図 8 ポリ MMA の NMR スペクトル

a: 通常のラジカル重合で得られたポリマー, b: ナイロン-水-Cu(II) 系による重合で得られたポリマー

図 7 に両者のポリマーの IR スペクトルを示した。ポリマーの立体規則性を見るために E_{1063}/D_{1393} の値⁶⁾を計算したところいずれも約 0.78 ではほぼ同じ値を示し, Ps の値は大きな違いはない。

図 8 に, 同じく両ポリマーの NMR スペクトルを示した。 α -メチル基にあたるピークにわずかの差が見られる。メチル基は τ 値で 8.78, 8.95, 9.09 の 3 つの異なるシフトを示し, おおののイソタクシティー, ヘテロタクシティー, シンジオタクシティーの配置に起因するものである。両者はほぼ同じ形であるが, ナイロン・水系で得られるポリ MMA の方がイソタクシティーの割合はわずかに小さいようである。

- 5) T. Otsu, B. Yamada, M. Imoto, *J. Macromol. Sci-Chem.* 1, 61 (1965).

図 9 ポリ MMA の分子量分布

a: 通常のラジカル重合で得られたポリマー
b: ナイロン-水-Cu(II) 系で得られたポリマー

図 9 に, はほぼ同じくらいの分子量をもつポリマーを GPC により両者の分子量分布を調べ, それを比較した。それにより, 重量平均分子量と数平均分子量の比を計算すると, 通常のラジカル重合によるもので 2.3 に対し, ナイロン-水系で得られるものでは 2.1 であり, 両者の分子量分布にはあまり大きな差はないことがわかった。

本研究を行なうに当り GPC の測定をして頂きました大阪府立工業奨励館の辻利哉氏に深く感謝致します。

シス-クロロビスエチレンジアミンポリ-4-ビニルピリジンコバルト(III) およびシス-クロロトリエチレンテトラミンポリ-4-ビニルピリジンコバルト(III) 錯体の合成と性質^{*1}

(昭和 46 年 3 月 1 日 受理)

栗村 芳実^{*2}・土田 英俊^{*3}・金子 正夫^{*3}

高分子配位子としてポリ-4-ビニルピリジン (PVP) を有する水溶性のコバルト (III) 錯体を合成するため, コバルト (III) 錯体と PVP の配位子置換反応を利用して, $cis-[Co(en)_2PVP \cdot Cl]Cl_2$ (en =エチレンジアミン) および $cis-[Co(trien)PVP \cdot Cl]Cl_2$ ($trien$ =トリエチレンテトラミン) を得た。これらの錯体の合成には 3 種の分子量の PVP を用い, 分子量の異なった高分子錯体をそれぞれ 3 種ずつ合成し, それらの性質を比較した。また得られた錯体の可視スペクトル, 赤外スペクトル, pmr スペクトル, 酸および塩の水溶液に対する溶解度などを調べた。得られた錯体は何れも純水によく溶けるが, 希酸および塩の溶液への溶解性に高分子錯体としての顕著な特徴が認められた。PVP 鎖中のピリジン環に未配位のもの存在し, これがこの高分子錯体の諸性質に大きな影響をおよぼしていることもわかった。

1 緒 言

高分子配位子を有する金属錯体としては, ポリ Schiff 塩基¹⁾, ポリビニルアミン²⁾, ジオキシム型ポリマー³⁾, ポリアクロイルマロン酸ジエチル⁴⁾, ポリ-4-ビニルピリジン⁵⁾などを配位子とする

ものなどが得られている。しかし得られた錯体が均一組成を有し, しかも水溶性のものは比較的少ない。金属錯体の溶液内における反応性や触媒活性を研究するためには, 錯体の構造が明確で, しかも溶液中におけるそれもまた明らかでなければならない。

このような見地から, 水溶性のコバルト (III) PVP 錯体を合成し, 錯体構造とその性質の関係を調べ, 高分子リガンドの配位

*1 本報を「高分子金属錯体の合成と性質 (第 1 報)」とする。

*2 Yoshimi KURIMURA 茨城大学教養部: 茨城県水戸市渡里町。

*3 Eishun TSUCHIDA, Masao KANEKO 早稲田大学理工学部: 東京都新宿区西大久保 4 丁目

1) C. S. Marveland, N. Tarköy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 19, 600 (1957).

2) Ph. Teyssie, C. Decene, M. T. Teyssie, *Makromol. Chem.*, 84, 51 (1965).

特性を明らかにすることを主な目的とし
てこの研究を行なった。

2 実 験

2.1 Co(Ⅲ) のエチレンジアミン (en) およびトリエチレンテトラ ミン (trien) 錯体の合成

$cis-[Co(en)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$, $cis-\alpha-[Co$
(trien) $Cl_2]Cl_2 \cdot H_2O$ および $cis-[Co$
(en) $_2PyCl]Cl_2$ ⁸⁾ (ただし Py はピリジン) はそれぞれ文献にしたが
って合成し, 元素分析, 赤外線スペクトルおよび可視・紫外スペ
クトルなどによって目的物質であることを確かめた。

2.2 Co(Ⅲ) PVP 錯体の合成

$cis-[Co(en)_2PVP \cdot Cl]Cl_2$ および $cis-[Co(trien)PVP \cdot Cl]Cl_2$ の
合成には, 数平均重合度 (P_n) が 19, 98, および 108 の PVP を
使用し, それぞれ 3 種類ずつの分子量の異なる錯体を合成した。

$cis-[Co(en)_2PVP \cdot Cl]Cl_2$ は次のようにして合成した。PVP
1.0 g (約 0.01 mol) を 95% 温エタノール 100 ml に, また $cis-$
 $[Co(en)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ 3.0 g (約 0.01 mol) を水 100 ml にそれぞ
れ溶かす。PVP のエタノール溶液に Co(Ⅲ) 溶液を少しずつ加
えた後, この混合溶液を 80°C の湯浴中で 2 ないし 6 時間*4 加温
する。溶液の色は紫色からやや赤味を帯びた紫色に変わる。十分
加温した後, 溶液をロータリーエバポレーターで約 70°C で濃縮
し, 液量を 20~30 ml に減量した後口過する。口液を冷水中で透
析した後, さらにエバポレーターで水分を蒸発させると赤紫色透
明薄膜状の PVP 錯体が得られる。これを乳鉢で粉末状にし,
50°C で減圧乾燥する。収量は 1.6~1.9 g。

$cis-[Co(trien)PVP \cdot Cl]Cl_2$ は次のようにして合成した。 $cis-\alpha-$
 $[Co(trien) \cdot Cl_2]Cl \cdot H_2O$ 3.3 g (約 0.01 mol) を水 100 ml に加
え飽和溶液をつくる。これを不均一のまま PVP のエタノール溶
液 (1.0 g をエタノール 100 ml に溶解したもの) に加え, 攪拌
しながら 80°C で 2 ないし 6 時間*4 加温すると溶液は次第に均一
透明になる。この溶液を上述の場合と同様に処理すると赤紫色粉
末が得られる。収量は 1.2~1.6 g。

2.3 スペクトル分析

可視・紫外吸収スペクトルは日立 124 型自記分光光度計を, 赤
外吸収スペクトルは日立 EPI-G 3 型赤外線分光光度計を, また
NMR スペクトルの測定には日立 R-20 型高分解能 NMR 装置
を用いた。

3 結果と考察

ピリジン (Py), $cis-[Co(en)_2Py \cdot Cl]Cl_2$, PVP ならびに上述の

- 3) J. B. Andelman, G. K. Hoeschale, H. P. Gregor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 206 (1959).
- 4) G. Egle, *Makromol. Chem.*, **86**, 181 (1965).
- 5) T. Sasaki, F. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2440 (1968).
- 6) S. M. Jørgensen, *J. Prakt. Chem.*, **41**, 448 (1890).
- 7) A. M. Sergeson, G. H. Searle, *Inorg. Chem.*, **6**, 787 (1967).
- 8) J. C. Bailar, Jr., L. B. Clapp, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 171 (1945).

*4 加温時間の長短によって配位度の異なった PVP 錯体が得られる。

表 1 赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

配位子および錯体	PVP の 重合度 P_n	推 定 帰 属 (cm^{-1})				$\Delta\nu_{C=C, C=N}$
		$\nu_{C=C, C=N}$	$\nu_{C=C}$	δ_{CH} 面内	δ_{CH} 面外	
ピリジン	—	1580	1485	—	—	—
$cis-[Co(en)_2Py \cdot Cl]Cl_2$	—	1610	1496	—	—	30
PVP	98	1600	1492	992	822	—
$cis-[Co(en)_2PVP \cdot Cl]Cl_2 \cdot 2H_2O$	108	1600, 1620	1502	998	824	20
"	98	1600, 1620	1503	998	825	20
"	19	1600, 1619	1504	998	826	19
$cis-[Co(trien)PVP \cdot Cl]Cl_2 \cdot 4H_2O$	108	1600, 1620	1503	998	824	20
"	98	1600, 1620	1503	998	824	20
" $\cdot 2H_2O$	19	1600, 1620	1503	999	827	20

合成法によって得られた $[Co(en)_2PVP \cdot Cl]Cl_2$ および $[Co(trien)PVP \cdot Cl]Cl_2$ の赤外吸収スペクトルの特徴的なピークを表 1 に示した。この表から明らかなように, ピリジンの $\nu_{C=C, C=N}$ に帰属される 1580 cm^{-1} の吸収は $cis-[Co(en)_2Py \cdot Cl]Cl_2$ 中ではピリジンが Co(Ⅲ) に配位することによって約 30 cm^{-1} 高波数側にシフトしている。同様な関係が PVP と Co(Ⅲ) PVP 錯体の間にも認められる。すなわち, PVP 鎖上のピリジン環の $\nu_{C=C, C=N}$ に基づく 1600 cm^{-1} の吸収は $[Co(en)_2PVP \cdot Cl]Cl_2$ および $[Co(trien)PVP \cdot Cl]Cl_2$ 中では約 20 cm^{-1} 高波数側にシフトしており, これは PVP と Co(Ⅲ) の配位構造を裏付けている。PVP の $\nu_{C=C}$, δ_{CH} (面内), および δ_{CH} (面外) に基づく吸収も, PVP 錯体中ではそれぞれ 9~11, 6~7 および 2~5 cm^{-1} 程度高波数側へシフトし, 上と同様に PVP の Co(Ⅲ) への配位が確認される。しかし PVP 錯体でも 1600 cm^{-1} の吸収ピークが認められ, これは未配位のピリジン単位が残留していることを示している。Co(Ⅲ)PVP 錯体中に未配位ピリジンが残っていることは後述の元素分析, 可視スペクトルの分子吸収係数の値などからもわかる。

得られた Co(Ⅲ)PVP 錯体の元素分析値を表 2 および 3 に示した。錯体中ではペンダントピリジンの一部は未配位のまま残っているため, 炭素原子の元素分析値を用いて Co(Ⅲ)PVP 錯体における Co(Ⅲ) の配位度 (x)*5 を求めた。このようにして求めた

表 2 $cis-[Co(en)_2PVP \cdot Cl]Cl_2 \cdot nH_2O$ の元素分析値と配位度 (x)

No.	PVP の 重合度 P_n		元素分析値 (wt %)			x	$n^a)$
			C	H	N		
1	108	{ 実験値 計算値 }	{ 41.2 41.2 }	{ 7.19 6.44 }	{ 15.7 15.8 }	0.484	2
2	98	{ 実験値 計算値 }	{ 42.5 42.5 }	{ 6.77 6.45 }	{ 15.9 15.7 }	0.445	2
3	"	{ 実験値 計算値 }	{ 47.7 47.7 }	{ 6.94 6.16 }	{ 14.5 14.5 }	0.279	4
4	"	{ 実験値 計算値 }	{ 52.3 52.3 }	{ 6.82 6.52 }	{ 14.1 14.3 }	0.211	4
5	19	{ 実験値 計算値 }	{ 36.4 36.4 }	{ 6.97 6.41 }	{ 15.4 16.0 }	0.664	2

a) Co-原子に対する結晶水の数。

表 3 $cis-[Co(trien)PVP \cdot Cl]Cl_2 \cdot nH_2O$ の元素分析値と配位率 (x)

No.	PVP の 重合度 P_n		元素分析値 (wt %)			x	$n^a)$
			C	H	N		
1	108	{ 実験値 計算値 }	{ 54.3 54.3 }	{ 7.29 6.96 }	{ 13.3 13.8 }	0.200	4
2	98	{ 実験値 計算値 }	{ 54.7 54.7 }	{ 7.31 7.24 }	{ 13.7 13.8 }	0.190	4
3	19	{ 実験値 計算値 }	{ 35.8 35.8 }	{ 7.10 6.86 }	{ 15.8 15.3 }	0.890	2

a) Co-原子に対する結晶水の数。

*5 PVP 中のピリジン環の Co(Ⅲ) への配位の割合。PVP 中のピリジンが 100% Co(Ⅲ) に配位している場合を $x=1$, 全く配位していない場合を $x=0$ とする。

図 1 cis -[Co(en) $_2$ Py·Cl]Cl $_2$, cis -[Co(en) $_2$ PVP·Cl]Cl $_2$ および cis -[Co(trien)PVP·Cl]Cl $_2$ の吸収スペクトル
 : cis -[Co(trien)PVP·Cl] $^{2+}$, — : cis -[Co(en) $_2$ PVP·Cl] $^{2+}$
 - · - : cis -[Co(en) $_2$ Py·Cl] $^{2+}$

表 4 Co(III) PVP 錯体の吸収スペクトル^{a)}

錯 体	nm		ϵ_1 b)
	λ_1	λ_2	
cis -[Co(en) $_2$ PVP·Cl]Cl $_2$	518	367	72 $\pm$ 2
cis -[Co(trien)PVP·Cl]Cl $_2$	520	367	74 $\pm$ 3

a) 何れも水溶液, λ_1 , λ_2 および ϵ_1 は実験誤差の範囲内で PVP の重合度に無関係。

b) Co(III) を単位とした分子吸光係数 ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{gion}^{-1} \cdot l$)。

図 2 Co(III) PVP 錯体の構造

配位度に基づいて計算した C, H, N の元素分析の計算値を表に合わせ示した。元素分析の結果によれば, PVP 錯体では配位度が比較的小さいものは 4 分子の結晶水を, 配位度が比較的大きな錯体では 2 分子の結晶水を有することがわかる。

cis -[Co(en) $_2$ Py·Cl] $^{2+}$, cis -[Co(en) $_2$ PVP·Cl] $^{2+}$ および cis -[Co(trien)PVP·Cl] $^{2+}$ の可視部吸収スペクトルを図 1 に示した。二つの PVP 錯体の吸収スペクトルは類似しているが, これらの第 1 および第 2 吸収帯のピークの位置は cis -[Co(en) $_2$ Py·Cl] $^{2+}$ のそれらに比べ, 何れも若干低波数側にある。PVP の配位場の強さがピリジンのそれよりもいくらか小さいためであると考えられる。合成された PVP 錯体のスペクトルと cis -[Co(en) $_2$ Py·Cl] $^{2+}$ のスペクトルの比較からも, これら PVP 錯体は何れも

図 3 PVP および cis -[Co(en) $_2$ PVP·Cl]Cl $_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の PMR スペクトル (60 MHz)

a) cis -[Co(en) $_2$ PVP·Cl]Cl $_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PVP, P_n : 98, 配位度: 0.445, 溶媒 $\text{D}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1), b) PVP, P_n : 98, 溶媒 $\text{D}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, c) cis -[Co(en) $_2$ PVP·Cl]Cl $_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PVP, P_n : 98, 配位度: 0.211, 溶媒 d_6 -DMSO, d) PVP, P_n : 98, 溶媒 d_6 -DMSO

cis -構造を有するものと推定される。 $trans$ -[Co(en) $_2$ Cl $_2$]Cl を出発物質として, cis -[Co(en) $_2$ PVP·Cl]Cl $_2$ の合成法と同様な方法で PVP 錯体を合成しても, cis -[Co(en) $_2$ PVP·Cl] $^{2+}$ と全く同じ可視および紫外吸収スペクトルを与える物質が得られる。合成過程でトランスからシスの異性化が起こるためと考えられる。PVP 錯体のスペクトルデータを表 4 に示した。

これらの結果から推定される Co (III) PVP 錯体の構造を図 2 に示した。PVP のペンダントピリジンは配位度に相当する割合だけ Co(III) に配位した構造となっている。 cis -[Co (trien) PVP·Cl]Cl $_2$ が cis - α 型か cis - β 型か, あるいはそれらの混合したものであるかは明らかにできなかったが, 原料が cis - α -[Co(trien)Cl $_2$]Cl なので, 合成された PVP 錯体もおそらく α 型構造を有すると考えられる。

図 3 には PVP, cis -[Co(en) $_2$ PVP·Cl]Cl $_2$ の DMSO, D_2O , $\text{D}_2\text{O}-\text{EtOH}$ などの溶媒中における pmr スペクトルを示した。Co(III) PVP 錯体では通常の Co(III) 錯体と比べて高分子量であることやペンダントピリジン, 配位 Co(III) その他リガンドが立体的に近接して相互作用をおよぼし合うため, 多くの吸収シグナルが幅広で重なり合い複雑なものになっていると考えられる。このため Co(III) PVP 錯体の pmr スペクトルの解析はむずかしい。特に, 7 τ 以上の高磁場領域では PVP のメチレン基, エチレンジアミンのアミノ基およびエチレン基などのプロトンのピークが重複して複雑なシグナルを示している。しかし Co(III) PVP の pmr スペクトルにおいて低磁場側にあらわれる二つのピークは, PVP の重合度や配位度に無関係に常に 1:1 の面積比を有することや, モノマーピリジン, PVP, Co(III) PVP の pmr シグナルの比較から, PVP のペンダントピリジンの α プロトン (低磁場側) および β プロトン (高磁場側) による吸収と考えられる。

PVP の α および β プロトンによるピークは $\text{D}_2\text{O}-\text{EtOH}$ 中でそれぞれ 1.9 τ および 3.6 τ にある (図 3·b) が, cis -[Co(en) $_2$ PVP·Cl]Cl $_2$ (PVP の重合度 98, 配位度 0.445) ではそれぞれ 1.7 τ および 3.1 τ 付近にあらわれる (図 3·a)。Co(III) PVP の場合は配位しているペンダントピリジンの α および β プロトン, 未配位のペンダントピリジンの α および β プロトンによる合計 4 つのピークが低磁場に観測されることを予想していたが, 実際には二つの幅広なピークが遊離 PVP の α , β プロトンのピークからか

表 5 $cis-[Co(en)_2PVP \cdot Cl]Cl_2 \cdot 2H_2O^a)$ の酸および
電解質溶液に対する溶解性^{b)}

濃度(N)	0.001	0.01	0.1	0.5	1.0	3.0
HCl	—	○	○	○	○	○
H ₂ SO ₄	○	△	△	△	○	○
KCl	—	○	○	△	×	—

a) PVP の P_n : 98, 配位度 0.445.

b) 錯体 10 mg を 20℃ の溶液 5 ml に加え, 完全に溶解したときを○, 一部溶解したときを△, ほとんど溶解しないときを×とした.

表 6 Co(Ⅲ) PVP 錯体の硫酸ナトリウム水溶液
に対する溶解性^{a)}

錯 体	Na ₂ SO ₄ mol/l				
	0.001	0.01	0.1	0.5	1.0
$cis-[Co(en)_2PVP \cdot Cl]Cl_2 \cdot 2H_2O^b)$	○	△	×	×	×
$cis-[Co(en)_2PVP \cdot Cl]Cl_2 \cdot 2H_2O^c)$	○	○	△	△	△
$cis-[Co(trien)PVP \cdot Cl]Cl_2 \cdot 4H_2O^d)$	○	△	×	×	×

a) 表 5 の (b) と同じ.

b) 配位度 0.445, PVP 重合度 98.

c) " 0.664, " 19.

d) " 0.19, " 98.

なりシフトした位置にあらわれている。PVP 中のペンダントピリジンが Co(Ⅲ)に配位することにより, 配位ピリジンの α, β プロトンはもとより, 未配位ピリジンの α, β プロトンのシグナルもシフトし, これらが互いに重なり合って二つの幅広いピークを示すものと思われる。Co(Ⅲ) が PVP 中のあるペンダントピリジンに配位するものとその近くの PVP の構造に部分的に変化をもたらし, そのため近くの未配位ピリジンがそれまでとは異なった相互作用を受けることによって, そのピリジンの α および β プロトンのピークもシフトし, 配位したピリジンの α および β プロトンとそれぞれ重なり合って, 二つの幅広いピークを示すものと考えられる。

PVP 錯体の種々の酸および電解質水溶液に対する溶解性を表 5 および 6 にまとめた。可視スペクトルから, 水溶液中あるいは酸性溶液中でも錯体は分解せず, 安定なことが確認された。 $cis-[Co(en)_2PVP \cdot Cl]Cl_2$ および $cis-[Co(trien)PVP \cdot Cl]Cl_2$ は何れも PVP の重合度如何によらず, 水に非常によく溶ける。希塩酸

溶液にも比較的良好に溶けるが, 希硫酸や塩化カリウム, 硫酸ナトリウムなどの電解質溶液に対する溶解度は比較的小さい。また硫酸ナトリウム溶液への溶解性は塩化カリウムへのそれに比べて小さい。陰イオン, 特に電荷の大きい陰イオンが共存すると PVP 錯体の溶解度は減少する。硫酸溶液に対する溶解性をみると, 硫酸濃度がほぼ 0.001 N 以下では, $cis-[Co(en)_2PVP \cdot Cl]Cl_2$ ($x=0.445$) は比較的良好に溶解するが, 0.001 N~0.8 N では溶解性が急激に減少する。ところが硫酸濃度が 0.8 N 以上になると溶解度は再び増大する。一般にプロトン濃度の増加は Co(Ⅲ) PVP 錯体の溶解度を増加させ, 陰イオン濃度の増加は溶解度を減少させる傾向を示している。Co(Ⅲ) PVP 錯体の場合は, 酸あるいは塩の濃度によって溶解度が著しく影響を受ける。また酸または塩濃度のある値を境に溶解度が急激に変化する現象がみられるが, これは高分子錯体としての特質の一端を示すものと考えられる。表 6 にみられるように, 電解質溶液に対する Co(Ⅲ) PVP 錯体の溶解度は PVP の重合度に影響されるが, Co(Ⅲ) の配位度も溶解性と関係があり, 一般に配位度が大きくなると水および電解質溶液に対する溶解性は増大する。

高分子リガンドへ金属イオンや金属錯体を配位させて生成した錯体では, 配位能力を持つ高分子リガンド中のドナー原子が必ずしも全部配位結合にあずかっているとは限らず, Co(Ⅲ) PVP 錯体の合成例のように, 合成法や合成時の条件によって配位率が変化することがあると考えられる。また実験結果からも推定されるように, 錯体の配位度や溶存イオンによって溶液中の高分子錯体の構造が著しく変化するであろう。したがって, このような高分子錯体の溶液内反応においては, 錯体の重合度, 配位度, 溶存イオンなどが異なると反応の熱力学的特性や活性化パラメーターなどが当然著しく変化するものと考えられる。

(1970 年 10 月 22 日, 第 19 回高分子討論会(京都)および 1970 年 11 月 18 日, 第 20 回錯塩化学討論会(東京)講演。)

おわりに, 錯体の NMR について, 有益な助言を頂いた茨城大学理学部平山昌甫助教授および藤井有起氏に感謝致します。