

O 633

J1

酸化還元樹脂

晴 嶋 邦 著
晋 淵 博
美 川 博

著者紹介

小嶋邦晴
岩淵晋
鴨川博美

1948 年 東北大学理学部卒
1976 年現在 千葉大学教授 (工学部工業化学科)
1954 年 東京工業大学卒
1976 年現在 千葉大学助教授 (工学部工業化学科)
1954 年 東京大学工学部卒
1976 年現在 山梨大学教授 (工学部応用化学科)



機能性高分子シリーズ

酸 化 還 元 樹 脂

昭和51年5月1日 第1版第1刷発行

NDC 578 200p. 22cm

著者	小嶋邦晴 岩淵晋 鴨川博美
発行者	野間省一
発行所	株式会社 講談社 東京都文京区音羽 2-12-21 電話 (03) 945-1111(大代表)
印刷所	新日本印刷株式会社
製本所	黒柳製本株式会社

落丁本・乱丁本はお取りかえいたします

© 1976 K. Kojima, S. Iwabuchi and H. Kamogawa

編集 講談社サイエンティフィック Printed in Japan

“機能性高分子シリーズ” 刊行にあたって

近年における高分子科学の驚くべき発展は、合成、物性、構造の各分野にわたる学問的基盤の確立とともに、高分子工業を介して生活に最も密着した姿で人間の福祉向上に寄与してきた。しかし同時に、とめどない量産方式の拡大の結果は著しい資源消費と環境汚染をもたらし、今や厳しい批判と反省の場に立たされるに至った。プラスチック、繊維、ゴム製品で代表される大量消費材としての進み方が高分子のすべてであろうか。高分子本来のすぐれた物性に、さらに種々の特異機能を加味させることにより、行きづまった高分子科学に新しい活路を与え、従来の低分子では達せられなかったすぐれた複合機能の発現も可能となるはずであり、学術的、応用的に洋々たる前途をもつ新領域が期待されると思われる。低分子におけるファインケミカルに対応して、最近ファインポリマーの概念が急速に普及してきたこともこのあたりの事情を示すものであろう。

この 2,3 年に、機能性高分子やファインポリマーに関する成書や総説がいくつか現われてきたが、その内容の華麗さ、奥深さにもかかわらず、定義も分類もまだまだ明確でなく、すべてがこれからの分野といえよう。本シリーズは現時点における機能性高分子の概念を一応次のように分類し、展望、解説しようとするものであり、その目標はこれから始まり広がっていくこの新しい分野への道しるべとしての役割を果たすことである。

高分子を用いる合成化学

酸化還元樹脂

キレート樹脂・イオン交換樹脂

高分子ファインケミカル

高分子触媒

反応性高分子

感光性高分子

高分子半導体

生体機能高分子

既存の分類や束縛にとらわれず、機構や理論に偏せず、高分子科学に対する、他領域からの大胆、積極的な交流を試み、新分野設計の夢を含ませて各著者のフィロソフィーを、存分に展開させていただくことを編集の基本方針とした。したがって、積極的な有用性へ導くための分子設計の考え方を柱とし、著者の研究発表という立場よりもむしろその分野に一般読者がなじめるように全般的な立場からの解説を骨子として組み立てられている。

このようなシリーズは世界にも類をみない試みであり、読者層からの忌憚ないご批判を期待するとともに、まさに生まれ出ようとする新しい領域への一里塚となることを衷心より念願するものである。

大河原 信

竹本 喜一

まえがき

高分子化学工業の歴史はまだ浅いが、今世紀半ばに著しい進歩を遂げ、人類は地球上のばく大な資源を消費して新しい文明を築き上げつつある。しかしこれに伴ういくつかの弊害も現われてきて、化学工業の再点検も叫ばれている今日である。このようなときに、もう一度天然自然を手本として、酸化還元能をもった高分子をつくり出すことは、それ自体意義のあることであり、またこれを人類のために役だてることができればすばらしいことであろう。

1949年にエール大学の Harold G. Cassidy 教授が、いわゆる“酸化還元樹脂”に関する第1報をアメリカ化学会誌に発表してから、既に30年近い歳月が流れた。その間、ベルリン自由大学の Georg Manecke 教授の精力的な研究を含む多数の興味深い研究が報告されてきた。現在では両教授が当初取り扱ったヒドロキノン-キノン系のみならず、種々の新しい酸化還元系が高分子に組み込まれて、酸化還元能が検討されている。特に生体内酸化還元系を手本とした、ヘモグロビンや葉緑素あるいはフェロセンなどの金属錯体を含む高分子が合成され、その酸化還元能が研究されて注目されている。

今回、講談社サイエンティフィクの機能性高分子シリーズの中の1冊として“酸化還元樹脂”に関する解説書が世に出ることは、この分野の研究者の一人としてたいへんうれしいことである。一方、このシリーズの性格上、現役の研究者から大学・高専の学生諸君まで、専門外のかたがたを含む幅広い読者を対象としているので、高度の内容を平易に表現するように留意したが、解説の任を全うしたかどうかその責任の重さを痛感している。

本書を通じて一人でも多くの読者が酸化還元樹脂についての理解を深めていただければ幸いである。

最後に執筆の機会を与えてくださった東京工業大学資源化学研究所の大河原信教授に厚くお礼申し上げるとともに、出版に際しご尽力いただいた講談社サイエンティフィクスの山田よし江氏に深く感謝するしだいです。

1976年3月

著 者

目 次

1 序 論

1.1 酸化還元樹脂と酵素	1
1.2 酸化還元樹脂の種類	3

2 酸化還元電位

2.1 酸化還元電位の基礎理論	8
2.2 酸化還元電位の測定法	12
2.2.1 電位差滴定法	12
2.2.2 測定装置	14
2.2.3 不溶性ポリマーの電位差滴定	16
2.2.4 混合平衡法	18
2.2.5 酸化還元指示薬法	18
2.2.6 カップリング平衡法	20
2.2.7 ポーラログラフィー	21

3 キノン系酸化還元樹脂の合成

3.1 ヒドロキノン単位を含むビニル重合型の酸化還元樹脂の合成	26
3.1.1 ビニルヒドロキノン類の合成	26
3.1.2 ビニルヒドロキノン類の重合	30
3.1.3 ビニルヒドロキノン類の共重合	31
3.1.4 ビニルスルホン類の合成	33
3.1.5 ビニルピラゾロキノン類の合成	35

3.2	ヒドロキノン単位を含む重縮合・重付加型 酸化還元樹脂の合成	35
3.2.1	ホルムアルデヒド縮合型樹脂の合成	35
3.2.2	多官能性キノン縮合型樹脂の合成	37
3.2.3	開環重付加型樹脂の合成	39
3.3	高分子反応による酸化還元樹脂の合成	40
3.4	カテコール類を含む酸化還元樹脂の合成	41
3.5	多核キノン類を含む酸化還元樹脂の合成	43

4 キノン系酸化還元樹脂の性質

4.1	高重合反応により合成された樹脂	49
4.2	重縮合反応により合成された樹脂	56
4.3	高分子反応により合成された樹脂	62
4.4	ヒドロキノン系を含む酸化還元樹脂における高分子効果	64

5 キノン系酸化還元樹脂の応用

5.1	過酸化水素の合成	69
5.2	高分子試薬	70
5.3	工場廃水と金属イオンの処理	71
5.4	ワッカー法触媒	71
5.5	硫化水素の酸化	72
5.6	その他の応用	73

6 非キノン系酸化還元樹脂の合成

6.1	ビニルモノマーおよびポリマーの合成	77
6.1.1	チオール基を含むビニルモノマーの合成	77
6.1.2	フェノチアジン系ビニルモノマーの合成	78
6.1.3	ニコチン酸アミド系ビニルモノマーの合成	83

6.1.4 フェロセン系ビニルモノマーの合成	84
6.1.5 イソアロキサジン系ビニルモノマーの合成	85
6.1.6 ピラゾロキノン系ビニルモノマーの合成	87
6.1.7 ポルフィリン系ビニルモノマーの合成	88
6.2 縮合系ポリマーの合成	90
6.2.1 インジゴ系ポリマーの合成	90
6.2.2 フェロセン系ポリマーの合成	92
6.2.3 ポルフィリン系ポリマーの合成	94
6.2.4 ビオロゲン系ポリマーの合成	96
6.2.5 チオール基を含むポリマーの合成	99
6.2.6 チオニン系ポリマーの合成	99
6.3 既存ポリマーの化学的改質によるレドックス ポリマーの合成	99
6.3.1 チオール基を含むポリマーの合成	99
6.3.2 フェノチアジン系ポリマーの合成	103
6.3.3 ニコチン酸アミド系ポリマーの合成	104
6.3.4 フェロセン系ポリマーの合成	105
6.3.5 イソアロキサジン系ポリマーの合成	105
6.3.6 ベンジジン系ポリマーの合成	108
6.3.7 チオニン系ポリマーの合成	110
6.3.8 インジゴ系ポリマーの合成	118
6.3.9 ポルフィリン系ポリマーの合成	119
6.3.10 過酸ポリマーの合成	125
6.3.11 その他のポリマーの合成	128
6.4 イオン結合によるポリマー中へのレドックス 官能基の導入	128
6.4.1 無機陽イオンの導入	129
6.4.2 無機陰イオンの導入	129
6.4.3 酸化還元性色素の導入	129

7 非キノン系酸化還元樹脂の性質

7.1 チオール基を含むポリマー	133
7.2 フェノチアジン系ポリマー	135
7.2.1 N-位置に水素原子が存在する場合	135

7.2.2 <i>N</i> -置換ポリマーの場合	140
7.3 チオニン系ポリマー	141
7.3.1 光レドックス性	141
7.3.2 一般のレドックス性	146
7.4 ビオロゲン系ポリマー	148
7.4.1 酸化還元性	148
7.4.2 ホトクロミズム	149
7.5 インジゴ系ポリマー	151
7.6 ベンジジン系ポリマー	154
7.7 ニコチン酸アミド系ポリマー	155
7.8 イソアロキサジン系ポリマー	158
7.9 フェロセン系ポリマー	160
7.10 ポルフィリン系ポリマー	162
7.10.1 ポルフィリン系酵素類似の機能	163
7.10.2 光レドックス触媒機能	169
7.11 過酸ポリマー	173
7.12 イオン結合によりレドックス成分を固定したポリマー	174
7.12.1 無機イオンを含むポリマー	174
7.12.2 色素を含むポリマー	174
7.13 その他のポリマー	174

8 非キノン系酸化還元樹脂の応用

8.1 化学的応用	178
8.1.1 酸化剤	179
8.1.2 還元剤	179
8.1.3 重合防止剤, 酸化防止剤	180
8.1.4 酸化還元触媒	180
8.2 物理的応用	180
8.2.1 ホトクロミズム等の利用	181
8.2.2 有機半導体	181
8.3 その他の応用	182
索引	184

1 序 論

酸化還元樹脂とは酸化還元作用を行なうことのできる高分子化合物の総称である。酸化とは原子または原子の集まりから電子を取り去ることで、還元とは原子または原子の集まりに電子を与えることである。Cassidy¹⁾ はこのような作用をする高分子化合物を“electron exchange polymers”と最初命名した。しかし、正確には電子の交換ではなく、電子の移動であるから、Sansoni²⁾ はこれをイオン交換樹脂 (ion exchange resin) に対して酸化還元イオン交換体 (redox ion exchanger) と呼ぶべきであると提案した。しかしこれも完全に的を得た名称ではないので、最近では酸化還元樹脂 (redox polymer, oxidation-reduction polymer) ということばが多く使われるようになってきた。

1.1 酸化還元樹脂と酵素

我々の身のまわりを見渡すと、無数の酸化還元系が存在しており、自然界は酸化還元系から成り立っているといっても過言ではあるまい。

たとえば生体内でブドウ糖は乳酸となり、呼吸に伴って酸化分解を受け、ついには二酸化炭素と水になる。その酸化過程は多くの人々によって研究され、いわゆる TCA 回路 (tricarboxylic acid cycle) が明らかになって、これが生物の呼吸によるエネルギー変換系であることが知られている。

また生体内にはヘモグロビンとかフラビン酵素などの多くの酸化還元酵素と呼ばれる、酸化還元能をもつ高分子化合物が存在している。これらはその活性

部位にヒドロキノン、ニコチン酸アミド、イソアロキサジンあるいは金属などが存在して、酸化還元反応にあずかっている。酵素モデルの研究は生命現象に密接な関係があるので、酸化還元能をもつ高分子化合物の研究は、生命科学の不思議を解明する1つのアプローチともいえよう。

酵素は不安定で生体外に取り出すと容易に分解して、その機能を失うので、なんとか安定に取り出そうとするとところから研究が始まった。そのためには天然の酵素を天然物あるいは合成高分子の担体に包み込んでしまうこと、あるいは化学的に処理して不溶化してしまう方法が検討された。

たとえば Manecke ら⁸⁻⁹⁾ はポリスチレンのジアゾニウム塩、イソシアナート、あるいはフルオロジニトロ体を合成し、これらを酵素と反応させて不溶化することを試みた。さらに同じ目的で、メタクリル酸とメタクリル酸の *m*-フルオロアニリドの共重合体をジニトロ化したものが合成された。これはまた1%くらいのジビニルベンゼンあるいはジメタクリラートを加えて共重合すると、橋かけしてビーズ状にすることができる。この樹脂は中性または弱アルカリ性水溶液中でタンパク質を結合することができる。

Manecke はこの樹脂を用いて種々の酵素の固定を行なった。1例をあげると、まずこの樹脂を $N/10$ $NaHCO_3$ 水溶液中で *p*-アミノ安息香酸と室温で24時間反応させる。次いで500mgの樹脂に10mlのInvertin (Merk社)と40mlの $N/10$ $NaHCO_3$ 水溶液を加え、室温で7時間放置する。この樹脂はショ糖157mgを転化することができる。樹脂の活性は粒子の細かいものほど高く、また活性は日数とともに減少する。同様にしてジアスターゼ樹脂、ペプシン樹脂、エフエドリン樹脂などが合成された。

小嶋らは、この不溶化をグラフト重合によって試みた。アルキルボランは室温ないし体温でメタクリル酸メチルを骨、歯、ぞうげなどの硬組織にグラフト重合する⁷⁾。同様に血液の中でボランを用いてメタクリル酸メチルを重合すると、主として赤血球表面でグラフト重合が起こることを見いだした⁸⁾。

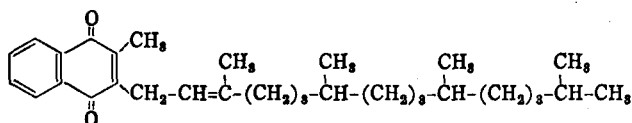
赤血球類似物としては、北島ら⁹⁾ はコアソルベーションを利用してヘモグロビンをゼラチン、あるいはアラビアゴムで包み込み、ヘモグロビンを含むマイクロカプセルを作った。そしてホルマリンで硬膜化して保存することが可能であるとしている。しかしこの方法ではタンパク質が変性して活性が少なくなる

ことがわかった。またポリスチレンのマイクロカプセル化¹⁰⁾、シリコンのマイクロカプセル化¹¹⁾も試みられている。

小嶋らはメタクリル酸メチルのほかに、2-ヒドロキシエチル、グリシジル、ペンタメチルジシロキシメチルなどのメタクリル酸エステルをヘモグロビンにグラフト化することにより固定化する実験を行なった。これらのグラフト体は酸化還元能を保持しており、過酸化水素、ブドウ糖の分解作用を示した¹²⁾。

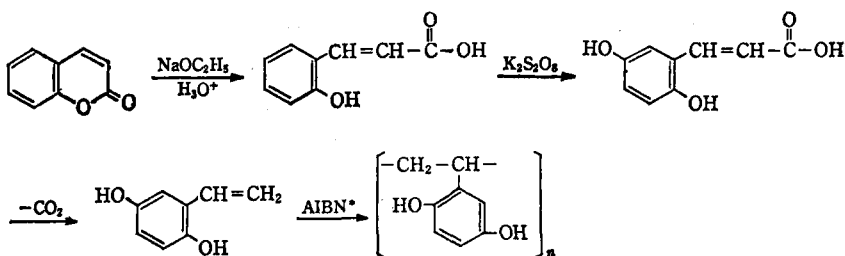
1.2 酸化還元樹脂の種類

もう1つの酵素へのアプローチとしては、酵素の活性部位を合成高分子に導入する試みがなされている。たとえば生体内には、筋肉の酸化還元酵素への水素伝達体として働くとしてされているビタミンKの一群がある。これらはキノン類を酸化還元の活性部位としてもっている。



ビタミン K₁

アメリカの Yale 大学の Cassidyら^{1,13,14)} はキノンを含む高分子化合物を合成して、その酸化還元能の定量的な検討を行なった。酸化還元樹脂の発展を歴史的にみれば、散発的な研究は別として、系統的な研究は 1949 年の彼の報告に始まったといえよう。彼らはクマリンから次の経路でビニルヒドロキノンを合成して単独重合体あるいは共重合体をつくり、酸化還元電位を測定し、ヒド



* AIBN : アゾビスイソブチロニトリル

ロキノンより高くなることを見いだした。彼らはさらに多くのキノン誘導体を合成高分子に導入して、酸化還元電位について比較検討した¹⁹⁾。

一方、ドイツの Max Planck 研究所の Manecke らは現在も依然として酸化還元およびこれに関連するポリマーの合成研究を精力的に続けているが、彼らもヒドロキノノールホルムアルデヒド樹脂について初期に研究を行なった¹⁶⁻¹⁸⁾。したがって、酸化還元樹脂に関する合成手法、ポリマーの酸化還元能に関する基本的知見はキノン系酸化還元樹脂により確立されたといってもよく、非キノン系の酸化還元樹脂はこういった意味では後発である。

メルカプトメチルナイロン 1 は Cairns ら¹⁹⁾ によって早く合成されたが、酸化の際にポリマー分子間に $-S-S-$ 橋かけが起こり、十分な可逆的酸化還元能を示さなかった。この系列はもちろん、毛髪、羊毛などのタンパク質 ケラチンの構成要素、システイン-システインの可逆的酸化還元とおおに

$$\left[\begin{array}{c} \text{---C---N---(CH}_2\text{)}_6\text{---N---C---(CH}_2\text{)}_6\text{---} \\ \text{O} \quad \text{CH}_2\text{SH} \quad \text{H} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$$
 1
 関係があり、天然高分子物質の 1 つのモデルとしても意義がある。

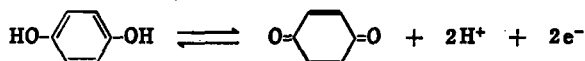
生体内において酸化還元反応が重要な役割を果たしていることは既に述べたが、タンパク質に関連したレドックス系は数多く知られている。

また Lautsch ら²⁰⁾ は 1950 年代の初期に生体内酸化還元系チトクローム c のモデルとして、鉄ポルフィリンを含むポリマーを種々の方法で合成し、その機能を調べている。

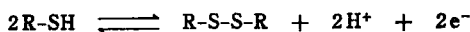
鴨川^{21, 22)} はクロロフィルと α -クロロメチルスチレンとから、クロロフィルの α -ビニルベンジルエステルを合成し、これらクロロフィル誘導体とビニルモノマーを共重合してその酸化還元能について研究した。その結果、これらのポリマーはアスコルビン酸存在下で光照射によってアゾ色素 (Fast Red A) を還元して脱色することが明らかになった。

今日までに多く研究された酸化還元系の代表的なものとしては次のような種類がある。

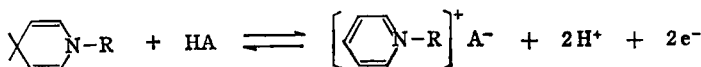
1. キノン系



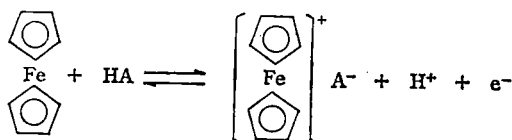
2. チオール系



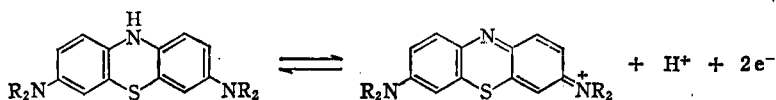
3. ピリジン系



4. フェロセン系



5. 複素環系



酸化還元樹脂はこのような生体機能に関連するものが多く合成されているが、これらのほかに染料、有機半導体、さらに高分子試薬の分野に属するものもあり、応用面でも酸化還元試薬、重合防止剤、安定剤などのほかに、さらに進んで EDA 錯体型の有機半導体、あるいはホトクロミックポリマーへの利用も研究されている。

以上我々が本書で述べようとするものは、酸化還元能をもつこれらの高分子化合物に関することである。つまり、酸化還元樹脂と呼ばれる一群の高分子化合物の酸化還元能に関する基礎理論および従来の研究と最近の研究の展望を述べてみたい。

なお、本書をまとめるにあたって多くの著書を参考にしたが、特に次の成書ならびに総説を参考にさせていただいた。これらの著者に感謝したい。さらに詳しく知りたいと思う方はこれらの著書も参照していただきたい。

H.G. Cassidy, K.A. Kun, *Oxidation-Reduction Polymers*, Wiley, 1965

H.G. Cassidy, K.A. Kun, *Electron-Transfer Polymers (Encyclopedia of Polymer Science & Technology, vol. 5)*, Wiley, 1966

- R. A. Morton, *Biochemistry of Quinones*, Academic, 1965
 山辺 茂, 生体酸化還元, 朝倉書店, 1970
 大河原 信, 講座重合反応論 10, 高分子の化学反応上下, 化学同人, 1972
 竹本喜一, 機能性高分子, 朝倉書店, 1974
 神原 周福, 高分子実験学 7, 機能性高分子, 共立出版, 1974
 大河原 信, 高分子, 7, 435 (1958); 20, 450 (1971)
 大河原 信, 電気化学, 30, 400 (1962)
 中林宜男, 東京医科歯科大学: 医材研報, 2, 16 (1968)
 岩淵 晋, 小嶋邦晴, 有合化, 30, 525 (1972)
 G. Manecke, *Pure and Appl. Chem.*, 38, 181 (1974)
 H. G. Cassidy, *J. Polymer Sci., D*, 1, (1972)
 岩淵 晋, 小嶋邦晴, 化学工業, 26, 1216 (1975)

文 献

- 1) H. G. Cassidy, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 402 (1949)
- 2) B. Sansoni, *Chem. Tech. (Berlin)*, 10, 580 (1958)
- 3) G. Manecke, S. Singer, *Makromol. Chem.*, 37, 119 (1960)
- 4) G. Manecke, S. Singer, *Makromol. Chem.*, 39, 13 (1960)
- 5) G. Manecke, G. Gunel, *Makromol. Chem.*, 51, 199 (1962)
- 6) G. Manecke, *Pure and Appl. Chem.*, 4, 507 (1962)
- 7) K. Kojima, S. Iwabuchi *et al.*, *J. Polymer Sci., B*, 9, 25 (1971)
- 8) K. Kojima, S. Iwabuchi *et al.*, *J. Polymer Sci., A*, 9, 3243 (1971)
- 9) 北島昌夫, 近藤朝士 (富士フィルム), 特公昭 42-117, 特公昭 43-10863
- 10) 関口 弥, 臨床外科, 23, 89 (1968)
- 11) T. M. S. Chang, F. C. MacIntosh, S. G. Mason, *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, 44, 115 (1968)
- 12) K. Kojima, S. Iwabuchi *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1891 (1971);
 小嶋邦晴, 小島幸一, 岩淵真樹, 軸屋和巳, 旭硝子工業技術奨励会報告, 23, 309 (1972)
- 13) I. H. Updegraff, H. G. Cassidy, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 407 (1949)
- 14) M. Ezrin, I. H. Updegraff, H. G. Cassidy, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1610 (1953)
- 15) L. Luttinger, H. G. Cassidy, *J. Polymer Sci.*, 22, 271 (1956)
- 16) G. Manecke, *Z. Elektrochem.*, 58, 363 (1954)
- 17) G. Manecke, *Z. Elektrochem.*, 58, 369 (1954)
- 18) G. Manecke, *Angew. Chem.*, 67, 613 (1955)
- 19) T. L. Cairns, H. W. Gray, A. K. Schneider, R. S. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 655 (1949)

- 20) W. Lautsch, *J. Polymer Sci.*, 17, 479 (1955)
- 21) H. Kamogawa, *J. Polymer Sci., B*, 10, 711 (1972)
- 22) H. Kamogawa, *J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed.*, 12, 2317 (1974)