N-(2-シアノエチル)モルホリン緩衝液中におけるメラミンの ヒドロキシメチル化反応の速度論と機構 ——熱力学的見地からの考察——¹⁾²⁾

(1990 年 1 月 18 日 受理)

佐藤 謙二*・本田 俊和・杉浦 裕一・小中原 猛雄

メラミン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, *N*-(2-シアノエチル)モルホリン (B) とこの共役酸 (HB⁺) 緩衝液を用い, pH 4.9 ([HB⁺]/[B]=2.0)~pH 5.9 ([HB⁺]/[B]=0.2) の水溶液中, 40~62°C で速度論的検討を加えた。この結果, 初速度 $R_0 = k[\text{MH}_r]_0[\text{F}]_0$ で与えられる二次速度定数 k は, $k - k' = k_{\text{HB}^+}[\text{HB}^+] + k_{\text{B}}[\text{B}]$ で与えられた。ここで MH_r , k' はそれぞれ遊離のメラミン, 非緩衝液中の速度定数である。ついで, 酸触媒反応 (上式右辺第 1 項) と塩基触媒反応 (右辺第 2 項) について Arrhenius プロットを行い活性化パラメーター (頻度因子, 活性化エネルギー) を算出した。この頻度因子の見地から, 酸触媒機構を考察し, あわせて Brønsted プロット (勾配 0.35) から考察した。この結果, 律速段階はメラミンに対するホルムアルデヒドの付加反応による窒素-炭素結合生成 (双性イオンを含む錯体, $\text{T}^+ \cdot \text{HB}^+$ の生成) と推定された。

1 緒 言

既報³⁾でメラミン (以下化学式中では MH_r と略記する) のホルムアルデヒド (以下化学式中では F と略記する) によるヒドロキシメチル化反応について, 酢酸塩緩衝液中で熱力学的検討を加え, これから酸触媒ヒドロキシメチル化機構を考察した。

本報では第三級アミン *N*-(2-シアノエチル)モルホリンとその共役酸緩衝液を用い, pH 4.9~5.9 の水溶液中, 40~62°C で速度論的検討を加え, 速度式を確立した。一般酸触媒反応と塩基触媒反応の並行反応として得られた速度定数を用い, 反応の活性化パラメーターを算出した。さらに既報³⁾と同じ方法で, この頻度因子を用い, 酸触媒反応機構を考察した。あわせて Brønsted プロットの勾配からも考察した。

本報の意義はつぎのようである。酢酸⁴⁾またはクロロ酢酸塩²⁾緩衝液中の反応では酸触媒反応は認められたが, 塩基触媒反応は観測されず, 後者が観測されなかった理由はメラミンの塩基性は酢酸 (またはクロロ酢酸) 共役塩基よりも大きいので, メラミンのトリアジン環窒素が分子内求核触媒としてメラミンのアミノ基プロトンを引き抜くためと考えられる⁴⁾。しかし本報で用いた緩衝剤塩基成分はメラミンよりも若干塩基性が大きいので酢酸塩 (ま

たはクロロ酢酸塩) 緩衝液のさいと異なり, 本報の速度式では塩基触媒反応の寄与が予想され, 本報で検討したところ予想どおりの結果が得られた。さらにこれら塩基触媒による塩基触媒反応間のいちじるしい差異はこれらの共役酸触媒による酸触媒反応でもかなりの差異, すなわち酢酸⁴⁾と本報の酸触媒のさいの活性化パラメーター間のかかなりの差異を示唆する。本報でこのような結果が得られ, 考察を加えた。

以下, 緩衝剤の酸, 塩基成分をそれぞれ HB^+ , B と略記し, HB^+ の酸解離定数を K_{HB^+} と略記した。また, ヒドロキシメチル化反応の初速度を R_0 と略記した。

2 実 験

2.1 試 薬

メラミン, ホルムアルデヒドは既報⁵⁾と同様な方法で精製した。B は市販品を 25 mmHg で減圧蒸留後使用した。他の試薬は市販特級品をそのまま用いた。

2.2 R_0 の測定

恒温槽中, 100 ml のメスフラスコ中で, 一定濃度のメラミンおよび一定モル比の B と塩酸を加え, 別に一定濃度のホルムアルデヒド水溶液を調製し, 両液を混合した。そして $[\text{HB}^+]/[\text{B}] = 0.2$ (pH 5.9), 0.5 (pH 5.5), 1.0 (pH 5.2), 2.0 (pH 4.9) になるようにし, 温度 40, 47, 55, 62°C で実験を行った。溶液のイオン強度は塩化カリウムで $1.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ に保った。そして反応の進行にともなうメラミン濃度の減少は既報⁶⁾と同じく HPLC

東京理科大学理工学部工業化学科, 278 野田市山崎

- 1) この報文を“ホルムアルデヒド樹脂に関する研究 (第 33 報)”とする。
- 2) 前報 (第 32 報), 佐藤 謙二, 小中原 猛雄, 本田 俊和, 日化, 1990, 197.
- 3) 佐藤 謙二, 小中原 猛雄, 吉井 敏男, 本田 俊和, 日化, 1988, 1852.
- 4) 佐藤 謙二, 小中原 猛雄, 吉井 敏男, 丸山 一裕, 日化, 1988, 940.

- 5) 佐藤 謙二, 阿部 芳首, 佐藤 誠, 高分子論文集, 31, 535 (1974).

- 6) T. Yoshii, T. Konakahara, K. Sato, *Makromol. Chem.*, 188, 1683 (1987).

Fig. 1 The separation of melamine and mono(hydroxymethyl)melamine by means of HPLC for the hydroxymethylation of melamine at 40°C and the ionic strength of 1.0 with KCl

$[\text{melamine}]_0 = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{formaldehyde}]_0 = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, Reaction time: 80 min, Wavelength: 235 nm, Left and right signals show the melamine and mono(hydroxymethyl)melamine, respectively

法で測定した。 R_0 は反応時間対メラミン濃度のプロットの初期勾配から求めた。

以下, HPLC 法の測定条件を述べる。装置: 日本分光工業(株) Twinkle, カラム: SIL C₁₈ (4.6 mmφ×250 mm), 溶離液: H_3PO_4 0.505 ml と KH_2PO_4 7.143 g を蒸留水で 2 l とした溶液 (pH 3, $[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{KH}_2\text{PO}_4] = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{KH}_2\text{PO}_4]/[\text{H}_3\text{PO}_4] = 6.5$), 測定波長: 235 nm, 流速: $0.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, インテグレーター: (株)島津製作所 C-R 4 A

本法によるメラミンとモノ(ヒドロキシメチル)メラミンの分離の例を図 1 に示す。本報は反応初期を取り扱ったのでビス(ヒドロキシメチル)メラミンは認められなかった。この確認は常法⁷⁾で調製したビス(ヒドロキシメチル)メラミンとの比較から行った。このさい溶離液 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ではカラムの劣化が認められたので希釈して上記の $0.03 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ を用いた。

ついで $\text{MH}_r + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MH}_r^+$ で生成するメラミン共役酸(以下化学式中では MH_r^+ と略記する)はホルムアルデヒドと反応し難い⁸⁾ので, $R_0 = k[\text{MH}_r]_0 [\text{F}]_0$ の速度式を用いて二次速度定数 k を求めた。ここで遊離メラミン濃度 $[\text{MH}_r]$ は既報⁹⁾と同じ方

Fig. 2 Plots of k vs. $[\text{B}]$ for hydroxymethylation of melamine in *N*-(2-cyanoethyl)morpholine—the conjugate acid buffers and ionic strength of with KCl

○: $r = [\text{HB}^+]/[\text{B}] = 0.2$, △: $r = 0.5$, □: $r = 1.0$, ●: $r = 2.0$

7) K. Sato, T. Naito, *Polym. J.*, 5, 144 (1973).

8) M. Okano, Y. Ogata, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5728 (1952).

9) 吉井敏男, 小中原猛雄, 佐藤謙二, 高分子論文集, 43, 325 (1986).

法で算出した。

3 結 果

3.1 速 度 式

緩衝液中の速度式は一般に式(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。

$$k - k' = k_{HB^+}[HB^+] + k_B[B] + k_P[HB^+][B] \quad (1)$$

$$(k' = k_{H_2O}[H_2O] + k_H[H^+] + k_{OH^-}[OH^-])$$

式(1)にパラメーター $r = [HB^+]/[B]$ を適用すると、 $k - k' = [B](rk_{HB^+} + k_B + rk_P[B])$ に変形できる。

まず、 k と $[B]$ のプロットを行い、図2に示す。各温度で直線関係が成立したので各温度で $k_P \approx 0$ と見なされる。

さらに、図2の勾配を S とすると、式(1)から、 $S = (k - k')/[B] = rk_{HB^+} + k_B$ なので、図3のように、 S 対 r のプロットを行ったところ(勾配 $= k_{HB^+}$ 、切片 $= k_B$)、直線関係が成立した。このため本反応の速度式は式(2)で与えられることがわかった。

$$k - k' = k_{HB^+}[HB^+] + k_B[B] \quad (2)$$

酢酸塩⁴⁾とクロロ酢酸塩²⁾緩衝液中の速度式では式(2)右辺第2項の塩基触媒ヒドロキシメチル化反応(以下 k_B 反応と略記する)は観測されなかったが、本報のさいは式(2)右辺第1項の酸触媒ヒドロキシメチル化反応(以下 k_{HB^+} 反応と略記する)とともに、 k_B 反応の寄与が認められた。これは緒言で予想した結果である。以下得られた k_{HB^+} 、 k_B の値を示す。

k_{HB^+} : 3.77×10^{-3} (40°C), 5.67×10^{-3} (47°C), 9.53×10^{-3} (55°C), $1.55 \times 10^{-2} l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$ (62°C); k_B : 7.01×10^{-4} (40°C), 1.08×10^{-3} (47°C), 2.07×10^{-3} (55°C), $3.01 \times 10^{-3} l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$ (62°C)。

さらに、上記 40°C における k_{HB^+} と k_B の値を式(2)に適用し、 k_{HB^+} 反応と k_B 反応の相対寄与率を算出し、図4に示す。これから、 r が大きいほど(すなわち pH が小さいほど)、 k_{HB^+} 反応の相対寄与率は大きくなり、 $r = 2.0$ (pH 4.9) では反応の大部分は k_{HB^+} 反応で行われることがわかった。

3.2 活性化パラメーター

3.1 に示した k_{HB^+} と k_B の値を用い Arrhenius プロットを行い図5に示す。この結果、 k_{HB^+} 反応について、活性化エネルギー

Fig. 3 Linear dependence of $S (= (k - k')/[HB^+])$ on $r (= [HB^+]/[B])$ for hydroxymethylation of melamine in *N*-(2-cyanoethyl)morpholine—the conjugate acid buffers

Fig. 4 Relative contribution of k_{HB^+} and k_B reactions in $k - k' = k_{HB^+}[HB^+] + k_B[B]$ as a function of $r = [HB^+]/[B]$ for melamine hydroxymethylation

Fig. 5 Arrhenius plots of k_{HB^+} or k_B reactions in $k - k' = k_{HB^+}[HB^+] + k_B[B]$ for hydroxymethylation of melamine in *N*-(2-cyanoethyl)morpholine—the conjugate acid buffers

○: k_{HB^+} reaction, ●: k_B reaction

(以下 $E_a^{HB^+}$ と略記する)は $13.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、頻度因子(以下 $A_a^{HB^+}$ と略記する)は $1.80 \times 10^7 l^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。一方、 k_B 反応について、活性化エネルギー(以下 E_a^B と略記する)は $14.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、また頻度因子(以下 A_a^B と略記する)は $6.85 \times 10^6 l^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。このように、 k_{HB^+} 反応の $E_a^{HB^+}$ は k_B 反応の E_a^B とほぼ等しかった。また、 k_{HB^+} 反応の $A_a^{HB^+}$ は k_B 反応の A_a^B とほぼ一致した。反応の頻度因子は約 10^{11} (二次反応: $l^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 単位)の確率が最も多いことがよく知られており、本報の $A_a^{HB^+}$ 、 A_a^B はこの通常の値よりも非常に小さかった。

さらに、酢酸触媒の k_{HB^+} 反応の活性化エネルギーは $21.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、頻度因子は $2.6 \times 10^{13} l^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であり³⁾、本報の k_{HB^+} 反応の $E_a^{HB^+}$ 、 $A_a^{HB^+}$ はともに酢酸触媒の場合のそれよりも非常に小さかった。

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

Fig. 6 Brønsted plots of general acid-catalyzed reaction (k_{HB^+} reaction in $k-k'=k_{HB^+}[HB^+]+k_B[B]$) for melamine hydroxymethylation at 40°C

- a) Carboxylic acid: $p=1$, $q=2$
 Protonated melamine: $p=1$, $q=3$
 H_3O^+ : $p=3$, $q=1$
 H_2O : $p=2$, $q=1$
 Protonated *N*-(2-cyanoethyl)morpholine: $p=1$, $q=1$
 $H_2PO_4^-$: $p=2$, $q=3^-$

3.3 k_{HB^+} 反応の Brønsted プロット

Brønsted 則, $k_{HB^+}/p = G_A\{(q/p)K_a\}^a$ から導かれる k_{HB^+} 反応の Brønsted プロットについて, 既報⁴⁾のカルボン酸のプロットとあわせ, 本報 3.1 の k_{HB^+} の値を用いてプロットし, 図 6 に示す。ここで K_{HB^+} は次項 3.4 の値を用いた。ここで, p は HB^+ 中の同等な機能をもつプロトンの数, q はその共役塩基のプロトンを受け入れる同等な機能をもつ場所の数である。

さらに, 図 6 で, メラミン共役酸, H_2O , H_3O^+ についてのプロットも示したが, つぎの方法で算出した。

著者ら¹¹⁾は, [塩酸]/[メラミン]=0~1.0 で検討したところ, $R_0 = k'_{H_2O}[MH_f][F] + k'_{H^+}[MH_2^+][F] + k_{MH_2^+}[MH_2^+][MH_f][F] + k_{MH}[MH_f]^2[F]$ で表され, また右辺各項の速度定数を算出した。この式は, $R_0 = k[MH_f][F]$ の k について, 前に述べた緩衝液中の周知の速度式, $k-k' = k_{HB^+}[HB^+] + k_B[B]$ かつ, $k' = k_{H_2O}[H_2O] + k_{H^+}[H^+]$ に導きうる (すなわち, 式(1)で $k_p = 0$, $k_{OH} = 0$ である。) [塩酸]/[メラミン]=0 と 1.0 付近を除くと, 以下のようにメラミンとその共役酸緩衝液中の反応と見なせるからであろう。

メラミン共役酸が酸触媒, メラミンが塩基触媒とすると, 前記の実測の速度式と緩衝液中の周知の速度式の比較から, $k_{HB^+}[HB^+] = k_{MH_2^+}[MH_2^+]$, $k_B[B] = k_{MH}[MH_f]$ である。また同様な比較から, $k_{H_2O}[H_2O] = k'_{H_2O}$, $k_{H^+} = k'_{H^+}/K_{MH_2^+}$ である。ここで $K_{MH_2^+}$ はメラミン共役酸の酸解離定数であり, $K_{MH_2^+} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (40°C)⁴⁾ である。この関係式から, メラミン共役酸, H_2O , H_3O^+ の k_{HB^+} を算出した (1.45 , 3.10×10^{-4} , $6.97 \times 10^2 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ (40°C))。この場合, H_2O の酸解離定数 $K_a = [H^+][OH^-]/[H_2O]$, $[H_2O] = 55.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ なので H_2O の pK_a

Fig. 7 Plots of $\log K_{HB^+}$ vs. $1/T$ for the acid dissociation constant of the conjugate acid (HB^+) of *N*-(2-cyanoethyl)morpholine (B) at the ionic strength of 1.0 with KCl

は 15.3 (40°C) である。また, H_3O^+ の $K_a = [H^+][H_2O]/[H_3O^+] = [H_2O]$ なので H_3O^+ の pK_a は -1.74 (40°C) である。

さらに図 6 で $H_2PO_4^-$ のプロット点は KH_2PO_4 とその共役塩基 Na_2HPO_4 緩衝液中で得られた k_{HB^+} ($6.2 \times 10^{-1} \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$, 40°C)¹²⁾ を用いた。ここで $H_2PO_4^-$ の pK_a は 7.18 (40°C)¹³⁾ である。

この結果, 図 6 から明らかなように勾配 0.35 の直線関係が得られた。

3.4 HB^+ の酸解離反応の K_{HB^+} とエンタルピー変化

本報の HB^+ の K_{HB^+} は既報³⁾のメラミン共役酸のそれと同様な方法により, 一定濃度の B に一定濃度の塩酸を添加したさいの pH の測定から算出した。このさいイオン強度は塩化カリウムで $1.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ とした。

K_{HB^+} : 5.2×10^{-6} (40°C), 5.6×10^{-6} (47°C), 6.0×10^{-6} (55°C), $6.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (62°C)。

ついで, 上記の K_{HB^+} を用い, $\log K_{HB^+}$ と $1/T$ のプロットを行い図 7 に示す。ここで, 周知の式 $\ln K = (-\Delta H/RT) + (\Delta S/R)$ すなわち, $\log K = (-\Delta H/4.57 T) + (\Delta S/4.57)$ を用いて計算したところ, HB^+ の酸解離反応のエンタルピー変化 ΔH_{HB^+} は $1.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, エントロピー変化 ΔS_{HB^+} は $-17.1 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ であった。得られた K_{HB^+} および ΔH_{HB^+} は次項の計算に使用した。

4 酸触媒ヒドロキシメチル化反応 (k_{HB^+} 反応) 機構の考察

既報³⁾ではこの種のヒドロキシメチル化についてもっともらしい機構として報告されている 7 種について, これら機構の各素反応を律速段階と考えたさいの正, 逆反応の頻度因子を計算し, ついでつぎの方法で機構の適否を推定した。前に述べたように, 頻度因子は $10^{11} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (二次反応) の確率が最も多いが, 無電荷の出発物質から正負イオンを生成するように電荷 (絶対値) の増大する反応の頻度因子はこれよりもはるかに小さく, 反対に正負イオンが中和するように電荷 (絶対値) の減少する反応の頻度

- 12) 佐藤謙二, 小中原猛雄, 石川正紀, 第32回熱硬化性樹脂講演討論会要旨集, (1982) p. 25.
- 13) R. G. Bates, S. F. Acree, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **30**, 129(1943).

11) K. Sato, S. Ouchi, *Polym. J.*, **10**, 1(1978).

因子はこれよりもはるかに大きいことが知られている¹⁴⁾。このため例えば通常の頻度因子が期待されるのに非常に大きい頻度因子が得られたさいは、この機構は好ましくないと推定した。

本報では最初に従来の機構の代表例三つを取り上げ、上記の方法から機構の適否を推定した。本報の HB^+ のさいの K_{HB^+} , ΔH_{HB^+} や E_{aHB^+} などのパラメーターは既報³⁾の酢酸のさいと非常に異なるためである(例えば酢酸³⁾と本報の HB^+ では ΔH_{HB^+} の符号が反対である)。

4.1 機構 I

ホルムアルデヒドに HB^+ が作用してヒドロキシメチルカチオンと B を生成し、ついで生成ヒドロキシメチルカチオンと B がメラミンに協奏的に反応する逐次反応の例として、式(3)について考察する。

Mechanism I

この機構は井本ら¹⁵⁾がベンズアミドのヒドロキシメチル化機構として提案している。

既報³⁾と同じ方法で、式(3-1)の平衡定数 K_1 、式(3-2)の正反応について速度定数 k_1 、活性化エネルギー E_1 、頻度因子 A_1 を計算し、ついで式(3-2)の逆反応について速度定数 k_{-1} 、活性化エネルギー E_{-1} 、頻度因子 A_{-1} を算出し、算出の理論値と得られた値を表1に要約する。

この場合、律速段階と考えられる式(3-2)の正、逆反応の A_1 , A_{-1} はそれぞれ $3.5 \times 10^{17} \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $1.5 \times 10^{30} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ である(表1)。式(3-2)は電荷の増減がないので、正、逆反応とも通常の頻度因子が期待されるのに、上記のように両者ともこれよりもはるかに大きく、特に逆反応の A_{-1} は頻度因子の非常に大きい反応 $\text{Cr}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{CNS}^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{CNS}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ の頻度因子 $3.9 \times 10^{19} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ¹⁴⁾ よりもはるかに大きく、このため機構Iは好ましくないのであろう。

4.2 機構 II

Jonge ら¹⁶⁾は尿素のヒドロキシメチル化が一般塩基触媒反応であることから、式(4)の協奏反応機構を提案している。

Mechanism II

律速段階と考えられる式(4-1)の正、逆反応の A_2 , A_{-2} はそれぞれ $1.8 \times 10^{17} \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $7.5 \times 10^{12} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ であり(表1)、前に述べた理由から式(4-1)の正、逆反応の頻度因子は通常の値が期待されるのに、正反応の A_2 はこれよりもはるかに小さいので、機構IIは適当でないと推定される。

Table 1 Theoretical equations and thermodynamic parameters for acid catalyzed hydroxymethylation reaction (k_{HB^+} reaction^{a) b) c)}) given by $k - k' = k_{\text{HB}^+} [\text{HB}^+] + k_{\text{B}} [\text{B}]$ in aqueous *N*-(2-cyanoethyl)morpholine buffers at 40°C and ionic strength of 1.0 with KCl

Mechanism	Thermodynamic parameters estimated in this paper
I	$K = K_{\text{HB}^+} K_{\text{CH}_2\text{OH}^+} = 4.7 \times 10^{-11}$ $k_1 = k_{\text{HB}^+} / K = 8.0 \times 10^7 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ $E_1 = E_{\text{aHB}^+} - \Delta H_{\text{HB}^+} - \Delta H_{\text{CH}_2\text{OH}^+} = 13.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $A_1 = k_1 [\exp(-E_1/RT)]^{-1} = 3.5 \times 10^{17} \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ $K_1 = K_{\text{T}^+} / K = 8.4 \times 10^{11} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $\Delta H_1 = H_{\text{T}^+} - \Delta H_{\text{HB}^+} - \Delta H_{\text{CH}_2\text{OH}^+} = -3.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $k_{-1} = k_1 / K_1 = 1.7 \times 10^{18} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $E_{-1} = E_1 - \Delta H_1 = 17.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $A_{-1} = k_{-1} [\exp(-E_{-1}/RT)]^{-1} = 1.5 \times 10^{30} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
II	$k_2 = k_{\text{HB}^+}$ $E_2 = E_{\text{aHB}^+}$ $A_2 = A_{\text{aHB}^+}$ $K_2 = K_{\text{T}^+} K_{\text{T}^+}^{\text{g}} K_{\text{HB}^+}$ $\Delta H_2 = \Delta H_{\text{T}^+} + \Delta H_{\text{T}^+}^{\text{g}} + \Delta H_{\text{HB}^+} = -9.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $k_{-2} = k_2 / K_2 = 6.5 \times 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $E_{-2} = E_2 - \Delta H_2 = 23.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $A_{-2} = k_{-2} [\exp(-E_{-2}/RT)]^{-1} = 7.5 \times 10^{12} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
III	$k_3 = k_{\text{HB}^+} / K_{\text{HB}^+} = 7.2 \times 10^2 \text{ l}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ $E_3 = E_{\text{aHB}^+} - H_{\text{HB}^+} = 12.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $A_3 = k_3 [\exp(-E_3/RT)]^{-1} = 1.7 \times 10^{11} \text{ l}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ $K_3 = K_{\text{T}^+} / K_{\text{HB}^+} = 7.6 \times 10^6 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ $\Delta H_3 = \Delta H_{\text{T}^+} - \Delta H_{\text{HB}^+} = -5.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $k_{-3} = k_3 / K_3 = 9.5 \times 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $E_{-3} = E_3 - \Delta H_3 = 17.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $A_{-3} = k_{-3} [\exp(-E_{-3}/RT)]^{-1} = 8.3 \times 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

a) $k_{\text{HB}^+} = 3.77 \times 10^{-3} \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

b) $E_{\text{aHB}^+} = 13.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

c) $A_{\text{aHB}^+} = 1.80 \times 10^7 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

d) $\text{HB}^+ \xrightleftharpoons[k_{\text{HB}^+}]{K_{\text{HB}^+}, \Delta H_{\text{HB}^+}} \text{H}^+ + \text{B}$
 $K_{\text{HB}^+} = 5.24 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} (40^\circ \text{C})$; $\Delta H_{\text{HB}^+} = 1.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

e) $\text{HCHO} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons[k_{\text{CH}_2\text{OH}^+}]{K_{\text{CH}_2\text{OH}^+}, \Delta H_{\text{CH}_2\text{OH}^+}} \text{CH}_2\text{OH}^+$
 $K_{\text{CH}_2\text{OH}^+} = 8.9 \times 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} (30^\circ \text{C})$; $\Delta H_{\text{CH}_2\text{OH}^+} = -1.83 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

f) $\text{MH}_f + \text{HCHO} \xrightleftharpoons[k_{\text{T}^+}]{K_{\text{T}^+}, \Delta H_{\text{T}^+}} \text{T}^+ \text{ (mono(hydroxymethyl)melamine free base)}$
 $K_{\text{T}^+} = 39.6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} (40^\circ \text{C})$; $\Delta H_{\text{T}^+} = -3.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

g) $\text{T}^+ + \text{H}^+ \xrightleftharpoons[k_{\text{T}^+}]{K_{\text{T}^+}, \Delta H_{\text{T}^+}} \text{T}^{2+}$
 $K_{\text{T}^+} = 2.8 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} (40^\circ \text{C})$; $\Delta H_{\text{T}^+} = -7.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

4.3 機構 III

機構I, IIのさいの触媒は未解離の HB^+ であるが、触媒が H^+ と B のさいの機構の例を式(5)に示す。

Mechanism III

14) G. M. Barrow, "Physical Chemistry", Second ed., McGraw-Hill Book Comp., New York (1966) p. 500.

15) M. Imoto, M. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 1651 (1960).

16) J. I. De Jong, J. De Jonge, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **71**, 643 (1952).

式(5-2)の正, 逆反応の A_2 , A_{-2} はそれぞれ $1.7 \times 10^{11} l^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $8.3 \times 10^7 l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (表1) であり, 前に述べた理由によりこれらの頻度因子は通常の値が期待されるのに, A_{-2} はこれよりもはるかに小さく, このため機構Ⅲは好ましくないであろう。

さらに Brønsted プロットの勾配 (図 6) から、機構 I, II, III を考察する。既報⁴⁾で述べたようにこれらの機構ではいずれも、勾配 1.0 であることが期待されるのに、実測の勾配は 0.35 であり、このためこれらの機構はいずれも不適当であろう。したがって Brønsted プロットの勾配からの考察は上記の熱力学的見地からの考察と一致した。

4.4 本報から推定される機構

酢酸触媒のさいの機構は式(6)のように、 k_a , k_b , k_c 段階經由反応または k_a , k_d 段階經由反応であると考えられる。ここで k_a 段階は付加反応, また k_b (および k_c), k_d 段階はプロトン移動反応で, それぞれ逐次反応, 協奏反応による。また $T^\pm$ はメラミンのアミノ基とホルムアルデヒドの反応による双性イオンである。この機構は置換ベンズアルデヒドとアミンからのカルビノールアミン生成機構¹⁷⁾に類似している。

式(6)で考えると、律速段階はつぎのように k_a 段階すなわち付加による $T^\pm$ 生成段階と推定される。 k_a 段階は反応により電荷(絶対値)の増大する反応であり、このため前に述べた理由によりこの段階を律速段階とすると、本報のいちじるしく小さい頻度因子(約 $10^7 l^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)を説明できる。また、 k_d 段階が律速段階のさいは出発物質から生成される中間錯体内部で反応が行われ、出発物質(メラミン、ホルムアルデヒド、 HB^+)と k_d 段階の生成物では電荷(絶対値)の増減がなくこのため頻度因子は通常値が期待される。しかし実測のそれはこれよりも非常に小さいので、 k_d 段階は律速段階ではないであろう。

このさい $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ の反応で、絶対反応速度論によると、律速段階である後段階の活性錯体を X 、 $k^* = RT/Nh$ (N : Avogadro 数、 h : Planck 定数)、出発物質と X 間の平衡定数を $K^* (= [X]/[A])$ とすると、速度 $v = k^*[X] = k^*K^*[A]$ であり、 v は前段階の種類や有無に依存しないことにほかならない。(まして前平衡が存在してもその生成物が B かどうか明らかでない。) このため上記のように出発物質と律速段階の生成物間の電荷について考察した。同じ理由から、 k_b 、 k_o 段階は律速段階ではないと考えられる。

本報の HB^+ 反応のさいの律速段階は k_5 段階と推定される理由は、本報の B の塩基性は酢酸共役塩基やメラミンの塩基性よりも大きいので、後述の酢酸触媒のさいと異なり、B による T^+ からのプロトン移動が容易になり、この結果、律速段階がその前の段階に移行するためであろう。

さらに両機能性触媒の酢酸ではメラミン、ホルムアルデヒド会合体と酢酸は環状中間体を生成しやすい³⁾が、本報の HB^+ では立体的に生成し難く、 HB^+ はメラミン・ホルムアルデヒド会合体と衝突後ただちに解離すると思われ、その後 k_a , または k_b , ついで k_c 段階で反応が行われるであろう。(HB^+ の酸解離反応のエンタルピー変化は 3.4 のように、 $1.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ なのでこのように HB^+ が解離して反応した方が熱力学的に若干有利であろう)。

前記と同じく律速段階が $T^{\pm}$ の生成でも H^+ と B が触媒のさいは (式 (7)), 前に述べた理由から頻度因子が通常値よりもはるかに小さい値なのに、式 (7) の正反応の頻度因子は機構 III

のそれ ($1.7 \times 10^{11} \text{ l}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) と同じ値なので、この機構は好ましくないであろう。また、この機構も既報⁴⁾のように Brønsted プロットの勾配 1.0 のところ実測のそれは 0.35 なのでこの点からも適当でないであろう。

一方、酢酸触媒のさいの頻度因子 ($2.6 \times 10^{13} \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) は通常値よりも若干大きいことがこれと荒く一致していることから、式(6)で考えると、前に述べた理由から電荷(絶対値)の増大する k_a または k_b 段階は律速段階でなく、電荷の増減のない k_d または k_e 段階が律速段階と推定される(このさい前記の考察から式(6)に示した前平衡の有無や種類を示すものではない)。さらに立体的にメラミンのトリアジン環窒素が分子内求核触媒として作用するよりも1分子の水が反応に関与して六員環を生成後触

媒作用を行う方が好ましく、このため水濃度 ($[H_2O] = 55.5 \text{ mol} \cdot l^{-1}$) の補正³⁾を行うと、頻度因子は $4.7 \times 10^{11} l^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot s^{-1}$ になり通常の値になり好ましくなる。理由は式 (8') に示したメラミンの共鳴から明白のようにそのトリアジン環窒素は 1 分子の水が介在しないと (式 (8)), メラミンのアミノ基水素を引き抜けないと考えられるためである。求核触媒と一般塩基触媒の判定は難し

く、例えばアスピリンの加水分解¹⁸⁾は従来、そのカルボキシル基は求核触媒といわれていたがその後の検討から、メラミンと異な

- 18)) A. R. Fersht, A. J. Kirby, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4853, 4857(1967) ; T. St. Pierre, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3817(1968).
- 19) G. R. Schonbaum, M. L. Bender, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1900(1960) ; D. C. Williams, J. R. Whitaker, *Biochemistry*, **7**, 2562(1968).

17) J. M. Sayer, B. Pinsky, A. Schonbrunn, W. Washtien, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7998(1974).

り立体的に水の介在を要しないのに一般塩基触媒を結論され、また、*p*-ニトロフェニルアセタートの加水分解¹⁹⁾におけるカルボキシル基も同様に一般塩基触媒と結論されている。メラミン・ホルムアルデヒド会合体と酢酸は環状中間体を生成しやすい⁴⁾ので酢酸触媒では本報の HB^+ のさいと異なり、 $\text{T}^\pm \cdot \text{HB}$ は不安定で $\text{T}^0 \cdot \text{HB}$ を生成しやすいためであろう。

上記の考察は両者の活性化エネルギーの差からも支持されるかも知れない。(酢酸と本報の HB^+ のさいの $E_a^{\text{HB}^+}$ はそれぞれ $21.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $13.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ である)。本報の HB^+ のさいの律速段階の生成物は極性の大きい $\text{T}^\pm \cdot \text{HB}^+$ 、一方、酢酸のそれは $\text{T}^0 \cdot \text{HB}$ であり、本報の HB^+ のさいの $\text{T}^\pm$ の極性が大きいので溶媒和により安定化され、また、 $\text{T}^\pm \cdot \text{HB}^+$ は $\text{T}^\pm$ と HB^+ の水素結合により安定化され(後述)、この結果本報の HB^+ のさいの $E_a^{\text{HB}^+}$ は酢酸のそれよりもずっと小さくすると推定される。活性化エネルギーと活性化エントロピー(または頻度因子)間のいわゆる補償効果は溶質と溶媒間の相互作用が強いとエンタルピーを

減少させ同時に溶媒の運動を制限されるためといわれているので、これに相当するだろう。

最後に Brønsted プロットの勾配と律速段階の関係を述べる。本報の k_{HB^+} 反応の律速段階は k_a 段階と推定されたが、このさいの Brønsted プロット勾配 0.35 の理由は律速段階生成物(または活性錯体) $\text{T}^\pm \cdot \text{HB}^+$ が一部 $\text{T}^\pm \cdot \text{B}$ を生成後 $\text{T}^\pm$ と B に解離する(式(6))ためと考えられる⁴⁾。または $\text{T}^\pm \cdot \text{HB}^+$ における $\text{T}^\pm$ と HB^+ の水素結合による安定化によると考えることができ、この考察は酢酸フェニルとメトキシアミンの反応²⁰⁾の場合に知られている。酢酸触媒のさいの律速段階は k_a または k_b 段階と推定されたが、このさいも $\text{T}^0 \cdot \text{HB}$ における T^0 と HB 間の水素結合による安定化により Brønsted プロットの勾配 0.35 を説明できる。

(1989年10月, 第38回熱硬化性樹脂講演討論会発表)

- 20) M. M. Cox, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 572(1981).

Kinetics and Mechanism of Hydroxymethylation of Melamine in *N*-(2-Cyanoethyl)morpholine Buffers —Discussion on the Basis of the Thermodynamic Study—†

Kenji SATO*, Toshikazu HONDA, Yuuichi SUGIURA
and Takeo KONAKAHARA

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

Hydroxymethylation of melamine with formaldehyde (F) was kinetically investigated in aqueous *N*-(2-cyanoethyl)morpholine (B) and the conjugate acid (HB^+) buffers at pH 4.9 ($[\text{HB}^+]/[\text{B}]=2.0$)~pH 5.9 ($[\text{HB}^+]/[\text{B}]=0.2$) at 40~62°C. The second-order rate constant k shown by initial rate $R_0=k[\text{MH}_f][\text{F}]$ was given by $k-k'=k_{\text{HB}^+}[\text{HB}^+]+k_b[\text{B}]$; here, MH_f and k' are the free base of melamine and the rate constant in unbuffered media, respectively. Activation parameters (frequency factor and activation energy) were calculated by the use of Arrhenius plots for acid-catalyzed reaction (the first term of the kinetic equation) and base-catalyzed reaction (the second term). Acid-catalyzed reaction mechanism was discussed on the basis of the frequency factor thus obtained as well as that of Brønsted plots (slope, 0.35), and consequently rate-determining step was proposed to be N-C bond formation by the addition reaction of melamine with formaldehyde (the formation of the zwitterionic intermediate, $\text{T}^\pm$, HB^+).

† Studied on Formaldehyde Resin. XXXIII.