

フェニル尿素とホルムアルデヒドとの反応に関する研究

石田 真一郎

Studies on the Reaction of Phenylurea with Formaldehyde

by

Shinichiro ISHIDA

The mechanism of the reaction of phenylurea with formaldehyde in dioxane-water (4:1) in the presence of sodium hydroxide has been studied from the viewpoint of the reaction rates and the diffusivities.

The experimental reaction rate can be represented as follows

$$R = - \frac{d[F]}{dt} = k[C_6H_5NHCONH_2]^{2.6}[CH_2O]^{1.9}[NaOH]^{2.1}$$

But in the case of a higher concentration of formaldehyde, the rate equation becomes

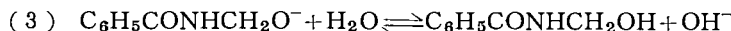
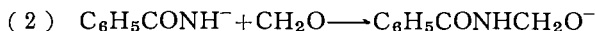
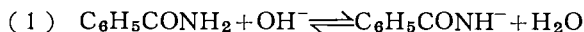
$$R = - \frac{d[F]}{dt} = k[C_6H_5NHCONH_2]^{2.6}[NaOH]^{2.1}$$

From these results, we speculated that the mechanism of this reaction is unimolecular electrophilic substitution named $S_E 1$.

The diffusion coefficients of phenylurea and formaldehyde increase with each concentration in a lower range, which may be explained with the mechanism concluded from the experimental results of the reaction rate.

1. 緒 言

Ugelstadt¹⁾は塩基性触媒によるベンズアミドとホルムアルデヒドとの反応を行ない、次の3段階で反応が進み、かつ(2)が律速段階であるとした。



井本ら²⁾は酸アミド系の反応を行ない、ホルムアルデヒドの初濃度がある濃度以上になると反応速度はホルムアルデヒド濃度によらず一定なることを報告している。これは(1)の段階で生じたアニオンが溶媒分子に包囲され、その外側にあるホルムアルデヒドは反応に寄与しないための現象と考えられ、(1)式を律速段階とする $S_E 1$ 反応であるとした。

著者らは先にフェニル尿素とホルムアルデヒドとの塩基性触媒反応をとりあげ、ホルムアルデヒドの消費量から反応速度を求めた³⁾が、今回は各試薬の拡散速度を測定し両面から反応機構を検討した。

2. 実 験

2. 1 反応試料および反応試薬の調製

(a) フェニル尿素 アニリン塩酸塩とシアン酸カリウムとから文献⁴⁾の方法により合成し、エタノール・水から再結晶した。mp. 147~148°C (文献値147°C)。

(b) ホルムアルデヒド水溶液 市販パラホルムアルデヒドを少量の水酸化ナトリウムの存在下で分解し、水蒸気蒸溜したものをを用いた。

(c) ジオキサン 市販ジオキサンを Weisberger の方法⁵⁾にしたがって精製した。

2. 2 反応速度の測定法

反応はジオキサン:水=4:1の混合溶媒系で、触媒に水酸化ナトリウム水溶液を用い、10°Cで行なった。ジオキサン、フェニル尿素、触媒を所定量注入したメスフラスコにホルムアルデヒド水溶液を添加し、この時を反応開始時刻とする。純水で調整した後、所定の時刻にその一部を取り、塩酸ヒドロキシルアミン法で未反応ホルムアルデヒドを定量する。この結果得られたホルムアルデヒド消費曲線から、数値微分法により反応初速度 R を計算した。

2. 3 拡散速度の測定法

上記のジオキサン・水混合溶媒中における各試薬の拡散速度をU字型ガラスセルを用い、O. Lamm のスケール法⁶⁾によって測定した。すなわち恒温槽にセットしたU字型セル中で80%ジオキサンと各試薬の80%ジオキサン溶液とを接触させ、試薬の拡散によって起る屈折率変化を測定し、縦軸に屈折率勾配、横軸に拡散距離をとった拡散曲線を描く。これより統計的手法により、(4)式を用いて拡散係数を求めた。

$$(4) \quad D_{2,0} = m_2 / 2t$$

ただし m_2 は拡散曲線の2次モーメント、 t は拡散時間を表わす。このようにして求めた拡散係数 $D_{2,0}$ は重量平均である。

3. 結 果

3. 1 反応速度におよぼす試薬濃度の影響

フェニル尿素とホルムアルデヒドとの反応速度について、フェニル尿素濃度 $[U]$ 、ホルムアルデヒド濃度 $[F]$ 、触媒濃度 $[NaOH]$ の影響を調べた結果図1~図3を得た。

図1は $[F]0.100\text{mol./l.}$ 、 $[NaOH]0.0003\text{mol./l.}$ に対して $[U]$ を 0.030mol./l. から 0.126mol./l. まで変化させた時の反応速度の対数をフェニル尿素濃度の対数に対してプロットしたものである。

図2は $[U]0.100\text{mol./l.}$ 、 $[NaOH]0.0003\text{mol./l.}$ に対して $[F]$ を 0.079mol./l. から 0.296mol./l. まで変化させた結果を示す。ホルムアルデヒドの高濃度で反応速度一定となった。

図3は $[U]0.050\text{mol./l.}$ 、 $[F]0.100\text{mol./l.}$ を用い $[NaOH]$ を 0.0003mol./l. から 0.0010mol./l. まで変化させた結果である。

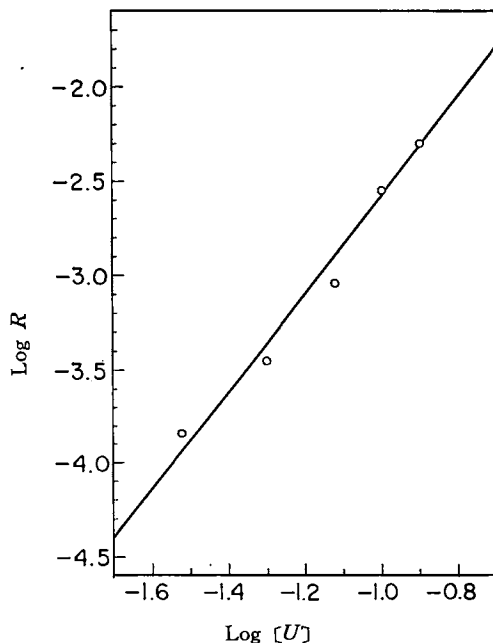


図1 $[U]$ の変化と反応速度の関係

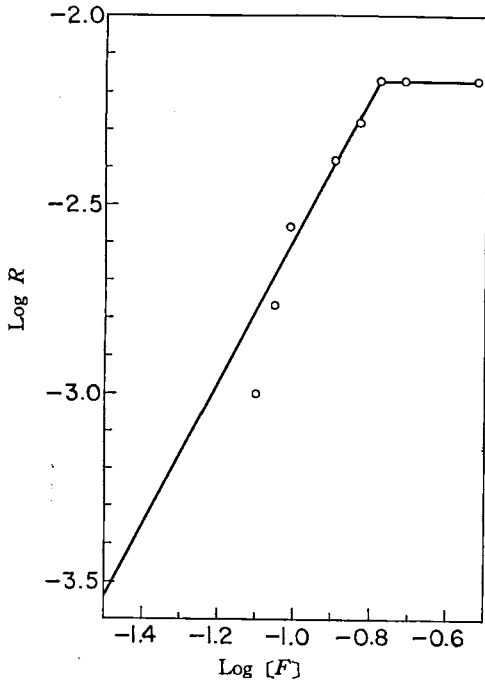


図2 [F] の変化と反応速度の関係

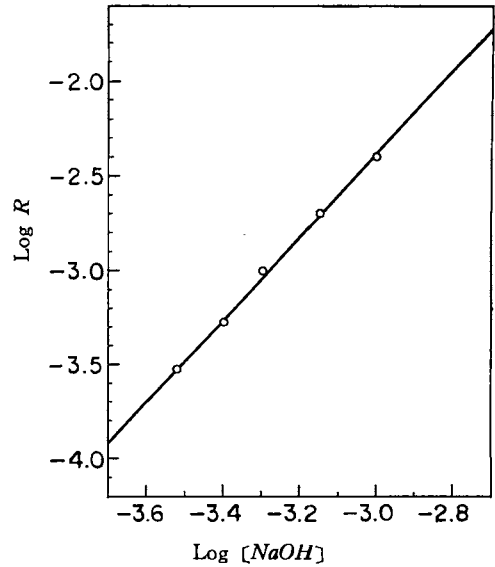


図3 [NaOH] の変化と反応速度の関係

3. 2 試薬濃度と拡散係数

拡散実験の結果を表1～表3にまとめた。

表1は溶媒として80%ジオキサン，溶液としてフェニル尿素の80%ジオキサン溶液を接触させて得たフェニル尿素の拡散係数である。

同様にして求めた80%ジオキサン中でのホルムアルデヒドの拡散係数を表2に示した。

表3には触媒の影響を示した。すなわちあらかじめ80%ジオキサンに触媒である水酸化ナトリウム水溶液を添加したものを溶媒として用い，これに0.10mol./l.のフェニル尿素を溶解したものを溶液として使用した。フェニル尿素分子の一部を先にイオン化しておくためである。

表1 フェニル尿素の拡散係数

濃度 (mol./l.)	$D_{2,10} \times 10^6$ (Cm^2/sec)
0.10	5.5
	5.6
0.20	6.7
0.30	7.7
	7.4
	7.4
0.50	6.4

表2 ホルムアルデヒドの拡散係数

濃度 (mol./l.)	$D_{2,10} \times 10^6$ (Cm^2/sec)
0.10	4.9
0.20	7.8
	8.2
0.30	11.1
	10.5
	10.2
0.40	12.0
	11.6
0.50	11.1
	10.7

表3 触媒の影響

触媒濃度 (mol./l.)	$D_{2,10} \times 10^6$ (Cm^2/sec)
0.0003	6.4
0.0009	7.1
0.0015	6.7
	6.7
0.0030	7.1
0.0030	8.1

4. 考 察

以上の結果、塩基性触媒によるフェニル尿素とホルムアルデヒドとの反応における初期反応の反応速度式として次式を得た。

$$(5) \quad R = - \frac{d[F]}{dt} = k [U]^{2.6} [F]^{1.9} [NaOH]^{2.1}$$

このように反応速度は各試薬濃度のほぼ2次に比例することがわかったが、これは反応に際してフェニル尿素分子が会合しているためであろうと考えられる。

表1、表2から明らかかなようにフェニル尿素やホルムアルデヒドの拡散係数は、それらが低分子物質であるにもかかわらず低濃度域では濃度とともに増加する傾向があることから上記の考察の妥当性が裏付けられた。

図2に見られるように、ホルムアルデヒドの高濃度では、反応速度はホルムアルデヒド濃度に無関係に一定となる。このことは(1)式によって生じたフェニル尿素アニオンが溶媒分子で包囲され、ある種のCageを形成し、Cage外のホルムアルデヒドは反応に寄与しないためと考えられる。したがってこの反応は(1)式を律速段階とする S_E1 反応であると考えた。

表2においてホルムアルデヒド濃度が0.30mol./l.以上では拡散係数がほぼ一定となっているが、このことが上記の反応速度が一定になった原因とみなしうるか否かは今後の課題である。

一部イオン化したフェニル尿素の方が、フェニル尿素より拡散係数が大きいことが表3から明らかである。これはイオン化した方が拡散が速いという一般概念と合致するものである。

終りに本研究に際し終始御指導戴いた当学部金子曾政教授、大阪市立大学井本稔教授ならびに実験に協力された若村宜雄氏に感謝の意を表す。

文 献

- 1) T. Ugelstadt, Dissert. at Norges Tekniske Hogskole (1955),
- 2) 井本, 小林, Bull. Chem. Soc. Japan. **36**, 1505 (1963); 井本, 蜷川, *ibid.* **36**, 1508 (1963).
- 3) 井本, 石田, 工化 **67**, 501 (1964) 参照.
- 4) 山口 "実験有機化学" 南江堂 (1944) p. 354.
- 5) A. Weisberger, "Organic Solvents" Intersci. Pub., N.Y. (1955) p. 372.
- 6) O. Lamm, Z. physik. Chem., **138**, 313 (1928); **143**, 177 (1929); A. Polson, Kolloid-Z., **87**, 149 (1939).