

ポリビニルアルコールの金属錯体

信州大学繊維学部 白井注芳
北條舒正

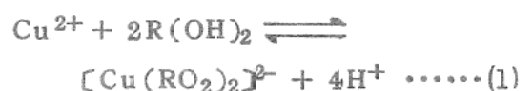
1. はじめに

選択性イオン交換樹脂、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金属酵素や生体構成物質と金属イオンとの相互作用を明らかにするための模型、重金属の公害などとの関連性において盛んになりつつある。しかし高分子金属錯体自体についての系統的な基礎研究は比較的少なく、多くの未開な問題を残している。筆者は、これらの基礎を明らかにするために、ポリビニルアルコール(PVA)、およびその誘導体を配位子モデルに選び、その銅(II)錯体を中心として錯体の生成、構造、性質、反応などの系統的な研究を展開した。ここでは、その生成と性質について筆者らの研究を中心にまとめてみた。なお高分子金属錯体に関するいくつかの総説¹⁻⁵⁾があるので合せて参考にして頂ければと思う。

2. 金属錯体の生成

高分子配位子と金属イオンとの錯体生成反応は、(1)高分子配位子溶液と金属イオン間の均一配位子交換反応(Homogeneous ligand exchange reaction) (2)高分子配位子フィルムや繊維などと金属錯イオン間の不均一配位子交換反応(Heterogeneous ligand exchange reaction)に大別される。(1)は配位子または生じた錯体が溶媒に可溶な場合、配位基と金属イオンの全濃度比($T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$)の適当な変化によって化学量論的に反応を行なうことが可能

である。しかし、あらゆる系がこの条件を満たすとは限らない。高分子配位子の中には、溶媒に不溶であったり、もし溶解しても生ずる錯体が不溶化してくる場合も多いからである。(2)は高分子リガンドフィルムや繊維などとしてすでに成型されているとき、あるいはリガンドが溶媒に不溶なとき適用される方法で、選択性イオン交換樹脂の機能の評価の際に行なわれてきた。簡単な方法であるが、一定配位構造の錯体は(1)より得難く、純度はかなり悪いものと思われる。また水に不溶で有機溶媒に可溶な配位子では界面反応も有効な方法である。PVAが弱アルカリ性で Cu^{2+} と錯体を形成することは、1954年 Saito によって見いだされた⁶⁾。平衡透析法により、PVA水溶液と $CuSO_4 \cdot NH_4OH$ 水溶液間の錯体生成は、弱アルカリ性で起こり、アンモニア濃度が高まると再び脱離することが明らかになった。その後 W.Kuhn らは PVA と Cu^{2+} イオンの水溶液中の反応を行ない、 $\lambda_{max} 26000 \text{ \AA}$ に新吸収帯を見出した。また Cu^{2+} 1原子につき -OHプロトン4原子を脱離した次のような平衡式を示した⁷⁾。



ここでRは $-CH_2CH-$ を示す。これに対し筆者らはPVAと $[Cu(OH_2)_4]X_2$ ($X=Cl^-$, NO_3^- など)の配位子交換反応を水溶液中で、pH滴定法、分光光度法によって詳しく検討した⁸⁾。PVA中のOHと Cu^{2+} イオンの配位

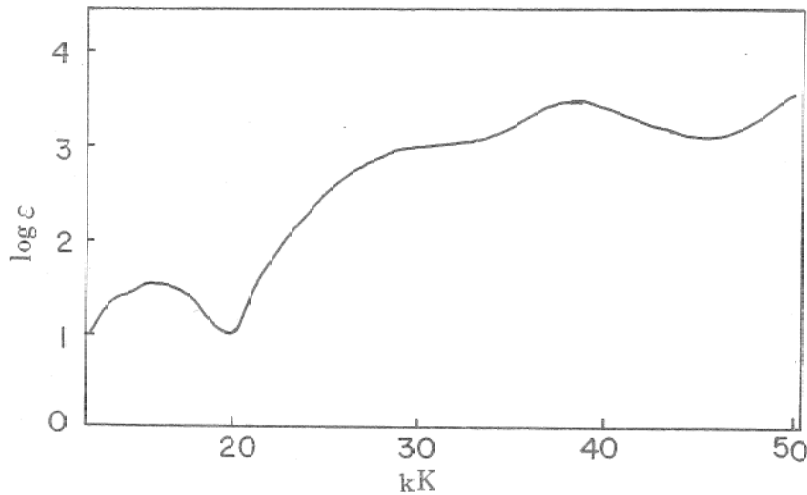
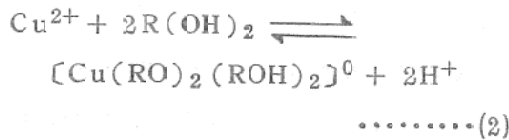


図1 PVA-Cu²⁺錯体水溶液の電子スペクトル

は pH 6~7 で起こり、そのとき Cu²⁺ 1 コにつき 2 コの H⁺ が脱離することを確認した。錯体の配位子場吸収帯は 17 kK (log ε = 1.5) にその他 30 kK (log ε = 3.0)、38 kK (log ε = 3.8) が生じ、これらの ε_{max} は系の Cu²⁺ 濃度に比例する。電子スペクトルを図1に示した。これから、次に示すような平衡式を考えた。



PVAフィルムを Cu(NH₃)₄SO₄, Ti(SO₄)₂ を含む水溶液に浸漬すると [Cu(BOH)₄(OH)₂] 構造の錯体を得られることを Gelfman は示した。⁹⁾ また桜田の成書¹⁰⁾にも銅(II)アンモニア水溶液に PVA を浸すと耐久性のフィルムが得られることが述べられている。筆者の1人は銅(II)アンミン錯体水溶液中での PVA フィルムへの Cu²⁺ イオンの配位について詳しい報告を行なった。¹¹⁾ の結合量は(1)系の T_{Cu²⁺}/T_{NH₄OH}、(2) Cu²⁺ イオンの PVA へ [Cu(amine)_n]X₂ の X の種類、(3) PVA の物理構造によって支配される。この系では他の金属イオンでは PVA への配位は起こらず Cu²⁺ イオンに選択的である。PVA フィルム

の厚さとは無関係に図2に示すように銅(II)アンミン錯体の生成の平衡¹²⁾と関係して [Cu(NH₃)₄]X₂ が完成すると OH との配位子交換が起こり難くなるためと思われる。

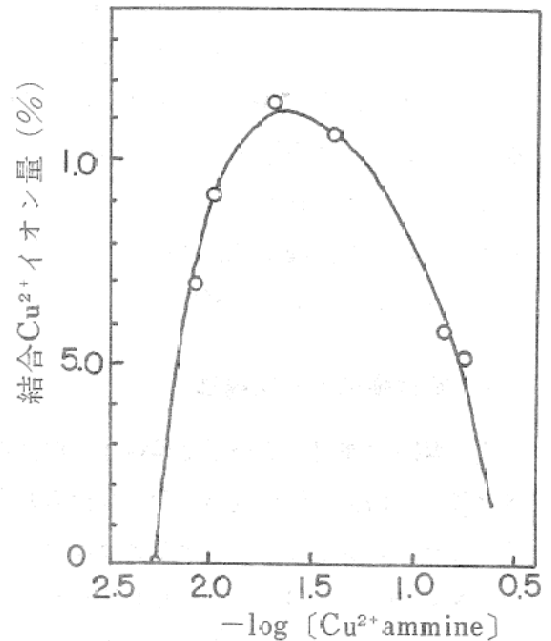
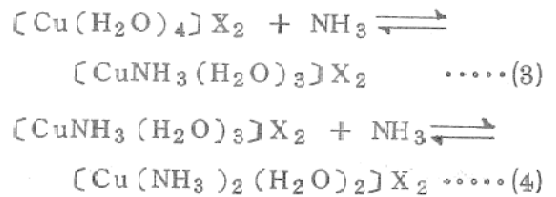
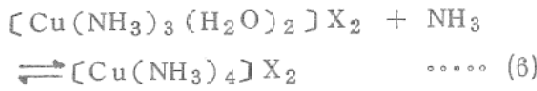
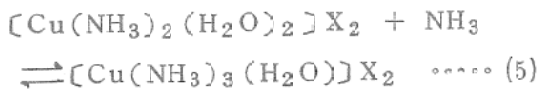


図2 PVAへの Cu²⁺イオンの結合量と Cu²⁺ ammine 錯体の濃度の関係 μ = 0.1 (KNO₃)₂, 25 °C



このことは Saito らの実験⁶⁾からも推定できる。式(3)~(6)のXの種類によって配置量は $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ の順で増大する。この方法で得られた PVA-Cu²⁺ 錯体フィルムの電子スペクトルは 620~640 nm に λ_{max} をもち、 605 cm^{-1} に $\nu_{\text{Cu-O}}$ が生ずる。この反応はアルコールなどの有機溶媒、およびその水混合溶媒-Cu²⁺アンミン系でも起こる。まったく同様の反応ではないが、安定度の低い酢酸金属塩などの有機酸塩の水-有機溶媒系でも錯体生成が起こる。高分子金属錯体を種々の形態で得る方法をまとめると次のようになる。

- (1) 均一配位子交換反応により得た高分子金属錯体の水溶液などを透析により精製する。
- (2) (1)を有機非溶媒中で析出させ粉体を得る。
- (3) 高分子リガンドと金属アコ錯体などとのブレンドフィルムを所定の pH 緩衝液に浸漬する。フィルム、繊維などの成型物が得られる。¹³⁾
- (4) 高分子リガンドのフィルム、繊維などの成型物を錯化剤溶液に浸漬する。
- (5) マイクロカプセル。¹⁴⁾

3. 配位構造と高次構造

3.1. 銅(II)錯体：高分子金属錯体の錯体部の配位構造は錯体化学の進歩とその技術の導入によってかなり詳しく予想できるようになった。またX線回折によりヘモグロビン¹⁵⁾やカルボキシペプチダーゼ¹⁶⁾など金属錯体を含む生体高分子の立体構造が明らかにされている。しかし合成高分子の金属錯体ではその完全構造はまだ

明らかにされていない。PVA-Cu²⁺ 錯体の配位構造は Saito の六配位構造⁶⁾、Kuhn の 4 配位構造⁷⁾が示されているがその根拠は明らかではない。筆者らは Cu²⁺ 錯体の電子スペクトルの d-d 吸収帯の位置の解析、pH 滴定、電導度測定から Cu²⁺1 原子に対し 2 コの H⁺ を放出した $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{O}_2)]^0$ 型の 4 配位平面構造に近いことを示した。PVA-Cu²⁺ 錯体水溶液から得られたフィルム、粉末の電子スペクトルは溶液中と同一で、元素分析からも同様の組成が示唆された。赤外遠赤外領域の吸収スペクトルでは ν_{OH} , δ_{OH} の減少と $\nu_{\text{Cu-O}}$ 605 cm^{-1} が生じ、 $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比と比例関係が成立する。NO₃⁻等のアニオンの関与する吸収は見い出されなかった。¹⁶⁾ 磁気モーメント μ_{eff} は Cu²⁺1 原子当たり 1.26 B.M. で通常の Cu²⁺ 錯体より低く、Cu-Cu 間の相互作用が予想されるが e.s.r による詳しい研究に待たれる。¹⁷⁾

Cu²⁺ に配位する 2 コの OH と 2 コの O⁻ はポリマー鎖のどの部分からくるか興味深い。Saito⁶⁾ は粘度の測定から PVA の捲縮構造を、Kuhn⁷⁾ は inter molecular net work struct-

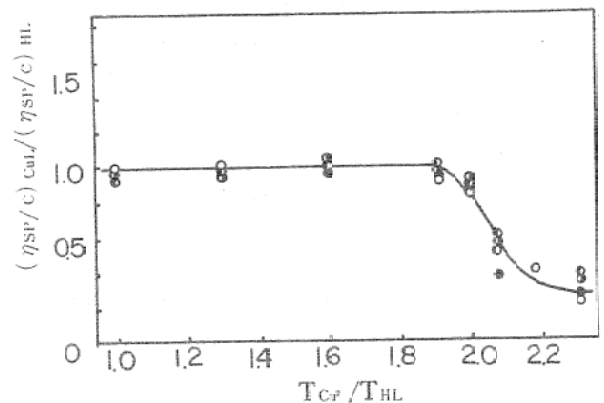


図3 PVA-Cu²⁺系の $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ と還元粘度の関係
PVA濃度(g/dl) ○: 0.21, ●: 0.31, ●: 0.50, ●: 0.84, $\mu=0.1$ (KNO₃), 30 °C

ure を予想した。PVA に Cu^{2+} を完全に配位させた状態で $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比と η_{sp}/c の関係を図3に示した。OH残基32に Cu^{2+} 1原子に相当する領域から粘度の著しい低下が観察される。この溶液をフィルム化させX線回折から結晶化度を求めると同じ $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比から急激に低下して Cu^{2+} 錯体の形成がPVA中の分子間水素結合の形成を阻害していることが明らかになった¹⁸⁾。また、Syndiotacticity diad% 48.0のAtact PVAと Cu^{2+} イオンの錯生成反応ではOH7残基に1つ以上 Cu^{2+} が配位すると沈でんが析出する。¹⁹⁾ Cu^{2+} の配位が1.3 glycoholのCis位やgauche位に優先的に生ずると考えるとこの値は分子内橋かけキレート構造を保つ限界で、図5のモデル構造が示唆される。これと類似したモデルはポリビニルアミン²⁰⁾、ポリ α アミノ酸

^{21, 22)}、フィブロイン Cu^{2+} 錯体についても予想されている。²³⁾ PVAフィルム- Cu^{2+} アンミン系でも配位吸着濃度が増すと、図に示すように結晶化度は著しい低下を示し分子間水素結合の破壊が起こっていることが見いだされた¹¹⁾

3.2. その他の錯体

V^{4+} ²⁵⁾, Cr^{3+} ²⁵⁾, Fe^{3+} ²⁶⁾, Ag^{+} ²⁷⁾, Zn^{2+} ²⁸⁾, Ti^{4+} ^{9), 73)}, Sn^{4+} ⁷⁴⁾ などの金属錯体が報告されているが、その配位構造については不明である。筆者は修正 Bjerrum 法による生成函数における \bar{n} の収れん値から、 Zn^{2+} はOH4コと Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} は4~6コと結合することを示した。²⁸⁾

4. 錯生成反応に対する高分子効果

H. P. Gregor は高分子金属錯体の錯生成定数 (Complexation Constant) を Bjerrum の方法¹²⁾ によって計算した。²⁹⁾ そのさい、高分子酸の性質にもとづいて二つの改良を行なっている。すなわち、高分子配位子の基本配位基をHL、中心金属イオンを M^{n+} で示すと、

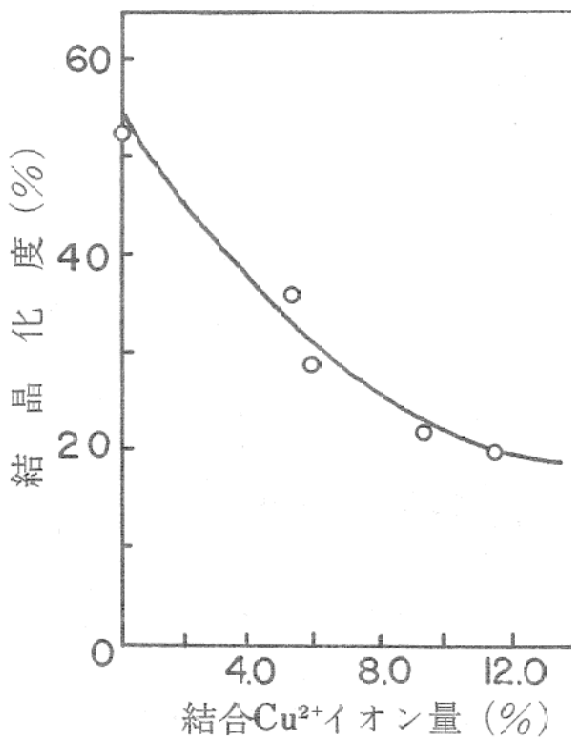


図4 PVAフィルム- Cu^{2+} アンミン系の結合 Cu^{2+} 量と結晶化度の関係
pH 10.7 $\mu=0.1$ (KNO_3) 25 $^{\circ}\text{C}$

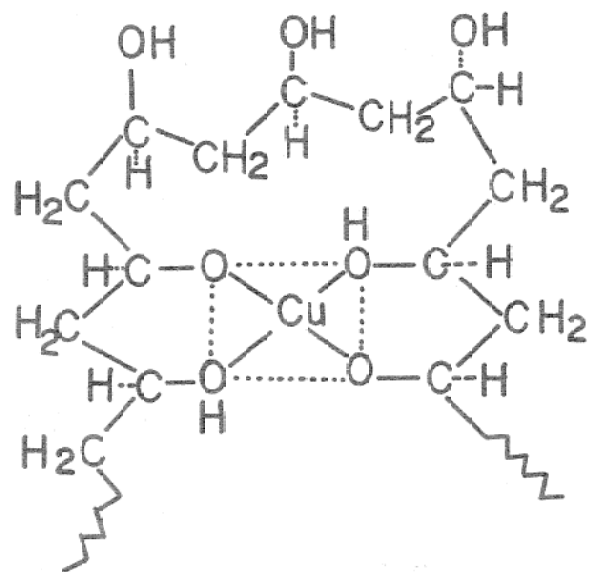


図5 ポリオール鎖分子内橋かけキレートモデルの1例



この平衡定数を B_j で示すと

$$b_j = [ML_j][H^+] / [ML_{j-1}][HL] \quad (10)$$

$$b_j = K_a K_j \quad (11)$$

$$B_j = \prod_{i=1}^j b_i \quad (12)$$

ここで K_a は高分子の適当な酸解離定数である。金属イオン 1 原子に結合する HL の平均数を \bar{n} とすると

$$\bar{n} = \frac{\sum_{j=1}^N j B_j \left(\frac{[HL]}{[H^+]}\right)^j}{1 + \sum_{j=1}^N B_j \left(\frac{[HL]}{[H^+]}\right)^j} \quad (13)$$

\bar{n} に対して $p\left(\frac{[HL]}{[H^+]}\right)$ をプロットすると

Bjerrum の生成函数が得られる。また別に

$$[HL] = [L^+](1-\alpha) - [H^+] \quad (14)$$

$$K_a = K_0 \exp(\Delta F_e / kT) \quad (15)$$

ここで α は中和度を示し、 ΔF_e は中和度 α によって変化する。Katachalsky によれば ΔF_e の変化を考慮すると近似式 (16) が得られ添加した中性塩の濃度および高分子 HL の濃度が一定であれば Henderson-Hasselbalch のプロットより直線的に K_a と n が求められる³⁰⁾

$$K_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \left(\frac{[L^-]}{[L^-]_t - [L^-]} \right)^{n-1} \quad (16)$$

このようにして求めた $[L^-]$ から \bar{n} は次式によって求められる。

$$\bar{n} = \frac{\{[L^-]_t - [HL] - [L^-]\}}{[M^{n+}]_t} \quad (17)$$

$\bar{n} - p\{[HL]/[H^+]\}$ プロットより

$\bar{n} = 0.5, 1.5$ の点における $-\log\{[HL]/[H^+]\}$ 値が b_1, b_2 に相当する。

Gregor はこの方法により、ポリアクリル酸の Cu^{2+} 系の生成定数を算出し、単量的モデルのグルタル酸より錯生成は容易に起こることを見出した。²⁹⁾ その後、Gregor,³¹⁾ Mandel,³²⁾ Teyssie,³³⁾ Hatano,²²⁾ 34) 武藤³⁵⁾ 最近では Jelline³⁶⁾ によって種々の高分子配位子について錯化定数が測定された。筆者はこの方法を PVA- Cu^{2+} ,³⁷⁾ 二価遷移金属イオン系²⁸⁾ に応用して生成定数と熱力学的諸定数を求めて次のような高分子効果を見出した。

(1) $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ の効果

b_1, b_2, B は $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が 6.25×10^{-2} (32 OH に対し $Cu^{2+} 1$) 以下では変化しないがそれ以上で著しく増大する(図 6)。この結果は図 8 の粘度の結果とも結びつく。この効果は $b_2 > b_1$ で Cu^{2+} の配位により変形するポリマー鎖の分子内橋かけキレートの屈曲構造

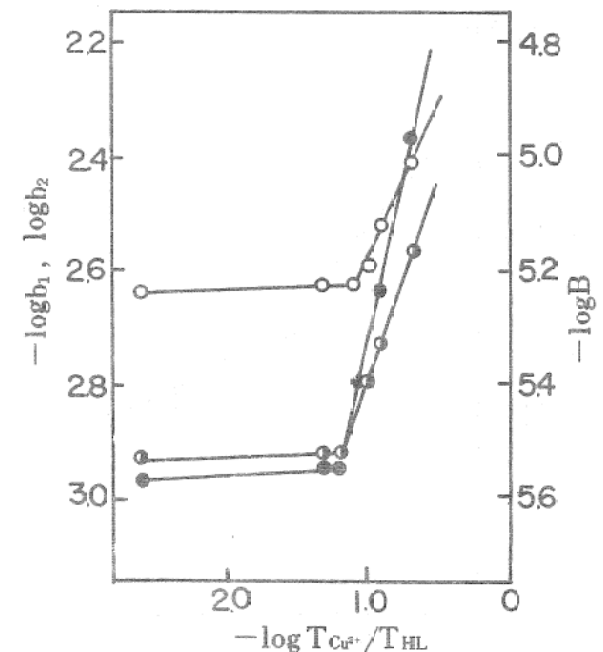


図 6 生成定数と $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ の関係

○: b_1 , ◐: b_2 , ●: B , $X = NO_3^-$
 $\mu = 0.1 (KNO_3)$, $25^\circ C$, $\bar{p} = 1170$
 (この図では、便宜上 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ を PVA

が Cu^{2+} イオンの配位を一層容易にする。この効果はある $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比で限界に達するものと思われる。ポリヒドロキサマト Cu^{2+} 錯体の場合はある $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比でピークが見られ、これは極度に糸まり化したコンパクトなコンホメーションの立体障害によるものと考えられ、この場合リガンドの構造と配位構造にも依存するものと思われる。²²⁾

(2) モデル、2.4ペンタンジオールとの比較と重合度の効果

2.4ペンタンジオール、1.3ブタンジオールは同一の条件では錯体は生成しない。しかも重合度 400 以上では生成曲線はまったく同一曲線上にあって b_1 , b_2 に対する重合度の効果はない。 $\bar{p}_n = 100$ 以下のリガンドの生成定数が測定されねばならないが、次のようなことが考えられる。構造モデル、図5 が形成されるならば、錯体生成に必要な n は 7~8 で、それ以上では立体障害的な効果となり、 $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比が低ければ、高分子効果はない。

(3) 銅(II)アコイオンの外圏イオンの効果

錯生成の逐次安定度定数の統計的な効果は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} S_{n, n+1} &= \log k'_n - \log k_{n+1} \quad \dots\dots(18) \\ &= \log \frac{(N-n+1)(n+1)}{(N-n)n} \end{aligned}$$

ここで N は配位座数、 n は ML_n 錯体から L がとれる確率を示す。Gregor³⁸⁾ は N ビニルイミダゾールの Cu^{2+} , Zn^{2+} 錯体の生成定数に統計的效果を加味すると $k_{n+1} > k_n$ になることを見出した。アコ錯イオンの外圏のアニオンの効果は k_2 を支配して $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ の一般的序列が得られる。しかし高分子配位子に一度結合した金属イオンが同一分子内で別の配位基を引き寄せることは以外にたやす

い。

(4) 金属の種類による効果

二価遷移金属錯体の生成定数と熱力学的パラメーターを表 1 に示した。これから、生成定数および C. F. S. E. (結晶場安定エネルギー) を反映する ΔG^0 , ΔH^0 は通常低分子金属錯体の Irving-Williams の序列と一致し、 $\text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ となる。しかし、 Cu(II) の安定性は異常に高く、高分子配位子の高い選択性を示唆している²⁸⁾。このような高分子金属錯体の通常安定度序列は Felber らのエチレンマイレン酸共重合体³⁹⁾、武藤らのポリアクリロインオキシムの二価遷移金属錯体についても得られた³⁵⁾。また Kojima³⁶⁾ はポーラログラフィーを応用して、ポリアクリル酸 Na 溶液中で水銀電極表面への二価遷移金属イオンの拡散定数を求め Eyring の絶対反応速度論³⁷⁾ から導かれる式(19)を用いて ΔG^\ddagger を求めた。

$$D = \lambda^2 \frac{kT}{h} \exp \left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \quad \dots\dots(19)$$

Mn^{2+} から Zn^{2+} までの金属イオンでは、マロン酸、コハク酸の場合と同じ通常序列を得ている。表 1 の ΔS^0 の異常な大きさは PVAOH への水の配位による ice-berk 構造の破壊のためと思われ興味深い。

次に PVA-Cu^{2+} アンミン系不均一配位子交換反応に対する高分子効果の例として PVA フィルムの物理構造の影響について述べてみたい。¹¹⁾ PVA フィルムを種々の温度で橋かけや酸化の起こらないように十分注意して熱処理し、 Cu^{2+} アンミン錯体水溶液中で錯生成させると Cu^{2+} の結合量は処理温度の上昇、結晶化度の増加につれて減少する。この場合、フィルムの結晶化度は Cu^{2+} の配位によってあまり変化し

表1 PVA-M²⁺系の生成定数と熱力学的パラメーター

| M(II) | log k ₁ | (1) | | | log k ₂ | (2) | | | log K | (1)+(2) | | |
|-------|--------------------|---|--|---|--------------------|---|--|---|-------|--------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| | | -ΔH ₁ ⁰ (kcal/mol) | -ΔG ₁ ⁰ (e. u.) | ΔS ₁ ⁰ (e. u.) | | -ΔH ₂ ⁰ (kcal/mol) | -ΔG ₂ ⁰ (e. u.) | ΔS ₂ ⁰ (e. u.) | | -ΔH ⁰ (kcal/mol) | -ΔG ⁰ (e. u.) | ΔS ⁰ (e. u.) |
| Co | 5.60 | -0.54 | 8.18 | 29.2 | 5.65 | -1.21 | 6.42 | 25.5 | 11.65 | 0.40 | 16.00 | 52.3 |
| Ni | 6.13 | -0.43 | 8.36 | 26.5 | 5.79 | 0.43 | 7.90 | 25.0 | 11.72 | 0.43 | 16.00 | 52.2 |
| Cu | 8.45 | 1.48 | 11.53 | 43.6 | 8.13 | 0.83 | 11.10 | 34.4 | 16.50 | 2.14 | 22.52 | 68.3 |
| Zn | 7.43 | 1.11 | 10.14 | 30.2 | 6.98 | 0.75 | 9.52 | 29.4 | 14.09 | 1.76 | 19.23 | 58.5 |

a) X=NO₃⁻, T_{Cu²⁺}/T_{HL}=0.1, μ=0, 25°C, P=1170
 b) HL+M²⁺ $\xrightleftharpoons{(1)}$ ML⁺+H⁺, HL+ML⁺ $\xrightleftharpoons{(2)}$ ML₂+H⁺

ない(図7)。しかし一軸延伸したものではある延伸率で結合量はピークを与え、配位によって150%以下の延伸率では配列度はいずれも0になる(図8)。このようにCu²⁺の配位による結晶部分の配列や破壊が、延伸フィルムと熱処理フィルムで異なっているのは面白い。このような不均一反応の定量化は種々の点で難しい問題を含むが、筆者らは関戸、松井のフィルム巻層法によって、リガンドフィルム内部へのCu²⁺イオンの配位吸着の仕方をしらべた³⁸⁾

Fickの第1法則を Boltzman 変換した

$$D'(c) = 2 \left(\frac{d\eta}{dc} \right)_c \int_0^c \eta dc \quad \dots\dots(20)$$

より求めた D'(c) 値を表2に示した。これから

表2 PVAフィルム基質内部へのCu(II)イオンの配位に対する D'(c) 値

| Cupric salts | Ion concentration (mol/l) | pH | D'(c) (cm ⁻¹ ·min ⁻¹) × 10 ⁻⁷ |
|--|---------------------------|------|---|
| Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O | 5.0 × 10 ⁻³ | 10.8 | 0.8 |
| | 7.5 × 10 ⁻³ | 10.8 | 1.9 |
| | 2.0 × 10 ⁻² | 10.8 | 2.1 |
| | 2.5 × 10 ⁻² | 10.8 | 1.9 |
| | 2.0 × 10 ⁻² | 11.0 | 1.5 |
| CuCl ₂ ·2H ₂ O | 2.0 × 10 ⁻² | 11.5 | 0.5 |
| CuSO ₄ ·5H ₂ O | 2.0 × 10 ⁻² | 10.8 | 1.0 |
| | 2.0 × 10 ⁻² | 10.8 | 1.3 |

a) μ=0.1, 25°C.

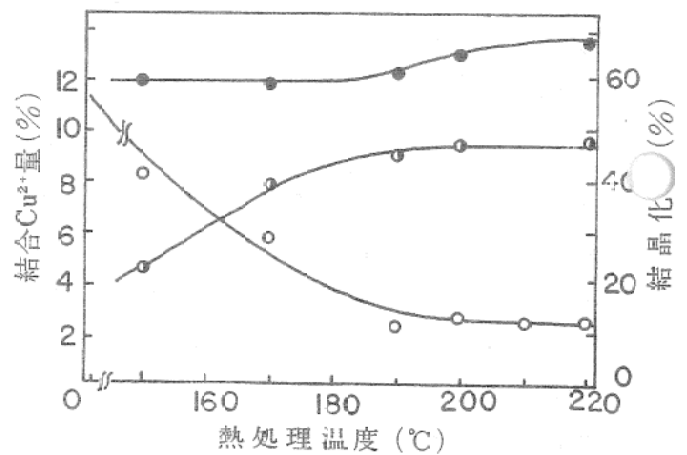


図7 PVAフィルムへのCu²⁺結合におよぼすPVAの熱処理の影響

●: PVAの結晶化度, ●: Cu²⁺結合後の結晶化度, ○: Cu²⁺結合量

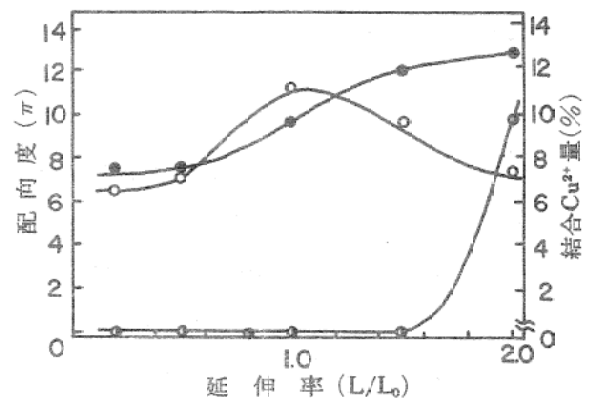


図8 PVAおよびそのCu²⁺錯体フィルムの延伸率と配向度結合Cu²⁺イオン量の関係

●: PVA, ●: 配向PVAのCu²⁺錯体生成後の配向度, ○: 配向PVAへのCu²⁺の結合量

対イオンの効果、 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ が得られ、銅(II)アンミン錯体の $\text{Cu} \cdots \cdots \text{X}$ 間結合の強さがフィルム状リガンド内部への配位に関係がある。また配位しない $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2$ 系では $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$ 系の10分の1以下しかフィルム内部へは浸入しない。

その他、高分子配位子の溶媒に対する相容性、溶液中でとる高分子配位子の構造、隣接非配位基の立体障害効果が、高分子金属錯体生成に対する高分子効果として興味深い問題となっている。これらについてはあまり知られていないが筆者らは部分ケン化ポリビニルアルコール³⁹⁾ 部分アセタール化ポリビニルアルコール⁴⁰⁾ 部分リン酸化⁴¹⁾ および酸化ポリビニルアルコール⁴¹⁾ についてこれらの詳しい検討を加えている。

5. 性質と応用

5.1. 溶液の性質

高分子金属錯体の性質として興味ある問題は錯生成反応にともなう著しい粘度の低下であり、溶液内で錯生成した高分子鎖はどのような形態をとっているかということである。PVA-Cu²⁺ PVF-PVA-Cu²⁺ 系の粘度と錯生成にもとづく配位子場吸収帯の吸光度 D_d-d の pH 依存性を図9に示した。PVA に結合した Cu²⁺ の効果により非常に低い粘度に変化することがわかる。しかし、部分ケン化PVA では Cu²⁺ はエステル基に配位せず OH とのみ結合するが、この場合 $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ の増加により、一たん低下した粘度は再び上昇し出す図8とは異なった効果が見られる³⁹⁾ これは恐らく、構造 [I] が生成し分子が伸び剛くなるためと考えられる。これはアセチル基の立体障害により分子内橋かけキレートが生成し難くなるためであろう。

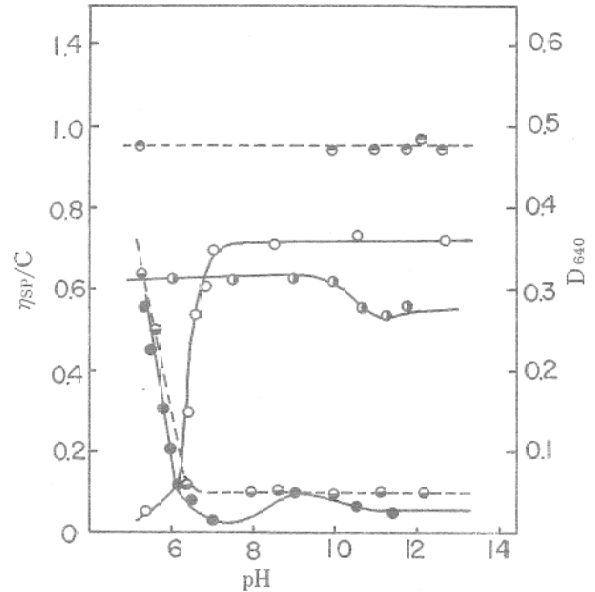
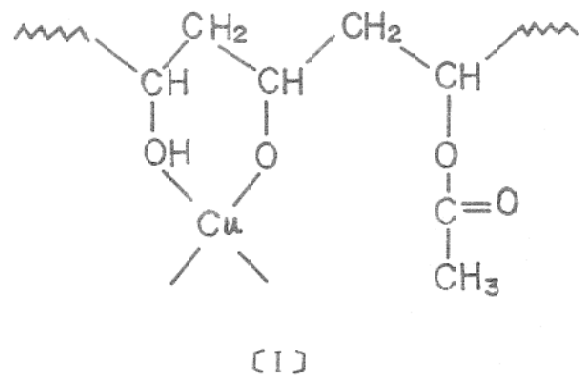


図9 PVA-, PVA-PVF-Cu²⁺系の pH と η_{sp}/c D₆₄₀ の関係

- : PVA-Cu²⁺ D₆₄₀, ● : PVA η_{sp/c}
 - : PVA-Cu²⁺, η_{sp/c}
 - ◐ : PVF-PVA η_{sp/c}
 - ◑ : PVF-PVA-Cu²⁺ η_{sp/c}
- $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{H}} = 0.1, \mu = 0.1 (\text{KNO}_3), 30^\circ\text{C}$



5.2. 固体の性質

(1) 結晶性と熱的性質

種々の $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比で水溶液中で生成させた PVA-Cu²⁺ 錯体溶液を透析により精製し、ポリエチレンフィルム上でキャスト法でフィルムとして、その X 線回折、赤外吸収法、および赤外二色性から、ポリマーの結晶化度と、結晶部分の配列状態を見ると $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比 3.1×10^{-2} から大きく下降して非晶部分を増加させる。この結晶化度の低下は融点の低下を引き起こす。すなわち

$(T_m)_{HL} - (T_m)_{CuL_2}$ 値 (ΔT_m) は結晶化度と相関性をもつ¹⁸⁾ 同様の効果は PVA-Cu²⁺ アンミン錯体系の吸着フィルムでも得られることはすでに図 4 に述べたが、やはり ΔT_m と X_c とは直線関係が成立つ。配位した Cu²⁺ を含む PVA フィルム表面の電子顕微鏡写真は著しい収縮がみられ、Cu²⁺ イオンは安定な配位構造を保つために近傍の高分子鎖を引きつけていることを示す¹¹⁾ 一般に多座配位子と錯生成を繰返して重合する配位高分子の熱安定性は配位構造の安定性にある程度支配される⁴²⁾ しかし高分子配位子と高分子側鎖に錯体を形成するような場合、配位構造の他に ①高分子鎖の形態、②錯体の熱酸化触媒作用が重要な因子となる。PVA-Cu²⁺ 錯体でも明らかなようにキレート構造の安定性を保つためポリマー鎖はかなり屈曲した状態を好んでとる。これが ΔS を支配し T_m 値を低下させ、非晶部分の増大が、熱分解に対する抵抗性を弱めさせる。種々の $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ をもつ PVA-Cu²⁺ 錯体フィルムの TGA 曲線から Freeman Carroll 法によって次式から求めた熱分解反応の活性化エネルギーは表 3 に示してある。

$$\log \left(-\frac{dw}{dt} \right) - \eta \log w = \log A - \frac{E}{2.303RT} \dots\dots(21)$$

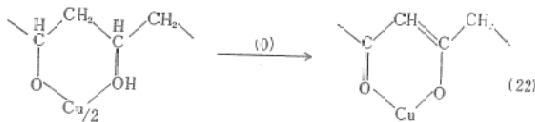
第 2 段目の分解が錯体の分解であり、主反応の E は 1.2×10^{-2} の $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ で 20 分の 1 以下に落ち②の効果はかなり大きい¹⁸⁾ このような①、②およびキレート環の安定化効果の拮抗が、この種のポリマーでは必ず留意されねばならないものと思われる。Cu²⁺ アンミン PVA 系では 0.2% の吸着程度ではむしろ融点を向上させ、熱安定性も向上する。これは、この程度の配位は、結晶構造に影響を与えないで、むしろ分解の出発となる非晶部分の保護的作用として Cu²⁺ は働くためと思われる。②の効果に対して筆者らは、その後、さらに詳しい検討を行なった⁴³⁾ 銅(II)錯体の熱分解ガスクロマ

表 3 PVA-Cu²⁺ 錯体フィルムの熱分解反応に対する活性化エネルギー

| $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ | 1 st (kcal/mol) | 2 nd (kcal/mol) | 3 rd (kcal/mol) |
|----------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|
| 0 | 2.1 (190~240) ^{a)} | — | 56.0 (250~270) |
| 0.0125 (0.0284) ^{a)} | 1.6 (140~160) | — | 3.2 (230~250) |
| 0.0250 (0.0568) | 2.0 (160~170) | 7.1 (180~220) | 2.7 (230~250) |
| 0.0312 (0.0678) | 4.7 (150~160) | 6.4 (210~230) | 3.2 (230~250) |
| 0.0500 (0.0833) | 3.2 (150~160) | 5.3 (200~210) | 8.0 (220~250) |
| 0.0624 (0.0960) | 5.9 (150~170) | 4.5 (200~220) | 4.0 (220~250) |
| 0.1000 (0.1280) | 8.6 (140~150) | 4.1 (180~210) | 8.5 (220~230) |

a) 分解温度 (°C)
 b) 昇温速度 10 °C/min 空气中
 c) $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ (非晶部分)

トグラフィーによれば、 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が高くなると全体のガス発生量、特に一次分解ガス、アセトン、種々のアルデヒドなどは減少する。これは $Cu(II)$ 配位構造の酸化触媒作用により、これらが、さらに酸化されて高次分解物になることを示している。そのため CO_2 や H_2O の発生が増す。分解過程中的フィルム IR スペクトルからカルボニル錯体の生成を経ていることは明らかで、 N_2 気流中ではポリエン構造の形成が非常に速くなることが見い出され興味深い。



しかし、ポリペプチドの熱分解は $-NH-CO-$ の NH 基の切断が律速段階であることが知られているが、 $>N:M^{2+}$ の形成で熱分解反応は遅延される。この場合結合量は 7% 程度でも $50 \sim 100^\circ C$ 分解開始温度が高くなり、配位基の種類によっても大部異なっている⁴⁴⁾

(2) 強度および伸度

絹繊維に金属錯体を形成させると 1% 以下の錯生成では強度および伸度はあまり変化しないが、それ以上金属イオンを配位させ $>N:M^{2+}$ 錯体を形成させると強度、特に伸度が著しく低下する⁴⁴⁾ 完全ケン化 PVA の原液濃度 13 ~ 18% に $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ を混合して横引紡糸機にて紡糸速度を一定にして、ノズル 10 孔孔径 0.5 m、浴長 1.8 m、浴温 $40^\circ C$ で飽和芒硝溶液中に湿式紡糸した繊維をアルカリで処理して得られたキレート繊維を流動パラフィン中で $80^\circ C$ で熱処理する。この繊維は Cu^{2+} 非存在で得た PVA 繊維と比較して強度はあまり変わらないが、伸度はキレート繊維が大きかった¹³⁾

(3) 溶解性と膨潤性

PVA の溶媒に対する溶解性を高めたり、また低める目的で各種の金属塩による処理がなされている。例えば DMF に不溶な PVA を $80^\circ C$ で 1.6% の $LiCl, CaCl_2, NaBr, MgBr_2$ を加えるとよく溶ける⁴⁵⁾ また PVA-V (IV) 錯体フィルムは水に可溶である²⁴⁾ 一方 $Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$ などの錯体フィルムは水は不溶になる^{6) 15) 46)} Cu^{2+} アンミン錯体水溶液で処理した PVA の Cu^{2+} 結合量と溶解度および膨潤度の関係を図 10 に示した。吸着量が 6% 以上で溶解度の著しい減少が起こるが、膨潤度はもっと初期より減少する¹¹⁾ PVA- $Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$ 錯体フィルムは湿時ゴム弾性を示す⁴⁶⁾ ことも応用面では注目すべきであろう。

(4) その他

PVA- Cr^{3+} 錯体は耐 γ 線抵抗性があることが知られている²⁵⁾

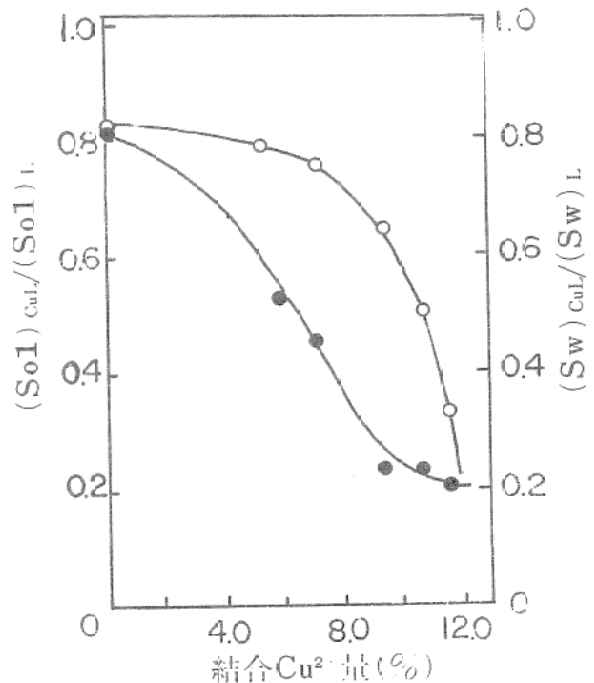


図 10 PVA への結合 Cu^{2+} 量と溶解度 (S)、膨潤度 (Sw) の関係
○ : S, ● : Sw, $30^\circ C$

6. 機能性高分子としての特性

6.1. 電導性と磁性

PVA を $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ を含む水溶液で処理したキレートフィルムの電気的性質が Gelfman らにより測定された。⁹⁾ 結果を表 4 に示した。錯体の生成により乾燥フィルムの抵抗値は増し、これは高分子中の規則構造が破壊されるためと考えられる。ポリマー中に金属錯体を形成させるとポリマーは磁性を帯びる。筆者は $\text{Cu}(\text{II})$ 錯体の配位構造の検討のため $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ を色々変化させて得られた $\text{PVA}-\text{Cu}^{2+}$ 錯体の磁化率を測定した。磁化率 K は $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ と比例して増加した。さらに Fe^{3+} についても検討している。⁴⁷⁾

表 4 PVA- Cu^{2+} および Ti^{4+} 錯体の電気的性質

| 金属 (含有率%) | | log R | E eV |
|------------------|---------|-----------|---------|
| — | 0 | 12.3~12.8 | 1.1~1.4 |
| Ti^{4+} | 2.8-9.4 | 12.2~13.6 | 0.6~0.9 |
| Cu^{2+} | 14.1 | 15.9~18.2 | 1.5~1.7 |

6.2. メカノケミカルシステム

W. Kuhn は PVA フィルムを酢酸ソーダ緩衝液中 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と処理すると収縮し、 Cu^{2+} をとるともとの長さにもどることを見出した。これは Cu^{2+} が 2 つの高分子又は同じ高分子の異なった部分と〔構造 II〕に示すような橋かけ構造を形成するためと考えられた。このような現象は化学エネルギーを定量的に機械エネルギーに変換させるメカノケミカルシステムとして注目された。⁴⁸⁾

さらに、このキレートフィルムを O_2 と H_2 により可逆的に伸縮する $\text{PVA}-\text{Cu}^{2+}$ Redox 筋を試作し、この機構に対し図 11 のモデルを示した。⁴⁹⁾ さらにゴム弾性の統計的理論より膨

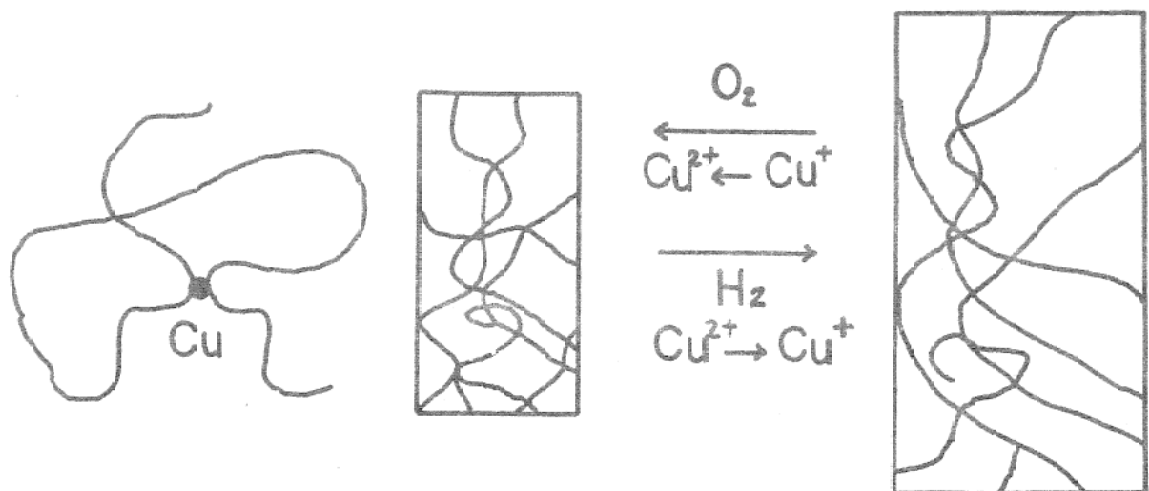
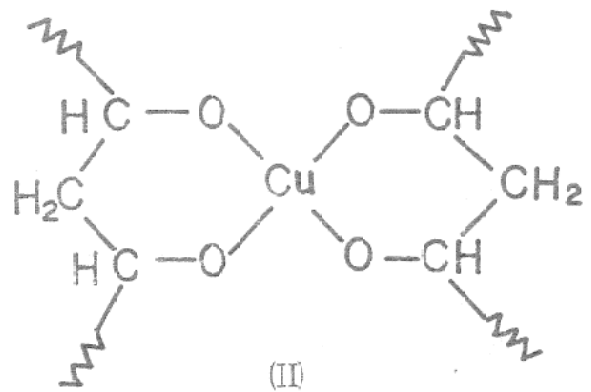


図 11 Kuhn の $\text{PVA}-\text{Cu}^{2+}$ Redox 筋の伸縮機構モデル

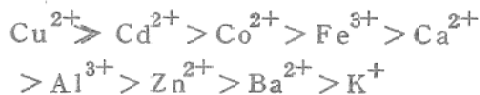
潤試料の弾性率 E_q は次式で与えられる。

$$E_q = 3RT \cdot Q^{1/3} G \cdot f_E \quad \dots\dots(22)$$

こゝで G は非膨潤試料単位容積中の橋かけ単位数で熱架橋によるものと Cu^{2+} 橋かけによるものを区別して、その効率 f_E を結合した Cu^{2+} の量に対して求めた。この結果 Cu^{2+} イオンは既に存在する熱による橋かけ点近くで反応し、この橋かけは弾性率にあまり大きな影響を与えないことを知った。⁵⁰⁾ 筆者らは Kuhn らの Cu^{2+} - Redox 筋とは別に

PVA- $\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_x\text{X}_2$ -EDTA 配位子交換筋でのメカノケミカルサイクルを得た⁵¹⁾

図 12 に結果を示す。この場合 Cu^{2+} 以外の金属イオンではこの系で伸縮はまったく起こらない。また結合した Cu^{2+} イオン量と収縮率とは直線関係が成立した。さらに PVA を部分的にリン酸化したフィルムをホルマール化によって不溶化させ、種々の金属アコ錯イオン-EDTA 筋でのメカノケミカルサイクルも試作した⁵²⁾ 種々の金属イオンによる収縮率は金属の種類によって



の序列となり、リン酸基とこれら金属イオンとの安定度に依存している。金属吸着フィルムの IR スペクトルから 1265 cm^{-1} の $\nu_{\text{P=O}}$ は 1180 cm^{-1} にシフトして、リン酸基と M^{n+} の結合が起こっていることが明らかになった。⁵³⁾

この配位構造は次の〔構造Ⅱ〕が示された。また同じフィルムの酸-塩基筋と比較して、金属イオンの関与したメカノケミカル系の応答が速いことを知った。

6.3. 感光性樹脂

PVA を SnO_2^{4+} , Ti^{4+} , MoO_4^{2-} , Hg^{2+} , Hg^+ で弱い橋かけをし、弱い還元剤

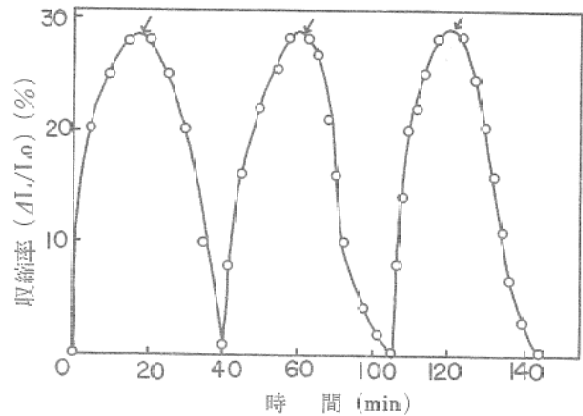
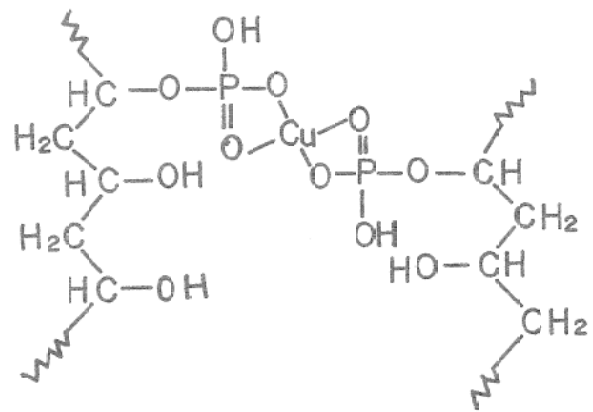
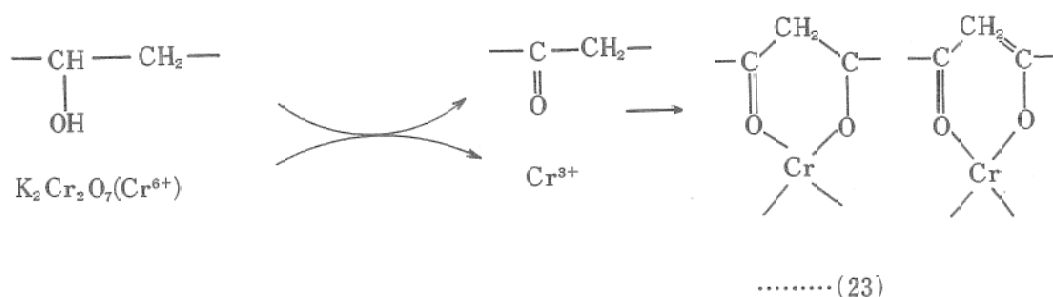


図 12 PVAフィルム- $\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ -EDTA系における伸縮挙動
($\sphericalangle 2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ EDTA)
 $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 水溶液 25°C
 $\mu = 0.1 (\text{K}_2\text{SO}_4)$



〔Ⅰ〕

と色素を加えたものは光によって解重合を起こす⁵⁴⁾ PVA に $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を加え光酸化還元するとポリマーの極性構造の間のキレート橋かけ構造が起こる。この反応は感光性樹脂として写真製板に利用されている。⁵⁵⁾ また重クロ



ム酸系ポリマーにメチレンブルーとトリエタノールアミンを添加すると光に対する感度が増加する。⁵⁴⁾

また感光剤として PVA と Ag^+ の反応がある。⁵⁷⁾ その他、PVA に酢酸ウラニルを加えた光酸化により PVA 中に定量的にカルボニルを生成させる反応、⁵⁸⁾ PVA- Cu^{2+} 錯体に光をあてると黄緑色の (22) の構造を有する化合物が得られる⁵⁹⁾ ことが知られている。PVA とポリアクリル酸の共重合体では $\text{Hg}(\text{I})$ 塩が感光剤として知られる。⁵⁷⁾ 光によるラジカル重合により PVA への MMA のグラフトが $\text{Ce}^{4+}\text{-H}_2\text{O}_2$ 系によりなされているが、PVA と Ce^{4+} の相互作用が当然考えられてしかるべきであろう。⁶⁰⁾ この場合ポリマーフィルムを用いると非晶領域にグラフトが起こることが知られている。⁶¹⁾

6.4. 高分子触媒

生体中には Fe, Mn, Co, Cu, Zn など多くの金属イオンが必須であり、その生理的意義については古くから関心が寄せられている。合成化学においても多くの金属酵素のモデル的研究が行なわれてきた。特に tyrosinase, ascorbic acid oxidase, laccase, ヘモシアニン, hepato cuprein など銅酵素に対するモデル的研究が多い。^{62)~64)} 木村らは、Redox 系金属錯体によるビニル化合物のラジカル重合に関する研究の一環として、高分子金属錯体を取り上げている。PVA- Cu^{2+} - CCl_4 および PVAm-PVA 共重合体、- Cu^{2+} - CCl_4 水系

でアクリロニトリル、スチレン、MMA などの重合を行ない、興味深い結果を得ている。⁶⁵⁾ また筆者らは最近、PVA- Cu^{2+} 錯体による過酸化水素、アスコルビン酸などの分解触媒作用について研究している。 10^{-4} mol/l の Cu^{2+} 錯体を含む系では室温 8 時間で約 90% の H_2O_2 を分解した。その際、 Cu^{2+} 錯体の色は黄緑色に変化して、PVA- Cu^{2+} の配位構造に変化が起きていることが見いだされた。⁶⁶⁾

6.5. その他

高分子配位子と金属錯イオン間の配位子交換反応を利用して、光学活性アミノ酸の分割が最近行なわれたが、このような配位子交換カラムへの高分子金属錯体の応用は今後注目されるようになる。⁶⁷⁾⁶⁸⁾ PVA- Cu^{2+} 錯体を $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比を 0.15 以上で種々変化させ、水溶液中、イオン強度 0.1 で生成させると、錯体は沈でんを生ずる。この沈でん物を 24 時間放置後、尹別して、EDTA を加えて、結合した Cu^{2+} イオンを除き、透析して、PVA を分別する。これらのフィルムの、赤外吸収スペクトルより求めたシンジオタクト度 diad % と $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比の関係を図 13 に示した。わずかではあるが $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比の低い錯体から得られた PVA ほど s (%) は高い。これは分子内橋かけキレート錯体が飽和に達したのち、 Cu^{2+} の配位の起こり難い syndio 位の OH 基との粒子間橋かけにより最初に syndio の高い PVA が折出したためであろう。¹⁹⁾ このように

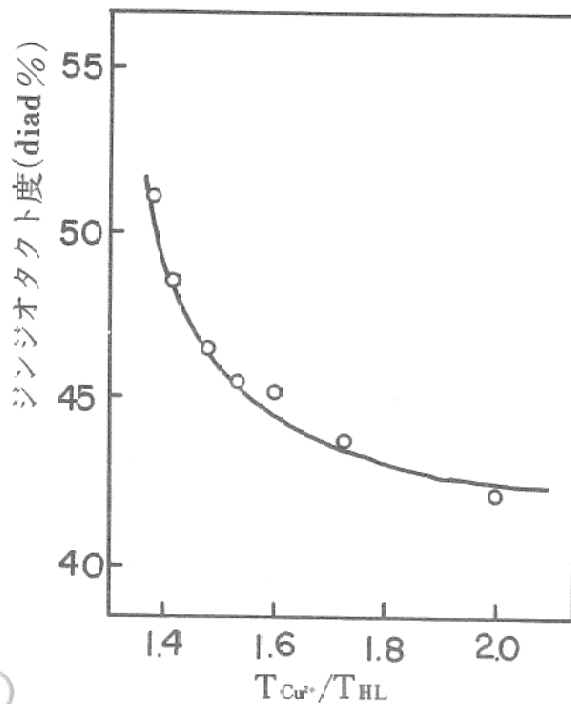


図13 PVA-Cu²⁺系の $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ と析出ポリマーのシンジオタクト度 diad % の関係
pH 10.5 $\mu = 0.1$ (KNO₃) 25°C

金属錯体の生成や配位子交換反応が、立体特異的、不整選択的に起こる場合、立体異性体や光学異性体の分離に有効な手段となるものと思われる。また金属イオンの示毒作用や生長促進作用などの生物活性を利用した機能高分子としても、もっと研究が促進されねばならない。このように、生体反応にヒントを得た高分子金属錯体の機能には夢多い問題が秘められている。

7. おわりに

高分子金属錯体の展開する化学のごく一端として、PVA および その誘導体の金属錯体について筆者らの研究を中心に述べて来たが、特にそのCu²⁺錯体は溶液、フィルム、繊維、粉末、マイクロカプセルなど色々な形で得やすい。この点でも、高分子金属錯体の化学を理解する上で興味深い材料である。また配位子がポリマーであるがために起こる色々な特異性は性質、機能ばかりでなく、金属錯体の化学反応にも期待

される。最近、ウェルナー型金属錯体の配位子置換、電子移動、配位子反応を中心に興味深い基礎研究が行なわれている。^{69) 70)} 金属錯体のこれらの反応は迅速で、ストップフロー法、温度ジャンプなど高速反応技術の導入が必要であり、高分子金属錯体の分野ではまだ乏しい。生体内での金属錯体の挙動を理解するモデルとして、タンパク質、^{5) 23) 62)}核酸⁷¹⁾の金属錯体の研究は盛んになりつつあるが、糖類については比較的少ない。合成化学的な立場では Schweizer 試薬のモデルとしてアミロースと Cu(NH₃)₄X₂, Co(NH₃)₆Cl₂ の反応とその ORD, CD の研究がある。⁷²⁾ PVA-Cu²⁺錯体についての知見は、これら多糖類の金属錯体のモデルとしても意義があり、これら糖類への展開も今後の課題と考えている。

最後に本研究、およびこの総説をまとめるにあたり、多大な御助言と討論を頂いた信州大学繊維学部・林貞男助教授、本研究のために試料の提供を賜った日本合成株式会社に対し感謝致します。

文 献

- 1) 北條舒正 工化 61, 778 (1958).
- 2) 大河原信 "金属キレートⅡ" (南江堂) 1967. p 53.
- 3) 旗野昌弘 有合化, 24, 458 (1966).
- 4) 北條舒正 "高分子の耐熱性" (培風館) (1970) p 117.
- 5) 旗野昌弘 高分子, 22, 139 (1972). など
- 6) S. Saito, H. Okuyama, Kolloid Z., 139, 150 (1954).
- 7) W. Kuhn, I. Toth, Z. Naturforsch., 18A, 112 (1963).
- 8) 北條舒正, 白井汪芳, 阪田一彦, 福田雅修 工化, 73, 1862 (1970).
- 9) A. Y. Gelfman, E. F. Kryatkovskaya, R. G. Luzan, B. S. Skorobogatov, Vyso-komolekule, Soedin. 5, 1534 (1963).

- 10) 桜田一郎編 "酢酸ビニル樹脂" (高分子化学刊行会) (1968) p 282.
- 11) 白井汪芳, 日化, 1973, 390.
- 12) J. Bjerrum, "Metal Amine Formation in Aqueous Solution," *Hærsø Copenhagen* (1941).
- 13) 福田雅修, 信州大学修士学位論文 (1967).
- 14) E. M. Rick, D. Donald, S. Africa P. 6808348 (1969).
- 15) H. Muirhead, J. M. Cox et al. *J. Mol. Biol.*, 28, 117 (1967).
- 16) 白井汪芳, 北條舒正, 日化, 1972, 2223.
- 17) 白井汪芳, 未発表
- 18) 白井汪芳, 日化, 1973, 384.
- 19) 北條舒正, 白井汪芳, 中 隆雄, 日化, 1972, 1518.
- 20) P. D. Teyssie, M. T. Teyssie, *Makromol. Chem.*, 84, 51 (1965).
- 21) 北條舒正, 深津和彦, 早川忠男, 日化, 90, 823, 827 (1969).
- 22) M. Hatano, T. Nozawa, T. Yamamoto, S. Kambara, *Makromol. Chem.*, 115, 1, 10 (1968).
- 23) 北條舒正, 白井汪芳, 高山公子, 大和公子, 工化, 72, 470 (1969).
- 24) B. Robert, D. D. Emrick, *Ger. P* 2084658 (1969).
- 25) S. Suzuki, K. Aisaka, *Bull. Soc. Phot. Soc. Japan.*, 12, 13 (1962)
- 26) 北條舒正, 白井汪芳, 荒川登, 第15回高分子年次大会 講演予講集 (1966) p 130.
- 27) 例へば田中啓一, 藤井悦男, 工化, 69, 1847 (1966).
- 28) 白井汪芳, 北條舒正, 日化, 1972, 1954.
- 29) H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loebel, *J. Phys. Chem.*, 59, 34 (1955).
- 30) A. Katchalski, P. Spink, *J. Polymer, Sci.*, 2, 482 (1947).
- 31) H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loebel, *J. Phys. Chem.*, 59, 34 (1955).
- 32) M. Mandel, J. C. Leyte, *J. Polym. Sci.*, A 2, 2883 (1964).
- 33) M. T. Teyssie, P. Teyssie, *J. Polym. Sci.*, 10, 253 (1961).
- 34) 野沢庸則, 簇野昌弘, 神原周, 工化, 72, 369 (1969).
- 35) 武藤宣彦, 小松剛, 中川鶴太郎, 日化, 92, 43 (1971).
- 36) H. H. G. Jellinek, P. Y. A. Chen, *J. Polym. Sci.*, A—110287 (1972).
- 37) 北條舒正, 白井汪芳, 日化, 1972, 1316.
- 38) Kang—Jen Liu, H. P. Gregor, *J. Phys. Chem.*, 69, 1252 (1965).
- 39) B. J. Felber, N. Purde, *J. Phys. Chem.*, 75, 1136 (1971).
- 36) H. Kojima S. Fujiwara, *ibid* 74, 4126 (1970).
- 37) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, "The Theory of Rate Processes," *Mc Graw—Hill, New York, N. Y.*, 1941.
- 38) 白井汪芳, 吉田雅雄, 桜井浩美, 北條舒正, 日化, 1973 1206.
- 39) 北條舒正, 白井汪芳, 中嶋和彦, 日化 28 春季年会予講集 IV. (1973) p 2167.
- 40) 北條舒正, 白井汪芳, 信吉修, 工化, 74, 1209 (1971).
- 41) 北條舒正他 未発表
- 42) 北條舒正, 白井汪芳, 鈴木彰, 工化, 73, 1438 (1970). など
- 43) 北條舒正, 白井汪芳, 中 芳樹, 日化 27 秋季年会予講集 (1972) p 18.
- 44) 北條舒正, 白井汪芳, 矢嶋照美, 織学誌, 27, 73 (1971).
- 45) G. J. Fleer, J. Lyklema, *Chim. Phys. Appl. Rort Ag. Surface, C. R. Congr. Int. Deterg.* 5 th. 2 247 (1968).
- 46) 北條舒正, 白井汪芳, 福田雅修, 亀山義夫, 日特公 昭47—22098 (1972).
- 47) 白井汪芳 投稿予定
- 48) W. Kuhn, *Kolloid Z.* 182 40 (1962).
- 49) W. Kuhn, *J. Chim. Physique* 59 103 (1962).
- 50) W. Kuhn, I. Toth, H. J. Kuhn, *Makromol Chem.*, 60, 77 (1963).
- 51) 北條舒正, 白井汪芳, 亀山義夫, 長崎健雄, 市川信三, 工化, 74, 269 (1971).
- 52) 北條舒正, 白井汪芳, 森輝雄, 工化, 74 273 (1971).
- 53) Y. Murakami, M. Taka, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 39, 471 (1958).
- 54) G. K. Oster, G. Oster, *USP* 3097097 (1959).
- 55) G. K. Oster, G. Oster, *USP* 3074794 (1959).

- 56) S. Suzuki, K. Sugita, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **44**, 641 (1971) 45, 1921 (1972). *Polymer J.*, **2**, 283 (1971).
- 57) M. Sugiura, *Rept. Govt. Chem. Ind. Res. Inst. Tokyo*, 1967, 441.
- 58) 本山卓彦, 岡村誠三,
第38回ポパーレ会記録 (1958) p 68.
- 59) 白井汪芳他 未発表
- 60) K. Eskins, M. Friedman,
J. Macromol. Sci., Chem., **A-4** 947 (1970).
- 61) 井手, *工化*, **64**, 1676 (1961).
- 62) 旗野昌弘, 米山道男, 野沢庸則,
生物物理, **10**, 202 (1970).
- 63) I. Pecht, A. Levitzki, M. Ambar,
J. Am. Chem. Soc., **89**, 1587 (1967).
- 64) A. Levitzki, I. Pecht, A. Berger,
J. Amer. Chem. Soc., **94**, 6844 (1972).
- 65) 木村恵一, 稲木良昭, 竹本喜一,
第21回高分子討論会予講集 I (1972) p 11.
- 66) 北條舒正, 中 芳樹, 白井汪芳,
日化29秋季年会講演予定 (1978).
- 67) R. V. Snyder, R. J. Angelici, R. B. Beck,
J. Amer. Chem. Soc., **94**, 2860 (1972).
- 68) S. V. Rogozhin, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Ser. Khim.*, 1971 502.
- 69) F. Basolo, R. G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions,"
John Wiley, New York, (1967)
- 70) Mark M. Jones, "Ligand Reactivity and Catalysis" Academic Press Inc. (1968).
- 71) 竹本喜一, 白井汪芳,
化学の領域, **27**, 44 (1973). など
- 72) H. M. Bössler, R. C. Schulz,
Macromol. Chem. **87** (1970).
- 73) E. S. Lane, *J. Appl. Chem.*, **11**, 1 (1961).
- 74) C. E. Carraher, J. Diersma,
Angew. Makromol. Chem., **28**, 153 (1973).