ポリメタクロイルアセトン・銅錯体の触媒作用^{*1,*2}

(昭和43年9月30日受理)

野沢 庸則^{*3}・篠野 昌弘^{*3}・神原 周^{*4}

ポリメタクロイルアセトン・銅錯体 (I) の触媒作用が過酸化水素の分解反応について研究された。(I) の触媒活性はその低分子類似体であるアセチルアセトン銅錯体 (II) に比較して増大することが見出された。また (I) のポリメタクロイルアセトンの分子量が 6000 のもの、および 10000 のものについては、触媒活性は分子量の大きいものの方が大きかった。(I) および (II) の銅イオンとの錯体形成を pH 滴定により Bjerrum の方法を改良して解析し、系に存在する錯体化学種を推定しその錯体の生成定数を求めた。そして系に存在する錯体化学種と触媒活性との対応から、触媒活性種が CuL^+ (銅イオンにリガンドが一つだけ配位したもの) であること、およびこの CuL^+ の触媒活性がリガンドの分子量の大きいものほど大きいという知見を得た。

1 緒 言

高分子・金属錯体はその基本構造単位である低分子・金属錯体にはない、あるいはそれとは異なった触媒活性を持つことを、著者らは数多く見だし報告してきた¹⁻⁷⁾。この高分子・金属錯体特有の触媒作用の原因について分光化学的、速度論的および錯体化学的研究が続けられ、高分子・金属錯体において形成される錯体と低分子・金属錯体において形成される錯体とは性質および構造が大いに異なっていることが示唆された。すなわち、形成される錯体は高分子金属錯体の方が低分子・金属錯体のものより同じ条件では金属当りに配位している配位子の数が少なく⁸⁾、また結合も弱くなっている^{3,4)}。この相違が触媒活性に反映し触媒活性の増大となって現われるのであろう。この報文では高分子リガンドとしてポリメタクロイルアセトンを用い、低分子類似体としてアセチルアセトンを用いた場合の銅錯体に関する研究結果を報告する。ポリメタクロイルアセトン銅錯体は、ジオキサン-水の混合溶媒に溶解するから触媒反応を均一系で行なうことができ、したがって定量的議論が可能となった。この点が前報までに報告した高分子金属錯体の研究と異なるところである。

2 実 験

2-1 ポリメタクロイルアセトンの合成

メタクロイルアセトンは文献の方法⁹⁾を若干改良し反応溶媒に

- *1 この報文を「高分子金属錯体に関する研究(第5報)」とする。
 *2 前報(第4報)、山本隆一、野沢庸則、篠野昌弘、神原 周、工化、70, 764 (1967)。
 *3 Tsunenori NOZAWA, Masahiro HATANO 東北大学非水溶液化学研究所：仙台市片平丁。
 *4 Shu KAMBARA 東京農工大学工学部：東京都小金井市中町。
 1) 能勢義紀、篠野昌弘、神原 周、工化、69, 566 (1966)。
 2) Y. Nose, M. Hatano, S. Kambara, *Makromol. Chem.*, 98, 136 (1966)。
 3) 篠野昌弘、能勢義紀、野沢庸則、神原 周、工化、69, 571 (1966)。
 4) T. Nozawa, Y. Nose, M. Hatano, S. Kambara, *Makromol. Chem.*, 112, 73 (1968)。
 5) 山本隆一、野沢庸則、篠野昌弘、神原 周、工化、70, 760 (1967)。
 6) 山本隆一、野沢庸則、篠野昌弘、神原 周、工化、70, 764 (1967)。
 7) M. Hatano, T. Nozawa, T. Yamamoto and S. Kambara, *Makromol. Chem.*, 115, 1, 10 (1968)。

ジオキサンを用いて合成した (bp 70.0~71.0°C/17 mmHg, $n_D^{25}=1.5091$)。アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として用い、減圧封管重合でメタクロイルアセトンを重合した。

2-2 pH 滴定

滴定装置は前報⁵⁻⁷⁾と同じ、ジャケットの付いた二口のフラスコを用いた。滴定は恒温、室温下で行なった。方法は一定量のポリメタクロイルアセトンを滴定容器にとり、ジオキサン 80 ml を加え完全に溶解した後、蒸留水 20 ml, 硝酸ナトリウム 10 mg-mol, 硝酸銅 0.1 mg-mol を加えかきまぜる。pH を測定し平衡になったことを確かめ、一定量の 0.1 N カセイソーダを加え pH を測定する。さらにこの操作を繰返す。系に加えた銅イオン濃度 ($T_{\text{Cu}^{2+}}$) は常に一定で 1.00×10^{-3} mol/l とした。温度は 20°C で行なった。

2-3 過酸化水素の分解反応

pH 滴定を途中まで行ない所定の pH 値になったところで一定量の過酸化水素水溶液を加え反応を開始する。一定時間ごとに反応液 1 ml を分取し、ヨウ化カリウム法⁹⁾により残存過酸化水素の量を定量して反応を追跡した。

3 結 果

3-1 ポリメタクロイルアセトンの合成

通常のラジカル重合で塊状重合および溶液重合を行ない、表1の結果を得た。

得られた重合体をジオキサン-メタノール系で再沈殿精製を2回行ない恒量となるまで減圧下で乾燥した。この重合体の赤外吸収スペクトルを図1に元素分析値を表2に示した。

表1 ポリメタクロイルアセトンの合成

実験番号	溶 媒	触 媒	モノマー (ml)	温 度 (°C)	時 間 (day)	分子量 ^{*6}	収 量 (g)
P-1	ジオキサン	AIBN	5	60	4	6000	4.09
P-2	無	"	"	"	1	10000	3.99

表2 ポリメタクロイルアセトンの元素分析値

計算値 ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ としての)	C (66.53%)	H (8.01%)
P-1	C (66.01%)	H (7.99%)
P-2	C (66.52%)	H (8.00%)

- 8) M. T. Teyssie, P. Teyssie, *J. Polymer Sci.*, 10, 253 (1961).
 9) 柴田雄次, “無機化学全書Ⅲ, 酸素族”, 丸善 (1951) p.184.
 *6 Vapor Pressure Osmometer (Mechrolabo 社製) で測定した値である (溶媒ベンゼン)。

図1 ポリメタクロイルアセトンの赤外吸収スペクトル

3.2 pH 滴定曲線

pH 滴定の結果を図2～図5に示した。ここでAはアセチルアセトンを示す。おのこの滴定条件は図に示した。

図2 pH 滴定曲線 (リガンドのみ)

a: A, b: P-1, c: P-2

図3 pH 滴定曲線 ($T_{Cu^{2+}}/T_{HL}=0.70$)

a: A, b: P-1, c: P-2

図4 pH 滴定曲線 ($T_{Cu^{2+}}/T_{HL}=0.55$)

a: A, b: P-1, c: P-2

図5 pH 滴定曲線 ($T_{Cu^{2+}}/T_{HL}=0.40$)

a: A, b: P-1, c: P-2

3.3 過酸化水素の分解反応

3.3.1 過酸化水素初濃度と分解初速度の関係 ポリメタクロイルアセトン銅錯体の過酸化水素分解反応に対する触媒活性を過酸化水素の初濃度を変えて測定した結果を図6に示した。

3.3.2 各種リガンドの効果 過酸化水素初濃度 0.05 N で各種リガンドの銅錯体を触媒に用いた過酸化水素分解反応の結果を図7に示した。

4 考 察

4.1 pH 滴定曲線の解析

図2～図5の pH 滴定曲線の縦軸は pH メーターの読み(pH_m)

図 6 過酸化水素の分解反応(初濃度と初速度の関係)

図 7 過酸化水素の分解反応(1次プロット)

(a, a-x はそれぞれ時間 0, T における過酸化水素の濃度)

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
リガンド	A	A	A	P-1	P-1	P-1	P-2	P-2	P-2
TCu^{2+}/T_{HL}	0.40	0.55	0.70	0.40	0.55	0.70	0.40	0.55	0.70

である。この値は混合溶媒中では液間ポテンシャル等のため活量にもとづく真の pH 値とは異なる。pH_m を Hoeschele らの方法¹⁰⁾を用いて次式のように補正し真の pH 値とした。

$$pH = pH_m + 1.76 \quad (1)$$

pH 滴定曲線を Bjerrum の方法¹¹⁾を改良した次の方法で解析した。

ポリメタクロイルアセトン・銅イオン系では、式(2)および式(3)が考えられる。

これは平衡反応がおこる pH 値がポリメタクロイルアセトンの pK 値よりもずっと低い値であることから考えた。ここで、HL

はリガンドを示す。式(2)および式(3)の平衡定数をそれぞれ b_1 , b_2 とすると、

$$b_1 = [CuL^+][H^+]/[Cu^{2+}][HL] \quad (4)$$

$$b_2 = [CuL_2][H^+]/[CuL^+][HL] \quad (5)$$

となる。Bjerrum の生成関数 $\bar{n}$ は

$$\bar{n} = ([CuL^+] + 2[CuL_2])/T_{Cu} \quad (6)$$

で定義される。式(6)に式(4)と式(5)を代入して整理すると、

$$\bar{n} = \{b_1[HL]/[H^+] + 2b_1b_2([HL]/[H^+])^2 / \{1 + b_1[HL]/[H^+] + b_1b_2([HL]/[H^+])^2\} \quad (7)$$

となる。したがって $\bar{n}$ を $p([HL]/[H^+])$ に対してプロットすると $\bar{n}=1$ のときの $p([HL]/[H^+])$ の値から $b_1 \times b_2 (\equiv B)$ が求まり、 b_1 と b_2 の分離率 $\chi^{11)}$ が十分大きければ $\bar{n}=1/2$ の $p([HL]/[H^+])$ の値から b_1 が求まる。

さて $\bar{n}$ は定義により、

$$\bar{n} = (T_{HL} - [HL] - [L^-])/T_M \quad (8)$$

と表わされる。ここで、 T_{HL} , T_M は滴定系に加えられたリガンドおよび金属イオンの総濃度である。系の電気的中性の条件から

$$[HL] = T_{HL}(1 - \alpha) - [H^+] \quad (9)$$

が成立する。したがって、式(8)と(9)から $\bar{n}$ は

$$\bar{n} = (\alpha \cdot T_{HL} + [H^+] - [L^-])/T_M \quad (10)$$

となる。式(10)の右辺の各項は $[L^-]$ 以外実験可測量である。また、 $[L^-]$ は Mandel らの方法¹²⁾により、ポリメタクロイルアセトンの pH 滴定曲線との対応から求めることができる。したがって、 $\bar{n}$ が求まる。このようにして計算した $\bar{n}$ を $p([HL]/[H^+])$ に対してプロットした結果を図 8~図 10 に示した。図 8~図 10 から前記の方法によって求めた b_1 , b_2 およびその積 B を表 3 に示した。

表 3 から次の結果が目される。すなわち、 b_1 はリガンドが低分子であるアセチルアセトン (A) の場合も高分子であるポリメタクロイルアセトン (P-1, P-2) の場合もほぼ一定であるのに

図 8 修正 Bjerrum プロット (A)

	a	b	c
TCu^{2+}/T_{HL}	0.70	0.55	0.40

12) M. Mandel and J.C. Leyte, *J. Polymer Sci.*, A-2, 2833 (1964).

10) G.K. Hoeschele et al, *J. Phys. Chem.*, 62, 1239 (1958).

11) J. Bjerrum, "Metal-Ammine Formation in Aqueous Solution", Hasse and Son, Copenhagen (1957).

図 9 修正 Bjerrum プロット (P-1)

図 10 修正 Bjerrum プロット (P-2)

表 3 安定度定数

	$T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$	pB	pb_1	pb_2
A	0.70	4.82	1.96	2.86
	0.55	4.74	1.99	2.75
	0.40	4.96	2.11	2.89
P-1	0.70	5.34	1.86	3.48
	0.55	5.24	2.00	3.24
	0.40	5.20	1.98	3.22
P-2	0.70	5.46	2.01	3.45
	0.55	5.35	2.02	3.33
	0.44	5.30	2.08	3.22

対し、 b_2 は高分子リガンドになると著しく小さくなる。また、 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ は、 b_1 、 b_2 に本質的な相違を与えない。

4.2 反応機構

4.2.1 初濃度と初速度の関係 図 6 に示した過酸化水素の分解初速度と初濃度との関係は、Michaelis-Menten 型の速度式に

対応している。これは基質過酸化水素が触媒である高分子銅錯体に吸着し中間体を形成し、それを通して反応が進行していることを示唆している。

4.2.2 分解反応の活性種 過酸化水素分解反応の触媒活性種と生成する錯体化学種との相関性を以下に検討した。

触媒反応系に存在する各錯体化学種の存在比は式 (7) から

$$[Cu^{2+}] : [CuL^+] : [CuL_2]$$

$$= 1 : b_1([HL]/[H^+]) : b_1 \cdot b_2 \cdot ([HL]/[H^+])^2 \quad (11)$$

で与えられる。そこで触媒反応をおこなった pH 値でこの比を計算した。結果を表 5 に示した。ここで $f_{Cu^{2+}}$ 、 f_{CuL^+} 、 f_{CuL_2} は、それぞれ Cu^{2+} 、 CuL^+ 、 CuL_2 の分率を表わす。

表 4 各錯体種の分率

	$T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$	$f_{Cu^{2+}}$	f_{CuL^+}	f_{CuL_2}
A	0.70	0.129	0.562	0.309
	0.40	0.071	0.459	0.480
P-1	0.70	0.123	0.755	0.122
	0.40	0.071	0.546	0.383
P-2	0.70	0.117	0.765	0.117
	0.40	0.063	0.557	0.380

表 4 からポリメタクロイルアセトン (P-1, P-2) をリガンドとする錯体にはアセチルアセトン (A) をリガンドとする錯体よりも $[CuL^+]$ の割合が多くなっていることがわかる。これは表 3 において A と P-1, P-2 で b_1 はほぼ同じ値であるが、 b_2 は A より P-1, P-2 の方が小さいことに対応する結果である。さらに $[CuL^+]$ の存在割合は $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ が大きくなるほど多くなることがわかった。

過酸化水素初濃度 0.05 N における分解反応の 1 次速度定数 k_{obs} を表 5 にまとめた。表 5 の k_{obs} と表 4 の $[Cu^{2+}]$ 、 $[CuL^+]$ 、 $[CuL_2]$ の存在割合 $f_{Cu^{2+}}$ 、 f_{CuL^+} 、 f_{CuL_2} との対応から k_{obs} と $f_{Cu^{2+}}$ 、 f_{CuL^+} は比例関係にあり、 k_{obs} と f_{CuL_2} とは逆比例の関係にあることがわかる。このことから過酸化水素分解反応における触媒活性を有する化学種は $[Cu^{2+}]$ と $[CuL^+]$ と考えられる。

表 5 速度定数

	$T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$	$k_{obs} \cdot 10^2$	$k_{Cu^{2+}} \cdot 10^2$	$k_{CuL^+} \cdot 10^2$
A	0.7	0.53	1.01	0.71
	0.4	0.39		
P-1	0.7	1.12	1.25	1.28
	0.4	0.78		
P-2	0.7	1.47	1.11	1.75
	0.4	1.04		

そこで、 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ が 0.4 と 0.7 の場合について、 k_{obs} を式 (12) に従い f_{CuL^+} に依存するものと $f_{Cu^{2+}}$ に依存するものに分割した*7。

$$k_{obs} = f_{Cu^{2+}} \cdot k_{Cu^{2+}} + f_{CuL^+} \cdot k_{CuL^+} \quad (12)$$

結果を表 5 に示した。また $T_{Cu^{2+}}/T_{HL} = 0.55$ の場合について、表 4 の $f_{Cu^{2+}}$ と f_{CuL^+} 、および表 5 の $k_{Cu^{2+}}$ と k_{CuL^+} とから式 (12) によって計算した反応速度定数 k_{cal} と実測値 k_{obs} を表 6 に示した。この表から k_{cal} と k_{obs} はよく一致していることが認められた。

表 6 k_{cal} と k_{obs} の比較

	$k_{cal} \cdot 10^2$	$k_{obs} \cdot 10^2$
A	0.456	0.400
P-1	0.884	0.850
P-2	1.256	1.220

*7 $k_{Cu^{2+}}$ 、 k_{CuL^+} はそれぞれ Cu^{2+} 、 CuL^+ に依存する反応速度定数である。

さらに $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ を 0.4 と 0.7 とに変化させても、すべてのリガンドについて $k_{Cu^{2+}}$ がほぼ一定であり、またこの値が Cu^{2+} についての実測値 $k_{obs}=1.15 \times 10^{-2}$ とよく一致していることから、式 (12) のように k_{obs} を $f_{Cu^{2+}}$ と f_{CuL^+} の 1 次分割することが妥当であることがわかった。

そうすると表 5 から k_{CuL^+} が A, P-1, P-2 の順で大きくなるという非常に興味ある知見が見い出された。

したがって、この研究から高分子金属錯体を用いた触媒反応の増大が次の二つの原因によることが明らかとなった。

(1) 高分子リガンドと低分子リガンドとは金属イオンとの錯

体生成反応の平衡定数に相違があり、同一条件で行なうと触媒活性種である配位座をあけている錯体が高分子リガンドの場合の方が多量に形成される。

(2) 触媒活性種単位濃度当りの触媒活性が高分子金属錯体のほうが大きくなる。

(1) は高分子リガンドと低分子リガンドではその立体障害効果が異なるためであり、(2) は形成された金属錯体の電荷が高分子・金属錯体の場合には共同的に働いて静電的な場を作り、局所的な基質濃度を増大させるためであると考えられる。

ポリメタクロイルアセトン金属錯体によるピロリン酸ナトリウムの加水分解反応^{*1,*2}

(昭和 43 年 9 月 30 日 受理)

野 沢 庸 則^{*3}・篠 野 昌 弘^{*3}・神 原 周^{*4}

各種のポリメタクロイルアセトン金属錯体を触媒に用いて、ピロリン酸ナトリウムの加水分解反応を行なった。60°C, pH 4.00 では、触媒活性は次の順序であった。

$ZrO(N)$ 錯体 $> UO_2(V)$ 錯体 $> Cr(III)$ 錯体 $\approx Ce(III)$ 錯体 $\approx Cu(II)$ 錯体

著しい触媒活性が見いだされた $ZrO(N)$ 錯体について、ポリマーリガンドの分子量の効果を検討し、さらに加水分解反応の pH による変化をポリメタクロイルアセトンの低分子類似体であるアセチルアセトンの $ZrO(N)$ 錯体と比較した。その結果リガンドが低分子であるアセチルアセトン・ $ZrO(N)$ 錯体を触媒とする場合は、触媒活性は $ZrOL(OH)$ の量に比例するのに対し、ポリメタクロイルアセトン・ $ZrO(N)$ 錯体の場合は、生成する $ZrOL(OH)$ に対応するよりも大きな触媒活性を有することを見出した。そしてこの触媒活性の増大は、高分子金属錯体の作る静電場と高分子リガンドの主鎖にそって同時に生成している $ZrOL^+$ という錯体種と $ZrOL(OH)$ との協奏的な触媒作用に依存することを推定した。

1 緒 言

著者らは、高分子リガンドから誘導される金属錯体が、その対応する低分子リガンドから誘導される金属錯体よりも、配位座をあけた錯体を形成しやすいことを見出し報告してきた¹⁾。この現象も一つの原因となり高分子金属錯体は、低分子金属錯体よりも大きな触媒活性を示すことが、過酸化水素の分解反応、アスコルビン酸の酸化反応において見い出された²⁻⁵⁾。

一方、金属錯体を触媒として用いたピロリン酸ナトリウムの加

水分解反応に対して $Zr(N)$, $ZrO(N)$, $UO_2(V)$ および $Ce(III)$ などの塩および錯体が触媒活性を示し、特に $ZrO(N)$ -EDTA 錯体が最も活性が大きいことが見い出されている⁶⁾。そして、この反応においては配位座のあいている錯体が大きな触媒活性を持つこと、さらには $ZrO(N)$ 錯体の会合の傾向が触媒活性に何らかの関係をもつことが示唆されている。

したがって、ピロリン酸ナトリウムの加水分解反応を高分子金属錯体を用いて行なうならば、触媒活性の増大、および高分子金属錯体に特有な触媒活性が観測されるものと期待された。そこで著者らは、各種のポリメタクロイルアセトン金属錯体を触媒として用いてピロリン酸イオンの加水分解反応を研究し、高分子金属錯体の触媒作用の解明を試みた。

2 実 験

2.1 ポリメタクロイルアセトン

前報⁵⁾ と同一の試料 P-1, および P-2 を用いて行なった。

2.2 pH 滴定

前報⁵⁾ と同じ装置を用いて 60°C において行なった。操作手順はポリメタクロイルアセトン 0.1 mg-mol (あるいは 0.125 mg-mol) を精製したジオキサン 1 ml に完全に溶解する。蒸留水 100 ml および 10 mg-mol の硝酸ナトリウム、0.1 mg-mol の硝酸ジルコニルを加えよくかきまぜる。pH を測定し、平衡になったこ

6) R. Hofstetter, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4461 (1959).

*1 この報文を「高分子金属錯体に関する研究(第 6 報)」とする。

*2 前報(第 5 報)、野沢庸則、篠野昌弘、神原 周、工化、72, 369 (1969)。

*3 Tsunenori NOZAWA, Masahiro HATANO 東北大学非水溶液化学研究所：仙台市片平丁。

*4 Shu KAMBARA 東京農工大学工学部：東京都小金井市中町。

*5 $ZrO(N)$ にリガンド L (この場合はアセチルアセトン) と OH^- が 1 個ずつ配位した錯体。

1) 山本隆一、野沢庸則、篠野昌弘、神原 周、工化、70, 760 (1967)。

2) 能勢義紀、篠野昌弘、神原 周、工化、69, 566 (1966)。

3) 篠野昌弘、能勢義紀、野沢庸則、神原 周、工化、69, 571 (1966)。

4) 山本隆一、野沢庸則、篠野昌弘、神原 周、工化、70, 764 (1967)。

5) 野沢庸則、篠野昌弘、神原 周、工化、72, 369 (1969)。