錯体形成によって誘発される配位子の酸化重合性

土田 英俊*・金子 正夫*

Oxidative Polymerization of Ligands Induced by Complex Formation.

Eishun TSUCHIDA* and Masao KANEKO*

I. はじめに

フェノールやアニリンの誘導体、あるいはその他の活性水素（易動性水素）を持つ化合物は酸化剤を共存させると容易に酸化的に脱水素して付加結合生成物を与える。これが端緒となって金属あるいは金属錯体の酸化還元作用をかりて接触的に脱水素重合を生起させ得ることが知られ、この種の反応は一般に酸化重合あるいは酸化カップリング (Oxidative Coupling) と呼ばれている¹⁻⁸⁾。この方法を利用して工業生産されている GE 社の PPO 樹脂 (poly-2,6-dimethyl phenylene oxide) は優れた物性を持つ新しい樹脂であるが、実はこの酸化重合は生成過程でも認められている反応で、この場合にも酵素などある種の金属化合物が重要な役割りを果している。

金属を触媒とする酸化的重合反応は、基質（単量体）が金属に配位し、次で酸化活性化され、選択的なカップリング反応が生起し、また室温下で速かに反応が進行する点など、酵素反応に類似の特徴を有しているといえる。適用できる単量体種の拡張、あるいは新しい酸化重合触媒を見出すことができれば高分子生成の新しい分野を占めるようになると思われる。この重合系では金属に配位した基質の反応性が重要であるが、この点に関しては錯塩化学などの分野でも最近注目されるようになったところで、未解決の問題が多い。酸化重合に関連した優れた総説も^{2,3} 発表されているが^{53, 64b, 75)}、ここでは著者らの結果も含めて従来の報告をまとめ問題点を整理してみた。

II. 易動性水素を有する化合物の重合性

1. フェノール類の重合 フェノールの酸化では一

* 早稲田大学理工学部 ()

* Department of Polymer Chemistry, Waseda University, ()

般に水酸基の水素、芳香核の *o*-位および *p*-位の水素が活性化されて反応に関与し、縮合生成物の構造は複雑となる。また、生成物はキノン構造をとる場合もある。ここで、水酸基の両オルト位に置換基を導入して *o*-位の反応を抑えると単純な構造の生成物が得られると期待されるが、これに着目した酸化的重合反応によるポリ (*p*-フェニレンオキシド) の合成が 1959 年に行なわれ、にわかに注目をあびるようになった²⁻⁶⁾。代表的な単量体は 2,6-ジメチルフェノール (2,6-キシレノール) で、触媒はピリジン中の銅 (II)-ピリジン錯体が最もよく用いられている。2,6-キシレノールの酸化カップリングでは芳香核の *p*-位と水酸基とのカップリング (C-O) および芳香核の *p*-位どうしのカップリング (C-C) の 2 通りがあるが、前者ではポリ (フェニレンオキシド) ([1] 式)、後者では 3,3',5,5'-テトラメチルジフェノキノン ([2] 式) となる。

重合体を得るには選択的な C-O カップリングを生起させることが重要で、金属錯体触媒の作用は酸化反応をきわめて容易に生起させる役割りはもちろん、一方のカップリング様式を選択的に起す作用がきわめて重要である。結局フェノールが酸化的にカップリングして *p*-フェニレンオキシド型重合体を生成するためには、次が要件となる。

(i) フェノールの標準酸化電位が低く 比較的酸化され易く, (ii) 水酸基に対して *o*-位の酸化を抑制でき, かつ (iii) 炭素-酸素 (C-O) 結合での連鎖生長のみが生

起すること,である。

これらは結局フェノールの置換基の有無とその種類,および触媒系と反応条件の選択の問題である。たとえば, (i) に関しては *o*-位に電子吸引性置換基を有すると酸化還元電位が高くなるため反応性が低い¹⁴⁾。銅-ピリジン系で 2,6-ジクロロフェノール, 2,6-ジニトロフェノールなどは 100°C でもほとんど反応しないし, 2-アリル-6-メチルフェノールあるいは 2,6-ジアリルフェノールは低分子量の油状物しか生成しない¹⁴⁾。

(ii) については, *o*-位に置換基の導入, 触媒系の構造を工夫して立体的に *o*-位が反応しにくい条件を作り出すことの2つが考えられる。*o*-位にメチル基を導入すると前述〔1〕式のように線状の重合体が得られることはよく知られている²⁻⁶⁾。置換基が大きくなると立体障害のため C-C 結合が増加してジフェノキノンが多く生成する¹⁴⁾。たとえば *o*-ジ-*i*-プロピルフェノールでは C-C と C-O の競争となり〔3〕式, 2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールでは C-C カップリングのみが生起する〔4〕式。これらより置換基の小さい 2-エチル-6-メチルフェノール, 2,6-ジエチルフェノール, 2-メチル-6-*i*-プロピルフェ

ノールなどとはもっぱら C-O カップリングしてポリフェニレンオキシドを生成する。*o*-位の置換基がハロゲンのように易反応性であると反応にも幾分関与^{14,15)}, たとえば 2-クロロ-6-メチルフェノールの重合では分岐構造が生成する。このほか, 2,6-ジフェニルフェノールは立体障害が大きく, 酸化電位が高いため重合しにくい¹⁶⁾, 2,6-ジメチルフェノールと共重合させるとかなりの割合で (たとえば 30%) 導入されることが最近見出されている¹⁷⁾。また, 銅 (II) に N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミンを配位子とすると, 60°C で高分子量の 2,6-ジフェニルフェニレンオキシド重合体を与えると報告されているが¹⁷⁾, 詳細は明らかでない。

触媒系の構造により立体的に *o*-位の反応を妨害する例は, 2-置換あるいは 2,6-置換ピリジンを配位子と

した銅錯体を触媒とすると, 2-置換フェノール (たとえば *o*-クレゾール) の 6-位の反応が妨害されて直鎖状の重合体が得られる¹³⁾。これは配位子ピリジンの 2-位置の

置換基によってフェノールの *o*-位の反応が妨害されることによると説明されている。このほかピリジン, α -ピコリン, 2,6-ルチジン, 2,6-ジプロピルピリジンあるいは 2,6-ジフェネチルピリジンを配位子とした銅錯体で *o*-クレゾール, フェノールあるいは 2,6-キシレノールの重合が行なわれ, 結果が比較されている¹⁸⁾。ピリジン誘導体の配位能を考慮せず, 立体障害のみの観点に立てば *o*-クレゾールの重合に際して〔6〕式の順に無置換 *o*-位へのカップリングを妨害し, 1,4-結合に富む生成物を

与えると期待される。しかし実際には *o*-クレゾールでは重合度 (粘度), 収率共に 2,6-ルチジンで最大となり, フェノールでは 2,6-ジプロピルピリジンで重合度が極大となる。また 2,6-キシレノールでは α -ピコリンで重合度極大を示すが, 2,6-ルチジンで重合収率, 重合度共に著しく減少し, 2,6-ジフェネチルピリジンではほとんどジフェノキノンしか得られない。これらの結果から, フェノールや *o*-クレゾール重合体の重合度を高くするには, フェノールの 2-または 6-位の置換基の有無に応じて, 配位子ピリジンの 2-または 6-位に適当な大きさの置換基が必要であると結論されている。

(iii) のカップリング様式を規制する問題はこの種の重合反応で最も重要な点であるが, その機構は明らかにされていない。カップリング様式を規制する因子としては触媒構造^{5,19)}, 触媒濃度^{6,20,21)}, 溶媒種²²⁻²⁴⁾, 反応温度⁶⁾, *o*-位の置換基の大きさ¹⁴⁾などがあげられる。

フェノールと同じく銅 (II)-アミン錯体を触媒として〔7〕²⁵⁾ あるいは〔8〕式²⁶⁾のようにジチオールなどから線状重合体が得られる。〔8〕式でイオウ含量 8% 以上

の重合体は固体となる。また *p*-, *o*-キシレンは重合しない。

脂肪族ポリスルフィドとしては、亜セレン酸(H_2SeO_3)を触媒とした乳化重合系でメルカプタンまたはジチオールの重合が行なわれている²⁷⁾。また金属触媒系ではないが、ジチオールを DMSO と共に 160°C で数時間処理すると [9] 式のようにポリスルフィドが得られる²⁸⁾。

2. アミン類 ピリジン中の銅(II)-ピリジン錯体を触媒としてアニリンからアゾベンゼンが高収率で得られることはよく知られている。同じ系で芳香族1級ジアミンを反応させるとアゾフェニレン重合体を与えることが見出された^{7, 8)}。アゾ連鎖が生成している証拠の一

つは、

[I] のカップリングでもあるいは 4,4'-ジアミノアゾベンゼンと塩化イソフタルイルの溶液重縮合でも全く同一の重合体 [11] 式が得られることにある⁷⁾。Bach の合

成した種々の重合体を 表 1 に示したが、これらは全て着色しており、濃硫酸には可溶であるが、一般の有機溶媒に対する溶解性は悪い⁷⁾。

著者らはピリジン中の銅(II)-ピリジン錯体による *p*-フェニレンジアミン (PD) の重合において、アニリン (An) などの芳香族モノアミンを共存させると PD の重合が抑制され、2 量体の 4,4'-ジアミノアゾベンゼン (DAAB) が相当量得られることを見出した³²⁾。(An)/(PD)=1(mol 比)で DAAB 収率は極大となり、生成物の全収率はアニリン添加と共に減少する。アニリン添

表 1⁷⁾ 芳香族アミン類の酸化的重合反応生成物

重 合 体	固有粘度 ^{a)}	色
	0.23	黒
	0.14	"
	0.09	"
	0.55	褐
	0.11	"
	0.67	赤褐
	0.64	"
	0.15	褐

a) 0.5 g 重合体/100 ml conc. H_2SO_4

加量の増加につれてアセトン抽出残査の粘度が減少することから、アニリンは鎖端に反応して重合不活性な連鎖を生成すると推定される。重合不活性となった連鎖は

[12] 式に示したように触媒の銅と安定な錯体を形成して触媒を不活性化するか、あるいは単に銅と DAAB の接触を妨げ、このため DAAB の反応が抑制されると考えられる。

このように1級アミン単量体からは N-N カップリングによりアゾ連鎖が生成すると一般に考えられているが、単量体種あるいは触媒種によっては他の様式のカップリングも生起する。たとえば *o*-フェニレンジアミン

を銅(II)-ピリジン錯体により反応させると、アミノ基の水素と芳香核の水素が脱離縮合した2,3-ジアミノフェナジン〔13〕が生成すると報告されている³³⁾。

水相中鉄キレートにより、酸素の存在下室温で芳香族アミン類が速かに酸化重合して黒色重合体を与えることが知られた³⁴⁻³⁷⁾。この系の重合体は常磁性、 $10^{-10} \sim 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$ 程度の電導性を有する。また可逆的な酸化還元性を有し、酸化還元により顕著な色調変化を示す³⁴⁾。

鉄キレートによる *p*-アミノフェノールの重合ではアミノ基の水素と芳香核の水素が脱離縮合し、官能基の定量、IR スペクトルなどから〔15〕式のような構造の重合体となる³⁸⁾。

o-アミノフェノールは閉環構造をとり、3-アミノフェノキサジン-2-オンおよび重合体を生成する〔16〕式。

鉄キレート水溶液によりこのほか *o*-, *p*-, *m*-フェニレンジアミン、*N,N*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミン、*N*-メチル-*p*-アミノフェノール、4,4'-ジアミノジフェニルアミンなどが重合し、上述と同様な性質の重合体を与える³⁹⁾。

3. その他 アセチレン類は易動性水素を有するが、種々の *p*-ジエチルベンゼンの脱水素重合縮合によりポリイン型重合体が得られる^{40-42a)}。銅-ピリジンがよく用いられるが、他に塩化銅-過硫酸アンモニウム系、赤血塩なども使われる。重合体は明るい黄色で、ESR

では幅狭いシングレットの吸収を示し、共役多重結合構造が示唆される。IR スペクトルでは 2200 cm^{-1} に $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$, 830, 960, 1020, 1100, 1500, 1800, 1900 cm^{-1} に *p*-置換芳香核の吸収が認められる。〔18〕~〔20〕式に示すように共重合も行なわれている⁴⁰⁾。

この方法を利用すると骨核に Hg, As, Si などの金属を有する重合体が得られる^{42b)}。

このほかベンゼンは FeCl_3 ^{43,44)}, MoCl_5 ⁴⁵⁾ あるいは $\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2$ ⁴⁶⁾ 系を触媒として比較的容易に脱水素重合し、カッ色から黒色のポリ(*p*-フェニレン)を与える⁴³⁻⁴⁸⁾。水、酢酸、ニトロエタンなどのブレンシュテッド酸を添加すると重合は著しく促進される。クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、4,4'-ジクロルビフェニルなどが少量副生する。塩化第二鉄による重合の機構は次のように考えられる⁴⁹⁾。

同様の系でトルエンを重合させると芳香核が主に反応して *o*-ポリフェニレン重合体〔28〕が得られるが、*p*-ポリフェニレン構造〔29〕も幾分得られ、さらに少量のベンジル構造〔30〕、ポリ核構造〔31〕も生成していると報告されている^{48b)}。

III. 酸化重合の機構

金属の酸化還元作用を利用した酸化的重合反応の機構は次のように考えられている。すなわち高原子価の金属イオン錯体に単量体が配位して混合錯体を形成した後、一電子酸化によって単量体が活性化され、活性種どうしのラジカルカップリングにより2量体となり、続いて活性化と生長が繰返される。中心金属はこのとき低原子価に還元されるが、銅-ピリジンあるいは鉄キレート系などのような金属錯体による重合系では酸素によつて金属は高原子価に酸化され、再び触媒活性となる。したがってこの場合は酸素吸収量と重合収率は比例関係となる。

1. 銅(II)-ピリジン錯体による重合 2,6-キシレ

1. 銅(II)-ピリジン錯体による重合 2,6-キシレン
ノールの重合は次式のように考えられている⁵⁾。

(触媒のリサイクル)

はじめ 2 価の銅錯体に単量体が配位して混合錯体を生成し〔〔32〕式〕, 次で単量体は一電子酸化により活性化され〔〔33〕式〕, カップリングが起る〔〔34〕式〕。このとき C-O カップリングが続くとポリ(フェニレンオキシド)となるが, C-C カップリングではジフェノキノンとなる。〔33〕式で還元された銅は酸素により 2 価に酸化され〔〔36〕式〕, 再び触媒として作用する。酸素の役割割については, いま, 2, 6-キシレノールの酸化反応について, 触媒量の銅(II)化合物を用いた酸素中の反応と, キシレノールと当量の銅(II)化合物を用いた無酸素下での反応の場合の生成物は表 2 のようになる。いずれの場合もほぼ同じ生成物を生ずることから, 反応に有効なのは銅(II)化合物であり, 酸素の役割割りは触媒作用を果たして 1 価に還元された銅を再酸化することにあると結論される⁹⁾。この重合反応の動力学的研究はなされていないが, 流通法を用いた ESR によって銅(II)錯体の濃度から間接的に混合錯体(銅-ピリジン-酸素-フ

表 2⁵⁾ 2,6-キシレノールの酸化反応

反応系の 雰囲気	Py/Cu (モル比)	キシレノール/Cu (モル比)	生成物収率 (%)	
			ポリフェニレンエーテル	ジフェニキノン
無酸素下	1.0	0.48	6.5	58.7
	10.0	"	74.0	9.3
酸素存在下	1.0	40.0	16.4	49.0
	10.0	"	75.0	10.4

o-ジクロロベンゼン溶媒, 30℃ 反応
硫酸マグネシウムを脱水剤として添加 (0.2 mol/l)
2,6-キシレノール: 0.2 mol

すなわち 2,6-ジ(*t*-ブチル)フェノールの酸化反応(〔37〕~〔39〕式)において定常状態法を適用すると〔40〕式が得られる。

$$-d[\text{Cu}^{\text{II}}]/dt (=d[\text{Cu}^{\text{I}}]/dt) = k[\text{CuPy}_n][\text{H}\phi\text{OH}] \cdots [40]$$

$$\text{ただし}, k = k_3 k_4 [\text{O}^{2-}] / (k_{-3} [\text{Py}]^2 + k_4) \cdots [41]$$

銅(II)錯体濃度の時間変化を2次反応速度式にしたがって解析すると、 $k=0.22(1/\text{mol}\cdot\text{sec})$ (25°C) となり、さらに $k_{-3}[\text{Py}]^2 \gg k_4$ などの仮定を設けて計算すると、中間錯体の濃度は[42]式のように推定される。

$$[\text{Cu}(\text{Py})_{n-2}(\text{O}^{2-})(\text{H}\phi\text{OH})] = 2 \times 10^{-3} \text{mol/l} \cdots [42]$$

これは反応に使用した銅(II)の全濃度(0.03 mol/l)の 10^{-3} 程度に過ぎず、ESRで中間錯体を検出することは困難であると結論されている⁴⁹⁾。

同じ銅-ピリジン系によるフェニレンジアミンの重合では[43]~[47]式の機構が提出されている⁷⁾。ただし

表 3⁷⁾ アミン単量体の塩基性と重合速度

単量体	相対的塩基度 ^{a)}	酸化速度
1.068	↑ 大
1.015
0.927
0.926
0.875
0.808
0.665	

a) アセント溶液中、過塩素酸で滴定; ピリジン: 1.0

(アゾ結合生成) Ar-NH-NH-Ar

(触媒のサイクル) $4\text{CuCl} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

ここでピリジン配位子は省略してある。[43]式は平衡反応と考えた方が妥当であろうし、また[45]式の水素脱離とカップリングの機構は明確でない。いま、混合錯形成の段階[43]式のみを考えると、単量体アミンの塩基度が高い方が重合に有利と予想されるが、実際表3に示したようにアミンの塩基度が高い程重合速度が大きい⁷⁾。

2. 水相中の鉄キレートによる酸化重合の機構 金属キレートによる重合系でも前述と似た機構が考えられ、はじめの混合錯体形成の段階が重要である。このほか触媒のリサイクル段階が重合に大きく寄与している^{35, 40)}。*p*-フェニレンジアミン(PD)の重合を例として機構を説明すれば、この系では酸素吸収量と重合収率関係は一次で³⁵⁾、鉄キレートの触媒効果は図1からも明らか

図1 鉄キレートの触媒効果

○: $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-EDTA-PD}$ △: $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-PD}$ □: PDのみ

図2 系の pH と重合速度(初期酸素吸収速度)

25°C □: EDTA, ○: HEDTA, △: NTA, ×: IDA
●: 2-HxG(N-ジヒドロキシエチルグリシン)

図 3 各 pH における *p*-PD 濃度および重合速度

○: $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$, Δ : $\text{H}_3\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$,
 $\square$: $\text{H}_3\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_3^+$, 点線は初期重合速度

表 4³⁵⁾ Fe-EDTA による無酸素下での重合*

触 媒	重合収率 (wt%)
Fe(II)EDTA	0
Fe(III)EDTA	5.3

* 重合条件; $(\text{Fe-EDTA})/(\text{PD})=0.1(\text{mol 比})$
 18°C, 5 時間

である。酸素存在下では 2 価および 3 価の鉄キレート共に活性であるが、表 4 に示した無酸素下での反応結果から 3 価の鉄キレートが活性を有し、酸素の役割りは触媒の再酸化にあることがわかる³⁵⁾。図 2 に示したように、pH 7 付近で重合速度は極大となる。PD 溶解種濃度と重合速度 (図 3) から、重合にはプロトン化してない遊離の PD ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$) が関与する³⁵⁾。pH>8 の領域で重合速度が減少するのは、鉄キレートが部分的に加水分解されて $\text{Fe-EDTA}(\text{OH})_n$; ($n=1, 2, \dots$) が生成して不活性となることによる。紫外スペクトルの連続変化

図 4 溶液組成と重合速度の関係

法から $(\text{PD})/(\text{Fe(III)-EDTA})=2/1(\text{mol 比})$ の混合錯体が検出されたが、重合速度の検討 (図 4) から、1/1 の混合錯体を経て重合が進行していることがわかる³⁵⁾。重合に伴う系の電位変化を 図 5 に示したが、初めに Fe(III)EDTA を用いた場合は初期に速かに電位が変化

図 5 *p*-フェニレンジアミンの重合速度と系の電位変化

重合条件 $(\text{FeL})/(\text{PD})=0.1(\text{mol})$, pH 7

(1): Fe(III)EDTA 仕込み, E 変化 (3): 酸素吸収量
 (2): Fe(II)EDTA 仕込み, E 変化

して平衡に達する⁵⁰⁾。これらから [48]~[51] 式の重合機構を考えた。

(混合錯体形成)

(触媒の再酸化) $\text{Fe}^{2+}\text{-EDTA}$

電位曲線 (図 5) から重合進行中 [48] および [49] 式の平衡が成立し、かつ [52] 式が成立することがわか

る。すなわち重合の律速段階は鉄キレートの酸素酸化反応 (触媒のリサイクル) となるが、これは重合速度が酸素濃度の一次に比例することからも支持される。なお鉄キレート (FeL) の酸素酸化の機構はほぼ [53]~[57] 式で表わされると考えられ⁵¹⁾、脱離プロトンは結局水となるため重合に伴う系の pH 変化はないことになる。水溶液中で脱水反応が起るといふ結果になり興味深い。

上述の機構式〔48〕～〔51〕式から各種アミンの重合性が説明できるのでこれを表5に示した³⁹⁾。このほか脂肪族のキシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンは

表5³⁹⁾ 芳香族アミン単量体の重合反応性^{a)}

No.	単量体	pK _a	反応時間 (hr)	重合収率 (wt%)
1	p-フェニレンジアミン	6.08	21	99.8
2	o- "	4.47	6	60.8
3	4,4'-ジアミノジフェニルアミン	—	20	68.3
4	p-アミノフェノール	5.50	22	86.8
5	o- "	4.72	"	66.0
6	N-メチル-p-アミノフェノール	>5.50	6	71.2
7	N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン	—	21	0
8	N,N'-ジメチル-p-フェニレンジアミン	6.48	"	68.7
9	m-フェニレンジアミン	4.88	48 ^{b)}	4.6
10	m-アミノフェノール	4.17	21	0
11	4,4'-ジアミノジフェニル	1.87	"	"
12	4,4'-ジアミノジフェニルメタン	—	"	"
13	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	—	"	"
14	N,N'-ジフェニルエチレンジアミン	<5.11	"	"
15	アニシジン	5.29	"	"
16	トルイジン	5.08	"	"
17	p-アミノ安息香酸	4.82	"	"

a) 重合条件; [Fe(III)EDTA]/[単量体]=0.1 (mol比), 酸素雰囲気下, 室温

b) 空气中で反応

重合しない。重合には次の諸因子が要件となる。

(i) アミンの配位能 (〔48〕式の K_1 に関係)

(a) 塩基度が大きいこと

(b) 立体障害が小さいこと

(ii) 単量体の中間活性種が容易に生成されること (〔49〕式の K_2 に関係)

この重合系におけるキレート剤の役割りの1つは、アミン単量体が活性である pH 領域 (pH>5) で鉄の活性を保持することにあるので、鉄キレートの安定度がかなり高いことが必要である。しかし逆に安定度が大きいと混合錯体形成段階で立体障害が大きくなり、あるいは鉄(II)錯体の標準酸化電位が高くなり、単量体の配位、活性化に不利となる。このような理由で単量体の塩基度、立体障害が重合性に敏感に利いてくると考えられる。

(ii) については、中間活性種 (MH) の安定性により

説明される。たとえば脂肪族アミンは芳香族アミンより配位能が大きいにもかかわらず重合しないのは中間活性種ができにくいためと考えられる。

IV. 触媒構造と酸化活性

酸化的重合反応の要件は、混合錯体を形成すること、および中心金属が十分高い酸化ポテンシャルを有し単量体を容易に酸化できることにある。混合錯体形成については金属錯体触媒の配位子と単量体との置換反応の難易が論じられており、たとえば銅-ピリジン系触媒の Cl 配位子はフェノールと置換しにくい、 CH_3O^- 配位子は容易に置換する。すなわち中心金属が同じ Cu^{2+} でも CuCl_2 は不活性で、 CuCl_2Py_2 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OR})_2 \cdot \text{Py}_2$ ($\text{R} = 2, 4, 6$ -トリクロロフェニルまたは $2, 6$ -ジクロロフェニル) なども有効でない⁵⁾。しかし、図6に示したように CuCl_2 をメタノール中でナトリウムメチラートと

図6 銅錯体系の構造

反応させ (〔58〕式)、次にピリジンと処理すると〔59〕式の構造となり、活性を有するようになる⁵⁾。また $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Py}_2$ は NaOCH_3 あるいは $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ と処理すると同

じく活性な $\text{CuCl} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{Py}$ となる (60, 61 式)。一方、ピリジン-メタノール混合溶媒中で CuCl を酸化すると $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Py}_2 + \text{NaOCH}_3$

同じく $\text{CuCl} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{Py}$ が得られ、またメタノール中で CuCl を酸化すると CuOCH_3Cl が得られるが、これも活性を有する。構造 $(\text{CuCl} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{Py})_n$ の分子量は確認されていないが〔62〕式と推定されている⁵⁾。

銅-アミン錯体系を用いた 2,6-キシレノールの重合において、配位子の電子的効果と関連させて触媒活性が論

図 7 塩化銅(Ⅱ)触媒を用いた場合のアミンの pK_b と酸素吸収速度との関係

1: ベリジン, 2: ジ-*n*-ブチルアミン, 3: ジメチルアミン, 4: ジエチルアミン・5: トリ-*n*-ブチルアミン, 6: *n*-ブチルアミン, 7: ベンジルアミン, 8: *n*-ピコリン, 9: 2,6-ルチジン, 10: α -ピコリン, 11: ピリジン

図 8 銅についている配位子の極性効果と酸素吸収速度との関係

重合条件: [Cu] 3mmol, [ベリジン] 82mmol, トルエン 80ml, イソプロピルアルコール 10ml¹⁾, (2,6-キシレノール) 41mmol, 脱水剤無水硫酸マグネシウム 10g, 30℃ 常圧重合
1: Cl(OC₂H₅), 2: Cl(OC₃H₇), 3: Cl₂, 4: Br(OC₂H₅), 5: Br(OC₃H₇), 6: Br₂, 7: (O-*i*-C₃H₇)₂, 8: (OC₂H₅)₂, 9: (OC₃H₇)₂, 10: (OH)₂

注 1) 反応条件下ではイソプロピルアルコールは銅についているアルコキシ基と交換反応を起こさないことを確認している
2) 上記溶媒中で塩化第二銅と2当量のイソプロピルナトリウムを反応させ、そのまゝを触媒液とした

じられている⁵²⁾。この例が 図 7 であるが、説明として Cu-Cl 結合の強さが配位子アミンの塩基度が大きい程弱められ切断され易く、フェノキシアニオンとの配位子交換 ([63] 式) が容易となるためとしている。

いま、陰性基の配位子を X, Y とすると両者の性質の違いにより触媒活性は著しく相違する。Taft の極性置換基定数値 (σ^*) を使い, X, Y の σ^* 値の和 ($\sigma_X^* + \sigma_Y^*$) をとると、この値が小さいほど 図 8⁵²⁾ に示したように触媒活性は大きくなる。つまり、電子吸引性置換基では Cu-X(Y) 間の分極によるイオン性が増大するが、他方ピリジンの塩基性が小さいため配位結合を通して Cu へあまり電子が流れず、Cu-X 結合はかなり強くフェノキシアニオンとの交換が進みにくく、触媒活性は低い。一方、 σ^* 値が小さい程 Cu の周囲の電子密度が増大してフェノキシアニオンと置換容易となり、触媒活性は高くなると説明される⁵²⁾。

これらの触媒系で重要な点は 図 9⁶⁾ に示したように、

図 9 C-O, C-C カップリングの配位子比依存性

○: f_{C-O} , △: f_{C-C}

触媒系の銅とピリジンの仕込み比によりカップリング様式 (C-O または C-C) が規制されることである。これは中心金属と配位子間の平衡反応のため、ピリジンの仕込み比によって錯体構造が異なるためと説明されている⁶⁾。具体的には, Py/Cu=1 (モル比) では [64]~[66] 式により C-C カップリングによるジフェノキノン (DQ) が主生成物となり, モル比 Py/Cu>10 では C-O カップリングによるポリ (フェニレンオキシド) が主生成物となる ([67]~[70] 式)⁶⁾。しかし触媒構造によりカップリング様式が異なる理由は考察されていない。最近,

この問題に関して [71] 式のような機構を考察した例が紹介されている⁵³⁾。

表 6¹⁹⁾ ビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミン-Co 錯体(サルコミン錯体)の構造

No.	n	サルコミンの錯体種	L	R'	備 考
(1)	1	Salcomine (salco)	なし	なし	赤褐色結晶。真空中または N ₂ 中で安定。室温で O ₂ と反応して (3) を与える。
(2)	1	Py-salco	Py	なし	赤色結晶。空气中で安定。熱処理でピリジンを失ない(1)となる。CHCl ₃ 溶液中で O ₂ にさらすと可逆的に (4) を生成する。
(3)	2	O ₂ -(salco) ₂	なし	O ₂	O ₂ 架橋 2 量体。黒色結晶。(1) と O ₂ から生成する。熱処理により (1) を与える。
(4)	2	O ₂ -(salco-Py) ₂	Py	O ₂	カッ色固体。

媒触構造とカップリング様式を関連させた数少ない報告の1つとしてビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミン-Co 錯体による2,6-キシレノールの反応がある¹⁹⁾。表6に示した錯体構造により反応様式が異なる。この特徴は、サルコミン-ピリジン錯体(表6の(2))を高濃度

で用いると室温下で2,6-ジメチルベンゾキノン(BQ)が主に得られることで、O₂-架橋のサルコミン2量体(3)の低濃度、高温(50℃)下ではジフェノキノン(DQ)が主となる。N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンあるいはナトリウムフェノキシドをO₂-(salco)₂触媒系に添加すると低分子量のポリフェニレンオキシドが生成する。H₂Oの添加または乾燥剤(MgSO₄またはNa₂SO₄)の添加で生成物のBQ/DQ比が増加し、この現象は有機過酸化物による反応でも認められるが、サルコミン錯体中のO₂が有機過酸化物の酸素と同じ作用をしているのかはわからない。同じくO₂を配位したいわゆる

Vaska 錯体がこの反応の触媒とならないことから、むしろサルコミン錯体中の O_2 が酸化を支配するとは考え難い。(2) と (3) の見かけの分子量から [72], [73] 式に示したような単核錯体と O_2 架橋 2 量体の平衡が推定され、この平衡は温度、溶媒により変わると考えられ、単

核錯体は DQ を、2 量体は BQ を生成すると考えると実験結果が説明できる¹⁹⁾。

このほかカップリング様式を規制する因子として溶媒がある。たとえばピリジン、DMSO^{22,23)}、DMF^{22~24)}、HMPA^{22,23)} などは配位子としても作用するので、前述の触媒構造と密接に関連することになる。著者らの結果では、水中の Fe^{3+} イオンによる場合は C-C、ピリジン中の鉄塩では C-O カップリングが主となる⁵⁴⁾。金属塩は水中ではアコ錯体、ピリジン中ではピリジン錯体として存在するが、このような錯体構造のみがカップリング様式を規制するのか、あるいは溶媒の作用もカップリング様式と関連するのかは明らかでない。

結局、重合活性やカップリング様式の選択性は配位子や溶媒種に関係するが、この詳しい機構は未解決である。この解明には素反応機構を明らかにしなければならないが、ほとんど手がつけられていない。たとえば溶媒や配位子を変えた場合、1 例として [32]~[36] 式の機構のどの段階に作用するか、あるいは律速段階との関連などについても考えなければならない。配位子の作用としては次があげられる。

(i) 中心金属の電子密度、酸化電位 (E_0) に影響し、混合錯体形成、単量体の活性化、触媒の再酸化いずれの段階にも作用する。混合錯体形成の段階では配位子相互の立体的、静電的反発も考慮する必要がある。

(ii) 中心金属の電子構造に影響し、たとえば低スピン型あるいは高スピン型錯体などを作り、金属の活性を支配する。

(iii) π 電子共鳴構造をとり得る配位子では単量体から金属への電子移動を促進することも考えられ、銅(II)-ピリジン錯体による *o*-フェニレンジアミンの酸化カップリングの場合にも同じ効果が考察されている³³⁾。

(iv) 配位子過剰の条件では、単量体あるいはその活性種との相互作用も重要と考えられ、やはり混合錯体形

成、活性化の段階に影響を与える。

(v) 金属との錯体生成定数が触媒能に影響する³⁵⁾。

配位子としては一般にアミン塩基が用いられ、ピリジンのほかにトリエチルアミン^{55,56)}、アンモニア⁵⁷⁾、ジエチルアミン^{58,59)}、モルフォリン⁶⁰⁾、トリエタノールアミン⁶⁰⁾、ジメチルラウリルアミン⁶¹⁾などの例がある。中心金属は主に銅で、銅-トリエチルアミン-プロパノール⁵⁶⁾、銅-モルホリン-トリエタノールアミン⁶⁰⁾などの 3 成分系の組み合わせもある。ガス状のアンモニアは有効ではない⁵⁷⁾。配位子を同時に溶媒として用いる例が多く、ピリジン、DMSO^{22,23)}、DMF^{22~24)}、ヘキサメチルホスホルアミド (HMPA)^{22,23)} などがある。ピリジン以外の配位子の場合も、配位子比や触媒濃度によりカップリング様式が規制される²²⁾。たとえば *o*-ジクロロベンゼン溶媒中、CuCl-DMSO 系による 2,6-キシレノールの反応で、配位子比が小さいと C-O、C-C 共にほとんど起らないが配位子比が大きいと C-O カップリングが増加する。ただ、銅(II)-ピリジン錯体系ではモル比 Py/Cu = 10 程度でもかなりの重合収率であるのに比べ、モル比 DMSO/Cu > 70 でようやく重合収率が增大する。銅(II)-ピリジン錯体系と同様に、触媒濃度がたとえば (Cu)/(キシレノール) ≤ 0.3 のように低いと重合収率は減少する。また、初めに CuCl₂ を用いてテトラキス-ジメチルスルホキシド-銅(II)-テトラクロロ銅(II); {Cu[OS(CH₃)₂]₄}[CuCl₄] を合成しても活性がなく、CuCl-DMSO 系に酸素を吹き込んだ場合のみ活性を有する。DMF を溶媒かつ配位子とした系でも CuCl 濃度が小さいと C-C カップリングのみで、CuCl 濃度の増大と共に C-O カップリングも生起する。これらとは異なり、Cu-HMPA 系では配位子比のいかんによらず、C-C カップリングは起らず C-O カップリングのみとなる²²⁾。これらの現象の理由は明らかでなく、前述の配位子の諸作用を総合して考慮する必要がある。

以上は単座配位子の例であるが、キレート配位子では、銅と H₂N(CH₂)₆NH₂⁶²⁾、(CH₂NH₂)₂⁶²⁾、Me₂N(CH₂)₆NMe₂^{62,63)} などのアルキレンジアミン類の系、Mn-アセチルアセトン⁶⁴⁾、Co-ビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミン系^{19,65)}などが報告されている。Mn-アセチルアセトン系ではビス-アセチルアセトナート-Mn; [Mn^{II}(acac)₂]₂、トリス-アセチルアセトナート-Mn; [Mn^{III}(acac)₃]₂ などが活性で、他にトリス-ジピバロイルメタナート-Mn; [Mn^{III}(DPM)₃]₂、ビス-N-(サリチリデン)ベンジルアミン-Mn ヒドロキシド・2 水和物; [Mn^{II}(SABA)₂·OH·2H₂O] などによるキシレノールの反応が行なわれてい

る⁶⁴⁾。Mn キレート系では一般にクロロホルム単独溶媒ではジフェノキノンを生じ、ピリジン-クロロホルム混合溶媒を用いると重合体が生成する。

次に金属酸化物を酸化剤とした場合は、金属錯体とは異なって酸化剤として作用した後は再生しにくい。したがって単量体と当量あるいは当量以上を必要とする^{25, 26)}。PbO₂^{66~68)}, MnO₂^{69~71)}, Ag₂O^{21, 66)}, NaBiO₃²¹⁾, CrO₃²¹⁾ などの例がある。MnO₂ による反応はベンゼンまたは石油エーテル中で行なわれるが、銅(II)-ピリジン錯体系と同様に触媒濃度が低いと C-C、触媒過剰では C-O カップリングが主となる²⁰⁾。Ag₂O、PbO₂ の場合も同じことがいえる²¹⁾。

これらの金属酸化物による場合もアミン類、ナトリウムアルコラートなどの塩基性物質を共存させると重合が促進される^{21, 66)}。Ag₂O、PbO₂、NaBiO₃、CrO₃、HgO などにピリジン、2,6-ルチジン、トリエチルアミンなどを共存させて 2,6-キシレノール、2-ベンジル-6-メチルフェノールの反応が行なわれ、アミンの効果が検討されている²¹⁾。ピリジン添加により重合収率、重合度共に増加する。重合収率はアミン種によりあまり変わらないが重合度はかなり異なり、ピリジンで最高となる。Ag₂O-2,6-ルチジン系では良好な重合収率を与えるが、Cu-2,6-ルチジン系ではほとんど重合しない。これは銅の配位数が4であるため、ピリジン核の置換基が単量体の配位を妨げ、一方銀は2配位のため単量体の配位が立体的に妨害されないことによると考察されている。

ピリジン核上の置換基は、既述のようにフェノールの *o*-位の反応を妨害するほか、反応速度を減少させ、さらにカップリング様式にも影響をおよぼし⁹⁾、C-C カップリングを増加させる。反応速度の減少は、置換基の立体障害により銅-フェノールの配位が妨害されることによると説明できるが¹⁸⁾、カップリング様式が影響される理由は明らかでなく、電子の効果も関係すると考えられる。

以上の反応で触媒は溶液中または懸濁状態で用いられているが、懸濁状態の触媒によるキシレノールの連続的重合も試みられている^{61, 72)}。また興味あることに、高分子金属キレートをイオン交換樹脂のように用いることも試みられているが、まだ重合体を得るのに成功していない⁷³⁾。水溶液中におけるキシレノールの反応では、Fe(III)EDTA を用いたときは何の変化も認められないが、EDTA より立体障害、安定度定数 (log K_{Fe(III)L}) が共に小さい Fe(III)NTA を用いると系は濃紫色を呈し、錯体形成が認められるがカップリングしない。他

方、キレート剤を用いない Fe(III) イオンによっては速かに反応して主にジフェノキノンを生成する⁵⁴⁾ ([75]~[77] 式)。

芳香族アミン類の重合反応ではキレート剤は促進効果を有するが³⁵⁾、キシレノールでは却って妨害する。キレート剤の妨害効果として、(i) 立体障害、(ii) 中心金属の酸化電位を高め、配位能、酸化力を減少させる、などが考えられ、このためキシレノールの反応を妨害するのであろう。[77] 式の反応で、pH の低いところでは pH 増加と共に DQ 収率は増すが、これはキシレノールの酸解離促進に起因すると考えられる。DQ 収率が pH 1.9 付近で極大となり、以降 pH 増加と共に減少するのは、この領域では鉄のアコ錯体に OH⁻ が関与して不活性化するためと考えられる⁵⁴⁾。アミン類の重合の場合でもいえることだが、OH⁻ が鉄錯体に関与するような条件下では触媒不活性となる。

p-フェニレンジアミン (*p*-PD) の重合において、鉄キレート錯体の錯安定度と初期重合速度の関係からいずれの pH でも触媒活性は [78] 式の順となる³⁵⁾。一般に金属

は錯体形成によって酸化電位は増加し、[79] 式にした

$$E_c^0 = E_{aq}^0 - (0.059/n) \cdot \log(K_m/K_{m+n}) \dots\dots [79]$$

E_{aq}^0 , E_c^0 : 金属のアコイオンおよび錯体の標準酸化電位
 K_{m+n} , K_m : 高酸化状態および低酸化状態の金属錯体の安定度

がって高酸化状態が相対的に安定化されるため酸素による酸化速度は増加する。鉄とアミノポリカルボン酸との配位によっても酸化速度は増加し、安定度定数と立体障害の両観点から、酸化速度の順序は [80] 式となる⁵¹⁾。この順序は [78] 式の触媒活性の順とほぼ一致し、既述の

律速段階 (鉄の再酸化) を支持する。HEDTA と EDTA で大小が逆転しているのは鉄が6配位であるのに対し、EDTA は6座、HEDTA は5座配位子のため、混合錯体形成段階 ([48] 式) で HEDTA の K_1 が EDTA より

大きく、この効果によると考えられる。結局重合速度に $K(=K_1 \cdot K_2)$ が寄与すると考えられる ([81] 式) が、
 $v_p \propto v_0 \cdot K \dots\dots\dots [81]$

これは重合系の初期と平衡の電位差; $\Delta E(=E_{eq}-E_i)$ が重合速度と比例関係にあることから支持される⁵⁰⁾。

次に立体障害の大きい N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン (DPPD) は、キシレノールと同様にキレート剤の種類または有無により反応が異なる ([82]~[84] 式⁵⁹⁾)。この場合のキレート剤の妨害効果はキシレノールと同様に考えられる。

ルと同様に考えられる。

先に述べたようなキレート剤の妨害効果が考えられるにもかかわらず、フェニレンジアミン、アミノフェノールなどの重合においてキレート剤が促進作用を示すのは、次の作用が重要となり、不利な点を補って余りあるからといえよう。

(i) 単量体が活性な pH 領域 (pH>5) で鉄の加水分解を防ぎ触媒活性を保持する (混合錯体形成に寄与する)。

(ii) 重合の律速段階である鉄の酸素酸化 (触媒のリサイクル) を促進する。

V. 溶媒の作用

一般に金属イオン触媒による反応においては溶媒が重要な役割を有する。たとえば溶媒が配位能を有する場合、溶媒も触媒の成分となり、触媒作用に大きな影響をおよぼす。すなわち、金属-配位子 (M-L)、金属-溶媒分子 (M-S) の錯生成定数に応じて金属-配位子-溶媒分子 (L-M-S) の混合錯体を形成し、実際にはこれが触媒作用を果たしている場合がしばしばある。これまで述べてきた重合系で、ピリジン、DMF、DMSO、HMPA などは溶媒であると同時に配位子としても作用する。また配位能の弱い溶媒でも高誘電率溶媒は錯体の溶媒和、基質のイオン解離促進などの作用を有する。配位能が弱く誘電率が異なるベンゼン (誘電定数 2.3)、クロルベンゼン (5.9)、*o*-ジクロルベンゼン (7.5) の中で銅(II)-ピリジン錯体による 2,6-キシレノールの反応が行なわれているが、この場合は明確な差異は得られていない⁶⁾。ただ配位性のある HMPA 中での重合で、一部をジクロルベンゼンに置きかえると重合収率は急激に低下する。

これは HMPA の配位作用のみでなく、錯体の溶媒和、単量体との相互作用なども考慮すべきものと考えられる。また Mn-(acac)₃, Mn(DPM)₃ などの触媒系による場合も、ピリジン-クロロホルム混合溶媒では重合体を生成するが、ピリジンを含まないクロロホルムまたはベンゼン単独溶媒中ではジフェノキノンのみを与えるが⁶⁴⁾、ピリジンの作用については上と同様のことがいえよう。

無水の塩化第二鉄による 2,6-キシレノールの酸化はメタノール溶液中では全く進行しないが、水を添加する

とただちに反応して主としてジフェノキノンの赤色沈殿が生成し、ジフェノキノンの収率は水添加量の増加と共に増す⁶⁴⁾。これは鉄がアコ錯体となっ

てはじめて活性になるためと考えられるが、さらに水はキシレノールの酸解離を促進する作用も有すると考えられる。これに対してピリジン中の鉄イオンによっては C-O カップリングのみ生じしポリ (フェニレンオキシド) を生成する。このような水中とピリジン中のカップリング様式の差異についても配位子効果、溶媒効果を共に考えなければならない。

溶媒のもう 1 つの作用は、生成重合体を系外に析出させて生長をとめ、重合度を抑制することにある。キシレノールの重合系で、クロルベンゼン (良溶媒)-メタノール (貧溶媒)⁷³⁾、ベンゼン-DMF⁶²⁾ などの組合せで両溶媒の混合比により重合度が調節できる。また銅-ピリジン系によるポリ (アゾフェニレン) 生成において、重合体の良溶媒であるジメチルアセトアミド (DMAc) を用いると重合度が増加するほか、ピリジン単独溶媒では得られにくい重合体も得られるようになる⁷⁾。DMAc は配位子としても作用し、Cu-DMAc 系でも重合体を与え、構造: (DMAc)₂Cu(OH)Cl が推定されている。そしてピリジンと DMAc 混合系の Cu 触媒は平衡反応により銅(II)-ピリジン錯体、Cu-DMAc 両方の錯体を含むと考えられている。

VI. その他の特徴的な現象

1. カップリング様式の選択性に影響する因子 配位子の種類や有無、金属種、溶媒種などでカップリング様式が規制されることがわかっているが、配位子の役割りやカップリング様式が規制される理由に関してはほとんど研究されておらず、未解決の問題として残されている。従来の報告からキシレノールのカップリング様式を規制する因子をまとめると次のようになる。

(i) 触媒種, (a) 配位子の有無, (b) 配位子比, (c) 配位子の種類)

(ii) 溶媒, (iii) 触媒濃度, (iv) 反応温度

一般に金属塩による反応では C-C カップリングが優先するが, アミン系配位子を用いると C-O カップリングも生起するようになり, 配位子比が大きい程その割合が増加する^{5,6,22)}。金属酸化物でもやはり塩基性配位子が C-O カップリングを促進する²¹⁾。既述のように Hay らは配位子比によって触媒構造が異なり, このためカップリング様式が異なると考察しているが, 触媒構造とカップリング様式の関連については触れていない⁵⁾。

溶媒については前章で述べた。

銅(II)-ピリジン錯体系⁹⁾, Ag_2O ²¹⁾, PbO_2 ²¹⁾, MnO_2 ²⁰⁾ などによる場合, 触媒濃度が低いと C-C カップリング, 高いと C-O カップリングが主となるが, 理由は解っていない。MnO₂ による場合は, 触媒量が少ないとオリゴマーラジカルに対する単量体ラジカル量が多くなり, ジフェノキノン生成反応が相対的に多くなると考察されている²⁰⁾。

また一般に反応温度が高い程 C-C カップリングに有利となる。⁹⁾銅(II)-ピリジン錯体系による結果を表 7⁹⁾に示したが, Ag_2O , PbO_2 による場合も同じことがいえる。温度効果に関しては, 溶媒への酸素の溶解度の温度依存性などの問題もあり, 直接の関連づけは困難である⁹⁾。

結局, 反応条件によりカップリング様式が変化するという現象面はとらえられているが, これらの因果関係は複雑で一義的に関連づけることはできない。触媒系や反応条件の変化が, 反応系のどの要素に(たとえば触媒構造, 単量体との相互作用など), あるいは既述の素反応機構のどの段階に影響するのか考えてゆかなければならない。

表 7⁹⁾ カップリング様式におよぼす反応温度の効果

CuCl mol/l	反応 温度 (°C)	Rmax×10 ⁸ mol·l ⁻¹ ·min ⁻¹	酸素吸 収量 (%)	カップリングの割合	
				f_{c-o}	f_{c-c}
0.005	30	0.206	105	0.16	0.49
"	60	0.870	102	.01	.75
0.05	30	3.27	101	.465	.18
"	60	7.20	86	.11	.63

反応条件: 2,6-キシレノール, 0.2 mol/l; 配位子比 1.0; 無水MgSO₄, 0.2 mol/l; o-ジクロロベンゼン溶媒

2. フェノールの重合における成長機構 フェノール

の重合系では重合末期に急速な分子量増大が認められる⁷⁴⁾。また, 別に合成したキシレノール 2 量体または 3 量体は単量体が存在しなくても容易に重合するから普通

の重縮合反応と同じように逐次段階的に反応が進行すると推定されている⁷⁴⁾。重合の初段階はフェノキシラジカルの生成とその頭-尾カップリングによる 2 量化で, これは一般に支持されている⁷⁵⁾。

成長反応はオリゴマーラジカルどうしのカップリングによるが, この場合の詳細な機構については意見が対立している。Price らは単なるポリマーラジカルどうしの頭-尾カップリングを考えているが^{75,76)}, G.E. 社の研究者らは再配列 (redistribution) 機構^{9~12)}を提出している。後者は, ポリマーラジカルどうしのカップリングにより生成するキノールエーテル中間体が, [85] 式に示したように 2 つのラジカルへの再配列を続け, 最後に互

変異性 (tautomerism) により成長がとまる, とする内容である⁹⁾。構造式ではたとえば次のようになる¹⁰⁾。

Price の機構によると重合度は全て偶数となり, 再配列機構ではあらゆる重合度の連鎖が得られる。キシレノールの重合途中でトリメチルクロシランを添加し, 鎖端をトリメチルシリルエーテルにして重合を停止させ,

ガスクロマトグラフィーにより生成物を調べた結果, 重合の途中段階で 1,3 量体の存在が明らかとなり, 再配列機構が支持された⁹⁾。これに対し Price らは主にトリチ

ウム化した 2,6-キシレノールの重合結果からこの機構を否定している⁷⁰⁾。すなわち、4-位をトリチウム化した 2,6-キシレノールの重合では 23.1% の T が保持され、3-T の 2,6-キシレノールの重合では 16.4% の T が失われる。これはオリゴマラージカルのカップリング生成物がフェノニウム構造をとり、〔88〕式の径路 (a) に

よって直接 T を脱離するか、あるいは径路 (b) により T が 3-位に転移した後、3-位の H が T が脱離すると説明される。

これに McNelis らは反論し、〔88〕式の電荷間の距離は大き過ぎるし、再配列機構でも〔89〕式のように H⁺ 転移を考えれば Price らの結果は説明できるとしている²⁰⁾。

一方、Price らは次のように述べている。すなわち、この重合反応は塩基性溶媒 (ピリジン) 中で行なわれているから酸接触過程による H⁺ 転移は起りにくい⁷⁶⁾。また、*p*-フェノキシフェノール (キシレノール 2 量体) が 30°C で重合し、偶数重合度のオリゴマー (97.5% 4 量体 1% 単量体、3 量体) を与え、もっと高温 (110°C) ではじめて不均化が起り、60% 4 量体と 20% 単量体、3 量体を与えるという事実は頭-尾カップリング機構を支持すると述べている⁷⁵⁾。

その後、再配列に関する多くの研究が発表され、再配列機構が支持されている^{10~12, 78, 79)}。キシレノール 2 量体を無酸素下で CuCl₂·OCH₃·Py、ジフェノキノン、トリ-*t*-ブチルフェノキシル (TTBP) などの酸化剤と反応させて再配列を行なわせ、〔90〕式の平衡定数 (K_{22}) が求められている¹⁰⁾ (表 8)。また種々の置換基を有するフ

(ただし、 X_1, X_2, X_3 はそれぞれキシレノールの 1, 2, 3 量体)

キシレノールの 2 量体または 3 量体 (〔91〕式) が合成され、こ

表 8 キシレノール 2 量体の再配列

反応条件 (30°C)	生成物の比		K_{22}
	X_1/X_2	X_1/X_3	
18 hr N ₂ 中	4.5	8.3	2.44
" 真空中	"	8.0	2.54
2.5 hr N ₂ 中	4.7	8.6	2.58

これらの再配列反応が調べられている⁷⁸⁾。

$R_1, R_2 = H, Me, MeO, R_3, R_4 = H, Me, i-Pr,$
 $R_5 = H, Me, MeO, C_6H_5O$ などの組合せ

室温で再配列する 2 量体は全て頭部のフェノール核に置換基 R_1, R_2 があり、置換基がない場合は高温を要する。低部の芳香核の置換基 (R_3, R_4, R_5) はやはり再配列を促進し、またかさ高な置換基はやや促進する。さらにキシレノール 2 量体と種々の置換フェノールとの共再配列 (coredistribution) (〔92〕式) の有無が調べられている⁷⁸⁾。置換基効果には立体効果と電子効果があり、立体障害は *o*-置換基のみに認められるが、*t*-ブチル基までは立体障害とならない。電子

的効果がより重要で、ハロゲン、ニトロ基などの電子吸引基は再配列を阻害し、電子供与性基は促進する。再配列により生成する単量体は 2 量体の低部のフェノール (水酸基を有しない側) であるという事実はキノールエ

開始剤: 3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェノキノン (DQ), ベンゾイルルパーオキシドなど

ーテル中間体構造を支持する。

この再配列反応を利用した興味ある例は、PPO と種々の置換フェノールとの平衡反応による 4-hydroxyarylene ether の合成で^{12,79)} ([93] 式), このほか生成物をアセテートにして [94] 式の結果が得られている⁷⁹⁾。開始剤は DQ, BPO のほかに *o*-クロラニル, TTBP など

有効だが, *p*-ベンゾキノンや *p*-クロラニルは有効でない。副反応も生じし, たとえば DQ 開始剤系では 2,2',6,6'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニルが生じ, これが平衡に関与して副生成物を与え ([95] 式),

BPO 開始剤系では 4-ベンゾイル-2,6-キシレノールなどが副生する ([96] 式)。

ま と め

金属イオンの酸化還元作用を利用した酸化的重合反応により, 従来みられなかった新しい型の重合体が得られ, 特に PPO の優れた特性に関して多くの研究がなされている⁸⁰⁻¹⁰⁶⁾。しかしながら, 単量体の活性化やカップリングの機構, カップリング様式が触媒系によって規制される理由など, 本質的な問題は解明されていない。

著者らはこの種の重合反応の初期段階が酵素反応で

よく知られている Michaelis-Menten 式に基づいて取り扱えることに着目し, Michaelis 定数 (K_m), 反応速度恒数, 触媒のリサイクル速度などを求めてカップリング選択性との関連を考察した。中間で生ずる混合錯体の生成定数 (K_1) を $1/K_m$ に近似すると, 触媒系の Py/Cu 比が大きくなる程 (C-O カップリング選択性が増す程) K_1 が大きくなる結果となった¹⁰⁷⁾。触媒系が顕著にカップリング様式を規制する事実から, 活性種の少なくとも一方は触媒の配位圏に留ったままカップリングが行なわれ, K_1 とカップリング選択性の関連は単量体活性化時の電子状態に支配されるとする見解を支持するものであろう。

錯体形成によってメチレン水素さらにはメチル水素までもが活性化されることが最近わかってきており¹⁰⁸⁻¹¹⁰⁾, この種の活性化現象を重合反応に適用できればおもしろい。これらの問題は金属錯体の配位子の反応性という未開拓の領域を含んでおり, 錯塩化学の分野からのアプローチが重要であると考えられる。

最後に, 本稿の内容に関連する諸問題についてご討論を賜りました東京大学吉川貞雄助教授に深く感謝致します。

(昭和 45 年 1 月 9 日受理)

文 献

- 1) W.I. Taylor, A.R. Battersby, "Oxidative Coupling of Phenols" Marcel Dekker Inc., New York (1968)
- 2) A.S. Hay, H.S. Blanchard, G.F. Endres, J.W. Eustance, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 6335 (1959)
- 3) W.A. Butte, Jr., C.C. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 3567 (1962)
- 4) G.D. Staffin, C.C. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 3632 (1960)
- 5) H. Finkbeiner, A.S. Hay, H.S. Blanchard, G.F. Endres, *J. Org. Chem.* **31** 549 (1966)
- 6) G.F. Endres, A.S. Hay, J.W. Eustance, *J. Org. Chem.* **28** 1300 (1963)
- 7) H.C. Bach, *ACS Polymer Preprints* **7** 576 (1966); **8** 610 (1967)
- 8) L.L. Kotlyarevskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **10** 1854 (1964)
- 9) G.D. Cooper, H.S. Blanchard, G.F. Endres, H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 3996 (1965)
- 10) G.D. Cooper, A.R. Gilbert, H. Finkbeiner, *ACS Polymer Preprints* **7** (1) 166 (1966)
- 11) D.A. Bolon, *ACS Polymer Preprints* **7** (1) 173 (1966)
- 12) D.M. White, *ACS Polymer Preprints* **7** (1) 178 (1966)
- 13) A.S. Hay, G.F. Endres, *Polymer Letters* **3** 887 (1965)

- 14) A.S. Hay, *J. Polymer Sci.* **58** 581 (1962)
- 15) J. Petit and Francoise Laborie-Gardaix, *Compt. Rend.* **257** (22) 3407 (1963)
- 16) *Neth. Appl.* **6**, 503, 568 (1966)
- 17) A.S. Hay, D.M. White, *ACS Polymer Preprints* **10** (1) 92 (1969)
- 18) 原正, 小林盾夫, 工化 **72** 2270 (1969)
- 19) L.H. Vogt, Jr., J.G. Wirth, H.L. Finkbeiner, *J. Org. Chem.* **34** 273 (1969)
- 20) E. McNelis, *J. Org. Chem.* **31** 1255 (1966)
- 21) 原正, 児玉光博, 工化 **72** 2264 (1969)
- 22) 米沢貞次郎, 鶴谷滋, 土屋 昭二, 川村 尚, 工化 **71** 1007 (1968)
- 23) T. Yonezawa, S. Tsuruya, T. Kawamura, *J. Polymer Sci. B-6* 447 (1968)
- 24) V.V. Kopylov, A.N. Pravednikov, *Vysokomol. Soed., Ser. A* **1968** 1170
- 25) A.S. Hay, *USP* **3**, 294, 760 (1966)
- 26) I.I. Yukel'son, V.S. Glukhovskoi, L.V. Fedotova, *Vysokomol. Soed., Ser. B-10* 116 (1968)
- 27) C.S. Marvel, L.E. Olson, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 3089 (1957)
- 28) E.J. Goethals, C. Sillis, *Makromol. Chem.* **119** 249 (1968)
- 29) A.P. Terent'ev, Y.D. Mogilyanskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **103** 91 (1955)
- 30) K. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32** 777 (1959)
- 31) A.P. Terent'ev, Y.D. Mogilyanskii, *Zh. Obshchei. Khim.* **31** 326 (1961)
- 32) 金子正夫, 大村馨, 土田 英俊, 篠原 功, 工化 **72** 1788 (1969)
- 33) K. Wäthrich, S. Fallab, *Helv. Chim. Acta* **47** 1609 (1964)
- 34) 土田英俊, 金子正夫, 栗村 芳実, 工化 **72** 772 (1969)
- 35) 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)
- 36) Eishun Tsuchida, Masao Kaneko, Yoshimi Kurimura, *Makromol. Chem.* **132** 209 (1970)
- 37) Eishun Tsuchida, Masao Kaneko, Yoshimi Kurimura, *Makromol. Chem.* **132** 215 (1970)
- 38) 金子正夫, 崔奎碩, 土田 英俊, 篠原 功, 工化 **72** 2634 (1969)
- 39) 金子正夫, 大村馨, 初見隆久, 土田英俊, 篠原功, 栗村芳実, 工化 **72** 1792 (1969)
- 40) V.V. Korshak, A.M. Sladkov, Yu. P. Kudryartsev, *Vysokomol. Soed.* **5** 793 (1963)
- 41) A.S. Hay, *J. Org. Chem.* **25** 1275 (1960)
- 42a) A.S. Hay, *J. Org. Chem.* **27** 3320 (1962)
- b) A.S. Hay, *J. Polymer Sci.* **7** (A-1) 1625 (1969)
- 43) P. Kovacic, C. Wu, *J. Polymer. Sci.* **47** 45 (1960)
- 44) P. Kovacic, F.W. Koch, *J. Org. Chem.* **28** 1864 (1963)
- 45) P. Kovacic, R.M. Lange, *J. Org. Chem.* **28** 968 (1963)
- 46) P. Kovacic, A. Kyriakis, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 454 (1969)
- 47) P. Kovacic, J. Oziomek, *J. Org. Chem.* **29** 100 (1964)
- 48a) P. Kovacic, M.B. Feldman, J.P. Kovacic, J.B. Lando, *ACS Polymer Preprints* **9** (1) 85 (1968)
- b) P. Kovacic, J.S. Ramsey, *J. Polymer Sci.* **7** (A-1) 111 (1969)
- 49) 落合栄一郎, 平井英史, 工化 **72** 1785 (1969)
- 50) 金子正夫, 秋山 健, 土田 英俊, 工化 **72** 1796 (1969)
- 51) Yoshimi Kurimura, Ryoji Ochiai, Niro Matsuura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41** 2234 (1968)
- 52) 荒川高晶, 宮本鎮徳, 工化 **72** 1739 (1969)
- 53) V.V. Kopylov, A.N. Pravednikov, *Vysokomol. Soed., Ser. A* **1968** 2479
- 54) 金子 正夫, 大村馨, 土田 英俊, 篠原 功 **72** 778 (1969)
- 55) N.V. Onderzoekings-Institut Research, *Neth. Appl.* **6**, 503, 568 (1966)
- 56) T. Hori, S. Kataoka, H. Kodama, *USP* **3**, 384, 619 (1968)
- 57) Swiss Aluminium Ltd., *FP.* **1**, 504, 932 (1967)
- 58) W.F.H. Borman, *USP* **3**, 309, 340 (1967)
- 59) W.F.H. Borman, *USP* **3**, 313, 776 (1967)
- 60) G.E. Co. Ltd., *Neth. Appl.* **6**, 509, 470 (1966)
- 61) *Belg P.* 671, 384 (1966)
- 62) B.I. Yudkin, K.N. Oleinikova, I.I. Pirozhnikova, N.P. Soldatova, I.I. Korzhavina, K.M. Persikova, V.S. Kadyshcheva, V.N. Odnokov, *Plast. Massy* **1968** (8) 26
- 63) W.F.H. Borman, *USP* **3**, 392, 147 (1968)
- 64a) 庄野利之, 山野井邦彦, 松下隆之, 新良宏一郎, 工化 **70** 2062 (1967)
- b) 庄野利之, 高分子 **18** 374 (1969)
- 65) *Neth. Appl.* **6**, 609, 843 (1967)
- 66) H.M. Van Dort, C.R.H.I. De Jonge, W.J. Mijs, *J. Polymer Sci. C*, No. 22, 431 (1968)
- 67) M. Hedayatullah, D. Bouzard, L. Denivelle, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **264** 536 (1967)
- 68) E.J. McNelis, *USP* **3**, 260, 701 (1966)
- 69) E.J. McNelis, *USP* **3**, 272, 775 (1966)
- 70) E.J. McNelis, *USP* **1**, 101, 084
- 71) *Neth. Appl.* **6**, 507, 455 (1966)
- 72) Vollmeit, Bruno, Saatweber, Dietrich, *Angew. Makromol. Chem.* **1968** 2, 114; *C.A.* **64** (4) (1968) 10794a
- 73) J. Bialy, S. Penzek, *Polymery* **1967** 12 (5) 213
- 74) G.F. Endres, J. Kwiatek, *J. Polymer Sci.* **58** 593 (1962)
- 75) C.C. Price, *J. Paint Technology* **38** 705 (1962)
- 76) W.A. Butte, Jr., C.C. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 3567 (1962)
- 77) W.J. Mijs, *Tetrahedron* **23** 2253 (1967)

- 78) D.A. Bolon, *J. Org. Chem.* **32** 1584 (1967)
79) D.N. White, *J. Org. Chem.* **34** 297 (1969)
80) J.W. Eustance, *USP* 3, 292, 061 (1966)
81) A. Katchman, *USP* 3, 296, 509 (1967)
82) E.S. Jaskot, *SPE (Social Plastics Engrs) J.* **22** (5) 53 (1966)
83) *Neth. Appl.* 6, 600, 144 (1966)
84) E. Klaus, *USP* 3, 414, 536 (1968)
85) S. Schmukler, *USP* 3, 406, 147 (1968)
86) *Neth. Appl.* 6, 606, 421 (1967)
87) *Neth. Appl.* 6, 603, 071 (1966)
88) *Neth. Appl.* 293, 622 (1964)
89) A.S. Hay, *USP* 3, 262, 911 (1966)
90) A.S. Hay, *USP* 3, 262, 892 (1966)
91) P.G. Kelleher, L.B. Jassie, B.D. Gesner, *J. Appl. Polymer Sci.* **11** 137 (1967)
92) P.G. Kelleher, L.B. Jassie, *ACS, Div. Org. Coatings Plastics Chem. Preprints* **26** (2) 108 (1966)
93) R.T. Conley, W.M. Alvino, *ACS, Div. Org. Coatings Plastics Chem. Preprints* **25** (2) 149 (1965)
94) J.K. Gillham, R.F. Schwenker, Jr., *Appl. Polymer Symp.* No. 2, 59 (1966)
95) W.L. Archer, K.B. Boyer, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* **5** (2) 145 (1966)
96) R.T. Conley, *J. Makromol. Sci.* **A 1** (1) 81 (1967)
97) B. Miller, *J. Polymer. Sci.* **B 5** (1) 11 (1967)
98) M.L. Alashkevich, V.I. Mirimanova, *Prib. Tekh. Eksp.* **11** (6) 157 (1966)
99) V.I. Volosov, A.A. Zabrodov, V.E. Pal'chikov, F.A. Tsel'nik, *Prib. Tekh. Eksp.* **11** (6) 155 (1966)
100) I.J. Spilners, C.S. Tempalski, *USP* 3, 291, 732 (1966)
101) *BP* 1, 003, 431 (1966)
102) L.R. Stark, R.E. Hatton, *USP* 3, 245, 907 (1966)
103) T. Fujiwara, J. Sasaki (Mitsui Petro-Chem. Ind. Co. Ltd.), *Japan* 4276 (1967)
104) T. Fujiwara, J. Sasaki (Mitsui Petro-Chem. Ind. Co. Ltd.), *Japan* 4277 (1967)
105) A.S. Hay, A.J. Chalk, *Polymer Letters*, **6** 105 (1968)
106) H. Finkbeiner, A.T. Toothaker, *J. Org. Chem.* **33** 4347 (1968)
107) 金子正夫, 木村馨, 西出宏之, 土田英俊, 高分子19年会要旨 **19** (1) 138 (1970); *Makromol Chem.* (投稿中)
108) H. Yoneda, Y. Morimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 1737 (1967)
109) M. Sato, K. Okawa, S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Japan* **30** 939 (1957)
110) J.B. Terrill, G.N. Reilley, *Inorg. Chem.* **5** 1989 (1966)
111) D.E. Metzler, M. Ikawa, E.E. Snell, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 648 (1954)
112) A. Nakahara, S. Nishikawa, J. Mitani, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 2212 (1967)
113) D.A. Buckingham, L.G. Marzilli, A.M. Sargerson, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 2772 (1967)
114) D.A. Buckingham, L.G. Marzilli, A.M. Sargerson, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 4539 (1967)