によって (1) 式類似の理論式が求められている。これにしたがって計算した理論曲線を図 8 には示してある。図中の各曲線に付した z は $z=n/(n+1)$ で定義されるパラメーターである。実測値は $z=0.15$ (したがって $n=0.023$) の曲線の上に分布している。すなわち、OFF 期間中にも ON 期間中の開始速度の約 2% 程度の割合で開始反応が継続されているとすれば、実測値をよく説明できる。

同図中に点線で示した曲線は、停止反応が一次と二次の併発反応であることを前提としたときの理論曲線であるが、この前提では、低周波領域での V_0/V_s の値が 0.25 より高くなることを説明できない。

4.4.2 支持塩の効果 OFF 期間中も開始反応が生起するとすれば、その原因の第一に想像されるのは、電析した金属ナトリウムによる開始反応である。そこで Na^+ より還元電位の低いテトラブチルアンモニウム塩を支持電解質に用いてその効果を検討してみた。もし、OFF 期の開始反応が金属ナトリウムによるとすれば、4 級アンモニウム塩に代えることにより少なくとも n の値は減少するであろう。

図 9 には 4 級アンモニウム塩を支持塩に用いた結果を、 Na^+ を用いた場合と比較して示した。この図での Na^+ に関する測定値には、4.3 に述べた二重層容量に関する補正が行なっている。図からみられるように、支持塩を代えたことにより明らかな n の減少がみられる。しかし、 n の値はまだ有限の値 (0.1) を示し 0 ではない。この場合の実験条件下で、ON Duty 期の電極電位を観測すると -2.2 V を示しており、この電位では 4 級アンモニウム塩も還元される電位であるから、それから生じるラジカルによる開始反応がこの場合も関与していると思われる。電流密度を下げて、ON Duty 期間中の到達電位を低くすれば、 n の値はさらに

図 9 支持塩の効果

○: NaClO_4 , ●: $(\text{But})_4\text{NClO}_4$

低下することが期待される。

図 9 の m と λ の値から、平均寿命 τ を求めると 2.6×10^{-4} 秒となる。この値は光学的方法で知られている値 (秒のオーダー) に比べれば著しく小さいし、本実験での重合物平均分子量が 2000~4000 であったことからみても小さすぎるように思われる。一つの理由として、電解重合においてはメタノールでは沈殿しない低分子量重合体の多量の生成が予想されるので、これが平均寿命を著しく小さな値にすることが考えられる。このことについては、なお若干の測定値の集積を必要とするであろう。

(日本化学会第 24 年会講演)

本研究の実験は、溝辺英治、武田収一郎、松村要の三君が担当した。これら諸君の労に対して深く感謝する。

2,6-キシレノールの酸化重合における酸素の作用^{*1}

(昭和 46 年 3 月 16 日受理)

金子 正夫・西出 宏之・土田 英俊^{*2}

銅-アミン錯体による 2,6-キシレノール (XOH) の重合における酸素の作用を研究した。ピリジン (Py) 溶媒中で銅-ピリジン錯体を過剰に用いた場合は無酸素下でも重合が進行するが、同じく過剰の銅-脂肪酸アミン錯体による場合は無酸素下では反応は進行しないことを見出した。酸素はおそらく銅と錯形成することにより、電子移動反応または活性種脱離反応を促進すると考えられる。Py 錯体では Py 環の π 電子受容性のため、無酸素下でも活性があるが、脂肪酸アミン錯体では受容性の酸素が銅に配位してはじめて活性となると考えられる。酸素錯体形成を平衡反応として動力式を導くと、中間錯体の定常状態から、酸素が反応の何れの段階で作用するにしても、反応速度定数 k_2 の逆数と系の酸素分圧の逆数とは比例することになり、実験結果と一致する。

1 緒 言

2,6-キシレノール (XOH) が酸素の存在下で銅 (II) アミン錯体などを触媒として重合し、ポリ (2,6-ジメチル) フェニレンオキシドを与えることはよく知られている。従来この重合系における酸素の役割は、酸化剤として作用して還元された低原子価金属

を酸化して高原子価とすること、すなわち触媒のリサイクルを行なうことにありとされてきた¹⁾。

著者らは銅 (II) アミン錯体を過剰に用いた系で、脂肪酸アミン配位子の場合は反応進行に酸素が必要不可欠であることを見出した。前報²⁾では動力学的取扱に従って反応速度定数 (k_2) と、銅 (I) 錯体のみの酸素酸化速度定数 (k_0) とを求め、これから

^{*1} 本報を「金属錯体による重合反応 (第 10 報)」とする。

^{*2} Masao KANEKO, Hiroyuki NISHIDE, Eishun TSUCHIDA
早稲田大学理工学部: 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) 金子正夫, 西出宏之, 土田英俊, 工化, 74, 1194 (1971).

酸素が中間錯体に作用して反応を促進していると推定したが、ここでは酸素の作用に重点を置いて報告する。

2 実験

2.1 試薬の精製および重合速度の測定

前報²⁾の方法に従った。

2.2 塩化第一銅-アミン錯体を出発物質(触媒)とする重合反応

o-ジクロロベンゼン (DB), ピリジン (Py), *n*-ブチルアミン (BuNH₂), ジエチルアミン (Et₂NH) は煮沸した後、窒素ガスを十分通じて脱酸素したものを用いた。

無水塩化第一銅 0.01 mol (0.99 g) を窒素雰囲気下で DB 50 ml に懸濁させた。これにアミン配位子 0.1 mol を DB 20 ml に溶解した溶液を添加し、密閉容器中、窒素ガス雰囲気下で攪拌して銅 (I) アミン錯体を調製した。前報²⁾のように、1 mol の酸素分子はほぼ 4 mol の銅 (I) 錯体を酸化させることを確認してある。たとえばピリジン錯体では 4.0 当量, BuNH₂ 錯体では 3.8 当量酸化する。そこで仕込みの銅 (I) 錯体を銅 (II) 錯体としかつ過剰の酸素が系中に残らないように、系中に 55 ml の酸素を供給して 30 分～2 時間攪拌反応させ、銅 (II)-アミン錯体とした。XOH 0.005 mol (0.612 g) を DB 20 ml に溶解し、これを前記触媒液に添加し、窒素雰囲気下室温で攪拌反応させた。反応後、反応混合液を窒素雰囲気下でメタノール 950 ml, 濃塩酸 50 ml の混合液に添加し、反応進行の有無を確認した。ピリジン溶液中の反応も同様の方法で行ない、反応混合液はメタノール 850 ml, 濃塩酸 150 ml の混合液に添加し、生成沈殿はろ過後、同組成のメタノール-濃塩酸混液、ついで水で洗滌して乾燥した。

これらと同じ条件で酸素雰囲気下で反応を行ない、窒素雰囲気下の反応結果と比較した。なお酸素雰囲気下の反応の場合は、酸素吸収量の測定から反応が飽和に達したことを確認した。

2.3 塩化第二銅-アミン錯体を触媒とする重合反応

無水塩化第二銅 0.01 mol (1.345 g) を DB に懸濁し、これに脂肪酸アミン 0.1 mol の DB 溶液を添加して銅 (II)-アミン錯体溶液を調製した。これに XOH 0.005 mol の DB 溶液を添加し、酸素雰囲気下室温で攪拌反応させ、前述と同様の方法で重合体を取り出した。窒素雰囲気下の反応は、触媒溶液の調製、反応、再沈殿全て窒素雰囲気で行なった。

3 結果と考察

XOH の重合に及ぼす酸素の作用を明らかにする目的で、銅 (II)-アミン錯体を XOH に対して過剰に用いて、仕込みに塩化第一銅 (CuCl) または塩化第二銅 (CuCl₂) を用いた場合、酸素雰囲気下と無酸素下での反応結果を表 1 に示した。実験の項で述べたように、CuCl を用いた窒素下での反応の場合は、Cu (I) 錯体を Cu (II) に酸化させるのに十分でかつ系中に過剰の酸素が残らないように、一定量の酸素を供給して Cu (II) 錯体とした後、XOH を添加、反応させた。この場合、CuCl からの Cu (II) アミン錯体の構造は Cu(OH)Cl(アミン)_n (*n*=1 または 2) と考えられる¹⁾。また CuCl₂ から出発する場合には CuCl₂(アミン)₂ となるが、これは錯体を単離して確認した。表 1 から明らかなように CuCl あるいは CuCl₂ を用いた場合ともに、酸素雰囲気下では 90% 以上の収率で重合体を得られるが、無酸素下では重合体あるいは他の反応生成物はまったく得られない。No. 6 のように

表 1 銅-脂肪酸アミン錯体による重合

No.	配位子	銅塩	仕込み量 (mol)	(Cu)/(XOH) (モル比)	系の雰囲気	反応時間 (hr)	重合体収率 (wt%)
1	BuNH ₂	CuCl	0.010	2	O ₂	0.5	≈100
2 ^{a)}		"	"	"	N ₂	3	0
3 ^{a)}		"	0.015	3	"	20	0
4		CuCl ₂	0.010	2	O ₂	1.2	96
5		"	"	"	N ₂	"	0
6	Et ₂ NH	"	"	"	N ₂ , 後に O ₂	N ₂ :1.2 O ₂ :1.0	93
7		"	0.015	6	N ₂	1.2	0
8		"	0.010	2	"	13	trace
9		CuCl	0.015	3	O ₂	0.5	>90
10 ^{a)}	Et ₂ NH	"	"	"	N ₂	20	trace
11		CuCl ₂	0.010	2	"	20	0

反応条件：(アミン)/(銅)=10 (モル比), DB 溶媒, 全液量 100 ml, 24°C

a) 銅 (I) アミン錯体溶液に必要な量の酸素を供給して銅 (II) 錯体としてから XOH を添加、反応させた。

表 2 塩化第一銅-ピリジン錯体による重合^{a)}

No.	CuCl (mol)	(Cu)/(XOH) (モル比)	系の雰囲気	反応時間 (min)	重合体収率 (wt%)
1	0.01	2	酸素中	30	72.2
2 ^{b)}	"	"	窒素中	60	69.6

a) 反応条件：ピリジン溶媒, 全液量 100 ml, 24°C

b) 銅 (I) ピリジン錯体溶液に酸素 55 ml を供給して銅 (II) 錯体としてから、XOH を添加、反応させた。

無酸素下で反応させた液を酸素雰囲気下で反応させると、90% 以上の収率で重合体を得られた。したがって無酸素下では C-C カップリングも生起していないことがわかる。なお、No. 7 のように触媒を大過剰用いても無酸素下では反応はまったく進行しない。これらの結果と、後述するように動力学的取扱いの結果からも、少なくとも BuNH₂ および Et₂NH 錯体では酸素は触媒のリサイクル (再酸化) 段階で作用しているのみではなく、カップリング反応進行に重要な作用を果たしていることが明らかである。

従来、銅 (II) ピリジン錯体を過剰に用いた場合は無酸素下でも重合が進行すると報告されており¹⁾、その実験方法はあまり明らかにされていないが、これは酸素の役割が触媒のリサイクルにあるという根拠となっている。これを確認することは重要なので、仕込みに CuCl を用いた銅-ピリジン錯体により、前述の手法により XOH を反応させ、結果を表 2 に示した。これから銅ピリジン錯体の場合は、無酸素下でも、酸素下より収率はやや低い、重合が進行することが確認された。このようにピリジン錯体とは異なり、脂肪酸アミン錯体では酸素が反応進行に重要であることをさらに動力学的に明らかにするために、以下の実験を行なった。

従来、空気中での重合反応について、(1)～(4) 式の機構に従い、Michaelis-Menten 式に基づいた取扱いかから Michaelis 定数 *K_m* (5 式), *K₁* (=1/*K_m*), 反応速度定数 *k₂* (6 式) を求め、また、銅 (I) 錯体のみの酸素酸化速度定数 *k₀* を報告した²⁾。

(混合錯形成)

ただし, Cu(II)L , Cu(I)L は銅アミン錯体

$$\text{Michaelis 定数} \quad K_m = \left(\frac{k_{-1} + k_0}{k_1} \right) \left(\frac{k_d}{k_0 + k_d} \right) \quad (5)$$

$$\text{最大速度} \quad V_{\max} = k_2[E]_0, \quad k_2 = \frac{k_0 \cdot k_d}{k_0 + k_d} \quad (6)$$

ここで $[E]_0$ は仕込み触媒濃度

この結果, k_2 値は Cu(I)L のみの酸素酸化速度定数 (k_0) から予想される値よりもはるかに大きいことから, 酸素は中間錯体に作用し, k_0 または k_d を促進すると結論した。従来, 触媒作用を果して還元された Cu(I)L は (4) 式のように酸素の攻撃を受けて Cu(II)L に酸化されると考えられてきた。しかし酸素が中間錯体に作用していることは明らかであり, この場合後述のように酸素は配位子として錯形成しているものと考えられる。いずれにせよ酸素が中間錯体に電子的な相互作用を及ぼしているわけであり, このため (3) 式で生成する Cu(I)L が速やかに酸化されるのであろう。すなわち (4) 式のような過程はあまり考慮しなくてよいと考えられる。

いま, $\text{Cu(I)Et}_2\text{NH}$ 錯体を触媒量用い, これを Cu(II) 錯体としてから系の酸素分圧を種々変化させて XOH を重合させたときの Lineweaver-Burk プロットを図 1 に, これから得られた k_2 値を表 3 に示した。

従来, 銅 (II) イオンによる *o*-フェニレジアミン³⁾, アスコルビン酸⁴⁾ などの酸化反応において, 銅の酸素錯体が反応を接触するという報告もあり, この場合酸素は電子受容体として作用して電子移動反応を促進すると推定されている。 XOH の酸化重合系においても酸素は銅と錯形成することによって反応に関与すると

図 1 銅-ジエチルアミン錯体による XOH の重合 (Lineweaver-Burk プロット)

$[\text{Et}_2\text{NH}]/[\text{Cu}] = 50$ (モル比)
 $\text{CuCl} : 0.005 (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$, 無水 $\text{MgSO}_4 : 0.2 (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$ 添加
 酸素分圧 P_{O_2} ○ : 1.0, △ : 0.5, × : 0.2, □ : 0.1

表 3 重合速度におよぼす酸素分圧の影響

酸素分圧 P_{O_2}	0.1	0.2	0.5	1.0
K_1 ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$)	4.48	10.9	5.29	3.89
k_2 (min^{-1})	0.924	1.52	2.82	7.01

($\text{Et}_2\text{NH}/(\text{Cu}) = 50$ (モル比), $\text{CuCl} : 0.005 (\text{mol/l})$, *o*-ジクロロベンゼン溶媒, 30℃)

3) K. Wüthrich, S. Fallab, *Helv. Chim. Acta*, 47, 1440 (1964).

4) M. M. Taqui Khan, A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 4176 (1967).

考えられる。電子移動 (k_0) あるいは活性種脱離 (k_d) いずれの段階でも電子受容性の配位子は反応を促進する。Py 錯体では Py 環の π 電子受容性のため k_0 が大きいことはすでに考察したが²⁾, Py 環の受容性は同時に k_d をも促進するはずで, これらのうち何れかあるいは両方を促進するため Py 錯体では無酸素下でも反応が進行するのであろう。一方, 脂肪族アミン錯体では Py 環でみられるような back donation 効果はなく, しかもアミンの塩基度 (pK_a : BuNH_2 (10.61), Et_2NH (10.11)) は Py (pK_a : 5.15) に比べて非常に高いため中心金属の酸化電位は Py 錯体と比べてかなり大きい。このため脂肪族アミン錯体の場合は無酸素下では電子移動あるいは活性種脱離反応が進行せず, 受容性の酸素が配位して酸素錯体となって初めてこれらの反応が可能となるのであろう。このように酸素錯体の反応を考えることの妥当性は, 次のような動力学的取扱いからも支持される。

いま, 酸素が素反応の何れの段階で錯形成するかは明らかでないが, 銅 (II) アミン錯体 (Cu(II)L) (E とする) と錯形成する場合は (7) 式, 銅 (II) アミン-キシレノール混合錯体 (ES) と錯形成する場合は (8) 式, 銅 (I) アミン-キシレノール活性種の混合錯体 (ES') と錯形成する場合は (9) 式のようになる。

ただし E: Cu(II)L , E': Cu(I)L , $\text{S} \cdot \text{O}^-$

前報²⁾ のように系の定常状態が成立していることから, 反応速度式 $v_d (= k_d [\text{ES}' \cdot \text{O}_2])$ は (10) 式となり, 最大速度 $V_{\max}$ は (11) 式で表わされる。

$$v_d = \frac{V_{\max} [\text{S}]}{[\text{S}] + K_m} \quad (10)$$

ただし, $[\text{S}]$ はキシレノール濃度

$$V_{\max} = \frac{A [\text{O}_2]}{C [\text{O}_2] + B} [E]_0 = k_2 [E]_0 \quad (11)$$

ただし, $[E]_0$ は触媒の仕込み濃度, $[\text{O}_2]$ は系の酸素分圧

ここで, A, B, C は, k_1 , k_{-1} , k_0 , k_d , k_{OX} , k_{-OX} に関する定数で, A, C は (7), (8), (9) 式何れの場合も共に (12), (13) 式のようになるが, B は (7), (8), (9) 式の場合それぞれ (14), (15), (16) 式のようになる。

$$A = k_{OX} \cdot k_0 \cdot k_d \quad (12)$$

$$C = k_{OX}(k_e + k_d) \quad (13)$$

$$B = k_d(k_{-1} + k_e) \quad ((7) \text{ 式の場合}) \quad (14)$$

$$B = k_d(k_{-ox} + k_e) \quad ((8) \quad " \quad) \quad (15)$$

$$B = k_e(k_{-OX} + k_d) \quad ((9) \quad " \quad) \quad (16)$$

(11) 式から (17) 式が導かれ、したがって $1/k_2$ と $1/[O_2]$ とは直線関係となる。

$$\frac{1}{k_2} = \frac{B}{A} \cdot \frac{1}{[\text{O}_2]} + \frac{C}{A} \quad (17)$$

表3から $1/k_2$ と $1/P_{O_2}$ とをプロットすると図2に示すように直線となり、このように酸素錯体の反応を考えることの妥当性が支持される。

このほか、DB 溶液中のピリジン銅錯体 ($(\text{Py})/(\text{Cu})=10$) による無酸素下での重合反応はピリジン溶液中の無酸素下での重合に比べて非常に遅いことを見出した。これは銅の平面四辺形錯体の上下位、あるいは錯体の配位圏外における溶媒の作用と考えられる。従来、配化重合では溶媒が重要な作用を果たしていることがわかっているが、その理由は明らかでない。Py 錯体による重合の場合の溶媒の作用として次のような考察もできよう。いま、溶媒の極性に注目すると、DB のように比較的極性の小さい溶媒中ではすでに考察した²⁾ように、電子移動反応 (k_e) には有利であるが、活性種脱離 (k_d) には不利であろう。一方、Py のように比較的極性の溶媒中では k_e には不利だが、 k_d は促進されよう。Py 中では Py の配位子としての作用と k_d を促進する溶媒作用との相乗効果で、無酸素下でも反応が進行すると考えることができよう。これに反し DB 中では k_d が妨害され、Py 配位子の場合でさえ無酸素下では反応が遅いと説明できよう。この他の

図 2 $1/P_{O_2}$ と $1/k_2$ の関係 (表 3 より)

動力学的検討からも、このように配位子や溶媒種などの重合条件によって反応の律速段階が異なる可能性があり、詳細は検討中である。

著者は酸素が明らかに k_2 を促進していることを確認しているわけであり、また、無酸素下でも銅(II)錯体にフェノキシアニオンが配位子交換して配位することを定性的にはあるが認めており、置換活性とされている $\text{Cu(II)Cl(OH)(アミン)}_n$ 型錯体でも BuNH_2 や Et_2NH 配位子の場合は無酸素下では反応が進行しない。これらの理由で酸素の促進作用は主に k_0 と k_d にあると考えているわけであるが、酸素の配位子置換反応への作用などについてもなお検討を重ねている。

α, β -ジクロルプロピオンアルデヒドとフェニルイソシアナートとの共重合

(昭和 46 年 3 月 24 日 受理)

中 川 照 夫・住 友 宏^{*1}

α 、 β -ジクロロプロピオンアルデヒド (DCPA, M_1) とフェニルイソシアナート (PhI, M_2) とを、ジエチル亜鉛を開始剤として -21°C において共重合させた。モノマー反応性比の値として $r_1=0.48$ および $r_2=0.002$ を決定した。生成共重体の構造を主として NMR 解析結果から論じた。主鎖の DCPA 単位のメチンプロトンは、隣接モノマー単位の遮蔽効果のために三つに分離したピークを与える。これらのピークの強度と DCPA 単位の triad の存在確率との比較から、PhI モノマーは優先的にその $\text{C}=\text{O}$ 結合を開くことによって共重合し、イミノアセタール構造を生成していると結論した。

1 緒言

著者らはさきに、 α, β -ジクロロプロピオンアルデヒド(DCPA)の重合およびその重合体の構造と二、三の物性について報告した。一方イソシアナートがアニオン開始剤で低温においてアミド型重合体を与えることは Shashoua^{2,3)}や Natta⁴⁾により報告さ

れている。イソシアナートには $\text{N}=\text{C}$ 結合と $\text{C}=\text{O}$ 結合の二種の反応点があるため、アルデヒドと共重合したさい、ウレタン型とイミノアセタール型の二種類の構造の生成が考えられる。

*1 Teruo NAKAGAWA, Hiroshi SUMITOMO 名古屋大学農学部：名古屋市千種区不老町。

1) H. Sumitomo, T. Nakagawa, *J. Polym. Sci., Part B*, **7**, 739 (1969).

2) V. E. Shashoua, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3156 (1959).

3) V. E. Shashoua, W. Sweeny, R. F. Tietz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 866 (1960).

4) G. Natta, J. DiPietro, M. Cambini, *Makromol. Chem.*, **56**, 200 (1962).