トの触媒活性は主として2価の鉄キレート酸素酸化の速度に支配されると考えられる。HEDTA と EDTA では順序が逆転しているが、これは HEDTA の場合の次式の平衡定数 K の方が EDTA

の場合の K より大きいから、HEDTA では重合速度が大きくなる と解釈される。

3.6 重合機構

以上の結果をまとめると、3 価の鉄キレートが重合に有効で、重合にはフリーのジアミンが関与し、鉄-キレート-単量体の混合錯体を経て重合が進行する。これから EDTA キレート試剤の場合について次の (1)~(6) 式の重合機構を推定した。

まず3 価の Fe-EDTA キレート1 分子に単量体が1 分子配位した混合錯体を形成し (1), Fe^{III}-EDTA は一電子酸化剤として作用して単量体は活性化され (2), 活性種はカップリングによりヒドラゾベンゼンを生成し (3), これは Fe^{III}-EDTA により酸化されてアゾベンゼンとなり (4), これがさらに Fe^{III}-EDTA に配位して重合が進行する (5)。Fe^{II}-EDTA は酸素により酸化されて再び酸化触媒として作用する (6)。(3) 式では (1) および (2) 式で遊離されたラジカル同志がカップリングすると考えたが、この場合さらに重合が進行するには生成2 量体が鉄キレートに再配位しなければならないことになる。連鎖が長くなるほど、末端濃度は小さくなり、また共鳴構造のため末端アミンの塩基度は小さくなるはずであるから、これが中心金属への再配位は困難となり、結果として重合速度は急激に低下してくる。したがって中心金属に単量体が配位した錯体において PD の配位酸素

配位

(1)

カップリング

触媒の再酸化

の p -位の窒素が活性化され、この種錯体が2 分子カップリングして一方の鉄キレートがはずれ、一方は配位したままの状態に次々にカップリングする機構も考えられる。

(1967 年 5 月, 高分子学会第 16 年会 (東京) 講演)

塩化鉄水溶液における 2,6-ジメチルフェノールの酸化的二量化反応*

(昭和 43 年 9 月 12 日 受理)

金子正夫・大村 馨・土田英俊・篠原 功*

2,6-キシレノールは水溶液中で塩化第二鉄により酸化カップリングし、3,3',5,5'-テトラメチルビフェノキノン(BQ), キノンケタール構造のオリゴマーおよびキノヒドロキノン型の錯体を生成する。この反応はメタノール溶液中では進行しないが、水の添加で直ちに BQ の赤色沈殿を生成し、水の濃度が 80 Vol% で BQ 収率は最大となる。塩化第二鉄を多量に添加しても、平衡状態に達するため、BQ 収率は 30% 程度に止まり、残りは未反応単量体として系中に存在する。塩化第一鉄はこの酸化反応を阻害する。BQ への転化は pH が重要な因子であるが、これは鉄-キシレノールの配位状態により説明される。

1 緒 言

2,6-ジメチルフェノールは金属あるいは金属錯体触媒により酸化カップリングし、3,3',5,5'-テトラメチルビフェノキノン(BQ)あるいはポリ(2,6-ジメチル)フェニレンエーテルを生成するこ

とはよく知られている¹⁾。この種の反応は水溶液中で金属酸化剤によっても進行するが²⁾、その詳細な検討はまだ行なわれていない。

著者らは、水溶液中で塩化鉄による反応を行ない、鉄の酸化状態、溶媒あるいは系の pH との関係を検討し、さらに配位子の効果を調べ、炭素-炭素、あるいは炭素-酸素付加の選択性について

*1 本報を「金属錯体による重合反応 (第3報)」とする。前報, 工化, 72, 775 (1969)。

*2 Masao KANEKO, Kaoru OMURA, Eishun TSUCHIDA, Isao SHINOHARA 早稲田大学理工学部応用化学科: 東京都新宿区西大久保4丁目。

1) H. Finkbeiner, A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres, *J. Org. Chem.*, 31, 549 (1966)。

2) R. G. R. Bacon, A. R. Izzat, *J. Chem. Soc.*, 1966, 791 (1966)。

考察した。

2 実験

2.1 試薬

2,6-キシレノールは市販試薬を *n*-ヘキサンから再結晶して精製した。塩化鉄は市販特級試薬を用いた。

2.2 酸化的二量化反応

2,6-キシレノールと無水塩化第二鉄をメタノールに溶解すると褐色溶液となるが、これに空気を吹込み、あるいはかきまぜながら所定量の水を添加するとただちに赤色沈殿を生ずる。一定時間反応後ろ過し、沈殿はメタノールにより可溶部と不溶部に分離する。メタノール不溶部は赤色粉末 (R_1) であるが、可溶部は、約 5 倍量の水に加え、緑色沈殿 (R_2) を得る。反応口液を放置すると条件によっては、さらに黒色沈殿 (R_3) を析出する。

第一鉄塩の添加効果を検討した実験においては、キシレノールのメタノール溶液に塩化第一および第二鉄の水溶液を添加して反応させ、反応後同様に生成物を取り出した。

pH 効果の検討は、所定濃度の水酸化ナトリウム水溶液あるいは希塩酸を添加して反応させることにより行なった。反応に伴う pH 変化の検討は、一定時間ごとに 1 N NaOH 水溶液を添加して反応前の pH に戻すことにより BQ 以外の副生成物を 1% 程度に抑え、沈殿が析出しなくなるまで、計 35 時間反応を行なった。

キート剤を配位子とした場合については、鉄ミョウバンとキレート試剤の各等モル量を水に溶解して鉄キレート水溶液を作り、水酸化ナトリウム水溶液で pH を調整した後、これをキシレノールのメタノール溶液に添加し、反応させた。仕込み比は [鉄キレート]/[2,6-キシレノール]=1/10 (mol) で行った。

ピリジン配位子とした場合については、塩化鉄をピリジンに溶解して鉄-ピリジン錯体溶液を作り、これをキシレノールピリジン溶液に添加して反応させた。反応後、使用したピリジン量の 1.2 倍 mol の塩化水素を添加した 50% MeOH-H₂O 200 ml に加えて再沈殿を行ない、生成物を得た。水の添加効果を検討するために、塩化鉄のピリジン溶液に水量を変えて添加し、これをキシレノールピリジン溶液に加えて反応させ、前述と同様に処理して生成物を取り出した。

2.3 生成物の分析

試料の検討は、赤外線、紫外線、可視線スペクトル、沸点法および蒸気圧法による分子量測定および元素分析によった。

3 結果と考察

3.1 反応生成物の構造

生成物の色、融点、元素分析値、溶解性を表 1 に、また赤外線スペクトルを図 1 に示したが、これらの結果を総合してメタノール不溶の赤色粉末 (R_1) は 3,3',5,5'-テトラメチルビフェノキノンである。メタノール可溶の R_2 はビフェノキノンに比べて炭素

表 1 生成物の物性、分析および同定

沈殿色	融点 (°C)	元素分析	溶解性			赤外線スペクトル	構造
			メタノール	アセトン	ニトロベンゼン		
R_1 赤	210 (211)	$C_{20}H_{14}O$ ($C_{20}H_{14}O$)	×	×	○ (○)	$\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1}	
R_2 緑	63~105	$C_{20}H_{14}O$	○	○	○	ν_{OH} 3420 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ 1631 cm^{-1} ν_{C-O} 1190 cm^{-1}	$\bar{P}_n=3\sim4$ キノンおよびエーテル構造
R_3 黒	195	$C_{20}H_{14}O$ ($C_{20}H_{14}O$)	×	△	△	ν_{OH} 3280 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ 1633 cm^{-1} ν_{C-O} 1175 cm^{-1}	

注 () 内は文献値。

図 1 反応生成物の赤外線スペクトル

点線は 3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル

原子数に対する水素原子数が多く、一般の有機溶媒に可溶で重合度は 3~4 である。赤外線スペクトルでは ν_{OH} 3420, $\nu_{C=O}$ (キノン) 1631, ν_{C-O} 1190 cm^{-1} による吸収がみられ、一部キノン構造とエーテル結合を有するキノンケタール誘導体と考えられる。

黒色粉末 (R_3) は一般の有機溶媒に難溶である。これを水に懸濁して亜二チオン酸ナトリウム ($Na_2S_2O_4$) により還元するとただちに黄色の 3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニルに、また塩化第二鉄により酸化すると赤色のビフェノキノンになる。水に懸濁し、水酸化ナトリウムを加えると、同じくビフェノキノンの赤色沈殿が得られ、これに希塩酸を添加すると徐々にもとの黒色沈殿に戻る。今、3,3',5,5'-テトラメチルビフェノキノンと 3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニルの等モル量をベンゼンに加熱溶解し、冷却すると黒色針状晶が析出し、この融点、赤外線スペクトルは R_3 のそれと一致する。これらから R_3 はキノン型錯体と考えられる。これらの反応を式で表わすと次のとおりである。なお R_3 の赤外線スペクト

ルの ν_{OH} 3280, $\nu_{\text{C=O}}$ 1633, $\nu_{\text{C-O}}$ 1175 cm^{-1} の吸収は、ビフェノキノンやジヒドロキシビフェニルの ν_{OH} 3360, $\nu_{\text{C=O}}$ 1640, $\nu_{\text{C-O}}$ 1190 cm^{-1} に比べていずれも低波数側に移行しており、これは錯形成を支持する。

3.2 ビフェノキノン生成に及ぼす諸因子

3.2.1 溶媒 この反応はビフェノキノンが主生成物であるが、メタノール中ではまったく進行しない。しかし、水を添加するとただちにビフェノキノンの赤色沈殿が析出する。図2にメタノール-水混合溶媒中の水の効果を示した。水濃度の増加とともにビフェノキノン収率は増加するが、これは水によるキシレノールの

図2 ビフェノキノン生成に及ぼす水の添加効果
[FeCl₃]/[キシレノール] (mol) □: 0.1, ○: 1.0, △: 5.0, 21 hr 反応

酸解離促進のため、鉄-キシレノールの錯形成が促進されるためと考えられる。水濃度 80% 以上ではキシレノールは一部不溶となり、初期に反応に関与する量は少なくなる。後にも述べるが、反応の進行に伴って鉄とキシレノールの酸化還元電位は接近し、遂には等しくなると系は平衡に達してビフェノキノン生成はなくなる。この平衡に達した段階でキシレノールまたは塩化第二鉄を添加してもビフェノキノンほとんど生成しない。したがって初期に有効に反応に関与するキシレノール量がビフェノキノン収率に影響をおよぼし、このため水濃度 80% 以上ではビフェノキノン収率は減少する。

3.2.2 鉄の濃度及び酸化状態 図3にビフェノキノン収率に

およぼす [塩化第二鉄]/[キシレノール] (mol) の効果を示した。塩化第二鉄の添加量を増加しても収率はせいぜい 30% 程度に止まり、副生成物も数 % であり、反応が進行しなくなった系中には未反応単量体が残存する。このとき系中の鉄およびキシレノールは平衡状態にあり、これについては後に考察する。

図3 ビフェノキノン収率に及ぼす塩化第二鉄添加の効果
[H₂O]/([H₂O]+[CH₃OH]) (容積比) ○: 0.1, ×: 0.9, 21 hr 反応

この反応では 2 価の鉄が阻害作用を有する。[塩化第二鉄]/[キシレノール]=1 (mol) とし、これに塩化第一鉄を添加したときのビフェノキノン収率を図4に示した。塩化第一鉄添加量の増加につれ、ビフェノキノン収率は減少する。これは 2 価の鉄の還元作用に帰せられ、(5) 式の酸化還元電位の平衡により説明される。

図4 塩化第一鉄の阻害効果
[FeCl₂]/[キシレノール]=1, [H₂O]/([H₂O]+[CH₃OH])=0.5
21 hr 反応, pH 1.7

3.2.3 系の pH の影響 この反応では生成物の収率や反応速度に pH が大きな影響をおよぼす。キシレノールと塩化第二鉄のメタノール溶液に水を添加するとただちにビフェノキノンが析出するが、同時に pH は急速に低下し始める。これを示したのが図5であるが、3 時間後には pH はほぼ平衡に達する。この反応に伴う pH の低下は (5) 式により説明されるから、系の pH が高いほど反応率は高くなると予想される。所定濃度の水酸化ナトリ

図5 反応に伴う pH 変化
キシレノール, FeCl₃ 各 1×10^{-2} mol, 50% MeOH-H₂O 100 ml

ウム水溶液または希塩酸を添加して、3 時間反応させた時の pH とビフェノキノン収率の関係を図 6 に示した。pH 0 付近ではほとんど反応せず、pH の増加に伴って収率が増すが、これは pH 増加による鉄-キシレノールの錯形成の促進に起因する。pH 1.7 付近でビフェノキノン収率は極大に達し、以降は pH の増加とともに減少する。これは pH が低い所では鉄はアコ錯体として存在するが、pH 増加に伴い鉄に OH^- が配位するようになるためキシレノールの配位状態が変化し、活性化が困難になるからと考えられる。

図 6 pH 効果
 $[\text{FeCl}_3]/[\text{キシレノール}]=1(\text{mol})$
 $[\text{H}_2\text{O}]/([\text{H}_2\text{O}]+[\text{CH}_3\text{OH}])=0.5$ (容積比)

表 2 反応に伴う $[\text{H}^+]$ 変化

反応時間 (hr)	全 pH 変化	全 (H^+) 変化 $\delta(\text{H}^+)_t$ (mol)	全 BQ 収率 (wt%)	BQ 生成による (H^+) 変化 $\delta(\text{H}^+)_{\text{BQ}}$ (mol)	副反応生成物収率 (wt%)	$\delta(\text{H}^+)_{\text{t}} - \delta(\text{H}^+)_{\text{BQ}}$ (mol)
3	0.28	3.00×10^{-3}	10.70	2.18×10^{-3}	—	0.82×10^{-3}
6	0.43	4.01	15.30	3.12	—	0.89
9	0.53	4.58	17.94	3.65	0.83	0.93
12	0.58	4.81	20.60	4.20	—	0.61
35	1.08	9.40	26.12	5.32	1.08	4.08

キシレノール、塩化第二鉄：各 1×10^{-2} mol.
 溶媒：50% MeOH- H_2O 100 ml.

次に、反応に伴う pH 変化から反応進行を検討し、ビフェノキノン生成に伴う $[\text{H}^+]$ 変化を合せ表 2 に示した。実験の項でも述べたように、ときどきアルカリ (NaOH) を添加するとビフェノキノン以外の生成物は 1% 程度になるので無視できる。系が沈殿を生じなくなり、平衡に達した後 (35 hr 後) の全水素イオン濃度変化 $\delta(\text{H}^+)_t$ は pH 変化から

$$\delta(\text{H}^+)_t = 9.40 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (6)$$

となり、一方、ビフェノキノン生成による水素イオン濃度変化 $\delta(\text{H}^+)_{\text{BQ}}$ はビフェノキノン収率 (26.12 wt%) から

$$\delta(\text{H}^+)_{\text{BQ}} = 5.32 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (7)$$

となり、差引き

$$\delta(\text{H}^+)_t - \delta(\text{H}^+)_{\text{BQ}} = 4.08 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (8)$$

の水素イオン濃度変化が生じたことになり、これは (9) 式の錯形成に起因し、結局、錯形成したキシレノールが $4.1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 存在するにもかかわらず、反応は進行しないことになる。これは

ただし Ph: , $E_2^0 = 0.76 \text{ V}$

(10) 式の酸化還元電位の平衡により説明される。すなわち (11) および (12) 式で示したようなキシレノールの酸化還元電位 E_1 および鉄の酸化還元電位 E_2 とが $E_1 = E_2$ となることにより (10) 式は平衡に達し反応は進行しなくなる。

3.3 配位子および溶媒効果

水溶液中で各種キレート試剤を配位子とした場合は pH 1~9 の範囲で行なったが反応しなかった。これは鉄-キシレノールの錯形成の安定度が大きいため、鉄-キシレノールの錯配位が困難になるからと考えられる。

ピリジンを配位子とする場合はピリジン溶媒中では表 3 に示したように室温では反応しない。70°C ではほぼ 100% 収率でポリフェニレンエーテルが得られるが、ビフェノキノンには生成しない。また従来報告されている銅-ピリジン錯体触媒の場合は 1 価の銅のみが有効である¹⁾ のに対して、鉄では 2 価および 3 価のいずれもが有効である。さらに異なる点は銅-ピリジン錯体触媒の場合は水の添加による促進効果が報告されている²⁾ が、鉄-ピリジン錯体では $[\text{水}]/[\text{ピリジン}] = 0.24 \sim 106$ (mol) の範囲では水の添加によって反応はまったく進行しなくなる。これらは触媒である金属錯体の構造により説明され、結局は金属-単量体の配位状態に帰せられると考えられるが、これについてはさらに詳細な検討が必要である。

表 3 鉄-ピリジン錯体触媒による重合

$[\text{Fe}]/[\text{キシレノール}] = 1$ (mol), キシレノール: 1×10^{-2} (mol),
 ピリジン 24 (ml)

No.	金属種	反応温度 (°C)	時間 (hr)	重合体収率 (wt%)
1	FeCl_3	20	5.5	0
2	"	70	"	93
3	FeCl_2	"	"	100

3.4 反応機構および炭素-炭素、炭素-酸素カップリング

水溶液中、塩化第二鉄による反応については以上の結果から次の (13)~(19) 式の機構が考えられる。

3) 青山敏和, 神谷佳男, 太田暢人, 日本化学会第 20 年会講演要旨 (N), p. 166 (1967).

(13) 式は金属-キシレノールの錯形成による活性種の生成反応すなわち開始反応である。続いては主として (14) 式の C-C カップリングによるビフェノキノン生成が進行するが、副反応としては (15) 式のように炭素-酸素カップリングによるキノンケタール 2 量体 (QK)₂ が生成する。フェニレンエーテル 2 量体は単量体活性種 (ラジカル) といわゆる再配列 (redistribution)^{4,5)} により (16) 式のような平衡を保つが、これはさらにキノンケタール 3 量体 (QK)₃ を生じ、以下このような平衡が繰返されて続くことになる。この系で副生成物として数 % 収率で得られるキノンケタール構造の生成物 (重合度=3~4) はこの中間体 (QK)₃₋₄ と考えられる。フェニレンエーテルオリゴマーは MeOH-H₂O 混合溶媒に溶解するが、キノンケタールは難溶性のため析出すると考えられる。ビフェノキノン は 2 価の鉄によって還元されてジヒドロキシビフェニルとなるが (18 式)、これはビフェノキノンとキノヒドロンの型を生成する (19 式)。

金属あるいは金属錯体触媒によるキシレノールの酸化カップリングにおいては、炭素-炭素と炭素-酸素カップリングの選択性が重要である。両者のカップリングが同時に競争反応として起こる場合と、一方のみが優先的に起こる場合とがある。従来の報告ではこれに関する詳しい検討はなされていないが、重要な因子としては、①金属の種類、②配位子の種類、③中心金属に対する配位子比、④金属に対する単量体比、⑤溶媒種、⑥反応温度、⑦水の有無などが挙げられる。これらを総合して検討することは複雑で困難であるが、単純化して考察を試みる。この種反応においては、*o*-クレゾールが 2-アルキル置換ピリジンに配位子とした銅触媒により直鎖状の高分子を与える⁶⁾ ことや (20 式)、著者らの反応系で (13) 式の平衡が成立することなどから、金属とキシレノールがある程度配位した状態でカップリング反応が進行すると考え

られる。このように考えると、その時の金属-単量体の錯形成の安定度の大小によりカップリングの仕方が異なるのではないかと考えられる。すなわち著者らの反応や従来の報告を合せ考察すると、表 4 に示したように金属-キシレノールの錯形成の安定度定

表 4 炭素-酸素および炭素-炭素カップリングの選択性

Fe-xyleneol 錯形成の相対 的強さ	カップ リ ン グ	著者らの結果	従 来 の 報 告
0	反応せず	FeCl ₃ 触媒・MeOH 中 Fe-N $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ 触媒・ H ₂ O 添加	—
1	炭素-炭素	FeCl ₃ 触媒・H ₂ O 中	Cu-N $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ 触媒 ① Py/Cu<10 ¹¹ , ② >35℃ ⁷⁾
2	炭素-酸素	Fe-N $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ 触媒・70℃	Cu-N $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ 触媒 ① Py/Cu>10 ¹¹ , ② <35℃ ⁷⁾
3	反応せず	Fe-N $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ 触媒・20℃	—

数が最適の値を示すときカップリングが起こる。この場合、配位の強さが相対的に大きいときは炭素-酸素、小さいときは炭素-炭素の型のカップリングが起こる。炭素-炭素と炭素-酸素の結合生成について考察すると、金属に配位して活性化されたキシレノールに、酸解離したキシレノールが近づいてカップリングすると考えられる。金属-キシレノールの錯形成により、キシレノールの酸素原子および芳香核の *p*-位が活性化されるが、金属が配位した状態では酸素原子は攻撃されず、核の *p*-位が攻撃される。金属キシレノールの錯形成が弱いときは芳香核の π 電子状態はあまり影響を受けず、この場合は解離して負の荷電を有する酸素原子は近づき難いから核の *p*-位が攻撃され、結局炭素-炭素カップリングにより安定なキノン型を形成する。

一方、金属-キシレノールの錯形成が強いときは芳香核の電子密度は小さくなり、この場合には他の単量体分子の酸解離した酸素が攻撃し、炭素-酸素カップリングが起こる。

炭素-炭素と炭素-酸素カップリングの選択性については錯体の立体配置やその安定度におよぼす配位子種や溶媒系などとの関係について詳しい研究が必要である。

(1968 年 3 月 31 日、日本化学会第 21 年會に於て発表)

2, 6-キシレノールを御提供頂いた三井石油化学工業株式会社に感謝する。

4) G. D. Cooper, H. S. Blanchard, G. F. Endres, H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3996 (1965).

5) G. D. Cooper, A. R. Gilbert, H. Finkbeiner, *ACS Polymer Preprints*, **7**, (1), 166 (1966).

6) A. S. Hay, G. F. Endres, *Polymer Letters*, **3**, 887 (1965).

7) 青山敏和, 神谷佳男, 太田暢人, 日本化学会第 21 年會講演要旨, **4**, 2724 (1968).