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 ($\text{EDTA}\cdot 2\text{Na}$) 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、黄橙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橙色固体が析出する。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)。

表1 銅-ピリジン系による反応生成物

生成物	色	融点 (°C)	元素分析 (%)			$\lambda_{\max}$ (m μ) (メタノール)	分子量 (アセトン)	[η] (硫酸)	構造
			C	H	N				
ベンゼン抽出部	橙	254~254.5 (250~251)	67.78 (67.90)	5.63 (5.70)	26.87 (26.40)	395	216 (212)	0.041	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$
アセトン抽出部	黒	>300	59.77	4.81	21.30	415	—	0.045	$\text{H}_2\text{N}-\left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}\right)_m-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$
抽出残分	黒	>300	57.38	4.33	21.32	—	—	0.051	$\left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\right)_n-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ $n>m$

[An]/[PD]=0.2 (mol) [CuCl]/[PD]=0.1 (mol) 15°C, 6 hr 反応

溶解し、これに *p*-フェニレンジアミン 2.5×10^{-3} mol およびアニリン 5.0×10^{-3} mol を水 125 ml に溶解して添加し、酸素雰囲気下で反応させた。

3 結果と考察

3.1 反応生成物

銅-ピリジン系による反応生成物を表1に、生成物の赤外線スペクトルを図1に示した。ベンゼン抽出部は $\nu_{\text{N-H}}$ (1級) 3470, 3380 cm^{-1} , $\delta_{\text{N-H}}$ 1620 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-N}}$ 1275 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ (フェニル) 1590, 1500 cm^{-1} , *p*-置換フェニル核の δ_{CH} 830 cm^{-1} の吸収がみられる。表1の結果から、これは4,4'-ジアミノアゾベンゼンであると結論した。アセトン抽出部と抽出残分の赤外線スペクトルも、4,4'-ジアミノアゾベンゼンと同様な吸収を示す。アセトン抽出部では3400 cm^{-1} 附近の ν_{NH} による吸収が明瞭にみられ、かつ可視吸収スペクトルでは4,4'-ジアミノアゾベンゼンに比べ、 $n \rightarrow \pi^*$ 遷移⁸⁾に帰属される400 m μ 前後の吸収が長波長側に移動している。これよりアセトン抽出部は末端アミノ基の重合体、すなわち *p*-フェニレンジアミンのみのアゾフェニレン重合体であると考えられる。アセトン抽出残分は3400 cm^{-1} 附近に ν_{NH} の吸収を認めず、両端にアニリンが附加した末端フェニル構造の重合体と考えられる。この抽出残分は灰分 (CuO) を11 wt% 含有するが、これは仕込みの金属銅の76%に相当する。含有された銅は希塩酸で処理しても除去されないことから、安定なキレート形で生成重合体中に含まれていると考えられる。

図1 [CuCl]/[PD]=0.1 (mol) における反応生成物の赤外線スペクトル

(1): ベンゼン抽出部 (2): アセトン抽出部 (3): 抽出残分

[CuCl]/[PD]=1.0 (mol) の場合は、4,4'-ジアミノアゾベンゼンは得られないが、ベンゼン抽出部を100°C, 2 mmHg で処理すると赤橙色固体が昇華する。この赤外線スペクトルを図2(1)に示したが、 $\nu_{\text{C-N}}$ 1070, 1150 cm^{-1} , モノ置換フェニル核の δ_{CH} (面外) 690, 780 cm^{-1} の吸収がみられ、アゾベンゼンのスペク

図2 [CuCl]/[PD]=1.0 (mol) における反応生成物の赤外線スペクトル

(1): アゾベンゼン (2): ベンゼン抽出部

トルと一致する。また融点 68~68.3°C (文献値 68°C), 分子量 189 (計算値 182) で、元素分析の結果もアゾベンゼンと一致する。

実測値 C 78.53%, H 5.47%, N 16.78%

計算値 C 79.09%, H 5.53%, N 15.38%

ベンゼン抽出部のアゾベンゼンを昇華させた残分は褐色で、300°C まで融点を示さないが、赤外線スペクトル (図2-(2)) はアゾベンゼンに類似する。残分は灰分 (CuO) を21 wt% 含有し、熱ベンゼンに可溶であるから、生成物と銅の錯化合物と推定される。これが $\text{CuCl} \cdot (\text{Pyridine})_2$ の形で配位しているものと考え、単量体 1 mol 単位当り 0.9 mol の銅が配位した構造に相当する。

3.2 モノアミン添加時における反応機構

添加アニリン (An) の効果を図3に示したが、[An]/[PD]=1.0 (mol) で4,4'-ジアミノアゾベンゼン収率が最大になる。そして図4に示したように、アニリン添加量が増すにつれ、アセトン抽出残分の固有粘度は小さくなる。この事実はアニリンが鎖端に反応して重合活性のない連鎖を形成することにより、重合度調節剤としての作用を果すことを示すものである。重合不活性とな

図3 4,4'-ジアミノアゾベンゼン生成に及ぼすアニリン (An) 添加の効果

15°C, 6 hr 反応 ○: DAAB 収率 △: 生成物全収率

8) Keihei Ueno, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4508 (1952); **76**, 3667 (1954).

図 4 抽出残分の固有粘度に及ぼす
アニリン (An) 添加の効果
([η]: 濃硫酸中, 25℃)

った連鎖は、鎖中のアゾ基が銅に配位して安定な高分子キレート
を形成し、触媒作用を不活性化するか、あるいは単に 4,4'-ジア
ミノアゾベンゼンと触媒の接触を妨げて生長反応を阻害し、この
ため 4,4'-ジアミノアゾベンゼンがかなりの収率で得られるもの
と考えられる。図 3 で 4,4'-ジアミノアゾベンゼン収率が極大を
経て減少する理由は、アニリン添加量が $[An]/[PD]=1.0$ (mol)
以上になると、重合の比較的初期の段階で末端フェニル構造の連
鎖が数多く生成するため、触媒は初期段階で不活性化され、この
ため単量体が未反応のまま残ることになり、結果として 4,4'-ジ
アミノアゾベンゼン収率が低下すると推定される。実際図 3 に示
したようにアニリン添加量が増すほど生成物の収率は低下する。

この系による重合反応は酸素の存在下で進行し、酸素吸収量と
重合収率は直線関係にある⁶⁾。したがって重合反応が完全に逐次
段階的に進行するならば、酸素吸収量を調節して 4,4'-ジアミ
ノアゾベンゼンのみを得ることができると期待される。しかしなが
ら、図 5 に示したように、酸素吸収量を制御しても、4,4'-ジ
アミノアゾベンゼン収率はたかだか 15% にとどまる。また完全な
逐次段階反応であるならば、図 5 の仕込み条件では、酸素吸収量
280 ml で 4,4'-ジアミノアゾベンゼン収率が極大となるはずで
あるが、実際には 100 ml で極大となる。これは、この系の重合
反応が完全な逐次段階反応ではなく、一部連鎖反応的に進行する
ためと考えられる。一般に、重縮合反応は逐次段階的に進行する
が、縮合反応がきわめて速な場合には、一方の単量体を滴下す
ると、その周囲で局所的に、連鎖反応が生起すると報告されてい

図 5 4,4'-ジアミノアゾベンゼン生成に
及ぼす酸素吸収量の効果
15℃で反応

る⁹⁾。この系においてはアミノ基が金属に配位することが要件で
あり、したがって系中の金属錯体の周辺において連鎖反応的にカ
ップリングが進行すると説明できる。

反応温度の効果を表 2 に示したが、反応温度の高い方が 4,4'-
ジアミノアゾベンゼンの収率が高い。これは酸素吸収量 100 ml
で反応を止めているので、この場合には重合不活性な連鎖が生成
するに至らないため触媒は不活性化されないが、反応温度を高く
することは、結局、逐次段階反応性の増加に効いてくるために、
4,4'-ジアミノアゾベンゼン収率が高くなると考えられる。

表 2 反応温度の効果

反応温度 (℃)	DAAB 収率 (wt%)
15	13.1
60	22.3
仕込み	PD 0.025 (mol), [An]/[PD]=0.2 (mol)
酸素吸収量	100 (ml)

触媒濃度効果を表 3 に示した。金属錯体濃度が高いほど 4,4'-
ジアミノアゾベンゼン収率が低いのは、前述したように生成した
4,4'-ジアミノアゾベンゼンがさらに重合を続けるためと考えら
れる。 $[CuCl]/[PD]=1.0$ (mol) の場合は、4,4'-ジアミノアゾベ
ンゼンは生成しないがアゾベンゼンが収率 30 wt% (仕込みアニ
リン基準) で得られた。この重合系においてはアミンが金属に配
位して酸化的に活性化されカップリングするから、アミンの塩基
度が大きいほど金属に配位し易く、重合速度が大きい^{5,6)}。した
がって $[CuCl]/[PD] \leq 0.1$ (mol) のように触媒量が少ない場合、
塩基度の高い PD が優先的に配位してカップリングする。しかし
ながら、生成するアゾフェニレン連鎖が長くなると、共鳴構造の
ため末端アミノ基の塩基度は低くなるから、次第にアニリンも配
位に関与し反応する。したがって、この場合は連鎖末端とアニリ
ンのカップリングが支配的で、アニリン同志のカップリングによ
るアゾベンゼン生成は起こらないと考えられる。しかしながら、
 $[CuCl]/[PD]=1.0$ (mol) のように触媒量が多い場合では、初期
段階からアニリンが配位し活性化されるためアゾベンゼンも生成
する。

表 3 触媒濃度効果

$[CuCl]/[PD]$ (mol)	0.01	0.1	1.0
DAAB 収率 (wt%)	23.7	13.1	0
仕込み	PD 0.025 (mol), [An]/[PD]=0.2 (ml)		
酸素吸収量	100 (ml)		

溶媒効果を表 4 に示したが、アゾフェニレン重合体に対する溶
解性の良い溶媒ほど、4,4'-ジアミノアゾベンゼン収率が高い。
これは生成重合体に対する貧溶媒では、重合体が沈殿として系外
に析出してしまうため、系中に存在する金属錯体と安定な高分子
キレートを形成することによる触媒不活性化が起こらず、4,4'-
ジアミノアゾベンゼンは、さらに生長反応を続けるためと考えら
れる。

前述したように、この重合系においてはアミンの配位がカップ

表 4 溶媒効果

溶媒	水	ピリジン	ジメチルアセトアミド
アゾフェニレン重合 体に対する溶解性			→ 大
DAAB 収率 (wt%)	3.6	16.4	22.9
仕込み	$[An]/[PD]=0.2$ (mol), $[CuCl]/[PD]=0.1$ (mol)		
	18℃, 6 hr 反応		

9) P. W. Morgan, S. L. Kwolek, *J. Polymer Sci.*, 2, 181
(1964).

リングの条件となるので、アミンの塩基度が大きいほど金属に配位し易く、重合速度が大きい^{5,6)}。そこでアニリン ($pK_a=4.62$) の代りに塩基度の異なる *p*-トルイジン ($pK_a=5.08$)、*p*-ニトロアニリン ($pK_a=0.98$) の添加効果を検討し、4,4'-ジアミノアゾベンゼン収率を図6に示したが、モノアミンの塩基度が大きいほど4,4'-ジアミノアゾベンゼン収率が高くなる傾向がある。この理由は、添加モノアミンの塩基度が高いほど中心金属への配位が容易であるから、重合の初期段階で生長鎖末端に導入され易くなり、生成物の重合度は低下するが、このとき錯体(銅-ピリジン触媒)が失活すれば、4,4'-ジアミノアゾベンゼンがさらに生長することが難しくなるからである。

図6 添加モノアミンの塩基度 (pK_a) の効果
仕込み [モノアミン]/[PD]=0.2 (mol), 18°C, 6 hr 反応

いま, Cu^{II} : 第二銅-ピリジン錯体, M: 単量体(*p*-フェニレンジアミン), M_i : *i* 量体, P: 両末端アミノ基重合体, A: 添加モノアミン, PA: 片末端不活性化重合体, APA: 両末端不活性化重合体とすると, モノアミン添加時における *p*-フェニレンジアミンの酸化的重合反応機構はつぎのように考えられる。

(単量体配位, 活性化)

(カップリング)

(2 量体配位, 活性化)

(生長)

(モノアミン配位, 活性化)

(重合体配位, 活性化)

(重合体片末端不活性化)

(PA 配位, 活性化)

(重合体両末端不活性化)

(APA による触媒不活性化)

(触媒再酸化)

3.3 水溶液中鉄キレートによる反応

表5に結果を示したが、水溶液中鉄キレートによる反応では、4,4'-ジアミノアゾベンゼンは得られず、3 量体以上のオリゴ(アゾフェニレン)となる。この理由としては、(1) ピリジン中の反応では金属への配位はピリジンとフェニレンジアミンの競争反応であるが、水中ではフェニレンジアミンのみが配位に関与するため、重合が速かであり、金属触媒の周辺で局所的な連鎖反応が進行し易く中間の重合度は得難い。(2) 低い重合度で系外に析出するため、触媒の不活性化があまり起こらない。実際、生成重合体中に含有される鉄は仕込みの 17.8% のみである、と考えられる。

表5 水溶液中鉄キレートによる反応

[アニリン]/[PD] (mol)	ベンゼン抽出収率 (wt%)	重合度
0	1.0	3~4
0.2	16.8	"

仕込み PD 0.025(mol), H₂O 250(ml), [Fe^{III}-EDTA]/[PD]=0.1(mol)
15°C, 6 hr 反応

この実験に協力された森 啓、一色健二郎両氏に感謝する。なおこの内容は高分子学会第 17 年次大会(昭和 43 年 5 月 20 日、於東京)において一部講演された。