(昭和40年5月12日受理)

酸性水溶液中におけるメチロール化 2-メトキシ-S-トリアジンと尿素との反応 (その2)

田 代 辰 夫*

Reactions between Hydroxymethylated 2-Methoxy-4,6-diamino-S-triazine and Urea in an Acidic Aqueous Solution. (Part 2)

Tatsuo TASHIRO*

The reactions between hydroxymethylated 2-methoxy-4,6-diamino-S-triazines (MMT) and urea in acidic aqueous solutions have been studied at 25° and 30°C in order to establish the range in which the pseudo-first order equation [1] is applicable, the velocity constant, and the activation energy. The concentration of the methylol group in the 0.00251 *N* hydrochloric acid medium was 0.0533 mol/l, and that of urea, 1.5 mol/l.

The results are summarized as follows;

- (1) When the averaged number of formaldehyde bound per mole of the triazine was 1 or more, the equation was applicable until ca. 18% of the total methylol groups had been reacted. This, however, varied to a considerable extent and in Sample A, this value was found to be ca. 80%.
- (2) MMT samples containing the same number of averaged bound formaldehyde do not necessarily give comparable velocity constants. This was probably due to the variance in the distribution of the mono-, di-, tri-, and tetra-hydroxymethylated components.
- (3) The activation energy values for Samples A and B were calculated to be 32.3 Kcal/mol and 32.9 Kcal/mol, respectively, which presumably represent the value for the mono-hydroxymethylated triazine.
- (4) Since the activation energy values of Samples C, D, E, F, and G fell in the range of 20.1-20.7 Kcal/mol, the values for the di-, tri-, and tetra-hydroxymethylated triazines would also be within that narrow range.

I. 緒 言

前報¹⁾でメチロール化 2-メトキシ-4,6-ジアミノ-S-トリアジン (MMT) と尿素との酸性水溶液中の反応を

速度論的に検討した。その結果、この反応はメチロール基の総量の約 20% が反応する間擬一次反応式 [1] にしたがうことが認められた。

$$k = -\frac{2.303}{t \cdot b} \log \frac{(a-x)}{a} \dots\dots\dots [1]$$

ここで、*a* は MMT の、*b* は尿素の初濃度 (mol/l) であり、*x* は *t* 時間後の反応量 (mol/l) で、*a* ≪ *b* で

* 繊維工業試験所 (横浜市神奈川区沢渡 4)
Textile Research Institute of Japanese Government
(4. Sawatari, Kanagawa-ku, Yokohama, Japan)

表 1 試 料 分 析 値

試 料	A	B	C	D	E	F	G
F/MAT モル比	2.2	2.2	4	4	4	4	4
再 結 晶	80% EtOH 1 回	80% EtOH 1 回	EtOH 2 回	EtOH 1 回	EtOH 1 回	EtOH 2 回	未 精 製
m.P.°C	177~8	147~9	128~30	120~122	118~9	121~3	119~122
ヨウ素法	17.31	20.83	26.16	27.88	29.08	33.47	39.04
リン酸分解法	17.43	21.05	26.35	28.40	29.22	33.64	38.78
F 結合モル数*	0.984	1.24	1.66	1.82	1.93	2.36	3.01
N% 実験値	41.02	39.45	36.72	35.43	34.74	32.80	29.77
計算値**	41.03	39.27	36.67	35.77	35.17	33.22	30.25

* ヨウ素法 F% から計算

** ヨウ素法による F 測定値が結合した化合物としての計算値。

ある。尿素は 2 官能性物質であるから、尿素のアミノ基濃度は尿素の実濃度の 2 倍として計算した。

今回はメチロール化度の異なる数種の MMT と尿素との反応が [1] 式を満足する範囲、ホルムアルデヒド (F) 平均結合モル数と速度定数との関係ならびに活性化エネルギーを検討した。

II. 試料と実験方法

MMT の調製は前報¹⁾ と同じ方法で行なった。2-メトキシ-4,6-ジアミノ-S-トリアジン (MAT) と F との反応モル比を 2.2~4 に変化して数種調製した。これをそのまま、あるいはエタノール、80%エタノール水 (容積比) で再結晶して試料とした。試料の調製条件 (F/MAT, 再結晶) および分析値は 表 1 の通りである。

表の分析値をみると、F/MAT および再結晶回数が同一であるのに F 値が非常に異なっている。その理由は F, MAT の秤量, 再結晶の溶媒の量, 加熱時間および放置時間等厳密に一定にできなかったことに起因すると考えられる。なお、E 試料は G の一部を再結晶したものであるが、他はすべて別々に調製した。

実験の方法は前報¹⁾ と同じく、メチロール基濃度 0.0533 mol/l, 尿素のアミノ基濃度 3.0 mol/l (実濃度 1.5 mol/l), 塩酸濃度 0.00251 N, 反応温度は 25, 30°C で行ない、反応量の測定はヨウ素法で行なった。

III. 実験結果と考察

1. 速度式の適応性 試料 A~G の MMT と尿素との反応において、反応期間中沈殿を生成するものはなくすべて均一溶液反応であった。

試料 A : 酸濃度 0.00251 N, 30, 25°C で反応した $kt \sim t$ 関係をプロットすると 図 1 に示したように、直線が得られる。

30°C, 180 min で約 26% 反応するが、さらに酸濃度

試料 A (F% 17.31)
HCl 0.00251 N

図 1 試料 A の $kt \sim t$ プロット

を 0.026 N まで変化して速度式の成立範囲を検討した (図 2)。この結果から $kt \approx 0.55$ (反応率約 80%) まで [1] 式が成立するとみてよいだろう。試料 A が約 80% 反応する間 [1] 式を満足すること、融点、F および N 分析値²⁾ などから考えて、A は純粋なモノメチロール MMT に近い物質であろうと推定される。A が 80% 以上反応するとき [1] 式を満足しなくなる理由は、不純物を含むことおよび、生成したメチレン結合の加水分解すなわち逆反応のためと考えられる。なお、ジメチロール尿素³⁾ は約 90% 反応する間擬一次反応式を満足すると報告されている。

酸濃度と速度定数とをプロットするとほぼ直線が得られる (図 3)。前報では直線の勾配は 45° よりやや大き

図 2 試料 A 酸濃度変化したときの k の変化 図 3 試料 A の速度定数 k [$\text{l. mol}^{-1} \text{min}^{-1}$] の対数と塩酸濃度 $[N]$ の対数のプロット

かった。本実験でも勾配は 45° よりやや大きいが、かなり 45° に接近していることが知られる。この結果は前報で述べた〔12〕式

$$k = k_3 [\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}]^2$$

すなわち、速度定数は酸濃度に比例するという理論式によく一致する。前報の実験結果に比較して本実験の結果の方がよく理論式にしたがう理由は前報に記した理由に

図 4 試料 B, C の $kt \sim t$ のプロット 図 5 試料 D, E の $kt \sim t$ プロット

基くものと考えられる。

試料 B~G について検討した結果を 図 4~6 に示した。それぞれ多少のバラッキが見られるがある範囲内ではほぼ直線関係が認められる。各試料とも反応の初期において k がやや大きいもようであるが、これは試料中の高次の MMT、および試料溶解時に生じた遊離 F の影響によると思われる。〔1〕式の成立する範囲は図中にそれ

図 6 試料 F, G の $kt \sim t$ プロット

ぞれ示した。すなわち C: 20.4~21%, D: 20.5%, E: 18.7~20.4%, F: 21.3%, G: 17.9% である。試料 G は F 結合モル数 3.01 を示すのでその組成はトリメチロール MMT が主成分であろうと想像した。しかし[1]式の成立する範囲は約 18% であり、全試料中最もせまかった。それ故、G 試料もテトラ、トリおよびジメチロール MMT の混合物であると推定される。試料 A は約 80% 反応する間 [1] 式を満足した。したがってこの区間では逆反応は殆ど起きていないであろう。試料 B~G の反応においても少なくとも 50% 反応する間は逆反応は考慮に入れなくてもよいと考えられる。このように考えると、前報および本実験の C~G と尿素の反応が [1] 式を成立する範囲が 20% 内外であるという理由は、MMT 中に含まれる数種の MMT の各メチロール基の反応速度および酸による解離の平衡定数がそれぞれ異なるということに起因していると考えられる。

MMT の成分組成の検討はさきにペーパークロマトグラフィーによって行なった²⁾。モノ MMT のスポットは確認できたが、ジ、トリおよびテトラ MMT の分離は成功しなかった。そのため、ここで使用した MMT の量的組成はもちろんのこと、定性的組成も確認できないので、さらに詳しい検討ならびに推定を行なうことはできない。

2. F 結合モル数と速度定数との関係 図 1, 4~6 の結果から F 結合モル数が多くなると速度定数も大き

図 7 F 平均結合モル数 n と速度定数 k のプロット

くなることが知られる。これはモノ、ジ、トリおよびテトラ MMT の各メチロール基が同時に反応しているからであろう。また前報¹⁾ [1] 式の K_1 , すなわち MMT の酸による解離の平衡定数は MMT の種類によって変化することも推定されるので、これも F 平均結合モル数が異なることによって速度定数が変化する一因と考えられる。

図 7 は MMT の F 平均結合モル数 (n) と速度定数 (k) とをプロットした図である。両者の間には一定の関係は認められない。特に試料 C, E についてみると、C の $n < D$ の n であるが C の $k > D$ の k であり、また E の $n < F$ の n であるが E の $k > F$ の k である。このように相反するような結果が得られた。これは試料調製条件の相違によって、MMT の成分組成がかなり異なること、および組成成分の変化にともなって MMT の解離の平衡定数も変化することに起因するのであろう。

3. 活性化エネルギー A~G 試料も前報と同様に Arrhenius の関係式を満足すると推定し、25, 30°C の速度定数から活性化エネルギー (E) を計算した。それらを表 2 に示した。

A は前述のように、モノ MMT が主成分であると推定されるので、モノ MMT の活性化エネルギーは 32.3 Kcal/mol であると考えられる。このことから B の主成分もモノ MMT であると推定される。C~G は 20.1~20.7 Kcal/mol でほぼ一定値を示す。したがって、ジ、トリおよびテトラ MMT の活性化エネルギーはほぼ等しく、約 20.1~20.7 Kcal/mol であると考えてよいと

表 2 各試料のF平均結合モル数と活性化エネルギー

試 料	A	B	C	D	E	F	G	既報値 ¹⁾
F 結 合 モ ル 数	0.984	1.24	1.66	1.82	1.93	2.36	3.01	2.13
E Kcal/mol	32.3	32.9	20.7	20.1	20.2	20.6	20.2	20.7

思われる。

F/MAT=8 でメチロール化しても F 平均結合モル数は 3.5 であって、テトラ MMT は得られていない²⁾。したがってテトラ MMT と尿素との反応は検討しなかった。

IV. 総 括

メチロール化度の異なる数種の MMT と尿素との反応を酸性水溶液中で行ない、つぎの結果が得られた。

- 1) F 平均結合モル数 1 以上の MMT は全メチロール基の 18% 以上が、特に試料 A は約 80% 反応する間擬一次反応式が成立した。
- 2) 速度定数は、ほぼ等しい F 平均結合モル数の MMT でも試料調製条件の相違によりかなり異なる。本実験では調製条件が異なるため、両者間に一定の関係は得

られなかった。

- 3) 試料 A の速度恒数、活性化エネルギー (E) はモノ MMT のそれと考えられる。B の E もモノ MMT に近い値が得られた。
- 4) 試料 C~G の E は 20.1~20.7 Kcal/mol でほぼ等しい。したがって、ジ、トリ、テトラ MMT の E は 20.1~20.7 Kcal/mol であると考えてよいと思われる。

(本報の概要は昭和 39 年 4 月、日本化学会第 17 年会で発表した。)

文 献

- 1) 田代, 有合化 **23** 778 (1965)
- 2) 田代, 村瀬, 織工試報告 **56** 68 (1961)
- 3) 浜田, 栗山, 竹之内, 工化 **55** 38 (1952)

一書 評—

『ホルムアルデヒド』

井本 稔, 垣内 弘, 黄 慶 雲 編集
(朝倉書店 734 頁 3,800 円)

有機化学, 高分子化学の研究に少しながくたずさわっていたら, おそらく 10 指にあまるホルムアルデヒドをつかった実験例を自分の研究ノートからさがし出すことはそれほど面倒ではないにちがいない。しかしその実験例が本当に, 十分につこんで究明しつくされているかという, そうもいえない場合が少なくない。全くこの本の序文に井本教授も書いておられるように, ホルムアルデヒドほど簡単でいながら複雑な有機化合物はめったになく, その千姿万態の奥にひそむものを適確に理論づけ, 把握することははなはだ困難である。

その困難にこたえるため, 28 名の専門家——その多くはそれこそホルムアルデヒドに永年つれそって苦労をつづけてきたベテラン——が集り, 分担, 執筆してこの成書を得たことは大きな喜びであり, 編集, 執筆, 出版のご苦労にふかい敬意と謝意を表したい。

1953 年に出た J. F. Wolker の Formaldehyde, それを

日本瓦斯化学の山本為親博士が訳された邦訳書 (1960 年 槇書店) もながくこれまで重宝してきた良参考書であった。しかしその内容にあきたらず, さらに有機化学的な, 多少理論有機化学的な面を掘り下げ, また貴重なことは日本人の文献, 業績をよく最近まで拾いあつめ, さらにホルムアルデヒドの重合, 高分子化合物との反応, キシレン樹脂, トルエン樹脂, 塩素化ポリエーテル樹脂などにも多くの頁をさき, Wolker の前著では見られない多くの特長を出している。

欲をいえばきりがなく, Wolker の書の第 1 章にあるホルムアルデヒド製造の簡単な歴史はなかなか興味あるものがあり, この本にもわが国の資料をとり入れて数頁でも書いてほしかった。また最近の石油化学工業でもいろいろ問題にされている種々な炭化水素の酸化によるホルムアルデヒドの製造についても, も少し詳しい紹介があってもよかったであろう。これだけ内容豊富な大著にしては事項索引が少し不十分であり, 著者索引のないのも残念である。ともあれ, このような労作はこのまま英訳して出版すれば世界中の読者の歓迎することはまちがいない, これを日本だけにうずもれたままにしておくのは惜しいようである。

(神原 周)