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

*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)。

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

とを確認した後、所定量の 0.1 N カセイソーダ溶液を加え良くかきまぜる。再び pH を測定し平衡となったことを確認する。以下この操作を繰返す。pH メーターは東亜電波製のモデル HM-8 を使用した

2.3 ピロリン酸ナトリウムの加水分解反応

pH 滴定に用いた装置で加水分解反応を行なった。60°C において所定の pH 値に到達したところで、あらかじめその pH に調節したピロリン酸ナトリウム水溶液を加え反応を開始する。一定の時間にその 1 ml を分取し、反応によって生成するリン酸イオンを定量することにより反応を追跡する。

2.4 リン酸イオンの定量

リン酸イオンの定量は、常法^{7,8)}に従い次のように行なった。反応溶液 1 ml を pH 4 の緩衝溶液(酢酸-酢酸ナトリウム) 10 ml に加え、1% アスコルビン酸水溶液および 1% モリブデン酸アンモニウム水溶液を各 1 ml ずつ加え、よくかきまぜる、10 分後、650 mμ の吸収で比色定量する ($\epsilon_{650\text{m}\mu}=2.86 \times 10^3$) 分光器は、島津製自記分光光度計 SV-50 A を用いた。

2.5 ピロリン酸イオンの触媒への吸着

ピロリン酸イオンの加水分解反応が起こらない室温(約 20°C)において、触媒系とピロリン酸ナトリウムを混合する。30 分かきまぜたのち沈殿を分離し、ピロリン酸イオンが確認されなくなるまで十分水洗する。この沈殿を減圧乾燥したのち、赤外吸収スペクトルを測定した。

3 結 果

3.1 触媒活性の金属イオンの種類による効果

ピロリン酸ナトリウムの加水分解反応に対するポリメタクロイルアセトン・金属錯体の触媒活性の比較を表 1 に与えた。この結果は温度 60°C, pH 4.00, P-1, 1 mmol, 各種金属塩 1 mmol, ピロリン酸ナトリウム 1 mmol で行なった場合のものである。表 1 から触媒活性が

ZrO(IV) 錯体 > UO₂(VI) 錯体 > Cr(III) 錯体 ≈ Ce(III) 錯体 ≈ Cu(II) 錯体

の順であることが見出された。

表 1 金属イオンの効果

金属イオン	リガンド	60min後の加水分解率(%)
ZrO(IV)	P-1	32.6
UO ₂ (VI)	"	6.2
Cr(III)	"	2.0
Ce(III)	"	2.0
Cu(II)	"	2.0
なし	"	2.0
なし	なし	2.0

3.2 加水分解反応における初濃度と初速度の関係

ポリメタクロイルアセトン・ZrO(IV) 錯体を触媒として、ピロリン酸ナトリウムの加水分解反応を、ピロリン酸の初濃度を変えて行なった。反応は pH 6.00, 温度 60°C において P-1 を 1 mmol, 硝酸ジルコニルを 1 mmol の条件で行なった。結果を図 1 で示した(図 1)。

図 1 ピロリン酸ナトリウムの加水分解反応(初速度と初濃度の関係)

3.3 ピロリン酸イオンの触媒への吸着

ピロリン酸イオンの触媒への吸着を直接的に示すことを目的として行なった 2.5 の実験の結果を図 2 に示した。

3.4 加水分解速度の pH 依存性

加水分解反応速度の pH 値による変化を、ポリマーリガンド(P-1, P-2) およびアセチルアセトン(A)の ZrO(IV) 錯体について求めた。その 1 次反応速度定数を図 3 に与えた。

図 2 赤外吸収スペクトル

a: 触媒・基質処理物, b: ピロリン酸ナトリウム, c: リン酸ナトリウム

図 3 加水分解速度の pH 依存性

リガンド	リガンド: ZrO(NO ₃) ₂
a (○)	A 1 : 1
b (□)	P-1 1 : 1
b' (◇)	P-1 1.25 : 1
c (●)	P-2 1 : 1

7) C. H. Fisk and Y. Sabbarow, *J. Biol. Chem.*, 66, 375 (1926).

8) O. H. Lowry and J. A. Lopez, *J. Biol. Chem.*, 162, 421 (1946).

3.5 pH 滴定

触媒反応系に存在する錯体種の存在分率を推定するために pH 滴定を行なった。条件は触媒反応の場合と同一にした。結果を図 4 に示す。

図 4 pH 滴定曲線

記号	リガンド	記号	リガンド	リガンド: ZrO(NO ₃) ₂
a (○)	A	d (○)	A	1 : 1
b (⊖)	P-1	e (⊖)	P-1	1 : 1
c (●)	P-2	f (⊖)	P-1	1.25 : 1
		g (●)	P-2	1 : 1

4 考 察

4.1 金属イオンの効果

表 1 の結果から、ZrO(N) 錯体が著しく大きな活性を有することが見出された。この原因として、ZrO(N) 錯体は他の金属錯体と比較して加水分解しやすいこと、そして会合しやすいという性質を持っていることが考えられる。このことは、以下の考察から明らかになるように、触媒活性種が ZrOL(OH) であること、および高分子・ZrO(N) 錯体の場合には、ZrOL(OH) と ZrOL⁺ との協奏作用により、触媒活性の増大が見られることから考えられる。

4.2 基質初濃度と分解初速度との関係

分解初速度と基質初濃度との関係が図 1 に示したように、基質濃度が增大するにともない分解初速度が基質濃度の 1 次から 0 次 に依存するようになる関係は、基質と触媒とが反応中間体を形成し、それを経て反応が進行する、いわゆる Michaelis-Menten の速度式に対応する。この場合の Michaelis 定数 K_m は 7×10^{-4} 程度であり、触媒と基質のかなり強い結合が予想される。

4.3 基質と触媒との反応中間体

図 2 に示された赤外吸収スペクトルから、ピロリン酸イオンの触媒への吸着が直接的に認められた。すなわち 2.5 の操作で得た沈殿物に見られる 1080 cm^{-1} と 920 cm^{-1} の吸収はピロリン酸イオンの吸収と一致している。

4.4 pH 滴定曲線の解析

pH 滴定曲線 (図 4) の解析を次のように行なった。

$\alpha^* = 1.5 \sim 2.0$ の範囲で、この反応系に存在する錯体種は次の理由から ZrOL⁺ と ZrOL(OH) であると考えられる。

*8 α は中和度、すなわち滴定のため加えた塩基の量をリガンドの総濃度で割った値である。

1) $\alpha \approx 2$ で一時緩衝作用がなくなることから、 H^+ が $\alpha \approx 2$ に相当するだけ生じているものと考えられる。

2) リガンドからは $\alpha = 1$ に相当する H^+ のみ解離し得るので $\alpha \approx 2$ までに生成している錯体には OH^- が一つ配位したものを考えなければならない。この場合、 ZrO^{2+} は一応 4 配位と考える。

3) 緩衝作用が $\text{pH} \approx 3$ という低い値でおきているので、 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ の形成はまだ考えられない。

4) ZrOL_2 が多量に形成されると $\alpha \approx 1$ で緩衝作用がなくなるはずである。

したがって系に質量平衡の式 (1), (2) が成立する。

$$T_{\text{ZrO}^{2+}} = [\text{ZrO}^{2+}] + [\text{ZrOL}^+] + [\text{ZrOL}(\text{OH})] \quad (1)$$

$$T_{\text{HL}} = [\text{ZrOL}^+] + [\text{ZrOL}(\text{OH})] + \text{HL} + \text{L}^- \quad (2)$$

ここで、 $T_{\text{ZrO}^{2+}}$, T_{HL} はそれぞれ系に加えた $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ およびリガンドの総濃度を示す。

また、電気的中性の条件から式 (3) が成立する。

$$T_{\text{OH}^-} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{L}^-] + [\text{ZrOL}^+] + 2[\text{ZrOL}(\text{OH})] \quad (3)$$

ここで、 T_{OH^-} は滴定に加えた塩基の量を示す。

さらに、平衡定数を式 (4), (5), (6) で定義する。

$$K_a = [\text{L}^-][\text{H}^+]/[\text{HL}] \quad (4)$$

$$K_1 = [\text{ZrOL}^+][\text{H}^+]/[\text{ZrO}^{2+}][\text{HL}] \quad (5)$$

$$K_2 = [\text{ZrOL}(\text{OH})][\text{H}^+]/[\text{ZrOL}^+] \quad (6)$$

式 (1)~(6) を整理計算すると式 (7) がえられる。

$$\begin{aligned} & \{ (T_{\text{OH}^-} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) (1 + [\text{H}^+]/K_a) \} / T_{\text{ZrO}^{2+}} \\ &= (K_1/[\text{H}^+]) [\text{HL}] \{ ([\text{H}^+]/K_a) + (K_2/[\text{H}^+]) (1 + 2([\text{H}^+]/K_a)) / \\ & \quad \{ 1 + (K_1/[\text{H}^+]) [\text{HL}] (1 + K_2/[\text{H}^+]) \} \} \end{aligned} \quad (7)$$

$\alpha \approx 1.5 \sim 2.0$ では、遊離の ZrO^{2+} は無視できるから、式 (8) が成立し

$$[\text{ZrO}^{2+}] \ll [\text{ZrOL}^+] + [\text{ZrOL}(\text{OH})] \quad (8)$$

ゆえに式 (9) が得られる。

$$1 \ll (K_1/[\text{H}^+]) [\text{HL}] (1 + K_2/[\text{H}^+]) \quad (9)$$

式 (9) を用いて式 (7) を整理すると、式 (10) となる。

$$\begin{aligned} & \{ (T_{\text{OH}^-} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) (1 + [\text{H}^+]/K_a) \} / T_{\text{ZrO}^{2+}} \\ &= \{ [\text{H}^+]/K_a + K_2/[\text{H}^+] (1 + 2[\text{H}^+]/K_a) \} / (1 + K_2/[\text{H}^+]) \end{aligned} \quad (10)$$

式 (10) の各項は K_2 以外はすべて実験可測量であるから、実験により K_2 が求まる。したがって、ZrOL⁺ と ZrOL(OH) との存

$$[\text{ZrOL}^+] : [\text{ZrOL}(\text{OH})] = 1 : K_2/[\text{H}^+] \quad (11)$$

在比が式 (11) のように計算できる。結果を図 5 の破線で示した。

図 5 $f_{\text{ZrOL}(\text{OH})}$ と k_{rel} との比較

($f_{\text{ZrOL}(\text{OH})}$: ----, k_{rel} : —○—)

	リガンド*	リガンド : ZrO(NO ₃) ₂
a (○)	A	1 : 1
b (⊖)	P-1	1 : 1
c (●)	P-2	1 : 1
d (⊖)	P-1	1.25 : 1

4.5 反応速度の pH 依存性と高分子効果

ZrOL(OH) の存在割合 $f_{\text{ZrOL(OH)}}$ が 1 となる pH 値での速度定数を k とする。任意の pH 値での実測の速度定数 k_{obs} をこの k を単位として表わすと^{*9}、図 5 の —○— (実線) となる。この図から次の知見が得られる。

1) 低分子・金属錯体ではアセチルアセトン・ZrO(N) 系では $f_{\text{ZrOL(OH)}}$ と k_{rel} とはほぼ一致している。

2) 高分子・金属錯体である P-1・ZrO(N) 系では、 k_{rel} は $f_{\text{ZrOL(OH)}}$ よりも大きな pH 領域を有する。

1) の実験結果から、この系での触媒活性種は ZrOL(OH) であることが推定される。そして 2) の事実は高分子・ZrO(N) 錯体では、ZrOL(OH) 当りの活性が増大していることを示している。この ZrOL(OH) 当りの触媒活性の増大は、3.4 の実験結果から見出された触媒作用の全活性の増大とともに注目される高分子効果の一つである。これらの高分子効果のあらわれる原因として、著者らは次の二つの原因を考えた。

(1) 高分子・金属錯体の主鎖にそって存在する ZrOL⁺ の静電的作用によって、基質濃度が触媒活性種 ZrOL(OH) の近傍において増大している。

(2) ZrOL⁺ と ZrOL(OH) が協奏的に触媒作用を行なう。

(1) と (2) は同時に働いているのであろうが、特に (1) は

*9 この値を k_{rel} と書くことにする。

高分子・ZrO(N) 錯体が低分子・ZrO(N) 錯体に比較して、触媒作用の全活性が増大していることから考えられ、(2) は $f_{\text{ZrOL(OH)}}$ と k_{rel} の関係で、高分子・ZrO(N) 錯体が低分子・ZrO(N) 錯体と異なり、 $k_{\text{rel}} > f_{\text{ZrOL(OH)}}$ となる pH 領域を持つことから考えられる。

高分子リガンドを P-2 にした P-2~ZrO(N) 系についても、また P-1~ZrO(N) 系で P-1 と ZrO(NO₃)₂ の比を 1.25 : 1 とした場合である (P-1~ZrO(N)) 系についても、同様な現象が認められた。これはいまのこの取扱いが妥当であることを示すものである。

4.6 反応機構

ピロリン酸イオンの加水分解反応における触媒活性が、金属イオンのあいている配位座に依存することが、Martell ら⁶⁾ の研究によって、低分子リガンドについて見い出されている。著者らは ZrO(N) 系において、触媒活性種は ZrOL(OH) であることを速度論的に示した。さらに ZrOL(OH) と ZrOL⁺ との静電的、あるいは化学的相互作用による触媒活性の増大を見出し、ZrOL(OH) と ZrOL⁺ が協奏的に触媒作用を行なっていることを示した。これらの事実を満足し得る反応機構としては次のもの考えた。すなわち、高分子鎖にそって存在している ZrOL⁺ にピロリン酸イオンが引きつけられ、あるいは配位した状態で ZrOL(OH) の OH 基がピロリン酸イオンを攻撃すると考えた。

— ノ — ト —

トリホスホニトリルアミドとジイソシアナートとの重付加反応^{*1,*2}

(昭和 43 年 6 月 12 日 受理)

横山 正明・紺屋 栄^{*3}

1 緒 言

トリホスホニトリルアミド (以下 TPNA と略す) の重付加または重縮合に関しては、従来までにアルデヒドとの反応¹⁾、2,4-トリレンジイソシアナートとの反応 (反応のモル比 1 : 1)²⁾、およびジカルボン酸クロリドとの反応 (反応のモル比 1 : 3)³⁾ がみられる。

著者は耐熱、難燃性ポリマーの合成研究の一環として、ホスホニトリル環を有するポリマーを合成するため、二官能性化合物の中で、比較的反応が円滑に進行すると思われるジイソシアナート類との反応をモル比 1 : 3 で、ニトロベンゼン中不均一溶液重付

加を行なって、三次元構造のポリマーを合成し、えられたポリマーの熱的性質について調べた。

2 実 験

2.1 TPNA

TPNA は前報³⁾ と同様に合成した。

2.2 ジイソシアナート類⁴⁾

ジイソシアナート類は、市販品または相当するアミン類から合成したものを蒸留して精製した。これらジイソシアナートの bp, mp は文献値とよく一致した値を示した。

2.3 その他の試薬

ニトロベンゼン、その他の溶剤は、常法⁵⁾ にしたがって精製した。

2.4 重付加

カキマゼ機、還流冷却器、温度計を取りつけた四つ口フラスコに、微粉末にした TPNA と溶媒のニトロベンゼンを加え、はげ

*1 この報文を「塩化トリホスホニトリルおよびその誘導体に関する研究 (第 19 報)」とする。

*2 前報 (第 18 報)、横山正明、紺屋 栄、工化、70、1453 (1967)。

*3 Masaaki YOKOYAMA, Sakae KONYA 工学院大学工業化学教室：東京都新宿区角番。

1) Brit. P., 903046 (1962)。

2) U. S. S. R. P., 170684 (1965)。

3) 横山正明、紺屋 栄、工化、70、1453 (1967)。

4) W. Siefken, Ann., 562, 75 (1949)。

5) 有機合成化学協会編、「溶剤ポケットブック」、オーム社 (1967)。