2・5 生成物の溶解性

表3に主な溶媒に対する溶解性を示した。

3 考 察

以上の結果と前報³⁾との比較より、CC、 β -PEC はともに次の反応経路で付加縮合することが明らかである。

(A) (B)

生成物(C)以外に、N,N'-ジメチレンエーテルビス(カルバミン酸ベンジル)の生成が、垣内ら⁵⁾により推定されているが、ここではその存在は確認できなかった。ジメチレンエーテル結合体は、脱ホルムアルデヒドにより容易にメチレン結合体に変化する

5) 直川, 石井, 垣内, 工化, 66, 514 (1963).

表3 生成物の溶解性
(可溶を+, 不溶を-, 両者の間にあるものを±で示す)

	水	メタノール	アセトン	ジオキサソ	DMSO	ベンゼン
CC	-	+	+	+	+	±
MMCC	-	+	+	+	+	±
M2CC	-	±	±	+	+	±
β -PEC	-	+	+	+	+	±
MM β -PEC	-	+	+	+	+	±
M2 β -PEC	-	±	±	+	+	±

と思われる。また、この反応の途中でジメチロール体は認められなかったので、ジメチロール体を得る目的で、 β -PEC と F とのモル比を 1:2 とし、pH=9 で反応を行なったが、得られた生成物の IR スペクトルはモノメチロール体と一致した。したがって(1)の反応において、ジメチロール体は生成していないかあるいは非常に不安定であるためすぐに変化するものと思われる。

終りに、種々御指導、御援助いただいた大阪市立大学工学部井本 稔教授、木下雅悦助教授および日本瓦斯化学高分子研究所長 黄 慶雲博士に感謝致します。

縮合反応におけるアセトグアナミン樹脂と尿素樹脂の官能基の反応性^{*1,*2}

(昭和45年6月27日受理)

浦上 忠・大岩 正芳^{*3}

四種の縮合反応、すなわち

を pH 3~7 の範囲で動力学的に検討した。ここで AG と U はそれぞれアセトグアナミンと尿素であり、AGF と U はそれぞれモノメチロールアセトグアナミンとモノメチロール尿素、そして M はメチレン結合を表わしている。

反応(i)~(iv)は2次反応速度式に従い、速度は $[H_3O^+]$ にほぼ比例していた。アミノ基の反応性は AG の方が U より大きかったが、AGF と UF のメチロール基の反応性はほぼ同程度であった。そしてメチレン化反応においては、アミノ基の性質の方がメチロール基の性質よりも支配的であることを知った。

反応(i)~(iv)に対する活性化エネルギーとして次のような値を得た。

pH	活性化エネルギー k(cal/mol)			
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
3~7	13.1~13.8	17.2~17.7	17.5~18.0	13.3~14.1

1 緒 言

著者らは既報¹⁾で酸性水溶液中におけるメチロールアセトグアナミン(MAG)とアセトグアナミン(AG)の縮合反応について速度論的解析を試み、縮合反応は主にメチロール基とアミノ基との間で起こるメチレン化反応であり、その速度式は2次反応式に

従うことを知った。またモノメチロールアセトグアナミン(AGF)と AG の縮合速度が最も速いことを認めた。

アミノ系樹脂(尿素樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂等)の縮合反応においてそれぞれの樹脂のアミノ基およびメチロール基がどのような挙動を示すか、またどの程度の反応性を有するかを解明することは共縮合樹脂を製造する上に大へん有意義な問題であると思われる。そこで本報では酸性水溶液中(pH 3~7)における AGF と AG¹⁾、AGF と尿素(U)、モノメチロール尿素(UF)と U および UF と AG の4種の縮合反応を速度論的に検討し、縮合反応における AG 樹脂と U 樹脂の官能基(アミノ基およびメチロール基)の反応性の相違について比較考察するとともに、反応機構についても検討を加えたので報告する。

*1 本報を「ホルムアルデヒド系縮合樹脂に関する研究(第14報)」とする。

*2 前報(第13報), Tadashi URAGAMI, Masayoshi OIWA, *J. Polymer Sci.*, 投稿中。

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

1) 浦上 忠, 大岩正芳, 工化, 73, 623 (1970)。

2 実 験

2.1 試 料

尿素 (U)：市販品をメタノールで2回再結晶して用いた。mp 132.5°C。

モノメチロール尿素 (UF)：門協の方法により合成した²⁾。すなわち水酸化バリウム 2 g を 60 ml の水に溶解し、これに U (60 g, 1 mol) とホルマリン (80.70 g, 37.2% CH₂O, 1 mol) とを加え、20°C で 15 分間反応させ炭酸ガスで中和したロ液を減圧蒸発し、生成した白色粉末状の沈殿を熱アルコールより、3 回再結晶し反応試料に供した。mp 106~108°C (文献値 107°C²⁾, 107~110°C³⁾), N 30.8% (計算値 31.1%)。

モノメチロールアセトグアナミン (AGF)：既報⁴⁾の方法に従って合成したものをを用いた。

2.2 反応の方法

所定温度に調節した恒温槽中の還流冷却管とかきまぜ装置を付した 100 ml 四つ口フラスコに反応温度に保った蒸留水の所定量と精秤した AG または U を入れ、かきまぜながら完全に溶解する。その後所定モル比の割合になるように AGF または UF を加え、つづいて迅速に触媒として塩酸水溶液を添加し、ガラス電極 pH メーターを用いて所定の pH に反応液を調整し反応させる。ここで塩酸水溶液を添加すると同時に反応液は均一溶液となるのでこの時を反応開始時とし、ヨウ素法でメチロール基の経時変化を追跡することによって初期縮合反応の速度を求めた。

2.3 反応の定量法

メチロール基の定量はヨウ素法⁵⁾と塩化アンモニウム法⁶⁾の差より求め、これよりメチレン化したメチロール基の量を算出した。

また反応系の pH はガラス電極 pH メーターを用い、反応開始時、中期および終了後の反応液の pH を測定したが、それぞれの pH にはほとんど変化がみられず、反応中の系の pH はほぼ一定であることを認めた。

3 結果および考察

3.1 AGF と AG および U の縮合反応速度

AGF と AG の縮合反応においては、既報¹⁾で述べたように反応 (I) と (II) が同時に起こり、反応速度式は式 (1) で示されることがわかっている。

$$v_A = \kappa_1[\text{AGF}][\text{AG}] + \kappa_2[\text{AGF}]^2 \\ = v_1 + v_2 \quad (1)$$

AGF と U との縮合反応を行なう場合には反応 (III) と同時に AGF の自己縮合反応 (II) が同時に起こると考えられる。

反応 (II) の速度は既報⁵⁾に述べたようにジ、トリおよびテ

ラメチロールアセトグアナミンの自己縮合反応の速度に比べ相当速いので無視できないと思われる。そこで AGF と U との縮合反応では反応 (II), (III) の競争反応が起こると考えると、メチロール基の消失していく速度は式 (2) で示される。

$$v_B = \kappa_3[\text{AGF}]^a[\text{U}]^b + \kappa_2[\text{AGF}]^2 \\ = v_3 + v_2 \quad (2)$$

図 1 反応時間とメチロール基消費量の関係 (AGF+U, pH 5, 40°C)

○: $[\text{AGF}]_0 = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[\text{U}]_0 = 4.9 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
◐: $[\text{AGF}]_0 = 4.9 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[\text{U}]_0 = 9.9 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
●: $[\text{AGF}]_0 = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[\text{U}]_0 = 1.5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$
◐: $[\text{AGF}]_0 = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[\text{U}]_0 = 2.0 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$

表 1 U と AGF の縮合反応条件と反応速度の関係 (40°C)

pH	$[\text{AGF}]_0 \times 10^2$ (mol/l)	$[\text{U}]_0 \times 10$ (mol/l)	$v_B \times 10^7$ (mol/l·sec)	$v_2 \times 10^8$ (mol/l·sec)	$v_3 \times 10^7$ (mol/l·sec)	κ_3 (l/mol·sec)
3	0.48	0.48	17.08	69.9	10.09	4.38×10^{-4}
	0.37	0.48	12.04	41.0	7.94	4.47×10^{-4}
	0.25	0.48	7.20	18.7	5.33	4.44×10^{-4}
	0.12	0.49	3.06	4.3	2.63	4.48×10^{-4}
4	0.36	0.48	6.77	29.0	3.87	2.24×10^{-4}
	0.12	0.48	1.60	3.2	1.28	2.22×10^{-4}
5	0.50	0.49	6.36	38.7	2.49	1.02×10^{-4}
	0.37	0.49	4.05	21.2	1.93	1.07×10^{-4}
	0.23	0.48	1.92	8.2	1.10	1.00×10^{-4}
	0.13	0.49	0.92	2.6	0.66	1.03×10^{-4}
6	0.37	0.49	1.58	7.2	0.86	4.71×10^{-5}
	0.12	0.50	0.36	0.8	0.28	4.71×10^{-5}
7	0.49	0.50	1.19	5.9	0.60	2.45×10^{-5}
	0.36	0.50	0.77	3.2	0.45	2.50×10^{-5}
	0.24	0.50	0.43	1.4	0.29	2.40×10^{-5}
	0.12	0.49	0.18	0.4	0.14	2.42×10^{-5}

表 2 U と AGF の縮合反応条件と反応速度の関係 (40°C)

pH	$[\text{AGF}]_0 \times 10^2$ (mol/l)	$[\text{U}]_0 \times 10$ (mol/l)	$v_B \times 10^8$ (mol/l·sec)	$v_2 \times 10^7$ (mol/l·sec)	$v_3 \times 10^6$ (mol/l·sec)	κ_3 (l/mol·sec)
3	0.48	0.48	1.71	7.0	1.01	4.38×10^{-4}
	0.48	0.97	2.70	7.0	2.00	4.30×10^{-4}
	0.47	1.49	3.78	6.6	3.12	4.45×10^{-4}
	0.49	1.97	5.20	7.2	4.48	4.64×10^{-4}
4	0.48	0.98	1.55	5.2	1.03	2.20×10^{-4}
	0.49	1.99	2.74	5.4	2.20	2.26×10^{-4}
	0.50	0.49	0.64	3.9	0.25	1.02×10^{-4}
	0.49	0.99	0.86	3.7	0.49	1.00×10^{-4}
5	0.50	1.50	1.13	3.9	0.74	1.00×10^{-4}
	0.50	1.99	1.48	3.9	1.09	1.10×10^{-4}
	0.49	0.99	0.36	1.3	0.23	4.75×10^{-4}
	0.50	2.00	0.60	1.3	0.47	4.67×10^{-4}
6	0.49	0.50	0.12	0.6	0.06	2.47×10^{-4}
	0.50	1.00	0.18	0.6	0.12	2.43×10^{-4}
	0.50	1.50	0.25	0.6	0.19	2.50×10^{-4}
	0.50	2.00	0.30	0.6	0.24	2.39×10^{-4}

2) 門協博明, 大工試報告, 14, 第 6 号 (1933).

3) J. I. de Jong, J. de Jong, *Rec. Trav. Chim.*, 71, 643 (1952).

4) T. Urugami, M. Oiwa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42, 2426 (1969).

5) 浦上 忠, 大岩正芳, 工化, 73, 621 (1970).

6) 浦上 忠, 大岩正芳, 工化, 71, 591 (1968).

反応 (II) の反応次数 (=2) および κ_2 の値は既報¹⁾で求まっているから、系全体のメチロール基の消費速度 v_B を測定すると $v_B - v_2$ より v_3 の値を求めることができ、 κ_3 の値を決定することができる。ここで κ_2 , κ_3 および v_2 , v_3 はそれぞれ (II), (III) の反応の縮合速度定数および比速度であり、 a および b はそれぞれ反応 (III) における AGF および U の濃度に関する次数である。

図 1 には pH 5, 40°C での反応 (III) の結果を示す。

表 1, 2 および図 2, 3 には AGF 濃度を変え他の条件を一定にした時ならびに U 濃度を変化させた場合の反応条件とそれぞれの反応速度との関係を示した。これらの結果は既報¹⁾の MAG と AG の縮合反応の場合と同様、反応速度は AGF および U 濃度に

図 2 AGF と U の反応における AGF 初濃度と反応速度の関係

○: pH 3, ○: pH 4, ●: pH 5, ●: pH 6, ○: pH 7

図 3 AGF と U の反応における U 初濃度と反応速度の関係

○: pH 3, ○: pH 4, ●: pH 5, ●: pH 6, ○: pH 7

比例しており、また水素イオン濃度の増加とともに大きくなっていることがわかる。図 2, 3 の直線の勾配から求めた AGF および U の濃度に関する反応次数はそれぞれ 1 次 ($a=1$, $b=1$) であり、AGF と AG の縮合反応の時と同様、AGF と U のそれも pH 3~7 の範囲において式 (3) に示す 2 次速度式で表わされた。

$$v_3 = \kappa_3 [\text{AGF}] [\text{U}] \quad (3)$$

3.2 UF と U および AG の縮合反応速度

UF と U の反応の場合にも AGF と AG¹⁾ の反応と同様、UF と U の縮合反応 (IV) と UF の自己縮合反応 (V) の二つの縮合反応を考慮する必要がある。Jong ら⁸⁾も UF と U の反応では反応 (V) を考慮すべきであるとしている。

3.1 項と同様に UF および U 濃度を種々変化させ、pH 3~7 で縮合反応速度を測定した。その結果反応 (IV), (V) とともに式 (4), (5) に示した 2 次反応速度式で与えられることがわかった。

表 3 U と UF の縮合反応条件と反応速度の関係 (40°C)

pH	[U] ₀ × 10 ³ (mol/l)	[UF] ₀ × 10 ³ (mol/l)	$v_3 \times 10^6$ (mol/l·sec)	$v_5 \times 10^7$ (mol/l·sec)	$v_4 \times 10^6$ (mol/l·sec)	κ_4 (l/mol·sec)
3	1.97	1.48	13.50	15.5	11.95	4.10×10^{-4}
	1.99	0.49	4.40	1.7	4.23	4.34×10^{-4}
	1.48	1.97	14.70	27.5	11.95	4.10×10^{-4}
	0.47	1.98	6.77	27.8	3.99	4.29×10^{-4}
4	1.98	1.47	6.48	6.8	5.80	2.00×10^{-4}
	1.99	0.49	2.16	0.8	2.08	2.14×10^{-4}
	1.49	1.96	7.04	12.2	5.82	2.00×10^{-4}
	0.48	1.98	3.11	12.4	1.87	1.97×10^{-4}
5	1.99	1.48	5.43	6.9	4.74	1.20×10^{-4}
	1.99	0.48	1.20	0.8	1.12	1.16×10^{-4}
	1.49	1.98	4.07	6.8	3.39	1.15×10^{-4}
	0.48	1.99	1.84	6.9	1.15	1.15×10^{-4}
6	2.01	1.51	1.79	1.9	1.60	5.27×10^{-5}
	2.00	0.51	0.56	0.2	0.54	5.30×10^{-5}
	1.50	1.99	1.89	3.3	1.56	5.20×10^{-5}
	0.49	1.99	0.85	3.3	0.52	5.30×10^{-5}
7	2.01	1.50	0.77	0.8	0.69	2.30×10^{-5}
	2.00	0.51	0.25	0.1	0.24	2.37×10^{-5}
	1.50	2.00	0.84	1.5	0.69	2.30×10^{-5}
	0.49	2.00	0.36	1.5	0.21	2.20×10^{-5}

表 4 AG と UF の縮合反応条件と反応速度の関係 (40°C)

pH	[AG] ₀ × 10 ² (mol/l)	[UF] ₀ × 10 ² (mol/l)	$v_D \times 10^6$ (mol/l·sec)	$v_5 \times 10^7$ (mol/l·sec)	$v_6 \times 10^6$ (mol/l·sec)	κ_6 (l/mol·sec)
3	8.00	8.00	5.93	4.5	5.48	8.56×10^{-4}
	7.98	3.98	2.88	1.1	2.77	8.71×10^{-4}
	3.98	19.7	9.58	27.5	6.83	8.71×10^{-4}
	0.98	19.7	4.44	27.5	1.69	8.73×10^{-4}
4	7.99	8.00	4.06	2.0	3.86	6.03×10^{-4}
	8.00	3.98	1.99	0.5	1.94	6.10×10^{-4}
	3.98	19.9	5.99	12.5	4.74	5.98×10^{-4}
	0.98	19.8	2.42	12.4	1.18	6.08×10^{-4}
5	8.00	8.00	2.87	1.1	2.76	4.31×10^{-4}
	8.00	3.99	1.38	0.3	1.35	4.22×10^{-4}
	4.00	19.8	4.03	6.8	3.35	4.23×10^{-4}
	0.97	19.8	1.48	6.8	0.80	4.15×10^{-4}
6	8.01	8.02	1.28	0.5	1.23	1.91×10^{-4}
	8.01	4.01	0.61	0.1	0.60	1.88×10^{-4}
	3.99	19.9	1.84	3.3	1.51	1.90×10^{-4}
	1.00	19.8	0.71	3.3	0.38	1.89×10^{-4}
7	8.01	8.01	0.44	0.2	0.42	6.46×10^{-4}
	8.00	4.00	0.21	0.1	0.20	6.40×10^{-4}
	4.00	19.9	1.20	1.5	1.05	6.42×10^{-4}
	1.02	20.1	0.28	1.5	0.13	6.35×10^{-4}

8) J. I. de Jong, J. de Jonge, *Rec. Trav. Chim.*, 72, 139 (1953).

$$v_4 = \kappa_4 [\text{UF}] [\text{U}] \quad (4)$$

$$v_5 = \kappa_5 [\text{UF}]^2 \quad (5)$$

κ_4 , κ_5 および v_4 , v_5 はそれぞれ反応 (N), (V) の速度定数および比速度である。

結果として表 3 には 40°C における反応条件と反応速度の関係を示した。

次に UF と AG の反応の時も反応 (V) と反応 (VI) の二つの縮合反応が同時におこり, pH 3~7 における反応 (VI) の速度式もこれまでの反応と同様に式 (6) の 2 次反応式で示されることを知った。

$$v_6 = \kappa_6 [\text{UF}] [\text{AG}] \quad (6)$$

ここで v_6 , κ_6 はそれぞれ反応 (VI) の比速度, 速度定数を示す。

表 4 には pH 3~7 における測定結果をかかげてある。なお副反応として考えられる UF の加水分解速度は主反応に対して大へん遅いので無視した。

3.3 縮合速度定数におよぼす pH の影響

アミノ系樹脂のメチレン化反応の速度が反応系の pH によって著しく影響を受けることはすでにいくつか報告され^{8~12)}, 著者らも既報^{1,5)}において AG あるいは AGF を基準とした各種 MAG とのメチレン化反応の速度が pH 依存性のあることを述べてきた。本報のメチレン化反応の場合にも pH 変化に伴いその速度は著しく異なることを認めた。表 1~4 には式 (2)~(6) に従って求めた各 pH におけるそれぞれの縮合反応の速度定数の値を併せてかかげてあるが, これらの平均値をとり, pH と縮合反応速度との関係を図示すると図 4, 5 のようになる。

図 4 に示した AGF と U および UF と U の反応速度は水素イオン濃度の増加に伴って直線的に大きくなっている。この結果は

図 4 縮合速度定数と pH の関係

○: 反応 (III) (U+AGF), ●: 反応 (IV) (U+UF)

図 5 縮合速度定数と pH の関係

○: 反応 (I) (AG+AGF), ●: 反応 (IV) (AG+UF)

Jong ら⁸⁾によって研究された UF と U とのメチレン化反応の結果と一致している。しかし図 5 に示した AG のアミノ基成分を基準とした AGF と AG および UF と AG の縮合反応の速度と pH の関係は図 4 の U のアミノ基成分を基準とした反応の場合とは異なり, pH 5 付近に屈折点が見られる。この相違は, 図 4, 5 の結果から AGF および UF のメチロール基成分がオキシニウムイオンによってメチレンカチオンを生成する過程は同じであると考えられることより, AG と U のアミノ基成分が共役酸を形成する場合の違いによると考えられる。このことは AG の $K_b = 4.0 \times 10^{-10}$ ¹³⁾, U の $K_b = 1.5 \times 10^{-14}$ ¹⁴⁾であり, それぞれの塩基性に差のあることから理解される。

既報^{1,5)}に示した AG 樹脂のすべての縮合反応が図 5 と類似の結果を示していたのはメチロール基の性質によるよりかアミノ基の性質に支配されていることが明らかとなった。

3.4 縮合速度定数におよぼす温度の影響

図 6 は結果の一部として pH 4, 30~60°C, $[\text{AGF}]_0 = 0.48 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$, $[\text{U}]_0 = 0.98 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ での反応 (III) の測定結果

図 6 縮合反応におよぼす温度の影響 (pH 4)

$[\text{AGF}]_0 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[\text{U}]_0 = 9.8 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

- 9) 田代辰夫, 有機合成化学, 23, 778, 888 (1965).
- 10) 倉林正弘, 柳谷康新, 渋谷 勲, 日化, 87, 270 (1966).
- 11) 田代辰夫, 安田 誠, 高分子化学, 24, 538 (1967); 25, 400 (1968).
- 12) K. Sato, Bull. Chem. Soc. Jap., 41, 7 (1968).

- 13) J. R. Dudley, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3007 (1951).
- 14) 化学便覧, 871 (1958), 丸善.

図 7 縮合速度定数と温度との関係

○: pH 3, ○: pH 4, ●: pH 5, ◐: pH 6, ●: pH 7

表 5 各縮合反応に対する活性化エネルギー

pH	E_a (kcal/mol)			
	AGF+AG	AGF+U	UF+U	UF+AG
3	13.1	17.2	17.5	13.3
4	13.5	17.7	17.8	13.7
5	13.2	17.2	18.0	13.9
6	13.6	17.5	17.9	14.1
7	13.8	17.7	18.0	13.9

を示したものである。その他の条件の場合も同様に温度上昇とともに反応速度が大となっていた。図 7 には pH 3~7 の AGF と U の反応の $\log k_3$ と $1/T$ のプロットを示した。これから算出した各 pH における活性化エネルギーは表 5 のようになり、pH 変化にかかわらずほぼ等しい値を示している。また表 5 には同様にして得た AGF と AG, AGF と U および UF と AG の縮合反応における活性化エネルギーも併せてかかげてあるが、これらの反応の場合にも pH に関係なくほぼ一定値が得られた。表 5 の本報の値はテトラメチロールアセトグアナミン (AG 4 F) と AG, AG 4 F と U, ジメチロール尿素 (U 2 F) と U および AG のそれぞれの縮合反応の活性化エネルギー¹⁵⁾とほぼ等しい。

3.5 AG 樹脂と U 樹脂の官能基の反応性

表 6, 7 には pH 3~7, 反応温度 30~60°C における AGF を

表 6 AGF を基準とした時の AG と U のアミノ基の反応性

pH	κ_3/κ_1			
	30°C	40°C	50°C	60°C
3	0.44	0.55	0.68	0.82
4	0.31	0.39	0.48	0.59
5	0.18	0.23	0.28	0.33
6	0.29	0.36	0.43	0.51
7	0.29	0.36	0.44	0.52

表 7 UF を基準とした時の AG と U のアミノ基の反応性

pH	κ_4/κ_6			
	30°C	40°C	50°C	60°C
3	0.39	0.49	0.60	0.73
4	0.27	0.34	0.41	0.50
5	0.22	0.27	0.33	0.40
6	0.18	0.28	0.33	0.40
7	0.29	0.36	0.44	0.53

15) 中島三喜男, 第 17 回熱硬化性樹脂講演討論会要旨集, p. 134 (1967).

表 8 AG を基準とした時の AGF と UF のメチロール基の反応性

pH	κ_6/κ_1			
	30°C	40°C	50°C	60°C
3	1.07	1.08	1.09	1.09
4	1.05	1.07	1.08	1.08
5	0.91	0.95	0.98	1.01
6	1.40	1.45	1.49	1.48
7	0.95	0.96	0.97	0.96

表 9 U を基準とした時の AGF と UF のメチロール基の反応性

pH	κ_4/κ_3			
	30°C	40°C	50°C	60°C
3	0.95	0.96	0.97	0.97
4	0.90	0.90	0.91	0.91
5	1.07	1.11	1.16	1.19
6	0.87	1.11	1.14	1.14
7	0.94	0.95	0.97	0.97

基準にした AG および U, UF を基準とした U および AG との縮合反応の速度定数比をかかげた。

これらの結果から明らかなように、U のアミノ基の反応性は AG のアミノ基のそれに比べ相当小さいことがわかる。また AG と U のアミノ基に対する速度比は pH および反応温度によって著しく支配されることが認められ、特に反応温度による影響では速度比は温度上昇とともに順次大きくなっているのがわかる。このことは上述の活性化エネルギー (表 5) で AGF と U (または UF と U) の縮合反応の値の方が AGF と AG (または UF と AG) の縮合反応のそれよりも大きいことから明らかである。すなわち U のアミノ基を基準とした縮合反応の方が AG のアミノ基を基準とした縮合反応よりも温度依存性が大きいためである。

一方 AG を基準とした AGF および UF, U を基準にした AGF および UF との縮合反応の pH 3~7, 反応温度 30~60°C における速度定数比を表 8, 9 にかかげた。これより AGF のメチロール基と UF のそれとは反応系の pH により多少の差があるようであるがほぼ同程度の反応性であると解せられる。結局 AG 樹脂および U 樹脂のメチレン化反応においては、アミノ基の性質の方がメチロール基の性質よりも支配的であると考えられる。

Jong ら⁸⁾は U 樹脂の縮合反応の研究で U が 2 個のアミノ基をもつものとして計算した U F 中のアミノ基の反応性は U 中のアミノ基の約 1/3 に低下することを報告している。本報での UF 中のアミノ基の反応性も U のその約 1/3 となり、Jong らの結果と良い一致が認められた。

3.6 メチレン化反応の機構

既報¹⁾と同様メチレン化はメチレンカチオンと中性分子との反応を含む機構によると考えられ、縮合速度定数 κ は式 (7) に示したように $[H_3O^+]$ に比例する。

$$\kappa = \frac{\text{const.}}{[H_2O]^2} [H_3O^+] \quad (7)$$

式 (7) は U を基準とした U と AGF, U と UF の反応の実験結果 (図 4) と一致する。しかし AG を基準とした AG と AGF, AG と UF の反応の場合には、式 (7) は pH > 5 での実験結果を満足するが、pH > 5 では少しようすが異なる。これはおそらく AG 共役酸, AGF 共役酸, メチレンカチオン生成の平衡が違ってくるためと考えられるが、アミノ系樹脂により pH と反応

速度の関係が相当異なっているので現在のところ即断はできない。

4 総 括

酸性水溶液中 (pH 3~7) における AGF と AG, AGF と U, UF と U および UF と AG の 4 種の縮合反応を速度論的に検討した結果, 次のことが明らかとなった。

- 1) 4 種の縮合反応はすべて 2 次反応速度式に従うことがわかった。
- 2) 反応速度は $[H_3O^+]$ に比例していることが明らかになった。

3) U 中のアミノ基は AG 中のアミノ基の反応性よりも相当小さくなっていた。

4) AGF 中のメチロール基の反応性は UF 中のメチロール基とほぼ同程度であった。

5) メチレン化反応においては, アミノ基の性質の方がメチロール基の性質よりも支配的であるように思われた。

本研究を行なうにあたり, 試料を御供与賜りました日本合成化学工業株式会社ならびに日本瓦斯化学工業株式会社の両社に対し深謝の意を表します。また実験に協力された荒木義雄君に感謝します。

ニトリルポリマーとアニオンラジカルとの反応およびグラフト重合

(昭和 45 年 8 月 4 日 受理)

箕浦 有二^{*1}・片野 正英^{*2}・金坂 順一郎^{*3}

ナトリウム (Na)-ナフタリン, または Na-ヘキサメチルホスホルアミドとを反応させて得られるアニオンラジカルを用いてポリアクリロニトリル (PAN) やニトリルゴム (NBR) のメタル化を研究した。

PAN, NBR のモデル物質としてのアセトニトリルとアニオンラジカルとの反応を行ない, 生成物としてアセトアルデヒドを得た。さらに PAN および NBR とアニオンラジカルとの反応を行ない, 反応したポリマー中にカルボニル基が存在することを IR で確認した。

このことからアセトニトリル, PAN および NBR 中のシアン基がメタル化を受け, シアン基のアニオンラジカルを経てジアニオンになると考える。

またこれらのメタル化されたシアン基はスチレン, メタクリル酸メチルのアニオングラフト重合を開始した。

1 緒 言

低分子ニトリル化合物とアルキルリチウムとの反応については Bond らにより研究され, アセトニトリルとメチルリチウムの反応によりアセトンが生成することが報告されている¹⁾。また, Anker らはベンゾニトリルとメチルリチウムとで三量体であるポリミジン誘導体が得られると述べている²⁾。その他アルキルリチウムとニトリル化合物との反応について多くの研究が有るが, ポリアクリロニトリル (PAN) との反応については未だなされていない。

著者らはニトリル化合物のナトリウム (Na) 化反応について研究した。Na はナフタリンやヘキサメチルホスホルアミド (HMPA) のアニオンラジカル (電子移動錯体) として反応させた。

不飽和結合 (C=C, C=O 等) は Na とナフタリンとの反応で生じるアニオンラジカル (以下 Na-ナフタリン) より電子を受けとり, ジアニオンとなることが知られている³⁾。

また HMPA も下の式に示すようにアルカリ金属と反応してア

ニオンラジカルを含む常磁性の青色溶液を与え, このアニオンラジカルは種々の不飽和結合を還元してジアニオン化し, HMPA を再生する^{4~6)}。

以上のことから HMPA やナフタリンの Na 錯体と有機シアノ化合物を反応させることにより, シアン基がメタル化されジアニオンを生成すると考えられる。

すでに Greber らは AN-St 共重合体と Na の反応につき研究を行っており, 次の式で示す反応でジアニオンが生じると述べている⁷⁾ が想定している反応生成物には疑問がある。

*1 Yuji MINOURA 大阪市立大学原子力基礎研究所: 大阪市住吉区杉本町。

*2 Masahide KATANO 共和護謨工業株式会社: 大阪市西成区桜通。

*3 Junichiro KANESAKA 大阪市立大学工学部: 大阪市住吉区杉本町。

1) J. C. Bond, G. F. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1023 (1950).

2) R. M. Anker, A. H. Cook, *J. Chem. Soc.*, 323 (1941).

3) M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2656 (1956).

4) T. Curigny, J. Normant, H. Normant, *C. R. A. Acad. Sci.*, **258**, 3503 (1964).

5) H. Normant, M. Larcherêque, *ibid*, **260**, 5062 (1965).

6) G. Fraenkel, S. H. Ellis, D. T. Dix, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1406 (1965).

7) G. Greber, G. Egle, *Macromol Chem.*, **59**, 174 (1963).