もどるので確認することが出来る。この錯体はピリジンが存在すると電子移動によってポリフェニレンエーテルが生じるようになる。

そこでピリジンのある系での反応機構を前頁のように考えた。

(ここで Py はピリジンを, はアセチルアセトンを示す)。

この反応機構によれば (a) の複核錯体はピリジン中ではピリジンの配位によって単核錯体 (b) となることを仮定している。このことは (a) のピリジン中の分子量測定結果, および H. Finkbeiner¹³⁾ らの報告にもあるように, ピリジン濃度の高い系ではピリジンの配位力が強いために複核錯体より単核錯体の方が存在し易いという考え方にもとづいた。したがって (c) の錯体はピリジンの存在する系では単離できず, クロロホルムのような配位力の弱い溶媒を使って, 始めて可能である。重合能力のない 2,4,6-トリクロルフェノールの場合の結果を示すと, $\text{Cu}(\text{acac}) \cdot \text{OCH}_3$ をピリジンにとかし, 2 倍量の 2,4,6-トリクロルフェノールを加えて一夜放置し, これに多量のエタノールを加えて冷却すると黒褐色の結晶がえられた。これは次の反応によって生じた

ジ-2,4,6-トリクロルフェノール, ビスピリジン銅 (Ⅱ) である。

銅錯体 (d) から錯体 (e) への変化は銅からフェノールへの 1 電子移動をあらわし (e) の状態の錯体上で重合が起るものと思われる。この場合 2,6-キシレノールがフェノキシラジカルの形で錯体上から遊離するような条件下では C-C カップリングが優先的に起るであろう。(f) の錯体の構造は全く不明であるが (d)→(e)→(f)→(e) の順にレドックス系として循環するので, 表 1 でも示されるように 2,6-キシレノールの 1/8 モル量の錯体の存在で高重合率でポリフェニレンエーテルがえられるものと思われる。

表 1 によるとこの触媒系ではピリジン, クロロホルムの混合比が, えられるポリフェニレンエーテルの重合度で微妙な影響を及ぼすことが示されている。すなわちピリジン単独溶媒を使った系と, これにクロロホルムを加えた系では, ポリマーの固有粘度に大きな違いがあり, またピリジンが極端に少ない系ではジフェノキノン生成が主反応となる。このことは著者らが前報⁶⁾で報告したマンガ(Ⅲ)錯体の場合と同様で興味深い事実である。

(日本化学会第 21 年会発表, 1968. 3. 31)

- 13) H. Finkbeiner, A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. E. Endres, *J. Org. Chem.*, 31, 549 (1966).

塩化銅(Ⅰ)-ピリジン錯体によるフェノールおよびアニリン の酸化的カップリング反応における中間錯体

(昭和 44 年 4 月 15 日 受理)

落合 栄一郎・平井 英史^{*1}

2,6-ジ(*t*-ブチル)フェノールおよびアニリンの塩化銅(Ⅰ)-ピリジン錯体による酸化的カップリング反応における触媒-基質錯体を流通法-ESR スペクトロスコピーによって研究した。前者の場合には, フェノールの第 2 銅イオンへの配位力が弱く, 中間錯体の濃度は触媒濃度の 10^{-3} 程度と低く, 構造を云々することはできなかった。それに反して, アニリンは配位力が強いので, アニリン-銅(Ⅱ)の錯体が速やかに平衡的に形成され, その ESR スペクトルより, 中間錯体の構造および, それに基づく反応の一部分の機構を議論した。

1 緒 言

著者はさきに¹⁾, 塩化銅(Ⅰ)-ピリジン錯体によるフェノールの酸化的カップリング反応の機構について詳しく報告した。機構の概要は, i) 塩化銅(Ⅰ)の酸素酸化, ii) 形成された銅(Ⅱ)イオンへのフェノールの配位, iii) 電子移行による銅(Ⅰ)イオンおよびフェノールラジカルの生成, iv) フェノールラジカルのカップリングと酸素酸化によるケトン化(ジフェノキノン生成)である。ii) で生成するフェノール-銅(Ⅱ)錯体が中間錯体であり, その構造の決定も意図したが, 満足すべき結果は得られな

った。

Hay ら²⁾は, 類似の反応系における類似の触媒種について, 活性な触媒の構造を検討しているが, 基質との錯体(中間体)については推論がなされているのみである。

本報告は上の事実・経過をふまえて, 電子スピン共鳴吸収法と流通法を併用して, 銅(Ⅱ)-フェノールの中間体の様相を検討し, あわせて, 同種の反応を行なうことが知られている^{3,4)} アニリン-銅(同一触媒)の中間錯体の構造を検討したものである。

- 2) H. Finkbeiner, A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres, *J. Org. Chem.*, 31, 549 (1966).
3) K. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 777, 780 (1959).
4) H. C. Back, A. C. S. *Polymer Preprint*, 7, 576 (1966).

*1 Ei-ichiro OCHIAI, Hidefumi HIRAI 東京大学工学部工業化学科: 東京都文京区本郷。

1) Ei. Ochiai, *Tetrahedron*, 20, 1831 (1964).

2 実験方法

物質-塩化銅 (I) は塩化銅 (II) より通常の方法に従って調製した。ピリジンおよびアニリンは通常の方法で脱水、精製した。2,6-ジ(*t*-ブチル)フェノール ($\text{H}\phi\text{OH}$) は市販特級品をそのまま用いた。

ESR 流通法-活性なフェノール-銅 (II) 中間錯体の生成・消滅は通常の条件下 (室温) でかなり速い反応なので、これを検討すべく流通法を用い、ESR スペクトロメーターで検出することを試みた。反応溶液 A, B を用意し、室温、制御された流下速度で、単純な Y 字型の流通混合管 (石英製) を通過させる。この流通管を ESR 空洞内に設置し、銅 (II) のジクナルを測定する。流下速度を変化させて、反応時間を制御する。反応溶液 A は、 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{-O}_2$ (空気中であらかじめ酸化したという意味) のピリジン溶液、B は $\text{H}\phi\text{OH}$ ピリジン溶液である。使用した ESR スペクトロメーターは日本電子モデル JES-3 BX である。

3 結果と考察

3.1 2,6-ジ(*t*-ブチル)フェノールの場合の中間体濃度

前報¹⁾ で得られた結果は次式であらわされる。すなわち、

上式で Cl^- は省略してあり、Py はピリジンを意味する。この式に定常状態法を適用すると、次式が得られる。

$$-d[\text{Cu}^{\text{II}}]/dt (=d[\text{Cu}^{\text{I}}]/dt) = k[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Py}_n][\text{H}\phi\text{OH}] \quad (2)$$

ここで

$$k = k_3k_4[\text{O}_2^-]/(k_{-3}[\text{Py}]^2 + k_4) \quad (3)$$

さて、ESR 流通法では Cu (II) を検出しているから、 k_3 , k_{-3} , k_4 の過程を追いかけていることになる。結果の 1 例を図 1 に示す。実曲線 (減少) は観測した Cu (II) 濃度の時間変化であり、実直線は (2) 式に従って解析した結果である。反応時間大のと

図 1 銅 (II) 錯体濃度の時間変化と、2 次反応速度式に従った $(\log [a(b-x)/a(b-x)]) = kt$ 反応解析

ここで a , b は銅 (II) 錯体およびフェノールの初期濃度、 x は時間 t における銅 (I) 錯体の濃度である。 $a=0.03$ mol, $b=0.28$ mol/l.

ころで直線からずれてくるが、初期段階は (2) 式によく従う。後期のずれは、実験的なものであり、流通速度が小さいため、Y 字管中での混合が完全でないことによると考えられる。上図の結果は、

$$k=0.22 \text{ (l/mol}\cdot\text{sec)} \quad 25^\circ\text{C} \quad (4)$$

である。

前報¹⁾ では、 31°C で酸素の吸収速度 (全反応速度) が測定されているが、その速度定数と同時に測定された活性化エネルギーを用いて、 25°C での全反応速度定数を推定することができる。 $[\text{O}_2^-]$ の値が不明であるが、反応初期では、 $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cl}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}^{\text{II}} + \text{O}_2^-$ から、銅の全濃度から推定することができ、それらから、

$$k' = k_3/(k_{-3}[\text{Py}]^2 + k_4) = 0.172 \quad 25^\circ\text{C} \quad (5)$$

となる。(3), (4), (5) 式から、

$$k_4 = 90 \text{ (1/sec)} \quad (6)$$

が得られる。また $k_{-3}[\text{Py}]^2 \gg k_4$ を仮定すると、同様に、

$$k_3/k_{-3} (\equiv K) = 28 \quad (7)$$

が得られる。ここでの仮定 $k_{-3}[\text{Py}]^2 \gg k_4$ は k_{-3} の値が不明なので、明確に妥当性を判断するわけにはいかないが、ピリジンが溶媒であるから、 $[\text{Py}]^2 = 159 \text{ (l/mol)}^2$ と大きく、フェノールの配位力が弱いことから、 k_{-3} はかなり大きいと考えられるから、 k_4 の値と比較して、一応妥当と考えてさしつかえないであろう。 k_3/k_{-3} の値から直ちにフェノールのみの安定度定数を決定することはできないが、 O_2^- (または OH^-) の安定度定数 ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{aq} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{OH})]^+ + \text{H}^+$ の平衡定数^{5,6)} より推定) はかなり大きい (10^6 程度) ので、 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 程度と推定される。酸素をもつ配位子の Cu (II) への安定度定数は一般に大きくなく、 10^0 程度であるものが多い。フェノールは共役系であるため、これがさらに小さく、また Cu (II) はピリジンを配位しているため、Cu (II) の酸性は小さくなっているため、フェノール-銅 (II) の安定度定数は上記の程度の値になるのであろう。

さて上記の諸結果から、中間錯体の濃度を推定してみると、

$$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Py})_{n-2}(\text{O}_2^-)(\text{H}\phi\text{OH})] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \quad (8)$$

の程度である。反応に使用した銅 (II) の全濃度は 0.03 mol/l であるから、中間錯体は、全濃度の約 10^{-3} にしかすぎない。 $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Py}_n]$ 錯体 (出発物質) と、中間錯体 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Py})_{n-2}(\text{O}_2^-)(\text{H}\phi\text{OH})]$ の ESR スペクトルはかなり類似しており (形および共鳴位置)、 10^{-3} 程度の存在比では、中間錯体の検出は困難である。事実、反応中、ESR スペクトルの形状は変化しない。

3.2 アニリンの場合の中間錯体の構造

アニリンも同一の銅 (I) 錯体により酸化的カップリング反応 (次式) を行なう^{3,4)}。この反応は、ピリジン中、室温でかなりお

そく、2~数時間程度の反応時間を要する。この場合の中間錯体は、アニリンの配位力が強いことおよび反応速度が小さいことの

- 5) Bjerrum, Schwarzenbach, Sillen, "Stability Constants" Part II. (Inorg. Ligands), The Chem. Soc. (London), Spec. Publ., No. 7 (1958).
- 6) D. D. Perrin, J. Chem. Soc., 1960, 3189.

ために、検出できる濃度になる可能性がある。すなわち、次式で

中間錯体は平衡的に形成され、その分解 ($\text{Cu}(\text{II})$ の還元, アニリンラジカルの生成) はおそいものと思われる。

そこで、触媒すなわち、 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{-O}_2\text{-Py}$ 系 (Cu_2Cl_2 をピリジン中窒素酸化), および触媒-アニリン系の ESR スペクトルを室温および液体窒素温度で測定した。−196°C における両系の ESR スペクトルを図 2 に示す。両スペクトルはほぼ D_4 の対称性をもつ分子のガラス状態でのスペクトルの典型⁷⁾であり、 $g_{\parallel} \neq g_{\perp}$ の異方性をもつ。 $g_{\parallel}$ は分子軸に平行、 $g_{\perp}$ はそれに垂直な面内の g 値である。 $g_{\parallel}$ 、 $g_{\perp}$ は図に示されたように帰属でき、またその値が決定された。両スペクトルでわずかな差がみられる。スペクトルはさらに、銅の核スピン ($I_{\text{Cu}}=3/2$) によって 4 本 (微細構造) にわかれる。これは矢印で示されている。 $g_{\parallel}$ 方向の微細構造

図 2 −196°C における、(a) 触媒系 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{-O}_2\text{-Py}$ および (b) 触媒-アニリン系の ESR スペクトル (100 kc/s 変調)

- 7) R. Neiman, D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **35**, 156 (1961); R. H. Sands, *Phys. Rev.*, **99**, 1222 (1955) など。

造のみが観測される。そしてその分離定数 $A_{\parallel}$ が図のように測定される。 $A_{\parallel}$ の値にも、両系間にかんがりの差がみられる。

$g_{\perp}$ (平面内) 方向には、さらに超微細構造がみられるが、これは配位子中の窒素 ($I_{\text{N}}=1$) によるものである。以上のことは中間錯体 (および触媒錯体) が平面 4 配位の構造であること、および窒素原子 (ピリジンまたはアニリンまたはその両方) が配位していることを意味している。超微細構造は両系でかなり異なる。触媒系では 6~7 本でかなり幅広く、触媒-アニリン系 (中間錯体) では 7~8 本でかなりすくどい。

pH の高い溶液中で $\text{Cu}(\text{II})$ は OH^- を橋にして 2 量体 (および多量体) を形成する傾向のあることが指摘されている^{8,9)}。触媒系は前報¹⁾で測定したように pH がかなり高い領域にあるので、このことを考慮しなければならない。配位ピリジンの N による超微細構造が触媒系で幅広いのはこのことと関連がある。 OH^- (または O^{2-}) によって生成する 2 量体は単量体に比して僅少であるが、2 量体の形成・解離は非常に速く、その反応は平衡的と考えてよい。しかし、この 2 量化は $\text{Cu}(\text{II})$ と $\text{Cu}(\text{II})$ を近づけ双極子-双極子相互作用によって、スペクトルを幅広くするのであろう。超微細構造は 6~7 本であるが、これは 3 個の等価なピリジン N によるものと解釈できる。この間隔は約 15 ガウス ($A_{\text{N}} \approx 17 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) であって、銅-ピリジン錯体についての文献値⁹⁾ ($13 \sim 15 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) と同程度である。

アニリンの共存する系の超微細構造線には、上述のようなブロードニングがみられない。また $A_{\parallel}$ の値は上の触媒系よりもかなり大きい。これは $\text{Cu}(\text{II})$ のまわりの電子密度が増したことを意味する。アニリンがピリジンよりも電子供与的であることによるのであろう。窒素による超微細構造線の数 は 7~8 本であり、その間隔はほぼ一定で 14 ガウス ($A_{\text{N}} \approx 15 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) である。上の場合も含めてではあるが、この部分の超微細構造線の数を確認することは困難である。これらの錯体は完全には D_4 ではなく、さらに対称性が低いため、ちょうどこのあたりに 3 番目の g (D_4 では $g_x = g_y \equiv g_{\perp}$ である) による曲点 (またはピーク) があ

図 3 (a) $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{-O}_2\text{-Py}$ の構造のモデル、2 量化の傾向がある。(b) 触媒-アニリン (中間錯体) の構造およびそれにもとづく反応機構のモデル

- 8) D. D. Perrin, V. S. Sharma *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1271 (1966).
9) H. R. Gersmann, J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3221 (1962); Londolt-Bernstein, New Series Vol. 2, Springer Verlag (1966).

られる可能性, $A_{//}$ の 4 番目のピークおよび 4 本の $A_{//}$ に対応してガラス状態であるための特異的な 4 本のピークなどがあらわれる可能性があるからである。2 分子のピリジンとアニリン 1 分子が配位して、しかも等価であるとすれば 7 本の超微細構造線を与えるであろう。以上の事実、考察から、触媒錯体および中間錯体-反応機構について、一応のモデルとして図 3 (a), (b) のようなものを考えることができる。平面内配位の相対位置は未確定である。アニリンが配位する前に脱プロトンするかどうかについても確かなデータはいまのところない。この機構(図 3 (b))は、前述の機構 (10)' 式におよそ一致する。差異は OH^- (または、

O^{2-}) の配位があるかどうかであるが、この点を確定する方策はいまのところない。またこの機構をフェノールの場合に適用してみると、中間錯体の組成は $[\text{CuClPy}_2(\text{H}\phi\text{OH})]$ となり、フェノールの配位前プロトン解離を仮定すれば、Hay ら²⁾ が推定している中間錯体の式 $[\text{CuClPy}_2(\text{O}\phi\text{H})]$ と一致する。この組成は、最初に提出した反応機構式 (1) におけるそれとわずかに違い違っているが、(1) 式の中間錯体で、配位 OH^- (または O^{2-}) の配位フェノールからのプロトン引き抜きが速く、生成した H_2O がピリジンに置き換えなおされる (すなわち、(10)' 式と同様) と考えれば、一応矛盾は解消できる。

アニリン共存における *p*-フェニレンジアミンの酸化的重合反応*1

(昭和 43 年 11 月 28 日 受理)

金子正夫・大村 馨・土田 英俊・篠原 功*2

酸素共存下、*p*-フェニレンジアミン (PD) とアニリン (An) を銅ピリジン系で反応させると、ポリ (アゾフェニレン) の生成が抑制され、4,4'-ジアミノアゾベンゼン (2 量体) が生成してくる。2 量体の収率は反応温度が高いほど大きく、触媒 (銅ピリジン) 濃度に逆比例するが、系のモル比 $[\text{An}]/[\text{PD}]=1.0$ において極大を示す。2 量体生成に及ぼすアニリン以外のモノアミン添加効果は塩基度の順序 (*p*-トルイジン>アニリン>*p*-ニトロアニリン) となる。

1 緒 言

染料等の原料として知られている 4,4'-ジアミノアゾベンゼン (DAAB) の合成法としては、従来ニトロアニリンを出発物質として、*p*-ジニトロアゾベンゼンを温和な条件で還元する方法がとられている^{1,2)}。

著者らは先に、*p*-フェニレンジアミン (PD) が鉄キレートの水溶液系で容易に酸化的に重合することを報告した^{3,4)}。アニリンを共存させた銅-ピリジン系を用いると、*p*-フェニレンジアミン単独の場合にはアゾフェニレン重合体のみで 2 量体をほとんど生成しないのかかわらず⁵⁻⁷⁾、相当量の 4,4'-ジアミノアゾベンゼン (2 量体) が生成することを見出した。この系においてアニリンの果す役割について検討した。

2 実 験

2.1 反応試薬の精製

2.1.1 アミン類 一級試薬の *p*-フェニレンジアミンを窒素雰囲気下で、水から再結晶した。mp 146~147°C。

*1 本報を「金属錯体による重合反応(第 4 報)」とする。前報、工化, 72, 778 (1969)。

*2 Masao KANEKO, Kaoru OHMURA, 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。

1) O. N. Witt, E. Kopetschni, *Ber.*, 45, 1136 (1912)。

2) Brode, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2762 (1955)。

3) 土田英俊, 金子正夫, 栗村芳実, 工化, 72, 772 (1969)。

4) 土田英俊, 金子正夫, 森 啓, 一色健二郎, 篠原 功, 栗村芳実, 工化, 72, 775 (1969)。

5) A. P. Terent'ev, Y. D. Mogilyanskii, *Doklady Akad. Nauk. USSR.*, 103, 91 (1955)。

6) A. P. Terent'ev, Y. D. Mogilyanskii, *Zhur. Obshchei Khim.*, 31, 326 (1961)。

一級試薬のアニリンに粒状亜鉛を添加して減圧蒸留し, bp 43°C/15 mmHg の留分を使用した。*p*-トルイジン, *p*-ニトロアニリンは特級試薬を使用した。

一級試薬のピリジンを粒状亜鉛存在下で蒸留し, bp 115°C の留分を使用した。

2.1.2 金属塩 塩化第一銅, 硫酸第二鉄アンモニウムは特級試薬を使用した。

2.1.3 キレート剤 ドータイト・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 (EDTA·2Na) を使用した。

2.2 反応操作

反応容器は酸素吸収量測定のできる反応槽を使用した⁸⁾。塩化第一銅 2.5×10^{-3} mol (0.248 g) を四つ口フラスコにとり、これにピリジン 100 ml と水 2 ml を加えて溶解し、酸素を吹き込んで銅を完全に酸化させる⁷⁾。*p*-フェニレンジアミン 2.5×10^{-2} mol (2.704 g) とアニリン 5.0×10^{-3} mol (0.466 g) をピリジン 50 ml に溶解後、滴下漏斗より四つ口フラスコに添加する。混合液は酸素雰囲気下で激しく攪拌する。反応後、ピリジンを減圧留去 (40°C/20 mmHg) し、得られた黒色固体をソックスレー抽出器を用いてベンゼン抽出すると、黄褐色のベンゼン溶液が得られる。これを濃縮すると橙色または暗褐色固体が析出する。析出物をベンゼン、ついでエタノールで再結晶すると 4,4'-ジアミノアゾベンゼンが得られる。ベンゼン抽出残分はアセトン抽出部と抽出残分に分離し、抽出残分は濃塩酸に溶解後、過剰の水に加え、水酸化ナトリウム水溶液で pH 3.2 に調整して沈殿を得た。

水溶液中の反応は、硫酸第二鉄アンモニウムおよびエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩の各 2.5×10^{-3} mol を水 125 ml に

7) H. C. Bach, *ACS Polymer Preprints*, 7, 576 (1966); 8, 610 (1967)。