3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸イミドからのキレート化合物の合成^{*1,*2}

(昭和 44 年 3 月 14 日 受理)

北条 舒正・白井 汪芳・鈴木 彰^{*3}

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジイミド (BTDI) を 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物と炭酸アンモン、尿素、濃アンモニア水から合成した。合成したイミドと銅、水銀、亜鉛、コバルト、ニッケルなどの金属キレート化合物をジメチルホルムアミド (DMF) 中で生成させ、その熱安定性を調べた。ピロメリットイミドと同様に、BTDI でも水銀、亜鉛キレートは、銅、ニッケル、コバルトに比べ熱安定性が良好であった。合成条件を pH 滴定法、連続変化法により検討した。緑色の中間体と思われるキレート錯体が分離され、これは DMF に溶解する。ラスト法による分子量は約 2000 で、これを DMF 溶液としてさらに加熱すると不溶性の黒色キレートが生成する。熱的にも安定であることから緑色キレートに比し高分子量であろうと考えられる。

1 緒 言

主鎖に金属を含む高分子錯体の合成と性質に関する研究の一環として、ジイミド環を有する配位子と金属イオンの錯体を合成しているが、すでにピロメリットイミド (PMDI) との金属錯体の合成と熱安定性についてはすでに報告した¹⁾。本研究では 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸イミド (BTDI) を合成し、その銅、コバルト、水銀、亜鉛錯体を得、その熱安定性について検討した。BTDI 金属錯体はまったく文献にみられず、新規な化合物である。

2 実 験

2.1 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸イミドの合成 無水フタル酸より、フタルイミドを合成する方法²⁾に準じて、イミドを合成した。その反応式を下に示す。

2.1.1 合成実験

(1) 試薬 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物 (BTDA, mp 228°C (文献値³⁾ 228°C)) は Gulf Oil 社^{*3}で製造されたものを用いた。尿素炭酸アンモニウム、濃アンモニア水は市販試薬 1 級品を用いた。

イミドはジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミ

ド (DMAc)、ピリジンに溶解する。粗生成物は DMAc から再結晶した。

2.1.2 元素分析とイミド基の定量 炭素素分析はコールマン、モデル 33 型を使用して、窒素はデューマ法により分析した。イミド基は BTDI 約 0.3 g を精秤して DMF に溶解して 50 ml とする。この 10 ml を取り、アゾバイオレットを指示薬として 0.1 N ナトリウムメトキシドのベンゼンメタノール溶液で滴定した。イミド 1 g に対する KOH の mg 数で滴定値を表わした。

2.1.3 赤外吸収スペクトルの測定 KBr 錠剤法で測定した。

(2) 合成法 [I] 炭酸アンモニウム、尿素を用いる場合 BTDA 10 g を炭酸アンモニウム (尿素の場合は 10.8 g) を乳鉢で良くすりつぶし、温度計、および空気冷却用の直径 2 cm、長さ 20 cm のガラス管を付けた内容 500 ml の三ツロフラスコに入れ、マントルヒーターで、初め 80°C で 4 時間、次に 120°C で 5 時間、さらに、200°C でアンモニア臭がなくなるまで加熱し、黄褐色海綿状固形物 9.7 g を得た。

(3) 合成法 [II] 濃アンモニア水を用いる場合 28% の濃アンモニア水 18 ml を三ツロフラスコに入れ、かきまぜながら 10 g の BTDA を入れ、(2) の場合とまったく同様に加熱し粗製の固形物 9.7 g を得た。

(4) 粗製イミドの精製

2.2 滴定曲線の作成

0.01 mol/l BTDI の DMF 溶液 10 ml を所定の金属塩と混じ、0.1 N のナトリウムメトキシド溶液で滴定しながら、東亜電波製 HM 5 A 型 pH メーターで pH を測定し、添加したアルカリ量に対する pH を図示し、pH 滴定曲線を作成した。

2.3 キレート錯体の合成

反応方法、精製などについては前報¹⁾と同様に行なった。すなわち、BTDI の DMF 溶液に BTDI 対金属が 1:1~2 の割合で金属塩の DMF 溶液を加え、加熱還流し、生じた沈殿をろ過し、熱 DMF、メタノールで良く洗浄し、さらにエタノールで 24 時間抽出を行ない、48 時間以上真空乾燥した。

2.4 BTDI 銅錯体の反応条件の検討

銅イオンと BTDI の反応で緑色の DMF に可溶の錯体を得られ、さらに加熱を続けると黒色の不溶性錯体を得られる。連続変化法により錯体の組成を、また反応温度などこの反応の条件を検討した。

2.4.1 連続変化法による錯体の組成決定 BTDI 200 mg とこれに相当する銅塩のモル比を BTDI 対銅イオンが 1 対 9 から 9

*1 この報文を「耐熱性ポリマーに関する研究(第 2 報)」とする。

*2 前報 (第 1 報)、北条舒正、白井汪芳、鈴木 彰、工化、69, 253 (1966)。

*3 Nobumasa HOJO, Hirofusa SHIRAI, Akira SUZUKI 信州大学繊維学部繊維工業化学科高分子化学第 1 講座: 上田市常入。

1) 北条舒正、白井汪芳、鈴木 彰、工化、69, 253 (1966)。

2) W. Herzog, *Angew. Chem.*, 32, 301 (1919)。

*3 Petro chemical Salts. Office, Gulf Oil. Corp 1290, Avenue of the American, New York, NY 10019。

3) Walter P. Barie, J. R. Norman, W. Franke, *I & EC Product. Research*, 8, 72 (1969)。

対1まで変化させて、約10時間、120°Cで3・3に示したように反応させ、生じた沈殿を別して精製して、収量、IRスペクトルを測定した。

2・4・2 錯体生成の温度と反応時間の検討 BTDI 3gをDMF 80 mlに溶解し、反応温度を40°CからDMFの沸点まで2時間で昇温させ、その間100°C、120°C、130°C、140°C、150°Cでそれぞれ5 mlずつサンプリングして冷却し、緑色の錯体を沈殿させ生成収量を秤った。次に反応温度120°Cにおける反応時間と収率の関係を求めた。すなわちBTDI 3gをDMF 80 mlに溶解させ、BTDIと金属塩を1対2の割合で加え、120°Cで一定となし、1時間ごとに5 mlずつ秤取して、冷却後ろ過して収量を求め、さらにろ液にメタノールを注ぎ、未反応のイミドの量を算出し比較した。これを時間に対しプロットして反応率曲線を得た。

2・5 熱重量分析

得られた錯体は前報¹⁾にしたがって精製し、島津DT-10型示差熱分析装置で熱減量曲線を作成した。

2・6 X線回折

粉末法により、理学電機製自動記録式X線回折装置(Geiger-flex)を用いて測定した。X線はNiフィルターでろ光したCuK α 線を用い30 kV, SlitはDivergency 1°, Scattering Slit 1°, Receiving Slit 0.3 mm, 10 mAで自記記録した。Scale factor 8, Time Constant/Scanning Speed 1°(2 θ)/minの条件で測定した。X線干渉強度曲線から各試料について I/I_0 , 2 θ で図示した。

2・7 赤外吸収スペクトル

前報¹⁾にしたがって、KBr disk法で、日本分光DS 301型赤外分光光度計を用いて、4000 cm⁻¹から600 cm⁻¹まで測定した。

2・8 ラスト法による分子量の測定

緑色銅錯体は熱DMFに溶解する。VPO法により分子量測定を試みたが、正確な値は得られなかった。そこで、この錯体がショウノウに融解するのでラスト法によって求めた。緑色銅BTDI錯体をDMFから再沈殿法により数回精製して、ショウノウを溶媒として文献⁴⁾にしたがい、凝固点降下温度を測定した。

2・9 元素分析

錯体の元素分析は前報¹⁾に示した方法で行なった。

3 結果および考察

3・1 3,3',4,4'-テトラカルボン酸ジイミドの合成

イミドの元素分析結果 C₁₇H₈O₅N₂としての

理論値 C 63.42, H 2.49, N 8.67

実測値 C 63.50, H 2.71, N 8.60

イミド基の定量 理論値 0.41(mg)

実測値 0.40(mg)

図1にBTDA, BTDIのIRスペクトルを示した。カルボン酸無水物の $\nu_{C=O}$ 1855 cm⁻¹, 1775 cm⁻¹が消滅し、イミド $\nu_{C=O}$ 1780 cm⁻¹, 1720 cm⁻¹が現われる。また新たに3200 cm⁻¹, ν_{NH} 1360 cm⁻¹, ν_{C-N} が出現する。ベンゾフェノン $\nu_{C=O}$ 1680 cm⁻¹は1670 cm⁻¹に移動し、1425 cm⁻¹, 1130 cm⁻¹, 880 cm⁻¹の吸収はそのまま残る。

図1 BTDA(a)とBTDI(b)のIRスペクトル

3・2 キレート生成の確認

3・2・1 銅錯体生成のアニオンの影響 図2に硝酸銅、硫酸銅、塩化銅、酢酸銅-BTDI系の各滴定曲線を示した。塩化銅を用いた場合はpH 9.5以上でないとキレートの生成は認められないが、それ以外の銅塩では混合と同時に錯体が生成する。

PMID(ピロメリットイミド)と同様に低pHにおいてアニオンの空間的広がりなどがキレート生成に影響しているものと考えられる。

図2 pH 滴定曲線 (Cu²⁺を用いたアニオンの効果)

(a): BTPI, (b): Cu(CH₃COO)₂, (c): BTDI+Cu(CH₃COO)₂, (d): CuCl₂, (e): BTDI+CuCl₂, (f): Cu(NO₃)₂, (g): BTDI+Cu(NO₃)₂, (h): CuSO₄, (i): BTDI+CuSO₄

3・2・2 錯体生成におよぼす、金属の種類による影響 イミド環は銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、水銀、銀などの多くの金属イオンと錯体を生成し、金属の種類によって、構造、性質などに相違が生ずることが予想されている。図3には亜鉛、アルミニウム、水銀の各硝酸塩とBTDI系の滴定曲線を示した。いずれの金属でも錯体の生成が認められるが、特に水銀系では酸性領域のpHより水素イオンの放出が認められ、キレート化が起きていることを示している。

3・3 キレート錯体の合成

錯体の合成と分析結果、および熱分解温度を表1に示した。PMIDと同様に塩化物を出発物質に用いると錯体の生成は認めら

4) 日本化学会訳編, 化学分析, 機器の活用V有機分析, 丸善(1966) p. 203.

図3 pH 滴定曲線金属の効果

(a): $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (b): $\text{BTDI}+\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (c): $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, (d): $\text{BTDI}+\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, (e): $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, (f): $\text{BTDI}+\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

図4 BTDI- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ キレート連続変化法

○: 不溶性黒色錯体(a), ○: 溶解性緑色錯体(b), ●: (a)+(b)

表1 BTDI キレートの合成

金属	金属塩	BTDI 0.5 g に対する金属の量 (g)	反応状態	反応時間	沈殿物の状態	錯体の収量 (g)	溶解物の状態	錯体の収量 (g)
Zn	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.51	約 10 時間反応させると褐色になり、24 時間反応させても沈殿は生じないが、冷却すると生ずる	24	—	—	白色粉末	0.5
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0.69	沈でんを生ぜず	24	—	—	白色粉末	0.4
	ZnCl_2	0.32	沈でんを生ぜず	24	—	—	—	—
	ZnSO_4	0.68	白沈を 30 分で生ずる	10	ZnSO_4 -DMF 錯体の	—	—	—
Cu	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.50	120°C で 1 hr 加熱すると濃かつ色の沈でんを生ずる	10	黒褐色の粉末	0.6	—	—
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.53	120°C, 1 hr で加熱すると黒色の沈でんを生ずる	10	黒色粉末	0.7	青緑色粉末	0.3
	CuCl_2	0.41	沈でんを生じない	24	—	—	—	—
	CuSO_4	0.58	CuSO_4 -DMF 沈でん	24	—	—	—	—
Hg	$\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	—	混合後直ちに白沈を生ずる	5	白色粉末	1.0	—	—
	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	—	混合後直ちに白沈を生ずる	5	白色粉末	1.0	—	—
Co	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.58	130°C で緑色の沈でんを生ずる	24	赤紫色樹脂状物質	0.5	—	—
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0.68	130°C で紫色ゲル状物を生ずる	24	赤紫色樹脂状	0.5	—	—
	CoCl_2	0.57	青色にて沈でん生ぜず	24	—	—	—	—
	CoSO_4	—	CuSO_4 -DMF 錯体を生ず	24	—	—	—	—
Ni	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.58	120°C に緑白色のゲル状物を生ずる	10	緑色樹脂	0.8	—	—
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0.70	120°C 5 時間でゲル状になる	10	緑色樹脂	0.6	—	—
Al	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.88	黄白色透明ゲルを生ずる	24	白黄色樹脂	0.6	—	—
Ag	AgNO_3	0.38	90°C にて白色 2 時間後 bp にて黒色に変る	5	黒色粉末	1.0	—	—
Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0.73	わずかに 10 hr で白沈	24	—	—	—	—
	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.63	わずかに白沈を生ずるのみ	24	—	—	—	—

れず、硫酸塩を用いる場合は DMF と金属との錯体が生成し、混合物が得られるため、この錯生成には不適当である。硝酸銅、硝酸亜鉛を用いると中間生成物と思われる DMF 可溶の錯体が得られる。カドミウム、鉛塩は錯生成しなかった。一般に PMDI に比較して反応は遅く、収率も低い。

3.4 BTDI 銅錯体の反応条件

3.4.1 連続変化法による錯体の組成 結果を図4に示した。これから、中間生成物と思われるものは配位子と銅が1対1、1対2の生成物が混合したもので、最終的には1対2の化合物が生成する。分析結果から銅の含有量が、中間化合物において低いのは1対1生成物が混入しているためとも考えられる。

3.4.2 錯体生成の温度と反応時間の検討 反応温度を2時間

で 40°C から 150°C まで上昇させると、140°C まで錯体は生成せず、140°C でもわずか 0.01 g しか得られなかった。次に 120°C で温度を一定とせしめ、所定時間ごとにサンプリングし、錯体の収量と配位子の消費量の関係を図5に示した。反応生成物は反応後は DMF 中で 24 時間加熱しても分解しない。DMF に不溶の黒色錯体は2時間位から徐々にみられる。

3.5 錯体の赤外吸収スペクトル

図6に銅および水銀錯体の IR スペクトルの結果を示した。(a)は硝酸銅錯体の DMF 可溶の緑色錯体、(b)は不溶の黒色錯体である。(a)では 3300 cm^{-1} の ν_{NH} , 1780 cm^{-1} の $\nu_{\text{C=O}}$ は消滅し、 1720 cm^{-1} の $\nu_{\text{C=O}}$ も減少する。 $\nu_{\text{C=O}}$ は 1660 cm^{-1} に現われ、NH, C=O への配位が認められる。ベンゾフェノンの C=O への配位は認められなかった。これはベンゾフェノンと硝酸銅との DMF 中での反応からも明らかになった⁵⁾。一方(b)では $\nu_{\text{C=O}}$ と思われるバンドは 1590 cm^{-1} に移動し、 $\nu_{\text{C=O}}$ 1720 cm^{-1} はさらに減少する。したがって未反応 C=O への配位がさらに強固に起こって行くものと推定され、黒色錯体が生成することから、共役系類似構造の高重合体が予想される。同様の結果はピロメリットイミドの銅錯体でも得られ、酢酸銅錯体では緑色錯体の真空中熱分解反応で黒色の熱安定性錯体が得られた。フタルイミド銅錯体ではみられず、ジイミド基を持つ配位子によると考えられる⁶⁾。

5) 北条舒正, 白井汪芳, 未発表。

6) 北条舒正, 白井汪芳, 鈴木 彰, 投稿予定。

図 5 BTDI- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ キレート の生成条件
(120°C における反応時間と収量)

—○—: 未反応配位子, —●—: キレート

図 6 錯体の IR スペクトル

(a): $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 青緑色錯体, (b): $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 黒色錯体,
(c): $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 錯体

3.6 元素組成

表 2 に各錯体の元素分析結果を示した。銅錯体はいずれも配位子と 1 対 2 であることを示すが, DMF 可溶の緑色錯体では, 不溶の黒色錯体に比較し, 窒素, 水素の含量が多く, DMF, アニオンなどの付加が考えられ, さらに加熱することにより, それらが脱離して, イミド基, カルボニル基などが配座に加わって行くものと推定される。水銀, 銀錯体は金属対配位子が 1 対 1 化合物であった。

3.7 銅錯体の分子量

ラストの凝固点降下法より, DMF 可溶緑色銅錯体の降下温度は 1°C で, これは分子量約 2000 に相当し, 金属 5, 配位子 5 の重合体を意味する。加熱により不溶化された黒色の錯体は, さらに高重合体と思われる。

3.8 X 線回析

結果を図 7 に示した。黒色錯体の結晶性は緑色錯体に比較し優れている。

3.9 熱安定性

図 8 に DMF 可溶緑色錯体と不溶黒色錯体の熱分解曲線を示した。その結果後者は前者に比較して約 80°C 分解点が高い, これは 2.5 で示したように, 前者においては金属イオンに配位するアニオン, 溶媒などの影響によるものと考えられる。表 2 には各錯体の熱分解温度を示したが, 水銀錯体, 亜鉛錯体, 銀錯体が優れ

表 2 キレート錯体の元素分析結果と熱分解温度

錯 体	元 素 分 析 値 (%)				熱分解温度 (°C)
	C	H	N	M	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ DMF 可溶キレート	41.15	2.88	7.53	24.26	280
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ DMF 不溶キレート	45.56	1.69	5.92	27.73	360
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ キレート	44.26	1.70	7.42	28.41	320
$[\text{Cu}_2(\text{BTDI})]$ としての計算値	(46.08)	(1.35)	(6.32)	(28.68)	—
$\text{C}_{17}\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2\text{Cu}_2$ として					
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ キレート	42.83	3.51	7.85	23.50	350
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ キレート	41.36	2.72	5.42	23.53	350
$[\text{Co}(\text{BTDI})(\text{H}_2\text{O})_3]$ として					
$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2\text{Co}_2$ としての計算値	(41.64)	(2.75)	(5.71)	(24.06)	—
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ キレート	42.70	3.21	5.81	23.51	400
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ キレート	43.02	4.06	5.29	23.59	400
$[\text{Ni}_2(\text{BTDI})(\text{H}_2\text{O})_3]$					
$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2\text{Ni}_2$ として	(41.68)	(2.45)	(5.72)	(23.99)	—
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ キレート	44.00	1.33	5.91	28.89	480
$[\text{Zn}_2(\text{BTDI})]$					
$\text{C}_{17}\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2\text{Zn}_2$ として	(45.70)	(1.34)	(6.27)	(29.27)	—
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ キレート	42.53	3.05	5.86	—	400
$[\text{Al}_2(\text{BTDI})(\text{H}_2\text{O})_6]$					
$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{Al}_2$ として	42.50	3.75	5.83	—	—
AgNO_3 キレート	41.26	1.76	6.74	—	470
$[\text{Ag}(\text{BTDI})]$					
$\text{C}_{17}\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2\text{Ag}$ として	(41.17)	(1.42)	(6.61)	—	—
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ キレート	—	—	6.30	35.18	560
$\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ キレート	—	—	5.91	37.69	560
$[\text{Hg}(\text{BTDI})]$					
$\text{C}_{17}\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2\text{Hg}$ としての計算値	—	—	(5.42)	(38.38)	—

図 7 X 線 分 析

(a): $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 緑色溶解性キレート, (b): $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 黒色不溶性キレート, (c): $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ キレート

図 8 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 錯体の TGA

(a): $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 緑色キレート, (b): $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 黒色キレート

ている。ニッケル、コバルト、銅錯体は配位子に比較して劣っている。これらの金属は配位子の熱分解をむしろ促進するものと考えられる。この傾向は PMDI とまったく一致する⁵⁾。同一金属にみられるアニオンの違いによる熱分解温度の差はあまりみられず、ベンゾフェノンカルボニルの自由回転によって、配位が比較的自由に起こりやすいと考えられる。BTDA も金属錯体を形成するが熱分解温度は 250°C と低い。

3.10 その他

BTDI と重金属イオンの反応はまったく文献にみられず、ここに示した錯体は新しい化合物である。その構造については不明な点が多く、溶媒への溶解性はほとんどない。しかし元素組成の一定な錯体は得られる。イミド環と金属イオン、特に銅イオンとの錯体の構造は山田⁷⁾によって行なわれ、第 2 配位子に種々のアミンを用いて $\text{Cu}(\text{N}_4)$ の平面四配位構造で赤色であることを示している。したがって基本構造としては

(A はアニオン又は H_2O)

7) 山田, 三木, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 680 (1963).

型のポリマー構造を含むと想定できる。ニッケル、コバルト錯体は緑色、赤色の美しい樹脂状物質である。溶媒 DMF と金属イオンの反応から硫酸塩以外は水 (DMF : 水が 7 : 3) の存在なく錯体が生成せず (溶媒和は考えられるが)、特に硝酸塩は反応しにくい。したがって不溶性の DMF 金属錯体がポリマー中に混合するものとは考えられない。金属塩に含まれる水分子は銅、亜鉛、水銀、銀など主として熱的に優れたポリマーでは元素分析からは配位が認められないが、コバルト、ニッケル、アルミニウム錯体では配位が認められる。

4 総 括

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸イミドの合成とそのキレート錯体について検討した。BTDI は BTDA のアンモノリシスにより合成できる。pH 滴定曲線から BTDI は種々の金属イオンと錯体を生成し、特に銅イオンではアルカリ側で、水銀では酸側で起こる。同一金属でもアニオンの種類により異なった pH 挙動を示す。PMID に比べ同一条件ではキレート生成時間は長く、収率も低い。銅錯体の金属比、反応時間、温度など錯体生成の条件も調べた。銅錯体ではジメチルホルムアミドに可溶な緑色の生成物を経て、不溶の黒色錯体になる。この 2 種類の錯体の IR スペクトル、元素分析、X 線回折の結果、緑色可溶錯体はアニオン、溶媒が付加した不安定なものと推定される。結晶性も乏しく、熱安定性も劣る。ラスト法から 2000 以上の分子量を有し、これは約 5 量体以上と思われる。したがって黒色不溶錯体では、さらに高重合物になることが予想される。PMID と同様に熱安定性は $\text{Hg} > \text{Zu} > \text{Ag} > \text{配位子} > \text{Ni, Co, Cu}$ であった。ポリマーは加圧により成型できる。

(1966 年 10 月, 日本化学会東海支部大会一部講演)