カルボン酸塩緩衝液中におけるメラミンおよび アセトグアナミンのヒドロキシメチル化反応¹⁾²⁾

— Brønsted プロットからの考察 —

(1987 年 10 月 9 日 受理)

佐藤 謙二*・小中原猛雄・吉井 敏男・丸山 一裕

メラミン (MH) およびアセトグアナミン (AGH) のホルムアルデヒド (F) によるヒドロキシメチル化反応について, MH のさいはクロロ酢酸, 3-クロロプロピオン酸, 酢酸-共役塩基緩衝液を用い, 一方, AGH のさいは上記緩衝液のほかに, ギ酸, およびプロピオン酸-共役塩基緩衝液を用い, 40°C の水溶液中で検討し, この結果, 初速度 $R_0 = k[MH]_0[F]$ 。または $R_0 = k[AGH]_0[F]$ 。で示される二次速度定数 k は, 近似的に $k - k' = k_{HA}[HA]$ で与えられた。ここで, MH_r , AGH_r はそれぞれ遊離の MH, AGH であり, k' は非緩衝液中の速度定数, HA は緩衝剤の酸成分である。ついで, 得られた k_{HA} について Brønsted プロットを行なったところ, MH, AGH の場合ともに勾配 0.35 の直線が得られた。この結果から一般酸触媒反応機構について考察を加えた。

1 緒 言

緩衝液中におけるメラミン (以下, MH と略記する) のホルムアルデヒド (以下, 濃度式中では F と略記する) によるヒドロキシメチル化反応について, 著者らはすでに, 諸種の第三級アミン-共役酸^{3)~5)}, Na_2HPO_4 - Na_3PO_4 ⁶⁾, $NaHCO_3$ - Na_2CO_3 ⁷⁾ 緩衝液を用いて検討した。これらの中, 第三級アミンである *N*-(2-クロロエチル) モルホリン-共役酸緩衝液⁹⁾のさいは pH 5.4~6.6 の弱酸性 pH 領域で検討したが, そのほかはすべて塩基性 pH 領域で検討しており, 酸性領域はまだ検討されていない。

そこで, 酸性の pH 領域をより詳細に検討するため, 本報では MH および MH と類似構造のアセトグアナミン (以下 AGH と略記する) のホルムアルデヒドによるヒドロキシメチル化反応について, MH の場合はクロロ酢酸, 3-クロロプロピオン酸, 酢酸-共役塩基緩衝液を用い, AGH の場合は上記の緩衝液のほかに, ギ酸, プロピオン酸-共役塩基緩衝液を用い, 酸性 pH 域に

おいて速度論的検討を行ない, ついで, 得られた一般酸触媒反応の速度定数を用いて Brønsted プロットを行ない, これから一般酸触媒反応機構に考察を加えた。

本報では, 緩衝剤の酸, 塩基成分をそれぞれ HA, A^- として, HA の酸解離定数を K_a として示した。

2 実 験

2.1 試 薬

メラミン, アセトグアナミンは市販品を水から再結晶し, ホルムアルデヒドは既報⁸⁾と同様に精製した。そのほかの試薬は市販特級品をそのまま用いた。

2.2 ヒドロキシメチル化の初速度 R_0 の算出

MH の場合は $[MH]_0 = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[F]_0 = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の仕込み条件, AGH の場合は $[AGH]_0 = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[F]_0 = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の仕込み条件を用い, 種々濃度のカルボン酸ナトリウム塩緩衝液 (図 1, 2 参照) を添加し, イオン強度を塩化カリウムで 0.4 にたもち, 反応温度 40°C にたもったサーモスタット中で反応を行なった。未反応ホルムアルデヒドは亜硫酸ナトリウム法⁹⁾で定量し, R_0 は消費 $[F]$ 対反応時間のプロットの初期勾配として求めた。

亜硫酸ナトリウム法によるホルムアルデヒドの定量における酢酸-共役塩基緩衝液共存の影響を検討するため, $[CH_3COOH] = 2.5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[CH_3COONa] = 2.5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ を含む $[F] = 2.34 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の水溶液について, 亜硫酸ナトリウム

東京理科大学理工学部工業化学科, 278 野田市山崎東亀山

- 1) この報文を“ホルムアルデヒド樹脂に関する研究 (第 29 報)”とする。
- 2) 前報 (第 28 報), 佐藤謙二, 小中原猛雄, 吉井敏男, 高分子論文集, 45, 113(1988)。
- 3) 吉井敏男, 小中原猛雄, 佐藤謙二, 高分子論文集, 42, 339 (1985)。
- 4) 吉井敏男, 小中原猛雄, 佐藤謙二, 高分子論文集, 43, 325 (1986)。
- 5) 佐藤謙二, 小中原猛雄, 吉井敏男, 日化, 1987, 1725。
- 6) T. Yoshii, T. Konakahara, K. Sato, *Makromol. Chem.*, 188, 1683(1987)。
- 7) 佐藤謙二, 小中原猛雄, 吉井敏男, 高分子論文集, 45, 105 (1988)。

- 8) 佐藤謙二, 阿部芳首, 佐藤 誠, 高分子論文集, 31, 535 (1974)。
- 9) M. Okano, Y. Ogata, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5728 (1952); 佐藤謙二, 阿部芳首, 高分子論文集, 33, 12 (1976)。

Fig. 1 Plots of $k-k'$ vs. $[HA]$ for melamine hydroxymethylation in carboxylate buffers at 40°C

○: $[CH_3COOH]/[CH_3COO^-]=1.0$, ●: $[CH_3COOH]/[CH_3COO^-]=2.0$, □: $[ClCH_2CH_2COOH]/[ClCH_2CH_2COO^-]=0.64$, △: $[ClCH_2COOH]/[ClCH_2COO^-]=0.13$

Fig. 2 Plots of $k-k'$ vs. $[HA]$ for acetoguanamine hydroxymethylation in carboxylate buffers at 40°C

○: $[CH_3COOH]/[CH_3COO^-]=1.0$, ●: $[CH_3COOH]/[CH_3COO^-]=2.0$, ▽: $[CH_3CH_2COOH]/[CH_3CH_2COO^-]=2.4$, ◇: $[HCOOH]/[HCOO^-]=0.79$, □: $[ClCH_2CH_2COOH]/[ClCH_2CH_2COO^-]=0.64$, △: $[ClCH_2COOH]/[ClCH_2COO^-]=0.13$

$$k=k'+\left(k_{HA}+\frac{k_A[A^-]}{[HA]}+k_p[A^-]\right)[HA] \quad (2)$$

法でホルムアルデヒドを定量したところ, $[F]=2.35 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ が得られた。本報で用いた $[CH_3COOH]$, $[CH_3COO^-]$ 濃度はこれより小さいため, 本報の酢酸-共役塩基緩衝液の共存の影響は無視できる。既報⁷⁾で亜硫酸ナトリウム法によるホルムアルデヒドの定量で, 共存 $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 緩衝液濃度が濃厚なさいは, 亜硫酸ナトリウム法で用いる指示薬チモールフタレインの変色域(無色 pH 9.3~10.5 青)と $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 緩衝液の緩衝作用を示す pH 域 (pH 8.9~11.4) が一致するため, 亜硫酸ナトリウム法の感度は十分でないことを述べたが, 本報の酢酸-共役塩基緩衝液が緩衝作用を示す pH 域 (pH 3.6~5.6) は前記のチモールフタレインの変色域よりもずっと低いので, 酢酸-共役塩基緩衝液共存の影響はほとんど認められないのであろう。本報のほかの緩衝液中でも同様に考えられる。

3 結果および考察

3.1 速度式および Brønsted プロット

MH, AGH のヒドロキシメチル化反応においては, MH, AGH の共役酸は不活性であり, 遊離の MH, AGH (以下 MH_f , AGH_f と略記する) がホルムアルデヒドと反応すると考え⁹⁾, 既報⁴⁾と同様な方法で $[\text{MH}_f]_0$, $[\text{AGH}_f]_0$ を求め, $R_0=k[\text{MH}_f]_0[F]_0$ または $R_0=k[\text{AGH}_f]_0[F]_0$ の速度式を用いて二次速度定数 k を求めた。

一般に HA-A^- 緩衝液中の k は式(1)で与えられる¹⁰⁾。ここで k' は非緩衝液中の速度定数である。

$$k=k'+k_{HA}[HA]+k_A[A^-]+k_p[HA][A^-] \quad (1)$$

式(1)を変形すると式(2)が得られる。酢酸-共役塩基緩衝液を用い $[CH_3COOH]/[CH_3COO^-]=1.0$ および 2.0 のさいの

$k-k'$ 対 $[CH_3COOH]$ のプロットを行ない, MH の場合を図 1 に, AGH の場合を図 2 に示した。ここで k' は k 対全緩衝液濃度 $[B]_T(=[HA]+[A^-])$ のプロットで $[B]_T=0$ の外挿値として算出した。この結果, MH および AGH ともプロットはそれぞれ, ほぼ一致して 1 本の直線になったので, 式(2)から明らかのように, $k_A \approx 0$, $k_p \approx 0$ である。酢酸の pK_a は 4.6 (表 1 参照) であり, その共役塩基の塩基性はプロピオン酸 ($pK_a=4.7$, 表 1 参照) の共役塩基のそれと同程度であり, 本報で用いたほかのカルボン酸共役塩基の塩基性はもっと弱い。このように, 酢酸-共役塩基緩衝液中では $k_A \approx 0$ なので, 本報で用いたすべてのカルボン酸-共役塩基緩衝液中では $k_A \approx 0$ として差し支えないであろう。このため酢酸-共役塩基緩衝液以外の場合では 1 種類の $[HA]/[A^-]$ (表 1 参照) で検討した。

図 1 に MH のさいの $k-k'$ 対 $[HA]$, 図 2 に AGH のさいの $k-k'$ 対 $[HA]$ のプロットを示した。この結果, MH および AGH 両者とも直線関係が成立したので, 速度式として近似的に $k-k'=k_{HA}[HA]$ が成立し, 本反応は一般酸触媒反応であることがわかった。図 1, 2 の直線の傾きとして k_{HA} の値を求め, 用いた HA の pK_a とともに, 表 1 にまとめて示した。

本報で得られた速度式と既報³⁾⁵⁾で述べた第三級アミン-共役酸緩衝液のさいの速度式を以下比較する。 N -(2-クロロエチル)モルホリン-共役酸緩衝液⁴⁾を除く諸種の第三級アミン-共役酸緩衝液のさいは $k=k'+k_{HA}[HA]+k_A[A^-]+k_p[HA][A^-]+k'_p[A^-]^2+k''_p[A^-]^3/[HA]$ (or $k''_p[A^-][OH^-]$) の速度式が得られたが³⁾⁵⁾, 上式右辺の第 3 項, 第 4 項, 第 5 項, 第 6 項の反応をそれぞれ k_A -, k_p -, k'_p -, k''_p - 反応とすると, 本報ではこの k_A -, k_p -, k'_p -, k''_p - 反応が速度式に現われなかった理由はつぎのように考えられる。MH と H^+ の反応では H^+ は MH のトリアジン環窒素に付加し¹¹⁾, アミノ基窒素に付加しないので, MH_f

10) R. P. Bell, P. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1953, 88.

Table 1 Kinetic constants by the use of $k-k'=k_{\text{HA}}[\text{HA}]$ for melamine (MH) hydroxymethylation and acetoguanamine (AGH) hydroxymethylation with formaldehyde (F) in carboxylate buffers at 40°C and ionic strength of 0.4 with KCl^(a)

Substrate	Acid catalyst	pK _a ^(b)	[HA]/[A ⁻] ^(c)	pH	$k_{\text{HA}}/(\text{l}^2\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{min}^{-1})$
Melamine (pK _a =5.00) ^(d)	Chloroacetic acid	2.5	0.13	3.4	7.30
	3-Chloropropionic acid	3.6	0.64	3.8	2.90
	Acetic acid	4.6	{ 2.0 1.0	{ 4.3 4.6	1.38
Acetoguanamine (pK _a =4.67) ^(d)	Chloroacetic acid	2.5	0.13	3.4	2.24
	Formic acid	3.5	0.79	3.6	5.60×10 ⁻¹
	3-Chloropropionic acid	3.6	0.64	3.8	1.00
	Acetic acid	4.6	{ 2.0 1.0	{ 4.3 4.6	3.40×10 ⁻¹
	Propionic acid	4.7	2.4	4.3	3.56×10 ⁻¹

a) [MH]₀=2.00×10⁻² mol·l⁻¹, [F]₀=2.00×10⁻² mol·l⁻¹ for melamine hydroxymethylation, and [AGH]₀=2.00×10⁻² mol·l⁻¹, [F]₀=2.00×10⁻² mol·l⁻¹ for acetoguanamine hydroxymethylation.

b) Calculated from $K_a=[\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$ and the values of [HA]/[A⁻] and pH in this Table.

c) HA and A⁻ are the acidic and basic constituents of the buffer, respectively.

d) The pK_a values of the conjugate acids of melamine and acetoguanamine were determined by the usual titration method at 40°C and ionic strength of 0.4 with KCl.

のトリアジン環窒素が MH₁ のアミノ基水素に対して分子内求核触媒 (または分子内一般塩基触媒) として作用するか¹²⁾, または共存する MH₁ が求核触媒 (または一般塩基触媒) として作用する¹³⁾と考えられるが, 上記の第三級アミンの塩基性は MH の塩基性 (pK_b=9.0 (25°C))¹⁴⁾ よりもずっと大きいので第三級アミン-共役酸緩衝液中では第三級アミンの触媒作用を示す $k_{\text{A-}}$, $k_{\text{p-}}$, $k'_{\text{p-}}$, $k''_{\text{p-}}$ 反応が認められた。しかし, 本報で用いたカルボン酸共役塩基 A⁻ の塩基性 (表 1 参照) は MH の塩基性よりもさらにずっと小さくまた A⁻ が過剰でないため, カルボン酸共役塩基の触媒作用を示す $k_{\text{A-}}$, $k_{\text{p-}}$, $k'_{\text{p-}}$, $k''_{\text{p-}}$ 反応は認められなかったものと考えられる。AGH のさいも同様である。

つぎに, Brønsted 触媒則 $k_{\text{HA}}=G_A K_a^a$ から $\log k_{\text{HA}}=\alpha \log K_a + \text{定数}$, が導かれる。表 1 の k_{HA} および pK_a の値を用いて $\log k_{\text{HA}}$ 対 $\log K_a$ のプロットである Brønsted プロットを行ない, 図 3 に示した。この結果, MH および AGH と, その直線すなわち Brønsted プロットの勾配 α は 0.35 の直線として得られた。AGH の場合ギ酸は Brønsted プロットから多少下方にずれているが, 1,1-エタンジオール (アセトアルデヒド水合物) の酸触媒脱水反応の Brønsted プロットにおいてギ酸は多少下方にずれておりこの理由としてギ酸は溶媒和しやすいと考えられている¹⁵⁾ので, 本報のギ酸の場合も同様に推察される。また, メラミンのモデル化合物として分子内にアミノ基 1 個を有する 2-アミノピリミジンのヒドロキシメチル化反応について, プロピオン酸, グリコール酸, クロロ酢酸, トリクロロ酢酸緩衝液を用いて検討し Brønsted プロットを行なったところ, 勾配 0.33

Fig. 3 Brønsted plot of the general acid-catalyzed reaction at 40°C and ionic strength of 0.4 with KCl

○: For melamine hydroxymethylation
●: For acetoguanamine hydroxymethylation

の直線関係が得られ¹⁶⁾, 本報の勾配とほぼ一致した。

3.2 従来の機構に対する考察

既報⁹⁾において, 酸触媒下の MH のヒドロキシメチル化は一般酸触媒反応であることから, 式 (3-1), (3-2) の機構が好ましくないことを述べた。Jonge ら¹⁷⁾は, 酸触媒下のモノヒドロキシメチル尿素生成機構として, 式 (3-1), (3-2) のかわりに, 式 (3-1), (3-2)' および (3-2)'' を考えているが, MH および AGH のさいにこの機構も好ましくない。

以下式 (3-1), (3-2)', (3-2)'' の機構について考察する。第

- 11) R. C. Hirt, R. G. Schmitt, *Spectrochim. Acta*, 12, 127(1958).
- 12) 吉井敏男, 小中原猛雄, 佐藤謙二, 高分子論文集, 43, 77 (1986).
- 13) K. Sato, S. Ouchi, *Polym. J.*, 10, 1(1978).
- 14) J. K. Dixon, N. T. Woodberry, G. W. Costa, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 599(1947).
- 15) R. P. Bell, W. C. E. Higginson, *Proc. Roy. Soc., A* 197, 141(1949); J. E. Leffler, E. Grunwald 著, “レフラー有機反応速度論”, 都野雄甫訳, 廣川書店 (1968) p. 222,

- 16) 小中原猛雄, 馬場勇二, 石川陽一, 岡野郁夫, 佐藤謙二, 第 35 回熱硬化性樹脂講演討論会要旨集, p. 9, 1985 年 10 月 (合成樹脂工業協会主催, 東京).
- 17) J. I. De Jong, J. De Jonge, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 71, 643(1952); J. Ugelstad, J. De Jonge, *ibid.*, 76, 919(1957).

一に、式(3-1)を律速段階と考えると、 $R_0 = k_1[\text{HA}][\text{F}]_0$ なので、MH または AGH についての反応次数は0のところ、実測結果、本報で検討した酸性域では $R_0 \propto [\text{H}-\text{N}]_0^a [\text{F}]_0^b$ で与えられる反応次数 b は MH¹⁸⁾、AGH¹⁸⁾ とともに1.0であるが、他方反応次数 a は MH では約1.3¹⁸⁾であり、AGH では約1.2¹⁸⁾であるので、式(3-1)は律速段階にはならない。第二に、式(3-2)'を律速段階と考えると、 $R_0 = k_2[\text{H}-\text{N}][+\text{CH}_2\text{OH}] = (k_2 K_1 / K_a) [\text{H}^+][\text{H}-\text{N}][\text{F}]$ になり、特殊酸触媒反応になるところ、本報から一般酸触媒反応であることがわかったので、式(3-2)'は律速段階ではない。ここで $K_1 (= [+ \text{CH}_2\text{OH}][\text{A}^-] / [\text{F}][\text{HA}])$ は式(3-1)の平衡定数である。第三に、式(3-2)''を律速段階と考えると、 $R_0 = k_3[\text{H}-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{OH}][\text{A}^-] = k_3 K_1 K_2 [\text{HA}][\text{H}-\text{N}][\text{F}]$ になり (K_2 : 式(3-2)'の平衡定数)、一般酸触媒反応になり、本報の反応が一般酸触媒反応という本研究結果に矛盾しないが、式(3-2)''はモノ(ヒドロキシメチル)メラミン共役酸またはモノ(ヒドロキシメチル)アセトグアニミン共役酸 $\text{H}-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{OH}$ (以下 T^+ と略記する)と A^- の反応なのですみやかと考えられ律速段階ではないであろう。したがって、式(3-1)、(3-2)', (3-2)''の機構によると律速段階は存在しなくなり、この機構は好ましくない。

このため、かわるべき一つの機構として、既報⁴⁾で式(4)に示す協奏機構が考えられることを述べた。

式(4-2)は前に述べたようにすみやかと考えられ、律速段階は式(4-1)と思われる。Brønsted プロットの勾配 α は律速段階の遷移状態におけるプロトン移動の程度を示し通常1より小さい正の数である¹⁹⁾。このため本報で α は0.35として得られたことから、式(4-1)の活性錯体は式(5)のように HA の H がわ

ずかにプロトン移動した状態と考えられるが、式(5)が活性錯体

ならば、なんらのエネルギーを必要とせず滑らかに式(4-1)の生成物 T^+ と A^- を生成するはずのところ、式(4-1)は律速段階で困難な反応なので、式(5)を式(4-1)の活性錯体と考えることは不合理であろう。したがって、式(4-1)の活性錯体の構造は式(4-1)の生成物に非常に近いと考えられ、すなわち、 A^- はかなり離れていると考えられ、このさいは α は1に近いはずであるところ、本報で MH、AGH の場合ともに α は0.35であったので、式(4)の機構は好ましくないであろう。

またはつぎのように考えることもできるであろう。絶対反応速度論では、速度 $v = k^*[\text{X}]$ で与えられ、ここで $k^* = RT/Nh(N$: Avogadro 数, h : Planck 定数), X は活性錯体である。式(4-1)で反応系と活性錯体間の平衡定数を K^* とすると、 $v = k^*[\text{X}] = k^* K^* [\text{H}-\text{N}][\text{F}][\text{HA}]$ が得られる。式(4-1)の活性錯体はごく生成物に近いと考えられるので、近似的に $K^* = [\text{T}^+][\text{A}^-] / [\text{H}-\text{N}][\text{F}][\text{HA}]$ で与えられ、 $K^* = \{[\text{T}^+]/[\text{H}-\text{N}][\text{F}][\text{H}^+]\} \{[\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]\} = K_{\text{T}^+} K_a$ に変形できる。ここで $K_{\text{T}^+} (= [\text{T}^+]/[\text{H}-\text{N}][\text{F}][\text{H}^+])$ は MH_F (または AGH_F) と F と H^+ からの T^+ の生成の平衡定数であり、HA の種類に無関係な定数である。したがって、 $v = k^* K_{\text{T}^+} K_a [\text{HA}][\text{H}-\text{N}][\text{F}]$ が得られるので、 $k_{\text{HA}} = k^* K_{\text{T}^+} K_a$ 、すなわち $\log k_{\text{HA}} = \log K_{\text{T}^+} + \log k^*$ の関係式が導かれ、この結果、 α は1になる。式(4)の機構だけでなく、HA が反応して律速段階で A^- を解離する機構はすべ

18) 渡部和幸, 沢中敏明, 昭和51年度東京理科大学卒業論文。(1976)。

19) P. Sykes, "A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry", 5th ed., Longman Inc., New York (1981) p. 76.

て α は1なので、これらの機構はすべて本報のさいは不適當である。反対に、同様な考察から、HA が反応して律速段階で HA から A^- をまったく解離せず錯体を生成する場合は α は0になり、後記の式(6)、(7)がこれに相当する。本報で α が0.35 ということは、主反応は α が0の反応で、これに若干 α が1の反応がともなう結果と考えられ、以下この考えで考察を加えた。

3.3 本報の結果からの機構の考察

既報⁹⁾ではこの反応が一般酸触媒反応という結果に基づいて考察した。本報ではさらに $\alpha=0.35$ という結果を加えて考察するが、本報の結果からだけでは機構を結論できないけれども、つぎの考察が可能であろう。

前に述べたように律速段階で HA から A^- が解離する機構は主反応と考えられないので、かわるべき機構として、第一に、式(6)が考えられる。

式(4-1)では、HA が酸触媒としてホルムアルデヒドのカルボニル炭素に水素結合して活性化したホルムアルデヒドのカルボニル炭素に対して MH_2 (または AGH_2) のアミノ基窒素が付加して T^+ と A^- を生成するが、式(6)では“非解離”の $T^+ \cdot A^-$

錯体を生成し (k_4 段階)、ついで、 $T^+ \cdot A^-$ 中の A^- が分子内求核触媒 (または分子内一般塩基触媒) として $T^+ \cdot A^-$ 中の $\equiv N-H$ 型の水素を引抜き遊離のモノ (ヒドロキシメチル)メラミンまたはモノ (ヒドロキシメチル)アセトグアナミン (T^0) と HA を生成する (k_5 段階)。この k_4 段階 (付加反応)、 k_5 段階 (脱離反応) のどちらが律速段階としても、前に説明したように、 α は0のはずである。このさい、 k_4 段階で k_5 反応が若干相ともなって進行すると考えられるので、 $\alpha=0.35$ という本報の結果が説明できる。理由は $T^+ \cdot A^-$ を生成せずに、 k_5 反応である解離反応 $T^+ \cdot A^- \rightleftharpoons T^+ + A^-$ が進行したとすると、前に述べたように、この反応の α は1のためである。

前に述べたように、HA の A^- の塩基性は MH_2 のそれよりも小さく、 H^+ が MH_2 に付加結合するさいはトリアジン環窒素

に付加する¹¹⁾ので、式(6)において $\equiv N-H$ のHを A^- が攻撃するよりも、 MH_2 のトリアジン環窒素が分子内求核触媒 (または分子内一般塩基触媒)¹²⁾ として引抜きやすい結果、式(6)よりも式(7)の機構がより妥当であろう。AGH のさいも同様と思われる。

周知のように、酸触媒下におけるケトンのハロゲン化の律速段階は、ケトンのプロトン移動によるエノール化であり、酸触媒下における MH または AGH のヒドロキシメチル化の律速段階が、式(7)の前段階、すなわち、 MH_2 または AGH_2 のアミノ基窒素のトリアジン環窒素へのプロトン移動と考えると、本報の機構は、酸触媒下のケトンのハロゲン化の機構に類似している。

第二に、 $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ の解離で遊離している H^+ による特殊酸触媒反応および A^- による一般塩基触媒反応が考えられ、式(8)に示した。

式(8)の前段階の平衡定数を K とすると、 $R_0 = k_7[A^- \cdot H-N > C=O] = k_7 K[A^-][H^+][H-N][F] = k_7 K K_4[HA][H-N][F]$ に導かれ、一般酸触媒反応であり、この反応が一般酸触媒反応という結果に矛盾しない。しかし、前記と同様な考察から、 α は1なので、本報の場合は、好ましくないであろう。

以上をまとめると、主反応はつぎのように考えられる。“非解離”のHAが酸触媒として付加して活性化したホルムアルデヒドのカルボニル炭素に対して MH_2 (または AGH_2) のアミノ基窒素が付加するとともにそのアミノ基窒素がその MH_2 (または AGH_2) のトリアジン環窒素に移動して錯体を生成し (付加反応)、ついで、この錯体中の A^- が上記のトリアジン環窒素に移動した水素を引抜き (脱離反応)、この結果、“遊離”のモノ (ヒドロキシメチル)メラミン (またはモノ (ヒドロキシメチル)アセトグアナミン) と“非解離”のHAを生成する。ここで、生成錯体は $T^+ \cdot A^-$ と推察される。このさい副反応として、若干解離反応 $T^+ \cdot A^- \rightleftharpoons T^+ + A^-$ の反応をとまうと考えられる。

Kinetics and Mechanism of Hydroxymethylation of Melamine and
Acetoguanamine in Carboxylate Buffers—Discussion on the
Basis of Brønsted Plot—†

Kenji SATO*, Takeo KONAKAHARA, Toshio YOSHII and Kazuhiro MARUYAMA

*Department of Industrial and Engineering Chemistry, Faculty of Science
and Technology, Science University of Tokyo; Higashikameyama,
Yamazaki, Noda-shi 278 Japan*

Hydroxymethylations of melamine (MH) and acetoguanamine (AGH) with formaldehyde (F) were kinetically investigated in aqueous carboxylate buffers at 40°C. For melamine hydroxymethylation, chloroacetate, 3-chloropropionate, and acetate buffers were used, and for acetoguanamine hydroxymethylation, in addition to above three buffers, formate, and propionate buffers were used. As a result, the second-order rate constant k given by the initial rate $R_0 = k[\text{MH}_f]_0[\text{F}]_0$ or $R_0 = k[\text{AGH}_f]_0[\text{F}]_0$ was approximately given by $k - k' = k_{\text{HA}}[\text{HA}]$. Here, MH_f and AGH_f show the free bases of MH and AGH, respectively, and k' is the rate constant in unbuffered media, HA being the acidic constituent of the buffer. Next, Brønsted plots obtained by the use of the k_{HA} values, thus estimated, are linear with the slope of 0.35 in each case. From this result, the general acid-catalyzed reaction mechanism was discussed.

† Studies on Formaldehyde Resin. XXX.