ピロメリットイミド金属錯体のホフマン分解反応

(昭和 44 年 4 月 22 日 受理)

北条 舒正・米 野 肇・白井 汪芳^{*1}

ピロメリットイミド(PMDI)をホフマン分解すると、4,6-ジアミノイソフタル酸(DAIA)、2,5-ジアミノテレフタル酸(DATA)の混合物が得られる。薄層クロマトグラフィーにより、この混合物を分離し、赤外吸収スペクトルにより混合比を定量する方法を確立した。PMDIの種々の金属錯体をホフマン分解すると、水銀錯体では約50%のDAIAが得られた。しかし、銅、ニッケル錯体では純粋なDATAが生成した。PMDIのホフマン分解反応を、銅、コバルト、ニッケル、クロム、アルミニウム、水銀などの塩の存在で行なった。銅、ニッケル、クロム塩が存在するとDATAが非常に高い選択率が得られた。これらの選択性はイミド基のカルボニルへの金属イオンの配位によって引き起こされる電子移動に基づくものと推定される。

1 緒 言

加水分解反応に金属イオンや金属錯体が関与して、その金属の配位によって、特定の部位にOHを付加させる試みはすでに多くみられる¹⁻³⁾。ピロメリットイミド(PMDI)のホフマン分解反応によって、2,5-ジアミノテレフタル酸(DATA)、2,4-ジアミノイソフタル酸(DAIA)が2対8の割合で得られる⁴⁾。本研究では、金属イオンと形成する錯体の選択性を期待し、銅、コバルト、ニッケル、水銀など重金属イオンを用いて、PMDIのホフマン分解反応を行なった。その結果、銅、コバルト、ニッケル錯体ではDATAを100%生成できることを見出した。この事実は合成化学上意義のあるものと思われる。

2 実 験

2.1 PMDIのホフマン分解反応

100gの水と5gのPMDI(またはPMDIを含む錯体)をビーカーに入れ、10gの水酸化ナトリウムと5.25%の次亜塩素酸ナトリウム76gを含む水溶液100mlを攪拌しながら徐々に加えさらに65分間激しく攪拌する。反応後2時間放置して、ガラスフィルターで未反応物をろ過すると、ろ液はコハク色の溶液となる。この溶液に亜硫酸ガスを30分間通ずると黄緑色の沈でんが得られるのでろ過して洗浄後乾燥する。

2.2 ジアミノジカルボン酸(DADC)の確認

2.2.1 元素分析 炭水素分析はコールマンモデル33型炭水素分析装置で、窒素はケルダール法で分析した。

2.2.2 IRスペクトル KBr錠剤法で、日本分光DS-301型赤外分光光度計で測定した。

2.2.3 カルボキシル基の定量 試料約0.01gを精秤して、10mlのN,N'-ジメチルホルムアミドに溶解し、チモールブルーを指示薬として0.01Nのナトリウムメトキシドのベンゼンメタノール溶液で滴定する。存在するカルボキシル基はつぎのようにして求め理論値とした。

$$\frac{2 \times \text{COOH の } M_w}{\text{芳香族ジアミノジカルボン酸の } M_w} \times 100 \\ = \frac{90}{196} \times 100 = 45.9 (\%)$$

2.3 DATA, DAIAの分離と定量法

2.3.1 薄層クロマトグラフィーによる分離 シリカゲルを担体として、アンモニアとメタノールを容積比で25対75とした溶液を展開剤として用い、 R_{f1} , R_{f2} を求めた。

2.3.2 カラムクロマトグラフィーによる分離 10% カセイナトリウム水溶液に反応生成物のDADC(未分離物)を溶解させ、活性アルミナを充填した長さ45cm、直径2cmのカラムで分離し、留分を1から6まで分け、おのおのに塩酸を加えて、析出させ、第1、第2留分と第6留分がDAIAとDATAであることが認められたので再沈殿法で精製した。

2.3.3 IRスペクトルによるDATA, DAIAの混合比の決定

2.3.2で分離されたDATA, DAIAを種々の混合比で混合し、KBr円板法でIRスペクトルをとった。DAIAの 820 cm^{-1} 、DATAの 795 cm^{-1} の吸光度比 D_{795}/D_{820} を求め検量線を作成して未分離試料の混合比を求めた。

表1 DATA, DAIAの種々の混合比による D_{795}/D_{820} の変化

混合比(%)		D_{820}	D_{795}	D_{795}/D_{820}
DATA	DAIA			
0	100.0	0	11.6	∞
24.0	76.0	1.4	7.3	5.21
35.8	64.2	3.6	6.1	1.69
50.0	50.0	6.7	5.5	0.82
67.2	32.8	8.1	3.2	0.39
79.6	20.4	9.6	1.2	0.12
100.0	0	14.3	0	0

2.4 PMDI金属錯体のホフマン分解反応

2.4.1 PMDI金属錯体の合成 既報⁵⁾に従い、ジメチルホルムアミド中でPMDIと金属塩を混合、加熱還流し生成させた。

2.4.2 PMDI金属錯体のホフマン分解反応 PMDI 2gを含む錯体を2.1で述べた方法で、分解温度 0°C 、 25°C で分解した。分解物中の金属イオンは亜硫酸ガスを通じ、酸性(pH 2以下)にするさい脱離する。したがって得られたDADC中には金属イオンは含まれていない。

2.4.3 金属塩の存在下でのホフマン分解反応 PMDI 2gとPMDIと金属イオンが1対1の割合で存在する系で 0°C で分解反応を行なった。分解物の金属イオンは2.4.2の方法で除去した。用いた金属塩の錯生成が可能なので、この点も考慮した。

*1 Nobumasa HOJO, Hajime YONENO, Hirofusa SHIRAI
信州大学繊維学部繊維工業化学科高分子化学第1講座：上田市常入。

1) K. Roll, H. J. Am. Chem. Soc., 74, 2036 (1952).
2) Eichorn, G. L., Trachtenberg, J. Am. Chem. Soc., 76, 5183 (1954).
3) Hopp, J. I., Prue, J. E., J. Chem. Soc., 1957, 1755.
4) Serlen, et al., J. Polymer. Sci., 60, 559 (1962).
5) 北条舒正, 白井汪芳, 鈴木 彰, 工化, 69, 253 (1966).

3 結果および考察

3.1 DADC の確認

合成された DADC の元素分析とカルボキシル基の定量結果を表 2 に示した。図 1 の (a) はその IR スペクトルである。

表 2 元素分析とカルボキシル基の分析

(1) 元素分析	
$C_8H_8O_4N_2$	計算値 C 48.91, H 4.08, N 14.28 実測値 C 48.54, H 4.39, N 13.90
(2) カルボキシル基の分析結果	
	計算値 45.9 (%), 実測値 46.9 (%)

図 1 DADC の IR スペクトル
(a): DADC (b): DAIA (c): DATA

3.2 DADC の分離と定量

図 2 に DADC の薄層クロマトグラフィーを示した。これから $R_{f1}=0.70$, $R_{f2}=0.53$ という値を得た。カラムクロマトによって分離した。分離物は Serlin 等の方法によりベンツジメチルオキサゾンに誘導し IR スペクトルから DAIA, DATA が生成していることを確認した。また, DAIA, DATA はシャープな融点を示さなかった。分離された DATA, DAIA の IR スペクトルを図 1 の (b), (c) に示した。

3.3 ホフマン分解反応におよぼす温度の影響

PMDI 0.5 g を水または水 10 g に浸し, 一定温度に保ちつつ, 水酸化ナトリウム 1 g と 7.6 g の次亜塩素酸ナトリウムを溶解した水溶液 10 ml を徐々に滴下して, 一定温度で 65 分間反応させ, 反応後 2 時間, 5°C に保ち, 未反応物をろ過して除き 2・1 の操作に従った。生成した DADC の収量, DATA, DAIA の比率を各温度について求めた。結果を表 3 に示した。生成物は IR スペクトルから, 0°C から 80°C まで, いずれの温度でも DADC が生成することが明らかとなった。収率は 20°C から 30°C で最大となり DATA は 50°C で最も高い比率で得られた。

3.4 PMDI 金属錯体のホフマン分解

銅, ニッケル, クロム, 水銀錯体のホフマン分解反応物の収率

表 3 PMDI のホフマン分解におよぼす温度の影響

反応温度 (°C)	収率 (%)	D_{820}	D_{795}	D_{995}	D_{820}	DAIA (%)	DATA (%)
0	33	4.7	10.7	2.28		70	30
5	22	9.4	16.8	1.79		65	35
10	55	9.6	10.5	1.10		55	45
20	65	7.2	4.0	0.56		39	61
30	65	7.1	4.5	0.63		42	58
40	50	8.3	7.1	0.86		50	50
50	45	10.8	2.7	0.25		27	73
60	45	13.4	5.3	0.40		34	66
70	55	4.1	7.9	1.93		66	34
83	55	4.8	8.4	1.75		65	35

および比率を表 4 に示した。収率は水銀錯体が高く, 銅, ニッケル錯体では低い。これは水銀錯体が銅, ニッケル錯体に比較してアルカリによる加水分解を受けやすいことを示している。銅, ニッケル錯体において, 収率が低いのはアルカリにより, 式 IV に示したような錯体が生成しているため, 加水分解を受け難く, 未反応物を酸処理したものは, IR スペクトル, 元素分析結果から, PMDI であることが判った。また水銀錯体では DAIA の比率がわずかに高く, 銅, ニッケル錯体では DATA が 100% 生成する。このように銅, ニッケル錯体は, ホフマン反応に対し特異的である。

表 4 PMDI 金属キレート錯体のホフマン分解^{*2}

PMDI 金属錯体	反応温度 (°C)	収率 (%)	DATA (%)	DAIA (%)
PMDI-NiAc ₂	0	15	0	100
PMDI-Cu(NO ₃) ₂	25	5	0	100
PMDI-Cr(NO ₃) ₃	25	10	65	35
PMDI-Hg(NO ₃) ₂	0	70	67	33
PMDI-Hg(NO ₃) ₂	25	70	54	46
PMDI-HgAc ₂	25	70	54	46

^{*2} PMDI 金属錯体は既報で述べたように, DMF 中で生成し, その主な錯体の組成は次のようである。

銅錯体 $[Cu_2(PMDI)(H_2O)_2]$	分析値 (() 内理論値)
$C_{10}H_8O_8N_2Cu_2$ として	C 31.90(31.74), H 2.02(1.58) N 8.15(7.40), Cu 32.95(33.59)
ニッケル錯体 $[Ni_2(PMDI)(H_2O)_5]$	
$C_{10}H_{12}O_9N_2Ni_2$ として	C 29.57(28.97), H 2.46(2.88) N 6.46(6.71), Ni 27.43(28.06)

水銀錯体 $[Hg(PMDI)]$
 $C_{10}H_8O_8N_2Hg$ として Hg 47.03(48.02)

IR スペクトルその他から多量体の生成, イミドカルボニル基, イミド基への配位が起っているものと考えられるが, 立体構造については不明である。アルカリ中, アミンの存在では, I ~ III 型の構造をもつ錯体が考えられる⁶⁾。従って収率の計算は, 主として分析値よりイミドの量を求めそれに対する (%) で求めた。

3.5 金属イオンの存在下でのホフマン分解反応

結果を表 5 に示した。3.4 と同様に銅, コバルト, ニッケル, クロム, 鉄など第 1 遷移系列の金属では, 水銀, 銀を添加した場合より低収率を示した。DATA, DAIA の比率は銅, コバルト,

6) 北条舒正, 白井汪芳, 工化投稿中。

表 5 PMDI のホフマン分解反応におよぼす金属塩の作用

主 成 塩	反応温度 (°C)	収率 (%)	DAIA (%)	DATA (%)
Al(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O	0	45	41	59
Al(CH ₃ COO) ₃ ・4H ₂ O	"	45	59	41
Cr(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O	"	15	0	100
Fe(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O	"	20	58	42
Co(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	"	15	0	100
Co(CH ₃ COO) ₂ ・4H ₂ O	"	25	0	100
Ni(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	"	35	0	100
Ni(CH ₃ COO) ₂ ・4H ₂ O	"	—	—	—
Cu(NO ₃) ₂ ・3H ₂ O	"	35	0	100
Cu(CH ₃ COO) ₂ ・2H ₂ O	"	10	0	100
Zn(CH ₃ COO) ₂ ・2H ₂ O	"	45	56	44
AgNO ₃	"	55	57	43
Hg(CH ₃ COO) ₂	"	80	63	37
Hg(NO ₃) ₂ ・XH ₂ O	"	77	78	22
Pd(NO ₃) ₂	"	45	48	52

ニッケル、クロムでは DATA が 100%、アルミニウム、鉛では DATA が幾分多く、水銀、銀、鉄では DAIA の比率が高い。これは銅などと PMDI が形成する錯体がホフマン分解によって、DATA を生成しやすい構造を形成しているのであろう。つぎに銅塩および水銀塩を添加して、ホフマン分解を行なった場合、PMDI と金属との比率を変えたときの DADC の収率および、DAIA/DADC (%) を図 3 に示した。(a) は銅イオンを添加した場合で、PMDI 対銅イオンが 2 対 1 のとき最大収率を与える。これは PMDI 対銅イオンが 2 対 1 の錯体を生ずるものと考えられる。しかも (b) に示すように銅イオンとの比率をいかに変えても DATA が 100 (%) 得られる。また (c) の水銀イオンの添加の場合、PMDI と水銀イオンが 4 対 1 で最大収率 90% を与え、(d) に示した如く約 80% の DAIA を含む DADC が得られる。しかし銅イオンを添加した場合と異って、DATA、DAIA の比率は金属イオンと PMDI の割合によって異り、4 対 1 において DAIA の比率が最大を占める。水銀錯体では水銀が NH 基に 2 配位または 4 配位で配位し得るためと考えられる。つぎに銅イオンを添加させ系のアルカリ濃度を 0.5 mol から 3 mol まで変化させてホフマン分解を行なうとアルカリ濃度が増加するに従い、DADC の収率は低下する。これは PMDI と銅イオンがアルカリの存在で安定な錯体を形成し、たとえば、つぎのような高分子キレート錯体^{*3}を生成し不溶化するためと考えられる。

*3 生成した不溶錯体の IR スペクトル、元素分析から、銅 1 原子に OH 2 原子が結合し、Cu-O、Cu-N 結合が観察される。また生成物が不溶のため、分子量の測定は不能であるが、溶媒に不溶、生成物がゲル状なことから多量体の生成が考えられる。北条舒正、白井汪芳、工化投稿準備中。

図 3 Cu²⁺、Hg²⁺ の存在での PMDI のホフマン分解におよぼす金属濃度の影響

(a) —○—: Cu²⁺ 添加収率 (b) —●—: Cu²⁺ 添加 DAIA/DADC (%)
(c) - -○- -: Hg²⁺ 添加収率 (d) - -●- -: Hg 添加 DAIA/DADC (%)

アルカリ濃度をこの範囲で変化させても DAIA を得ることができず、DATA を常に 100% 得る。これに比較して水銀塩の添加では、アルカリ濃度の増加により、DADC が高収率になっていく傾向を示し、これに伴って DATA の収率も幾分上昇する傾向を示した。

4 結 言

PMDI をホフマン分解すると DATA、DAIA の 2 種類のジアミノジカルボン酸の混合物が得られる。その比率は反応温度、アルカリの濃度に幾分影響される。本研究では二種のジアミノジカルボン酸をカラムクロマトグラフィーによって分離し、IR スペクトルを用いて混合比を算出し、Serlin 等のベンゾジメチルオキサゾン生成させて求めた値と一致した結果を得た。さらに、PMDI の水銀、ニッケル、銅、クロムなどの金属錯体を分解しニッケル、銅錯体では、DATA を 100% 得ることが判った。さらに金属イオンを添加しても銅、コバルト、ニッケル、クロムにおいて DATA を 100% 得ることができた。これは PMDI と金属イオンとが錯体を生成し、加水分解反応に選択性が生じたものと考えられ、合成化学上、錯体の生成を利用した有効な合成法の 1 つと考えられ、十分意義のあるものと考えられる。

(本研究の一部は、日本化学会 20 年会、日本化学会上田地方大会、“錯体を用いる有機合成” 討論会、1968 年 11 月、東京で講演した)