総説

高分子金属錯体の機能性

白井汪芳*・北条舒正**

1. はじめに

選択性イオン交換樹脂および耐熱性、電導性などの機能性高分子の一部として発展してきた高分子金属錯体の化学は近年生体内金属錯体の役割の分子レベルでの解明¹⁾およびその応用化学的な立場から再び盛んになりつつある。最近、高分子合成化学において“仕事をする高分子”という観点から、いくつかの魅力ある機能性高分子が生まれ、これに関する総説²⁾や解説³⁾が多数見られるが、この中にもキレート樹脂や高分子錯体の特異性の一部がとり上げられている。

高分子金属錯体はルイス酸とルイス塩基の結合による酸塩基付加物および供与体受容体付加物が高分子中に形成されたとき、これを広義の高分子錯体 (Polymer Complex) と呼ぶならば、その中でルイス酸として金属または類似元素が選ばれた場合である。その生成過程から高分子配位子への化学反応によって得られる場合および低分子同志の反応から錯体高分子を形成する場合、配位高分子はこれに相当する、に分けられ、一般に配位高分子⁴⁾はまだ分子量も小さく高分子性は前者より低い。また結合の性質からウェルナー型と非ウェルナー型に分けられ、後者には有機金属ポリマー⁵⁾が属する。本稿では紙数の都合上高分子配位子と金属イオンとのウェルナー型錯体を中心に、錯体の生成および反応、配位状態にある高分子配位子の構造、反応性や環境から発現する機能について、特に最近の研究の紹介と展望を述べてみたい。要求される機能が高度であればあるほど金属錯体の設計や構造および性質が明確でなければならない。筆者の研究室では古くから生体内金属錯体の機能を意識して高分子金属錯体の基礎化学を系統的に研究しているが、これらについては拙稿⁶⁾を合わせて参考にして頂き、将来のこの種の研究に少しでも役立てて頂ければ幸いである。

2. 耐熱性と耐炎性

主鎖に金属を含む配位高分子の熱安定性^{7)~9)}は、①金属の配位数が2または4で直線二配位、または四配位平面構造を有する、②配位結合の共有性が高い、③キレート環を形成する、④配位子は共役系、⑤ポリマー全体の構造がシート状または連鎖ラダー型¹⁰⁾のとき、高いことが知られ配位構造の安定性が反映されるが、高分子配位子との錯体では錯生成による高分子鎖の捲縮構造や歪が、融解のエントロピー (ΔS) やエンタルピー (ΔH) を支配することおよび熱酸化に対する加速的触媒効果が熱安定性に影響を与える。このような効果は筆者らにより詳しく調べられた。ポリビニルアルコール (PVA) と Cu^{2+} を水溶液中アルカリ存在下で、配位子と Cu^{2+} のモル比 ($T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比) を色々変化させて合成し、純水で透析後30°Cで自然蒸発してキレートフィルムを作成した。^{10), 11)} 配位構造、溶液内の分子形態の検討から $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比が高くなるほど、特に1/32付近より図1のような分子内橋かけキレート構造により分子鎖が乱され、部分的に捲縮していることが予想された。^{12), 13)} このため結晶化が阻害されて融点が低下する。 Cu^{2+} を含まないPVAとの融点の差 ΔT_m と結晶化度 x_c は相関性がある結合する Cu^{2+} 量が増すほど高分子鎖の配列が乱され、 ΔS が増大し、 T_m が低下する。そのため熱分解の開始が起こる非晶部分が増加し分解温度も低下する。Freeman-Carroll 法で求めた熱主分解

図1 PVA- Cu^{2+} 錯体の分子内橋かけキレートモデル

Function of Polymer-metal Complexes

HIROFUSA SHIRAI* and NOBUMASA HOJO**

Faculty of Textile Science and Technology,
Shinshu University.

信州大学繊維学部 *助手(工博申請中)・**教授(工博)

図2 PVA-Cu²⁺ 錯体のTGA曲線
Cu²⁺吸着率; —: 0, — — —: 0.12,
- - - -: 9.39, - · - ·: 11.54 (%)

の活性化エネルギー (ΔE) は、著しく低くなる。しかも ΔT_m の低下が起こるよりもっと低い T_{Ca}/T_{HL} でも ΔE は低く、Cu²⁺ 錯体とその周辺高分子鎖の熱酸化に対する加速効果が予想された。熱分解ガスクロマトグラフィーによれば T_{Ca}/T_{HL} 比の増大につれて、一次分解ガスの著しい減少がみられる。このことは分解機構を変えるものと考えられ興味深い¹⁰⁾。PVA フィルムは Cu²⁺ アンミン錯体水溶液と不均一配位子交換でもキレート化できる¹⁰⁾が、Cu²⁺ イオンの配位を 0.2% 位にすると図2に示したように熱分解温度はわずかに向上する。この反応ではポリマー鎖がすでに固定化され、Cu²⁺ は少量では非晶部分に優先的に配位し熱分解から保護されるためと思われる。しかし吸着量が増すと熱安定性は低下する。これは前述と同様の効果によると思われる。類似した効果はポリペプチド系配位子の金属錯体¹⁶⁾、キレート橋かけしたポリエステル¹⁷⁾についても見いだされた。これに対し、高分子主鎖内へのキレート環形成は、高分子鎖の剛直性を増し耐熱性を向上させる。フェノール繊維¹⁸⁾、ジカルボンクロライドとジヒドロリドによるポリマー (1) のキレートフィルムや繊維の例がある^{19), 20)}。耐炎性についての研究はまだ少ないが、最近ポリテトラフルオロイオキサミドラゾン (PTO) (2) の種々のキレート繊維はすぐれた耐炎ポリマーであることが本誌に紹介されている²¹⁾。以上の条件を理解して高分子金属錯体を使うならば、耐熱性、耐炎性材料として必ずしも悲観的な要素ばかりではなく、む

しろ耐熱性ポリマーとしてもまた崩壊性ポリマーとしても十分に利用できる合目性を有しているといえよう。

3. 電導性と磁性

ポリフタロシアニンの金属キレートが興味ある電氣的性質を示すことは古くから知られ、配位高分子の電導性²²⁾については現在も研究が行なわれている。しかし配位高分子の分子量が小さく加工面での欠点があるがその実用化を難しくしている。このような点を補う上でも高分子金属錯体の電導性が測定されている。PVA と Cu²⁺, Ti²⁺ の錯体は規則構造の乱れが、フィルムの比抵抗 ($\log R$) を増加させ、やはり高分子鎖の規則性と拮抗となる²³⁾。ここではポリマーの規則性のある程度保持できる剛直リガンドの金属錯体に限って最近の研究を述べる。ビニルポリマーより変形し難いポリエチレンテレフタレートとエチレンジアミンと Mn(OAc)₂ などの金属塩をメカノケミカル的に反応させると主鎖中に -C=N- 基とキレートによる橋かけが起こり (3)、半導性が付与される¹⁷⁾。さらに剛いポリマー、クロラニルとベンジジンから得られる Mw2000 の配位子と Cu²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺ のキレート (4) は $\log R=14.4$ $\Delta E=1.1\text{eV}$ で配位子の $\log R=16.0, 1.1\text{eV}$ より低下する²⁴⁾が X が Cl のものでは Cu²⁺ 錯体の形式で $\log R=17$, $\Delta E=1.0\text{eV}$ が一けた増大する²⁵⁾。主鎖に平面のキレート配位子を含むポリ Schiff 塩基は興味あるものの 1 つである。5,5'-メチレンビスサリチルアルデヒドと o-フェニレンジアミンのポリ Schiff 塩基とその Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ などの錯体 (5) は古くから知られている²⁶⁾が、最近、G. Manecke はサリチルアルデヒドと 2,5-ジヒドロキシテレフタルアルデヒドから種々の高分子量 Schiff 塩基 (6) の合成を行ない Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, UO²⁺ キレートを得た。高分子配位子のみの $\rho_{298^\circ\text{K}}$ は $10^{-11} \sim 10^{-10} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\Delta E=0.9$

図3 PVA-Cu²⁺錯体の $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ と磁化率 χ の関係

～1.3 eV, キレートでは $10^{-10} \sim 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, ΔE 0.7～1.2 eV である。また低分子量子モデルより半導性がすぐれていることを報告した²⁷⁾。剛直性はしご状配位子が 4,5-ジクロロシクロヘキセン-1-ジオン-3,6-p-ベンゾキノンを塩素化して合成される化合物から得られ⁽⁷⁾ その Zn²⁺, Sn⁴⁺ 錯体は、配位子のみの抵抗を 4 ケタ小さくした²⁸⁾。フタロシアニン環を有する高分子量ポリマーは最も期待されるが、側鎖へフタロシアニン環をもつポリマー⁽⁸⁾ が得られた。しかし $\rho < 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, $\Delta E = 0.8 \sim 1.0$ eV で性能は劣る。筆者らは無水トリメリット酸とフタル酸無水物からの 2 および 4 官能フタロシアニンの縮重合から高分子量フタロシアニンの合成を行なっている³⁰⁾。またポリアクリロニトリルを金属塩と 610～670°C で熱分解した⁽⁹⁾ は $\rho = 10^{-9} \sim 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, Ag⁺, $10^{-2} \sim 10^{-1}$ をもつと云われる³²⁾。この他、圧電性³²⁾、光電導性³²⁾ も興味深い。金属錯体の磁性は配位結合の性質や構造を考える上で重要であるが高分子金属錯体についての研究は非常に少ない。PVA では -Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ などの錯体形成で反磁性から常

磁性に変化し、その磁化率 χ は $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ と直線関係にある³³⁾(図 3)。このようにポリマー中への錯形成により、電導性や磁性を付与でき、以下に述べる反応性と関連して、興味ある機能性に結びつく可能性もあろう。

4. 高分子触媒

高分子金属錯体の反応や触媒作用は金属錯体部のルイス酸としての反応および電子移動反応、配位状態にある近傍基の反応、高分子配位子の環境効果から発現する場合が多く、特異的である。このような点から近年高分子金属錯体の高分子触媒としての機能が注目され多くの総説³⁴⁾成書³⁵⁾がある。中でも生体内酸化還元酵素モデルに関するものが圧倒的に多く、つづいて加水分解、ラセミ化反応に対するものである。

4.1 酸化還元触媒

ジビニルベンゼンで橋かけしたポリスチレンスルホン酸樹脂の Ti³⁺, Cr³⁺ 吸着カラムによるベンジル、ベンゾインの還元などイオン交換樹脂の金属置換体が古い^{36,37)}。ペルオキシダーゼ、アスコルビン酸オキシダーゼモデルとして、例えば β -ジケトン(10)型銅キレート³⁸⁾、ポリアクリ

ルヒドロキサム酸 Cu²⁺ キレート³⁹⁾ (11), ポリ-4-ビニルピリジン (P4VP) Cu²⁺⁴⁰⁾ がある。筆者らは PVA-Cu²⁺ 錯体の過酸化水素分解機能を調べた⁴¹⁾。類似ポリマーと同様に Michaelis-Menten 型反応機構を示唆し、本系に対する pH 効果は図 4 に示したように、2つの段階になる初期は Cu²⁺ 錯体の生成に対する pH 依存性と一致し、図 1 のキレート構造の完成が活性を発現していることを示す。一定 pH での $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ の効果は系の Cu²⁺ 量を一定にして図 5 の結果を与える。

図4 PVA-Cu²⁺ 錯体による過酸化水素の分解反応に対する系の pH の影響
 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}=0.1$, $\mu=0.1$, 25°C
 ○: [Cu²⁺錯体] = 10⁻⁶ mol · l⁻¹
 ●: [Cu(OH)_n] = 10⁻⁸ mol · l⁻¹
 ○: PVA-Cu²⁺系に対する D₂₀₀

図5 1/Km に対する $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ の効果
 pH 10.5, $\mu=0.1$, 25°C
 [Cu²⁺] = 10⁻⁶ mol · l⁻¹

図6 PVA-Cu²⁺ 錯体による過酸化水素の分解機構

Cu²⁺ 錯体の生成定数¹²⁾ 系の粘度も同一の傾向を示すことが以前に明らかにされたが、Cu²⁺ による高分子鎖の捲縮構造が基質の濃縮をするため図6の電子移動を容易にするものと思われる。触媒活性に対するポリマー鎖の環境効果はポリ-α-アミノ酸とCu²⁺の錯体について詳しく検討されている。Pecht らはポリ-α,L-ヒスチジン(PLH)のCu²⁺錯体によるアスコルビン酸、ホモゲンチン酸など

の分子状酸素に対する強い酸化触媒作用が高分子配位子の電解質的な効果とイミダゾール基によるとした。^{12), 48)} 旗野らはポリ-α-Lリジン-Cu²⁺錯体のDL,L-ジオキフェニルアラニン(DOPA)の不整酸化が、高分子配位子のヘリックス構造に由来することを見出し、^{44), 48)} また平井らもポリ-(S),(R)-グルタミン酸-Ru(III)錯体によるアセト酢酸エチルの不整選択性(12)を二次構造が支配していることを見出している。⁴⁶⁾ ポリ-ε-カルボベンゾキシ-L-リジン-Cu²⁺錯体(13)による種々のアルコールに対する脱水

図7 ポリ-ε-カルボベンゾキシ-L-リジン-Cu(II) 錯体の構造
 : αヘリックス中へのCu²⁺の配位

素反応においてαヘリックス構造(図7)が大きな置換基の基質を近づけないために不活性であり、ヘリックスの立体障害的な効果を示した。⁴⁷⁾ ビタミンB₁₂のモデルコバロキシムとP4VP⁴⁸⁾(14)、およびP4VPとアクリルアミドの共重合体⁴⁹⁾による過酸化水素の分解と動力学、ポリリッパ塩基、スチレンジニルベンゼン共重合体にイミノジ酢酸を導入したNi²⁺、Co²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺キレートによるL-アスコルビン酸の酸化も行なわれている。⁴⁹⁾

カルボキシル化, アミノ基転位, ハロゲン化などがあるが, 高分子金属錯体ではまだ知られていないものが多い。また配位子反応の応用はより緻密な高分子の設計に有効であろう。

5. 高分子酸素担体

金属イオンの重要な機能の一つは酸素との付加物の生成であり, これは一種のラジカルで他の基質とさらに反応してゆく。分子状酸素を可逆的に取込んだり, 放したりする酸素担体 (Oxygen Carrier) は自然界では赤血球のヘモグロビン, 青い血液ヘモシヤニンが知られいずれもヘム核がタンパク質に結合した高分子金属錯体である。またある海産無脊椎動物では紫色の非ヘム系鉄タンパクも知られている。類似機能を期待した合成担体も数多く研究されている。^{70, 71)} 高分子化学の分野でも過酸化高分子⁷²⁾で二, 三知られるが, いずれも実用的にはまだほど遠い。(19), (20)のコバルト Schiff 塩基錯体は固体, 液体いずれでも酸素運搬能力を有し,⁷⁰⁾ 第二次世界大戦中純酸素を取り出すための手段として用いられたと伝えられている。⁷³⁾ 本項では Schiff 塩基やポルフィリンの類似構造を有するポリマーの最近の研究を紹介する。高分子量 Schiff 塩基については 2 で触れたが, 他に Takeishi, Okawara の (21),⁷⁴⁾ ポリアクロレインからのホルマゼン型ポリマー (22) の錯体ベンツアルデヒドからホルマゼン-Ni²⁺ポリマー,⁷⁵⁾ ポリ-N-メチル-N-(4' サリチリデンアニン) アクリルアミドのキレート (16),⁶⁷⁾ ポリビニルアミン, ポリエチレンイミン (PEI) からの Schiff 塩基 (23)⁷⁶⁾ がある。実際にポリ Schiff 塩基の Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Pd²⁺ 錯体では酸素の吸着能は Cu²⁺ < Co²⁺ < Ni²⁺, 水素に対しては Cu²⁺

< Co²⁺ < Ni²⁺ の序列が得られている。⁶⁰⁾ 天然のポルフィリン環をもつヘム (24) のビニル基やカルボン酸エステル基などをスチレンと共重合, および高分子反応でポルフィリン環を有するポリマーが得られる。この類似ポリマーも興味深い, この高分子はシステインの酸化や色素の光還元に対し触媒作用を有し CO で被毒する^{77, 135)}。ポルフィリン環への α -ヘリックスや, ランダムコイルのポリ- α -アミノ酸を結合させ補酵素的作用の検討^{78, 79)} や, メソヘミンとコポリマー (DL-フェニルアラニン-DL-グルタミン酸),⁸⁰⁾ 高分子電解質との電荷移動相互作用,⁸¹⁾ ポリ-L-リシン-ヘミン, ポルフィリン錯体が研究されている。フタロシアニン環はヘム核をもつモデルとして入手しやすいが, 筆者らはベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物とフタル酸無水物から新しい金属-ポリフタロシアニン (25) およびその加水分解物 (26) を得た。特に (26) は縮合系モノマーと高分子量フタロシアニンを得ることができ, 現在その機能を調べている。⁸²⁾

6. エネルギー変換機能

6.1 光エネルギーにより発現する機能

高分子金属錯体の光エネルギーにより発現する機能の一つは光酸化還元によるものであり、すでに感光性樹脂として古くから知られている。ポリアクリルアミドを Hg^{2+} で橋かけし、光をあてると Hg^+ になり不溶化する現象⁸⁹⁾ その逆のアクリル酸ポリマーの Hg^{++} 塩の光酸化で Hg^+ 橋かけと Hg^0 の生成による不均化反応の利用 (27) で感光材料が得られている⁹⁰⁾。PVA の錯体では $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ で Cr^{3+} 橋かけをしたもの、 SnO_4^{4-} , Ti^{4+} , MoO_4^{2-} , Hg_2^{2+} による弱い橋かけをし、色素と還元剤を加えた系への光照射による解重合⁸⁶⁾ pH 8 以上で安定な CrO_4^{2-} 錯体の +6 → +3 酸化反応が知られている⁸⁴⁾。ホトクロミックな高分子には水銀錯体が二、三報告されている。ナイロン繊維へ反応性のジクロロ-s-トリアジニル基をもつ水銀ジチゾンを導入

し次の反応のホトクロミック反応が見い出された⁸⁷⁾(28)。新しい水銀ジチオカルバゾネート型ホトクロミックモノマー (29), (30), (31) および種々の R 置換体の単独、共重合体のホトクロミック性が検討され、ポリマー中の非反応性セグメントの増加はレスポンスを高めることが見い出された⁸⁸⁾,⁸⁹⁾。その他、N-アクリルアミドメチルチオニオンポリマー - Fe^{3+} 系⁹⁰⁾、3-アリルサリチリデンアニリンと MM A または St 共重合体の液体窒素中でのホトクロミック挙動⁹¹⁾ が知られている。

光酸化や光還元により発光現象が見られる場合も多い。そのさい金属錯体の触媒的作用が有効である。ルミノールの化学発光は (32) 式で起こるが、金属錯体の触媒作用がまとめられている¹⁸⁾。ルミノールの高分子化⁹²⁾ (33) は発光作用が少なく実用的でないが、高分子金属錯体との複合系はそのレドックス触媒能から見ても興味深い。光 → 化学エネルギー変換の最も魅力ある生物系は光合成であろう。近年、資源化学的な面から空気中の CO_2 や N_2 の固定が着目されている。工業的に応用されるまではほど遠いと思うが、クロロフィル (34) を含むポリマーが二三知られている。光合成を意識して Seely はクロロフィルおよびその誘導体と 4-PVP の電荷移動錯体をニトロメタン溶媒中で調べ、その光に対する挙動を詳しく取扱っている⁹³⁾。クロロメチル化スチレンとクロロフィル残基の反応からクロロフィリンを含むビニル化合物 (35) が得られ各種のビニル化合物との共重合体が合成され、アスコルビン酸とファストレッド A の光還元が最近報告された⁹⁴⁾。

まだ、研究の浅い分野であるが、炭素源を得る機能としても今後注目すべきであろう。

6.2 メカノケミカル反応

W. Kuhn は PVA フィルムを酢酸ソーダ緩衝液中 Cu^{2+} と処理すると収縮し取去ると元の長さにもどることを見出した。これは 2 つの高分子または異なる高分子の部分でキレート橋かけが起こるためと考えた⁹⁵⁾。さらにこのキレートフィルムまたは繊維を O_2 と H_2 で酸化還元すると可逆的に伸縮する $\text{PVA}-\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ レドックス筋を試作しその機構を図 10 のように示した⁹⁶⁾。さらに、この系に対し、ゴム弾性の統計理論より弾性率に対する橋かけの影響を検討した⁹⁷⁾。筆者らは別に $\text{PVA}-\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_x\text{X}_2-$

図 10 Kuhn の $\text{PVA}-\text{Cu}^{2+}$ レドックス筋の伸縮機構モデル

図 11 PVA フィルム- $\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ -EDTA 系における伸縮挙動 ($\checkmark 2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ EDTA) $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 水溶液 25°C $\mu=0.1$ (K_2SO_4)

図 12 リン酸化 PVA- Cu^{2+} キレートモデル

EDTA ($\text{X}=\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$) 系でも伸縮することを見出し図 11 のメカノケミカルサイクルを得た⁹⁸⁾。この配位子交換筋は Cu^{2+} 以外では見られず、結合した Cu^{2+} イオン量と収縮率は一定関係にあった。収縮フィルムの微細構造¹⁵⁾や膜内への錯生成反応の進行機構¹⁰⁰⁾についても検討した。さらに PVA を部分的にリン酸化したホルマリン不溶化ポリマーは多数の金属アquo錯体水溶液中で収縮し、EDTA で弛緩する配位子交換筋となる。収縮率は金属イオンの種類によって

の序列となり、リン酸基と金属イオンとの錯化定数とほぼ一致し、収縮フィルムの IR スペクトルからもリン酸基に配位した図 12 の橋かけ構造が予想された。また同じフィルムの酸・塩基中和反応によるメカノケミカルサイクルより応答が速く、配位子交換筋の効率がよいことが明らかになった⁹⁹⁾。

7. 錯体の立体特異反応から発現する機能

金属錯体の配位子置換反応は迅速であるが、しばしば立体特異的である。金属イオンを吸着したイオン交換樹脂を他の配位子で交換させるとき、その安定度の差を利用して立体構造の分別が可能であり、これを配位子交換カラムと云う¹⁰⁴⁾。L-バリン-N-モノアセテート- Cu^{2+} 錯体とアミノ酸およびそのエステル (A^-, E^-) の混合錯体の生成は次式で示され L-の K_f は D-体の 3.5~3.6 倍である¹⁰¹⁾。

これをジニルベンゼンで橋かけしたクロロメチルステレンに導入し Cu^{2+} キレートを生成させる。pH 11 で DL

(36)

図13 Cu(L-Val MA)樹脂によるDLバリンの溶離
全バリンの溶出量 (A)
Dバリンの溶出量 (B)

図14 PVA-Cu²⁺系の $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ と析出ポリマーの
ジジオタクタ度 diad % の関係
pH 10.5, $\mu = 0.1$ (KNO₃), 25°C

-アミノ酸のNa塩つづいてエチレンジアミンを流入させる。(36)式の機構でD体が最初に溶出し、図13の結果が得られる。アミノ酸の種類による分割度はR基がバルキーなものほどイソプロピル基との反応で高くなる¹⁰²⁾。別にRozozhinはL-プロリンとクロロメチル化スチレンジビニルベンゼン共重合体-Cu²⁺カラムでDL-プロリンの分割を行なった。¹⁰³⁾

高分子金属錯体の生成反応はまた配位基の立体構造に影響される。ポリアクリル酸やポリメタクリル酸(PMA)のCu²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Na⁺の結合はポリマーの立体規則性で異なる。^{106), 107)} iSotact-PMAとDowx 50W-X8に吸着したCu²⁺の配位子交換速度はSyndioの1.5倍である。¹⁰⁸⁾ atact-PVA-Cu²⁺の生成も $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ が1/12以下では、シス、ゴーシュ位の1,3-グリコールと優先的にキレート生成し、図1の捲縮糸まり構造になると思わ

れるが、それ以上では粒子間橋かけやトランスOHとの配位も生ずるようになる。これによりCu²⁺キレートは析出するが、析出領域の $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ とジジオタクタ度(s%)の関係(Cu²⁺イオン脱離PVA)は図14となり、s%は初期析出物ほどわずかが高い。¹⁰⁹⁾ また均一な錯体溶液を十分稀薄でつくとCu²⁺キレートしたものはメンブランフィルターを通らないが未配位ポリマーは通過する。¹¹⁰⁾ このような方法によるポリマーの立体構造分別が、カラム法と合わせ可能で有役である。

8. 生物活性高分子の金属錯体

生体構成タンパク質¹¹¹⁾、核酸¹¹²⁾などの金属錯体は重要で研究例も多い。抗凝血性材料へパリンはカチオン性橋かけ剤で親水性ポリマーを橋かけし同時にへパリンで静電的に結合させると良い抗凝血性を示す。その意味でへパリンと種々のイオンの結合と生物活性が研究されている。アルカリ、アルカリ土類金属との結合の強さは、 $Ha^+ > K^+ > Mg^{2+} > Sr^{2+} < Ba^{2+} < Ca^{2+}$ の順でCu²⁺, Co²⁺ではもっと強く、ポリマーのコンホメーション変化が生物活性に影響する。¹¹³⁾ 医用高分子、医薬品、農薬などでも高分子錯体は有効なものがあるかもしれない。

9. その他

繊維工業へのキレート反応の応用は筆者の一人による解説¹¹⁴⁾もあるので、ここでは最近の研究を略述する。羊毛ケラチンへの金属錯体の形成は工業的にも生物学的な意義もあるが、Zr(IV),¹¹⁵⁾ Ti(III),¹¹⁶⁾ Hg(NO₃)₂などの水銀塩¹¹⁶⁾ Cu²⁺との反応と構造^{119), 120)} 性質が報告されている。特にCu²⁺はCOOH基および-SHとの錯体が形成され、-S-S-切断作用があることをESRから調べられ興味深い。¹¹⁷⁾ 絹繊維ではSn(IV)処理と耐熱性¹¹⁸⁾ 種々の金属塩吸着と光劣化防止作用^{119), 120)} 筆者らのフィブロイン-Cu²⁺, およびNi²⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Cu²⁺と主鎖イミノ基との配位繊維¹⁰⁾ セルロースでは化学修飾セルロースへの金属イオンの吸着などが知られている。¹²⁴⁾ 合成繊維ではナイロン6繊維へのアセト酢酸化とそのキレートの帯電防止効果¹²⁵⁾ PVA-Cu²⁺,¹²⁶⁾ Cr³⁺, Fe³⁺繊維¹²⁶⁾ Cr³⁺錯体の耐γ線抵抗性¹²⁷⁾の報告、特許がある。その他界面活性¹²⁸⁾ 接着性¹²⁹⁾ 紫外線吸収効果¹³⁰⁾ イオノマーとして¹³¹⁾ など工業的な改質に非常に広く応用されている。

10. おわりに

高分子配位子と金属イオンとのウエルナー型錯体において、錯体の生成や反応および配位状態にある高分子鎖の環境から発現する機能について最近の研究を中心に述べてきたが、工業材料、医用材料、有機試剤、分析試剤

から生体内金属錯体のモデルに至るまで実に広い周辺領域に金属錯体の化学が応用されることがわかる。特に生体内金属錯体の機能は最も魅力ある問題である。構造化学の進歩により錯体の構造や反応についてはかなり発展し基礎となろう。しかしそのまま分子レベルで生体内機能の解明に結びつけるには相当の飛躍があり、境域での高分子金属錯体の化学の重要性がここに一つある。その意味ではまだ基礎的研究は少なく、特に反応面では著しく不足している。今後一層発展し、そこから生体系でのすばらしい機能のほんの一部でも模倣し、応用することができ、また生物系では存在しなくても一層優れた有益な機能が見出されることを期待したい。その面で本稿が少しでも役立てばこの上もない幸である。広範な分野だけに、重要な文献やフィロソフィーの紹介を落としているかもしれないが、この点御容赦頂ければと思う。

文 献

- 1) R. Dessy, J. Dillard, L. Taylor, "Bioinorganic Chemistry" American Chemical Society, Washington, D.C. 1971. J. Peisach "Biochemistry of Copper" Academic, Press, New York (1966).
- 2) M. N. Hughes, "The inorganic Chemistry of Biological Process" John Wiley & Sons. (1972).
- 3) Gunther L. Eichhorn, "Inorganic Biochemistry" Elsevier (1973). 伊勢典夫, 井上祥平, 木下雅悦, 竹本喜一, 旗野昌弘共著; "高分子化学と生化学の境域" (化学同人) (1971). 中原昭次編; "錯体化学と生化学の境域" (南江堂) (1967). "生体高分子とイオン" (化学同人) (1968) など
- 4) 大河原信; 有合化, 25, 432 (1967). 化学増刊 33 p. 313 (化学同人) (1968). 繊維と工業 2, 624 (1968). 化学と工業 23, 194 (1970). 高分子科学の展望 3 (1972). p. 139. 竹本喜一; 化学, 20, 756 (1965). 高分子科学の展望 3 (1972). p. 97, 化学, 26, 857 (1971).
- 5) 大河原信; "高分子の設計 2" 高分子学会編, 培風館 (1972) p. 120. "高分子の化学反応 (下)" 化学同人 (1972). 化学と工業 26, 777 (1973). 竹本喜一; "近代工業化学 16" 朝倉書店 (1966). p. 363. "機能的な高分子" 朝倉書店 (1974).
- 6) 北条舒正; "合成高分子Ⅶ" 朝倉書店, 印刷中など.
- 7) 薩頭健吉; 生産と技術 25, (9) 14 (1973). Pittman, Chem. End. News, 1970, Dec 14, p. 36.
- 8) 白井汪芳, 北条舒正; 生産と技術 25, (9) 50 (1973). 北条舒正; 高分子加工 17, 766. 813 (1968). 18, 145 (1969).
- 9) 北条舒正; "高分子の耐熱性" 培風館, 1970, p. 117.
- 10) 鈴木彰, 北条舒正, 白井汪芳; 工業材料 17, (12) 73 (1969).
- 11) 北条舒正, 白井汪芳, 鈴木彰; 工化 69, 253 (1966). 72, 2040 (1969). 73, 1438, 2435, 2535, 2708 (1970).
- 12) 北条舒正, 白井汪芳, 飯田一彦, 福田雅修; 工化 73, 1862 (1970).
- 13) 白井汪芳; 日化, 1973, 384.
- 14) 北条舒正, 白井汪芳; 日化, 1972, 1316.
- 15) 白井汪芳, 北条舒正; 日化, 1972, 2223.
- 16) 北条舒正, 中条芳樹, 白井汪芳; 日化 27 秋期年会予稿集 (1972). p. 18. 投稿予定.
- 17) 白井汪芳; 日化, 1973, 390.
- 18) 北条舒正, 白井汪芳, 矢島照美, 仲村安善; 織学誌 27, 73 (1971).
- 19) C. Simionescu, C. V. Operea, C. Negureanu; Makromol Chem., 163, 75 (1973).
- 20) 北条舒正, 鈴木彰, 白井汪芳, 漆戸邦夫; 織学誌 22, 316 (1966).
- 21) A. H. Frazer, F. T. Wallenberger; J. Polymer Sci., A-1, 2, 1825 (1964).
- 22) H. Takahashi, M. Hasegawa; J. Polymer Sci., A-1, 6, 1449 (1968).
- 23) 笹岡作五郎; 繊維と工業 29, 412 (1972).
- 24) 三川礼; "高分子の電気物性とその応用" 高分子学会 (1972) p. 137. J. E. Katon 編, 土田英俊訳; "高分子有機半導体" 昭晃堂 (1972). 旗野昌弘; "有機半導体" (共立出版) 1968.
- 25) A. Y. Gelfman, E. F. Kryatkovskaya, R. G. Luzan, B. S. Skorovogotov; Vysokomolekule, Soedin., 5, 1534 (1963).
- 26) A. A. Berlin, N. G. Matveeva; ibid., 1, 1643 (1959).
- 27) L. A. Blumenfeld, A. A. Berlin; ibid., 1, 1647 (1959).
- 28) C. S. Marvel, N. Tarkoy; J. Amer. Chem. Soc., 79, 6000 (1957).
- 29) G. Manecke, W. E. Wille; Makromol Chem., 133, 61 (1970).
- 30) 井上博, 井本英二; 工化, 63, 2007 (1960).
- 31) G. Manecke; Makromol Chem., 154, 111 (1972).
- 32) 白井汪芳, 謙山和敏, 八木貞文, 北条舒正; 未発表.
- 33) H. A. Pohl, in Modern Aspect of the Vitreous State, Vol. 2, Butterworth London, 1962.
- 34) J. H. T. KHO, H. A. Pohl, J. Polymer Sci., A-1, 7, 139 (1969).
- 35) 白井汪芳 他; 未発表, (6).
- 36) 旗野昌弘, 野沢庸則; 日化, 92, 71 (1971). 旗野昌弘; 有合化 24, 453 (1966). 高分子 22, 139 (1973). 生物物理 10, 202 (1970). 清水剛夫; 触媒 14, 53 (1972). 西出宏之, 土田英俊; 高分子 22, 131 (1973). 国武豊喜; 高分子 21, 347 (1971). 竹本喜一; 20, 756 (1965). 生産と技術 23, (1), 7 (1971).
- 37) 成田耕造, 今西幸男, 崎山文夫; "酵素と高分子触媒" 化学同人 (1972) など.
- 38) H. Dalibor; Chem. Ber., 91, 1955 (1958).
- 39) du Pont, U. S. P.; 3354212 (1967).
- 40) 能勢義紀, 旗野昌弘, 神原周; 工化, 69, 566 (1966).
- 41) T. Nozawa, Y. Nose, M. Hatano, S. Kambara; Makromol Chem., 112, 73 (1968).
- 42) N. A. Vergerova, Y. E. Kirsh, V. A. Kavanov; Vysokomol. Soed., AB, 2509 (1971).
- 43) 北条舒正, 中条芳樹, 白井汪芳; 投稿予定.
- 44) I. Pecht, A. Levitzki, M. Anbar; J. Amer. Chem. Soc., 89, 1587 (1967).
- 45) A. Levitzki, I. Pecht, A. Berger; J. Amer. Chem. Soc., 94, 6844 (1972).
- 46) M. Hatano, T. Nozawa, S. Ikeda, T. Yamamoto; Makromol Chem., 141, 11 (1971).
- 47) T. Nozawa, M. Hatano; Makromol Chem., 141, 21, 31 (1971).

- 46) H. Hirai, M. Komiyama, T. Toshima; *J. Polymer Sci.*, **B9**, 789, 883 (1971).
- 47) R. C. W. Welch, H. F. Rase; *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **8**, 389 (1969).
- 48) T. Sasaki, F. Matsunaga; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2440 (1968).
- 49) Y. Hohokabe, N. Yamasaki, *ibid.*, **44**, 738 (1971).
- 50) 浅岡佐和夫, 山下久, 上原勝也, 荒井弘道, 功刀泰範; 触媒, **15**, 109 (1973).
- 51) 稲木良昭; 生産と技術, **25**, (9) 30 (1973).
- 52) 井本 稔; 化学増刊, **53**, 23 (1972).
- 53) K. Takemoto, M. Imoto; *Cellulose, Chem. and Technol.*, **3**, 347 (1969).
- 54) K. Takemoto, M. Kondo, T. Iwasaki, M. Imoto; *Makromol Chem.*, **112**, 110 (1968).
- 55) 井本 稔; 三洋化成ニュース, No. 219, April 1 (1972).
- 56) 三崎敏一, 大津隆行; 工化, **74**, 1005 (1971).
- 57) J. J. Laverty, Z. G. Gardlund; *J. Polymer Sci.*, A-1, **243** (1971).
- 58) S. L. Davydova, N. A. Plate, V. A. Kargin; *Russian. Chem. Rev.*, **37**, 984 (1968).
- 59) E. Tsuchida, M. Kaneko, H. Nishide; *Makromol Chem.*, **164**, 203 (1973).
- 60) F. Cramer, *Ber.*, **84**, 851 (1951).
- 61) N. Hennrich, F. Cramer; *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1121 (1965).
- 62) R. Breslow, L. E. Overman; *ibid.*, **92**, 1075 (1970).
- 63) Y. Matsui, K. Toyoaki, Y. Date; *Bull. Chem. Soc., Japan* **45**, 3229 (1972).
- 64) P. Desantis, L. Dilario, G. Lamanna, S. Marosetti, M. Savino; *Biopolymer*, **12**, 423 (1973).
- 65) 野沢庸則, 旗野昌弘, 神原周; 工化, **72**, 373 (1969).
- 66) Y. Moriguchi; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2656 (1966).
- 67) T. Nozawa, Y. Akimoto, M. Hatano; *Makromol Chem.*, **158**, 21 (1972).
- 68) K. Toi, Y. Izumi, S. Akabori; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1422 (1962). **36**, 734, 739, 829 (1963).
- 70) L. H. Vogt, H. M. Faigenbaum, S. E. Wiberley; *Chem. Revs.*, **63**, 269 (1963).
- 71) J. A. Connor, E. A. V. Ebsworth; *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, **6**, 279 (1964).
- 72) R. C. Schulz; *Makromol Chem.*, **40**, 16 (1960).
- 73) R. F. Steward, P. A. Estep, J. J. S. Sebastian, U. S. Bur. Mines. Inform. Circ. No. 7906 (1959).
- 74) M. Takeishi, M. Okawara; *Polymer Letter*, **8**, 829 (1970).
- 75) Y. Kurusu, H. Yoshida, M. Okawara; *Makromol Chem.*, **143**, 73 (1971).
- 76) C. Decoene, Ph. Teyssie, *J. Polymer Sci.*, **57**, 121 (1962).
- 77) W. Lautsh; *J. Polymer Sci.*, **8**, 191 (1952).
- 78) W. Lautsh; *Kolloid Z.*, **138**, 129 (1954). **141**, 132 (1955).
- 79) W. Lautsh; *Monatsh Chem.*, **88**, 432 (1957). *Z. Naturforsch.*, **13b**, 48 (1957).
- 80) K. D. Kopple, R. R. Miller, T. C. Muller "Polyamio-acid, Polypeptide and Protein" Wisconsin Press. (1962).
- 81) 大久保恒夫, 伊勢典夫; 日化 第29秋期年会 2 H 20 (1973).
- 82) 北条舒正, 八木貞文, 白井汪芳, 鈴木彰; 第22回高分子年会講演 1973.
- 83) G. Oster, *J. Polymer Sci.*, **48**, 321 (1960).
- 84) M. Sasaki, K. Honda; *Bull. Soc. Photo Sci. Japan*, **20**, 18 (1970).
- 85) S. Suzuki, K. Sugita; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 641 (1971). **45**, 1921 (1972). *Bull. Soc. Phot & Tech. Japan*, **35**, 38 (1971). *Polymer J.*, **2**, 283 (1971).
- 86) G. K. Oster, USP 3097097 (1959). 3074794 (1954).
- 87) W. H. Poster, Jr. J. Kazan; *Text. Res. J.*, **37**, 376 (1967).
- 88) H. Kamogawa; *J. Polymer Sci.*, A-1, **9**, 335 (1971).
- 89) H. Kamogawa, H. Watanabe, *J. Polymer Sci.*, A-1, **11**, 1645 (1973).
- 90) 鴨川 博; 繊維と工業 **1**, 535 (1968). 画像と技術 **3**, 63 (1971).
- 91) J. E. Kovacic, *Fr.* **1**, 566867, *Chem. Abst.*, **22**, 13404w (1970).
- 92) Y. Yamamoto, S. Omori, N. Sugiyama; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1693 (1967).
- 93) G. R. Seely, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2091 (1967). **74**, 219 (1970). **75**, 1667 (1971). **76**, 172 (1972).
- 94) H. Kamogawa; *Polymer Letter*, **10**, 711 (1972).
- 95) W. Kuhn, *Kolloid Z.*, **182**, 40 (1962).
- 96) W. Kuhn, *J. Chim. Physique*, **59**, 103 (1972).
- 97) W. Kuhn, I. Toth, H. J. Kuhn; *Makromol Chem.*, **60**, 77 (1963).
- 98) 北条舒正, 白井汪芳, 亀山義夫, 長崎健雄, 市川信三; 工化, **74**, 269 (1971).
- 99) 北条舒正, 白井汪芳, 森輝雄; 工化, **74**, 273 (1971).
- 100) 白井汪芳, 吉田雅雄, 桜井浩美, 北条舒正; 日化, **1973**, 1206.
- 101) B. E. Leach, R. J. Angelici; *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6296 (1969).
- 102) R. V. Snyder, R. J. Angelici; *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2660 (1972).
- 103) S. V. Rogozhin, V. A. Davankov; *Chem. Comm.*, **1971**, 490.
- 104) 舟坂渡, 藤村一美; 化学の領域 **25**, 1097 (1971).
- 105) L. Constantino, V. Crescenzi, F. Quadriorgio, V. Vitagliano; *J. Polymer Sci.*, A-2, **5**, 771 (1967).
- 106) J. J. O'Neill, E. M. Loebl, A. Y. Kadanian, H. Morawetz; *J. Polymer Sci.*, A-3, 4201 (1965).
- 107) H. Morawetz, A. Y. Kadanian; *J. Phys. Chem.*, **70**, 2995 (1966).
- 108) C. David, A. D. Pauw, G. Geusleens; *J. Polymer Sci. C*, **319** (1969).
- 109) 北条舒正, 白井汪芳, 中条隆雄; 日化, **1972**, 1518.
- 110) 白井汪芳; 未発表.
- 111) E. Breslow; "Inorganic biochemistry" elsevier (1973). p. 227 など.
- 112) 竹本喜一, 白井汪芳; 化学の領域 **27**, 508 (1973) など.
- 113) B. Lages, S. S. Stivala, *Biopolymer*, **12**, 127 (1973). *Arch Biochim. Biophys.*, **122**, 40 (1967).

- 114) 北条舒正; 繊維と工業 2, 475 (1969).
 115) S.H. Laurie; *Text. Res. J.*, 36, 476 (1966). 38, 1140 (1968).
 116) M. Friedman, C. Harrison, W. H. Word, H. P. Lundgren; *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 377, 2183 (1973).
 117) S. Kokot, M. Feughelman, R. M. Golding; *Text. Res. J.*, 42, 704 (1972). 43, 146 (1973).
 118) 小出直人; 日蚕誌 40, 387 (1971).
 119) 清水晃, 会田源作; 織学誌 26, 316 (1970). 27, 182 (1971).
 120) 清水晃, 会田源作; 日蚕誌 38, 16 (1969). 39, 104 (1970).
 121) 北条舒正, 白井汪芳, 大和公子, 高山公子; 工化 72, 470 (1969). 織学誌 22, 527 (1966). 25, 365 (1969).
 122) 北条舒正, 白井汪芳, 仲村安善; 日化 91, 833 (1970). 織学誌 27, 35 (1971).
 123) 竹下寿雄, 宮内徳之, 吉川正人; 高分子化学 27, 906 (1970).
 124) 寺田進, 近藤紘一, 上田那須雄, 竹本喜一; 高分子化学 29, 500 (1992).
 125) 北条舒正, 白井汪芳, 福田雅修, 亀山義夫; 日特公, 昭 47-22098 (1972).
 126) 山本巖, 幸坂享, 足利直雄; 日特公, No. 31375 (1972).
 127) S. Suzuki, K. Aisaka; *Bull. Soc. Phof. Soc. Japan.*, 12, 13 (1962).
 128) 竹下寿雄; 日特公, No. 18019 (1971). 油化学 19, 984 (1970). 21, 416 (1972).
 129) 大和田康重, 渡辺武; 日特公, 46-22993 (1971).
 130) V. A. Engelhardt, H. E. Winberg. USP., 2961426 (1960).
 131) H. Matsuda, H. Dohi; *J. Appl. Polymer. Sci.*, 17, 1941, 2289, 2877 (1973).
 132) 山本静護, 野沢庸則, 旗野昌弘; 高分子年次大会予講集 I (1972). p. 116.
 133) 山本静護, 野沢庸則, 旗野昌弘; 高分子年次大会予講集 II (1972). p. 117.
 134) 尾嶋平次郎; 化学 19, 862 (1964).
 135) 旗野昌弘; 化学と工業, 18, 926 (1965)

(昭和49年1月25日受理)

— 予約受付開始! —

1974年版 化 織 ハ ン ド ブ ッ ク

B 6 判 上質紙使用 オフセット印刷 504 頁 定価 1,200 円 (送料当方負担)

73年版は早々に売切れとなり、大変ご迷惑をおかけいたしました。内容を一新し、さらに使いよくなりました74年版をお早めにお申込み下さい。

〈編 集〉 化織ハンドブック編集委員会

〈主要内容〉 統 計 編

1. 日本経済の動向と繊維産業 2. 設備 3. 資材 4. わが国の生産 5. 世界の生産
 6. わが国の貿易 7. 世界の貿易 8. 消費・価格 9. 経営・労務

資 料 編

1. 繊維の分類・性能 2. 製造工程・原単位 3. 法令 4. 内外化学繊維工業史
 5. 内外化学繊維製造会社一覧表 6. 内外化学繊維主要商標名一覧表 7. 化学繊維
 関係用語の説明

〈主要新収 録 項 目〉 繊維品輸入高, 主要国化学繊維輸出マトリックス, 主要国化学繊維貿易, 綿紡8社の業績推移, 公害関連法令

☐お問合せ・お申し込み☐

- 〒103 東京都中央区日本橋室町3の3 (三井別館)
 日本化学繊維協会化織月報刊行会 (TEL) (03) 241-2311 (代)
 〒541 大阪市東区瓦町5-39 (化織会館)
 日本化学繊維協会大阪事務局 (TEL) (06) 231-6781 (代)
 〒450 名古屋市市中村区泥江町1-24 (中経ビル)
 日本化学繊維協会名古屋事務局 (TEL) (052) 582-0541 (代)