研究における F の定量法は1価および2価フェノールに対して他の方法による文献値と一致した値を与え、かつ空試験でも置換基によって妨害されないことを確認している。

従来 F と芳香族化合物との付加反応は次のような式で進むと考えられてきた。

井本¹⁸⁾ は堀内¹⁹⁾ の理論的考察をもとに式 (4) の活性化エネルギーが 23 kcal/mol だとしている。この考えによれば一般に芳香族化合物と F との反応の活性化エネルギーは 23 kcal/mol であるという実験結果は説明できるが、本研究の結果にはあてはまらないように思われる。

芳香族親電子置換反応の過程で π 錯体および σ 錯体が重要な働きをすることは、もはや疑う余地がないほど多くの実験結果より明らかにされている。そこで本研究結果を説明する一つの試みとして次のような錯体 (π 錯体か σ 錯体か明らかでない) を仮定する。

すなわちメチロールカチオンが置換フェノール化合物の末端基 X および芳香環と錯体を形成する。またこの錯体は末端基 X および芳香環の電子供与性および共鳴エネルギーの大小により安定性が異なることになる。そしてこの錯体形成の過程が反応の律速段階であるとする、本研究の反応が従来の速度論的数値と異なった値を示す事実が説明できると思われる。

もちろんこれらの仮定の根拠を求めるためには、より詳細な分析化学的実験が必要である。

本研究に際して財団法人国産技術振興会より倉田奨励金の御援助を頂戴した。付記して深謝の意を表明する。

14) G. Vavon, J. Bolle, J. Calin, *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1025 (1939); *Chem. Abst.*, 33, 7285 (1939).

15) C. D. Shacklett, H. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 766 (1951).

16) 井本 稔, 黄 慶雲, 森井賢作, 工化, 60, 1573 (1957).

17) T. T. Jones, *J. Soc. Chem. Ind.*, 65, 264 (1946).

*5 前報¹⁾ で述べた。

18) a) 井本 稔, 最近の化学とその応用, 7, 43 (1956);

b) M. Imoto, *J. Institute Polytechnics, Osaka City University*, 2, 184 (1952).

19) 堀内寿郎, 触媒, 1, 67 (1946).