



Title	高分子金属錯体の生成と性質に関する研究
Author(s)	白井, 汪芳
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/554
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

高分子金属錯体の生成と 性質に関する研究

白 井 汪 芳

論文目録

報告番号乙第1473号

白井 汪芳

主論文 高分子金属錯体の生成と性質に関する研究

(主論文のうち印刷公表したもの)

1. ポリビニルアルコール-銅(II)錯体の生成

工業化学雑誌 73巻 8号
昭和45年 8月

1. ポリビニルアルコールフィルムの中の金属アミン錯体水溶液中での伸縮

工業化学雑誌 74巻 2号
昭和46年 2月

1. 部分リン酸化ポリビニルアルコールフィルムの金属イオン水溶液中での伸縮

工業化学雑誌 74巻 2号
昭和46年 2月

1. 部分アセタール化ポリビニルアルコール-銅(II)錯体の生成

工業化学雑誌 74巻 6号
昭和46年 6月

1. ポリビニルアルコール-銅(II)錯体の生成定数

日本化学会誌 1972 巻 7号
昭和47年 7月

1. 銅(II)錯体生成により析出したポリビニルアルコールの立体規則

日本化学会誌 1972 巻 8号
昭和47年 8月

1. ポリビニルアルコール-2価遷移金属錯体の生成定数

日本化学会誌 1972 巻 10号
昭和47年10月

1. ポリビニルアルコール-銅(II)錯体の赤外吸収スペクトル

日本化学会誌 1972 巻 11号
昭和47年11月

1. ポリビニルアルコール-銅(II)錯体の結晶性と熱的性質

日本化学会誌 1973 巻 2号
昭和48年2月

1. ポリビニルアルコールフィルム中の銅(II)アンミン錯体水溶液中での錯生成反応と錯体フィルムの性質

日本化学会誌 1973 巻 2号
昭和48年2月

1. ポリビニルアルコールフィルム内部への銅(II)錯体生成反応の進み方

日本化学会誌 1973 巻 6号
昭和48年6月

1. ポリビニルアルコールの金属錯体

生産と技術 25巻 9号
昭和48年9月

1. タンパク質の金属塩処理と赤外吸収スペクトル

繊維学会誌 22巻 12号
昭和41年12月

1. 絹フィブロイン-銅(II)錯体の生成と旋光分散

繊維学会誌 25巻 8号
昭和44年8月

1. 絹フィブロイン-銅(II)錯体の二次構造

工業化学雑誌 72巻 2号
昭和44年2月

1. 柞蚕フィブロイン-銅(II)錯体の生成と二次構造

日本化学雑誌 91巻 9号
昭和45年9月

1. 銅(II)イオンの存在下でのフィブロイン溶液のゲル化

繊維学会誌 27巻 1号
昭和46年1月

1. 絹フィブロイン繊維と金属アンミン錯体水溶液との反応

繊維学会誌 27巻 2号
昭和46年2月

(主論文のうち未公表のもの)

なし

高分子金属錯体の生成と 性質に関する研究

昭和 49 年 5 月

白 井 汪 芳

目 次

緒 論	1
第 1 編 ポリビニルアルコールおよびその誘導体と金属イオンとの水溶液中での均一 錯生成反応と錯体の性質	
第 1 章 ポリビニルアルコールと銅(Ⅱ) イオンとの均一錯生成反応と錯体の構造.....	9
第 2 章 ポリビニルアルコールの立体規則性と銅(Ⅱ) 錯体の生成および銅(Ⅱ) 錯 体生成により析出したポリビニルアルコールのタクティシティー.....	22
第 3 章 ポリビニルアルコールー銅(Ⅱ) 錯体の生成定数と熱力学的パラメーター.....	28
第 4 章 ポリビニルアルコールー2価遷移金属錯体の生成定数と熱力学的パラメ ーター.....	40
第 5 章 ポリビニルアルコール銅(Ⅱ) 錯体フィルムの性質.....	46
第 6 章 部分アセタール化ポリビニルアルコールー銅(Ⅱ) 錯体の生成.....	58
第 2 編 ポリビニルアルコールフィルムと銅(Ⅱ) アンミン錯体水溶液との不均一錯 生成反応と錯体フィルムの性質	
第 1 章 ポリビニルアルコールフィルムの銅(Ⅱ) アンミン錯体水溶液中での不均 一錯生成反応.....	67
第 2 章 ポリビニルアルコールと銅(Ⅱ) イオンの不均一錯生成反応におよぼす高 分子構造の影響と錯生成による変化.....	77
第 3 章 ポリビニルアルコールフィルム内部への銅(Ⅱ) 錯体生成反応の進み方.....	83
第 4 章 ポリビニルアルコールフィルムー銅(Ⅱ) 錯体生成反応のメカノケミカル 現象.....	89
第 5 章 リン酸化ポリビニルアルコールフィルムの金属イオン水溶液中のメカ ノケミカル現象.....	95
第 3 編 絹フィブロインー金属錯体の生成と高次構造	
第 1 章 家蚕フィブロインー銅(Ⅱ) 錯体の生成反応.....	102
第 2 章 家蚕フィブロインー銅(Ⅱ) 錯体の配位構造と二次構造.....	108

第 3 章	銅(Ⅱ)イオンの存在下, 低pH領域での家蚕フィブロイン水溶液のゲル化	118
第 4 章	サク蚕フィブロイン-銅(Ⅱ)錯体の生成と二次構造	125
第 5 章	家蚕フィブロイン繊維と金属アンミン錯体水溶液の不均一錯生成反応と金属錯体繊維の性質	131
総 括		145

緒

論

生体内高分子の特定の機能に着目し、その類似機能を有する高分子を合成し、生体内高分子の機能の解明に、高分子化学的にアプローチしようとしたり、またその特異機能を応用した生体高分子工業の開発を目的とした基礎研究が近年盛んになってきた^{1)~4)}。これらの生体内機能高分子の中には金属イオンと錯体を形成し得るもの、あるいはすでに金属錯体を必須条件として備えているもの、微量の金属イオンが関与している生体内反応があって、これらは生命現象の発現と維持に重要な役割を演じている^{5)~8)}。A. Werner の配位説から80余年の歴史をもつ金属錯体の化学では構造、反応などに分子軌道論に立脚するミクロな電子構造を応用して精密な研究が行なわれている。この分野でも生体内の金属錯体に対する関心は強くその意味の進歩をみても注目に値するものがある。しかし、このような精密な研究成果を生体内機能の分子レベルでの解明やその応用化学に適用するにはまだかなりの飛躍があるように思われる。この両分野の境域に高分子化学的な一つの分野を築くことは意義深いものがある^{10)~11)}。筆者も以上のようなフィロソフィーを意識して高分子金属錯体の化学についての研究を展開してきた。

1950年頃から急速な進歩を遂げてきた選択的に金属イオンを配位するキレート型イオン交換樹脂の研究^{12)~14)}は、金属錯体をその一構成成分としてもつ高分子化合物の耐熱性¹⁵⁾、導電性^{16)・17)}などの特異性に着目した機能性高分子として発展し、多くの新しい配位高分子を生んだ。さらに最近、これらの金属錯体を含む高分子化合物の触媒作用が注目され^{18)・19)}、金属酵素モデル¹¹⁾²⁰⁾²¹⁾として詳しい研究が展開されてきた。これらの現状をふまえて、高分子金属錯体の生成、構造、性質、反応などを系統的に研究し、その基礎化学を位置づけることは重要であると思う。しかし、そのような研究はまだ比較的少ない。本研究では高分子リガンドとしてポリビニルアルコール (Poly(vinyl alcohol), PVA)を選び、とくにその銅(Ⅱ)錯体がすぐれたモデルとなることを知り、まずPVA-金属錯体の生成、性質、反応についての研究を行なった。PVAと種々の金属イオンとの錯体に関しては古くから知られている。S. Saito²²⁾、W. Kuhn²³⁾、A. Y. Gelfman²⁴⁾の銅(Ⅱ)錯体、その他、 $V^{4+25)}$ 、 $Cr^{3+26)}$ 、 $Ti^{4+24)}$ 、 $Fe^{3+25)}$ 錯体について若干の報告があるが、純粋な金属錯体の単離、配位構造については十分明らかにされていない。著者はこれらについて、次のような基礎的な研究を行なった。

第1編ではPVA- Cu^{2+} 錯体の基礎的な情報を得るために均一錯生成反応を第2編では不均一錯生成反応により発現するメカノケミカル現象とその機構の解明のための基礎的な研究結果を中心に、さらに第3編では天然高分子配位子絹フィブロインの銅(Ⅱ)錯体について取扱った。

第1編第1章ではPVAと Cu^{2+} イオンとの錯生成反応を水溶液内で均一反応で行ない、pH滴定、可視紫外スペクトル、からまず現象論的に検討した。PVA側鎖OH基と Cu^{2+} イオンはpH 6.3付近から脱プロトン化して錯体を形成する。系のpH、 Cu^{2+} イオンと配位基のモル比 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ を変化させてその錯生成反応が化学量論的に進行していることを見出した。水

溶液内錯体の電子スペクトル。単離した錯体の電子スペクトル、赤外吸収スペクトル、元素分析などから Cu^{2+} イオンは PVA OH 基 4 コと結合し四配位平面構造を形成し、そのさい、2つの OH 基から H^+ を放出したことを認めた。また水溶液の粘度測定から PVA 側鎖の OH 基と Cu^{2+} イオンは分子内橋かけキレートを形成していることを推定してそのモデルを提案した。

第2章では PVA 側鎖 OH の configuration と錯生成の関係および銅(Ⅱ)イオン配位による変化を調べ、1, 3-cis、または gauche のグリコール基との錯生成が、trans グリコールより優先して起こり、これを利用して atactic な PVA から、シンジオリッチな PVA の分別を行なった。この方法は錯生成基を有する立体規則性高分子の分別や構造を知る手段として利用できよう。

第3章、第4章では PVA-銅(Ⅱ)および、第1遷移系列の2価遷移金属錯体の生成定数を H. P. Gregor らの提案した変形 Bjerrum 法³⁰⁾により求め、錯生成の熱力学的な考察を、モデル 2.4 ペンタンジオールと比較して、 $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 、対イオン、重合度、金属の種類などの効果を高分子性を中心に考察した。

第5章では銅(Ⅱ)錯体を含む PVA フィルムの微細構造におよぼす錯体含量の影響を X 線回折、赤外吸収スペクトル、電子顕微鏡により調べ、 $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比の増加が PVA の側鎖 OH の分子間水素結合の生成、すなわち結晶化を阻害すること、および錯体構造の近傍は非晶部分であることを明らかにした。さらにこの高次構造の変化が高分子金属錯体の熱的性質におよぼす効果について検討した。

第6章では PVA と種々のアルデヒドとの反応によって得られた種々の二元共重合体の銅(Ⅱ)錯体の生成と錯生成におよぼすアセタール環の効果を明らかにした。

高分子配位子が金属イオンを含む溶液に不溶かまたはフィルム、繊維、粒状、ゲル状の場合その形状を保っておきたい場合、古くより、金属イオンと高分子中の配位基との安定度より低い低分子金属錯体を含む溶液内に浸漬する不均一配位子交換反応が行なわれてきた。しかし、これらの方法により錯生成させた錯体構造に関する確認や知見については十分ではない。第2篇では PVA フィルムの不均一配位子交換反応による錯生成およびそれによって発現するメカノケミカル現象について詳細に検討した。

第2篇、第1章では PVA フィルムを銅(Ⅱ)アンミン錯体を含む水溶液中で不均一配位子置換反応をさせ、反応条件と吸着挙動の関係、吸着フィルムの銅(Ⅱ)錯体部分の構造、さらに微細構造、フィルムの性質について吸着量との関係から考察した。

第2章では流動パラリンを熱媒として、PVA フィルムを熱処理、また一軸延伸を施した PVA を用いて錯生成し、錯生成におよぼす高分子リガンドの結晶化度、配向度の影響について明らかにした。

第3章ではフィルム状リガンド内部への錯生成反応の進み方の機構を定量的に研究する方法として、関戸、松井らのフィルム巻層法²⁸⁾を適用した。フィルムロール内への低分子化合物の拡散定数 $D(c)$ に相当する $D'(c)$ を PVA フィルム銅(Ⅱ)アンミン水溶液系について求めた。系の pH、銅(Ⅱ)錯イオン濃度、対イオンの種類によって同一フィルムでも $D'(c)$ は異なり、平

平衡吸着での実験結果と対応し、錯生成しやすい系ほどこの値は大きかった。また錯生成しない系では10分の1以下の Cu^{2+} イオンしかいずれの層へも進入しない。この方法は高分子・金属錯体の不均一錯生成反応を定量的に取扱う上で有効と思われる。

第4章ではPVAフィルムが銅(Ⅱ)アンミン錯体水溶液中で錯生成し、これによりフィルムは著しく収縮する。この現象に注目し、錯生成反応を応用したメカノケミカル系を試作した。水中で膨潤したPVAフィルムは銅(Ⅱ)アンミン錯体水溶液中でのみ選択的に収縮し、錯体水溶液系のpH、イオン濃度、外圏イオン、イオン強度などの条件で収縮率は異なり、錯生成しやすい系ほど高い。銅(Ⅱ)イオンの吸着量と収縮率とは一定関係にあり、EDTA(エチレンジアミンテトラ酢酸-2ナトリウム塩)水溶液中で、銅(Ⅱ)イオンを配位子交換し、弛緩する。Kuhnは1968年 $\text{PVA}-\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{PVA}-\text{Cu}^{+}$ 電子移動反応を用いて $\text{PVA}-\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{PVA}-\text{Cu}^{+}$ Redox筋を見出したが、このような配位子置換筋の研究は本研究ではじめて詳しく行なわれた。

第5章では部分りん酸化したPVAフィルムと種々の2価遷移金属イオン水溶液の錯生成反応を利用して、メカノケミカル現象を主として金属の種類から考察した。その結果、高分子側鎖のりん酸基との安定度の高い金属イオンほど収縮率は高く、応答も早い。このメカノケミカル系は酸・塩基中和反応による場合より応答が速く、錯生成系の効率がよいことが明らかになった。

この種の反応はエネルギー変換高分子系としての応用を十分示すものであり今後、注目すべき問題のように思われる。

生体構成高分子、特にタンパク質^{31)~33)}と核酸³⁴⁾は種々の遷移金属イオンと錯体を形成し、生体機能に重要な影響を与えることが予想されている。これらのモデル錯体については錯塩化学の分野では強い関心がもたれ、めざましい進歩がなされている^{5)~8)}。しかし、高分子配位子の場合はまだ非常に少ない。

第1篇、第2篇においてPVAをモデルとして、高分子・金属錯体の基礎的な研究法の開発によって種々の知見を得てきた。第3篇ではこれらをタンパク質の銅(Ⅱ)錯体に適用した。筆者の大学で入手しやすい絹フィブロインの水溶液および繊維を用いて、銅(Ⅱ)を中心とした2価遷移金属イオンとの錯体生成および生成錯体のローカルな配位構造および配位子の二次構造変化を追求した。

第1章では家蚕フィブロイン(Bombix Mori)と銅(Ⅱ)イオンの反応を行ない、現象論的に錯生成反応を観察した。この錯生成反応は系のpHによって異なる。すなわち、pH 8.5以下では青色、8.5以上では赤色の溶液となり、前者の場合、フィブロインのゲル化を促進させるが後者は遅延させる。

第2章では、第1章で見い出された2種類の銅(Ⅱ)錯体の配位構造をpH滴定、電子スペクトル、旋光分散、円偏光二色性から検討し、低pHでは銅(Ⅱ)イオンはフィブロイン中の低pH解離基やカルボニル酸素に配位して、高pHでは主鎖ペプチド結合のNH基上のプロトンを出させ $\text{Cu}^{2+}:\text{N}$ 結合を含む平面四配位構造を形成すると考えられた。さらに、これら2種類の水溶液および水溶液から得られるフィルムの赤外吸収スペクトル、X線回折結果から溶液内

のフィブロイン分子の二次構造を推定した。すなわち、低 pH では逆平行 β 、高 pH ではランダム構造（糸まりコンパクト）であることが判明した。

第3章では低 pH 領域における家蚕フィブロイン水溶液の銅（Ⅱ）イオンによる変性をさらに詳しく検討した。系の pH、 Cu^{2+} イオン濃度を变化させ、硝酸変性と比較しながら、変性速度、構造などを調べ変性機構を論じた。

第4章では柞蚕フィブロイン（*Antheraea Pernyi*）と銅（Ⅱ）イオンの反応を行なった。家蚕より alanine を多く含み α -Helix 構造を 30 % 含むと云われる。柞蚕フィブロインは水溶液中では β 構造に変性しやすい。家蚕と同様に逆平行 β 構造 40 % を含む水溶液の銅（Ⅱ）錯体の生成は家蚕のランダム構造より起こり難く、低 pH においてはゲル化しやすいという結果を得た。

第5章では家蚕フィブロイン繊維と2価遷移金属イオンを含むアンモニア水溶液を不均一錯生成反応により第1章から第3章の結果をもとに低 pH、高 pH 領域で処理し、錯体繊維を作成した。この繊維の物性について繊維の構造との関係から論じた。フィブロインの主鎖ペプチド NH 基と配位した含金属繊維は吸着量が増すと結晶化度が低下して、強度、伸度ともに低下してしまうが、0.2 % 以下の吸着では強伸度をあまり変化させず、熱安定性を向上させ得ることを見出した。その他繊維状リガンドへの錯生成という観点からその吸着挙動についても詳しく調べた。

本論文は以下の論文をまとめたものである。

ポリビニルアルコール金属錯体の生成と性質に関する研究

- (1) ポリビニルアルコール—銅（Ⅱ）錯体の生成
北条舒正、白井汪芳、阪田一彦、福田雅修；工化、73, 1862（1970）。
- (2) ポリビニルアルコールフィルムの金属アンミン錯体水溶液中での伸縮
北条舒正、白井汪芳、亀山義夫、長崎健雄、市川信三；工化、74, 269（1971）。
- (3) リン酸化ポリビニルアルコールフィルムの金属イオン水溶液中での伸縮
北条舒正、白井汪芳、森輝雄；工化、74, 273,（1971）。
- (4) 部分アセタール化ポリビニルアルコール—銅（Ⅱ）錯体の生成
北条舒正、白井汪芳、信吉 修；工化、74, 1209,（1971）。
- (5) ポリビニルアルコール—銅（Ⅱ）錯体の生成定数
北条舒正、白井汪芳；日化、1972, 1316。
- (6) 銅（Ⅱ）錯体生成により析出したポリビニルアルコールの立体規則性
北条舒正、白井汪芳、中条隆雄；日化、1972, 1518。
- (7) ポリビニルアルコール—2 価遷移金属錯体の生成定数
白井汪芳、北条舒正；日化、1972, 1954。
- (8) ポリビニルアルコール—銅（Ⅱ）錯体の赤外吸収スペクトル
白井汪芳、北条舒正；日化、1972, 2223。

- (9) ポリビニルアルコール銅(Ⅱ)錯体の結晶性と熱的性質
白井汪芳; 日化, 1973, 384.
- (10) ポリビニルアルコールフィルム銅(Ⅱ)アンミン錯体水溶液中での錯生成反応と錯体
フィルムの性質
白井汪芳; 日化, 1973, 390.
- (11) ポリビニルアルコールフィルム内部への銅(Ⅱ)錯体生成反応の進み方
白井汪芳, 吉田雅雄, 桜井浩美, 北条舒正; 日化, 1973, 1206.
- (12) ポリビニルアルコールの金属錯体 (総説)
白井汪芳, 北条舒正; 生産と技術 25, (9) 90 (1973).
- (13) Complex formation between Poly(vinyl alcohol) and metal ion in aqueous
Solution
N. Hojo, H. Shirai and S. Hayashi; J. Polymer, Sci., C(印刷中).

絹フィブロイン・金属錯体に関する研究

- (1) タンパク質の重金属塩処理と赤外吸収スペクトル
北条舒正, 白井汪芳; 織学誌, 22, 527 (1966).
- (2) 絹フィブロイン銅(Ⅱ)錯体の生成と旋光分散
北条舒正, 白井汪芳, 大和公子; 織学誌, 25, 365 (1969).
- (3) 絹フィブロイン銅(Ⅱ)錯体の二次構造
北条舒正, 白井汪芳, 高山公子, 大和公子; 工化, 72, 470 (1969).
- (4) 柞蚕フィブロイン銅(Ⅱ)錯体の生成と二次構造
北条舒正, 白井汪芳, 仲村安善; 日化, 91, 833 (1970).
- (5) 銅(Ⅱ)イオンの存在下でのフィブロイン溶液からのゲル化
北条舒正, 白井汪芳, 仲村安善; 織学誌, 27, 35 (1971).
- (6) 絹フィブロイン繊維と金属アンミン錯体水溶液との反応
北条舒正, 白井汪芳, 矢島照美, 仲村安善; 織学誌, 27, 73 (1971).

副論文は以下のとおりである。

耐熱性ポリマーに関する研究

- (1) ピロメリットイミドからキレート化合物の合成
北条舒正, 白井汪芳, 鈴木 彰; 工化, 69, 253 (1966).
- (2) キレート環の導入と樹脂の熱安定性
北条舒正, 鈴木 彰, 白井汪芳, 漆戸邦夫; 織学誌, 22, 316 (1966).
- (3) Coordination Polymer.
N. Hojo, H. Shirai, A. Suzuki; International Symposium on

- (4) オリゴマー錯体の合成と応用(総説)
鈴木 彰、北条舒正、白井汪芳; 工業材料, 17, 73 (1969).
- (5) 3,3', 4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸イミドからキレート化合物の合成
北条舒正、白井汪芳、鈴木 彰; 工化, 72, 2040 (1969).
- (6) テトラカルボン酸ジイミドのアミン金属錯体の合成と熱安定性
北条舒正、白井汪芳、鈴木 彰; 工化, 73, 1438 (1970).
- (7) ピロメリットイミド金属錯体の熱安定性
北条舒正、白井汪芳、鈴木 彰; 工化, 73, 2435 (1970).
- (8) 主鎖にアゾ結合を含む高分子金属錯体の合成と熱安定性
北条舒正、白井汪芳、深津和彦、鈴木 彰; 工化, 73, 2535 (1970).
- (9) 1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸イミド金属錯体の合成と熱安定性
北条舒正、白井汪芳、鈴木 彰; 工化, 73, 2708 (1970).
- (10) ピロメリットイミド金属錯体のホフマン分解反応
北条舒正、米野 肇、白井汪芳; 工化, 72, 1778 (1969).

そ の 他

- (1) 核酸塩基の金属錯体 (総説)
竹本喜一、白井汪芳; 化学の領域, 27, 508 (1973).
- (2) 高分子金属錯体の機能性(総説)
白井汪芳、北条舒正; 繊維と工業 30, 220 (1974).
- (3) ポリビニルアルコールのキレート化による成型物の製造法
北条舒正、白井汪芳、福田雅修、亀山義夫; 日本特許, 昭47-22098 (1972).
- (4) Vinyl polymerization by metal complexes XIV.
Synthesis of 2- and 2,4-disubstituted imidazole-copper(II) complexes as initiator systems for vinyl polymerization
H. Shirai, Y. Inaki and K. Takemoto; Makromol Chem., (印刷中).
- (5) Vinyl polymerization by metal complexes XV.
Polymerization of acrylonitrile initiated by imidazole-copper(II) complex
H. Shirai, Y. Nagatomo, Y. Inaki and K. Takemoto; J. Macromol. Sci., -Chem. (印刷中).
- (6) Vinyl polymerization by metal complexes XVII.
Effect of nitriles on the vinyl polymerization initiated by imidazole-copper(II) complex
H. Shirai, Y. Inaki and K. Takemoto; Makromol Chem., (印刷中).

文 献

- 1) 伊勢典夫, 井上祥平, 木下雅悦, 竹本喜一, 旗野昌弘共著; "高分子化学と生化学の境域" 化学同人 (1971).
- 2) "生体高分子シンポジウム要旨集" I, (1970), II, (1972).
- 3) "生体反応に関連した有機反応, 高分子反応, 錯体反応セミナー" 要旨集 (1971).
- 4) 大河原信; "機能性高分子" (高分子の化学反応下) 化学同人 (1971).
今西幸男, 成田耕造, 崎山文夫; "酵素と高分子触媒" 化学同人 (1971). など
- 5) 中原昭次編; "錯体化学と生化学の境域" 南江堂. (1967).
- 6) R. Dessy, J. Dillard, L. Taylor; "Bioinorganic Chemistry" American Chemical Society, Washington, D. C. (1971).
- 7) 村上幸人; "Bioorganic Chemistry", 化学同人 (1972), P 135.
- 8) J. Peisach et al. "Biochemistry of Copper," Academic Press, New York (1966).
- 9) 江橋節郎, 藤森栄二, 水上茂樹; "金属キレートⅢ", (上野景平編), 南江堂 (1967) P 125.
- 10) "生体高分子とイオン" 化学同人 (1968).
- 11) 旗野昌弘; "高分子化学と生化学の境域", 化学同人 (1971), P 225.
- 12) J. R. Milar; Chem. Ind, 1957, 606.
- 13) 北条舒正; 工化, 61, 778 (1958).
- 14) 大河原 信; "金属キレートⅢ", 上野景平編, 南江堂 (1967), P 53.
- 15) 北条舒正; "高分子の耐熱性", 神戸博太郎編, 培風館 (1970), P 117.
- 16) L. I. Boguslavskii, A. V. Vannikov; "Organic Semiconductors and Biopolymers" Plenum Press, New York (1970).
- 17) J. E. Katon 著, 土田英俊訳, "高分子半導体", 昭晃堂, 1972.
- 18) 旗野昌弘; 有合化, 24, 453 (1966).
- 19) 旗野昌弘; 高分子, 22, 139 (1972).
- 20) 平井英史; "Functional Polymer", SPSJ, ミクロシンポジウム要旨集 (1970) P 12.
- 21) 平井英史; "ポリマーコンプレックス", 講演要旨集 (1973).
- 22) S. Saito, H. Okuyama; Kolloid Z, 139, 150 (1954).
- 23) W. Kuhn, I. Toth; Z. Naturforsch, 18A, 112 (1963).
- 24) A. Y. Gelfman, E. F. Kryatovskaya, R. G. Luzan, B. S. Skovobogatov; Vysokomolekule. Soedin, 5, 1534 (1963).

- 25) B. Robert, D. D. Erick ; Ger. P. 2034658 (1969).
- 26) S. Suzuki, K. Aisaka ; Bull. Soc. Sci. Phot. Jap., 12, 13 (1962).
- 27) 北条舒正, 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.
- 28) 関戸実, 松井健一 ; 織学誌, 20, 778 (1964).
- 29) W. Kuhn ; Kolloid Z. 182, 40 (1962). Makromol Chem., 60, 77 (1963).
- 30) H. P. Gregor, L. B. Lutinger, E. M. Loebel ; J. Phys. Chem., 59, 34 (1955).
- 31) R. J. P. Williams ; Biopolymers Symposia, 1, 515 (1964).
- 32) 中沢淳, 中沢昌子, 早石修 ; タンパク質化学 3, 共立出版 (1973) P 648.
- 33) 旗野昌弘, 米山道男, 野沢庸則 ; 生物物理 9, 202 (1971).
- 34) 竹本喜一, 白井汪芳 ; 化学の領域 27, 44 (1973).

第 1 編

ポリビニルアルコールおよびその誘
導体と金属イオンとの水溶液中での
均一錯成反応と錯体の性質

第 1 章 ポリビニルアルコールと銅(Ⅱ)イオン との均一錯生成反応と錯体の構造

第 1 節 緒 言

ポリビニルアルコール(以下PVAと略す)と銅(Ⅱ)¹⁾、クロム(Ⅲ)²⁾、銀(Ⅰ)³⁾、チタン(Ⅳ)⁴⁾などの重金属イオンが、錯体を形成することは古くから知られている。S. Saito¹⁾はPVAと硫酸銅(Ⅱ)をアンモニア水溶液中で反応させ、コロイド化学的に研究した。その後、岡村⁵⁾、Kuhn⁶⁾の銅(Ⅱ)錯体に関する研究がある。しかし、これらの研究では、錯体の配位構造、高次構造などの基礎的なことについては十分明らかではない。

本章ではこれらを明らかにするためPVA水溶液とCu²⁺イオンとの均一錯生成反応を行ない水溶液中の錯体の構造と形態および固体の配位構造について詳しく調べた結果について述べる。これらの研究は高分子・金属錯体の化学における基礎的研究のモデルとしても意義があるものと思われる。

第 2 節 実 験

2.1 試料および試薬

試料は日本合成化学工業株式会社。NM-11(重合度1100)を松本らの方法⁷⁾にて分別して重合度300~1400のものを得、これを完全ケン化⁸⁾して用いた。その他、こゝで用いた試薬はすべて、市販試薬特級品をそのまま用いた。

2.2. 銅(Ⅱ)錯体の生成

2.2.1. 系の pH を変化させた場合

表 1-1 錯体溶液の組成^{a)}

試料のPVA ($\bar{P}=1100$)	4×10^{-2} mol/l. PVA (ml)	2.5×10^{-2} mol/l. Cu(NO ₃) ₂ (ml) ^{b)}	1×10^{-2} mol/l. KOH (ml)	pH
を-CH(OH)-CH ₂ -を基本分子	10.0	2.0	0	6.20
として 4×10^{-2} mol/l の水溶液	10.0	2.0	0.2	6.50
となし、その 10 ml に基本分子に	10.0	2.0	0.4	6.60
対する銅(Ⅱ)イオンのモル比	10.0	2.0	0.6	6.68
(T _{Cu²⁺} /T _{HL})を0.125に相当す	10.0	2.0	0.8	6.75
る 2.5×10^{-2} mol/l Cu(NO ₃) ₂	10.0	2.0	1.0	—
3 H ₂ O 水溶液を加え、 5×10^{-2}	10.0	2.0	1.2	7.10
NのKOHをかきまぜながら表1	10.0	2.0	1.6	9.50
-1に示したように0.2 ml 間隔で	10.0	2.0	2.0	10.83
0から4.0 mlまで注意深く滴下し	10.0	2.0	2.4	11.19
純水を加えて、全量を25 mlとす	10.0	2.0	3.2	11.60
	10.0	2.0	4.0	11.90

a) 上記試薬を混合後、イオン強度 $\mu=0.1$ となるように $2 \text{ mol/l} \cdot \text{KNO}_3$ 1.25 ml を加え、純水で 25 ml とする。これを栓付フラスコに入れ、30℃ の恒温槽中で 24 時間静置する。

b) Cu/OH は 1/8 に相当する。

る。そのさい、系のイオン強度が0.1となるように中性塩、 KNO_3 を加えておく。これらを100 mlの密栓付きの三角フラスコに入れ、30℃の恒温槽中で24時間放置する。また別に銅(Ⅱ)イオンのみを加えないで他はまったく同じ組成の試料を作製してこれを空試料とする。

2.2.2. $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ を変化させた場合。

高分子配位子と金属イオンとのウエルナー型錯体では、 $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ を変化させると、高分子錯体が析出する場合が多い。ここでは $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ の変化と析出挙動を調べるため、また均一錯体水溶液の場合は $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ と錯生成の関係を明らかにするため、0.1～0.2%のPVA水溶液に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比で0から 1.25×10^{-1} まで20区分にして加え系のpHを10.5とし他は2.2.1.とまったく同様とした。

表1-2にその組成を例示した。

表1-2 PVA-Cu(Ⅱ)錯体水溶液の組成^{a)}

0.2 mol/l PVA aqueous solution (ml)	0.1 mol/l $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution (ml)	$T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ (OH : Cu^{2+})	0.5 N KOH (ml)	H_2O (ml)	D_{620}
20.00	0	0	0	30.00	—
20.00	0.50	0.0125 (80 : 1)	0.30	27.20	0.05
20.00	1.00	0.0250 (40 : 1)	0.55	26.45	0.10
20.00	1.20	0.0316 (32 : 1)	0.68	26.12	0.13
20.00	2.00	0.0500 (20 : 1)	1.03	24.97	0.19
20.00	2.50	0.0624 (16 : 1)	1.29	24.21	0.24
20.00	3.30	0.0833 (12 : 1)	1.73	22.97	0.33
20.00	4.00	0.1000 (10 : 1)	2.16	21.84	0.40
20.00	5.00	0.1250 (8 : 1)	2.50	20.40	0.52

a) Ion strength, $\mu=0.1$ (KNO_3).

$T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比が0.125～0.2の領域ではゲルの生成により錯体溶液に濁りが生ずる。この濁りの尺度として、錯体の吸収のもっとも少ない500 nmの吸光度 D_{500} を測定した。さらに、析出したゲルを遠心分離器により分離して、加えた中性塩や余剰イオンを純水で良く洗い乾燥する。分離管の上層部の液の D_{640} を測定して溶存錯体量の目安とした。乾燥したゲルは、さらに五酸化リンデシケーター中で真空乾燥して乾燥重量wを求め、あらかじめ求めておいた計算値 w_0 との比

$$W/W_0 \times 100 \quad (\%)$$

を計算し、この値を析出ポリマー量の目安とした。

2.2.3. 銅(Ⅱ)錯体粉末とフィルムの生成

2.2.1および2.2.2. で生成した銅(Ⅱ)錯体水溶液をメタノール、アセトン混合溶媒中に注ぎ、

析出した錯体をガラスフィルターで口別する。水-アセトン-メタノール混合溶媒で数回洗浄、さらにメタノールおよび、アセトンで数回洗い、シャーレーに移し、すりつぶしながら乾燥する。さらに五酸化りんデシケーター中で約1週間真空乾燥して粉末状の銅(Ⅱ)錯体を得た。また銅(Ⅱ)錯体のフィルムは次のようにして作製した。すなわち、2.2で作製した銅(Ⅱ)錯体水溶液をセルロースチューブ中に入れ純水で、中性塩などのイオンを完全に除く。この溶液を約3分の1に濃縮してポリスチレン板上でキャストイング法にて30℃でフィルムとし五酸化りんデシケーター中で約1週間真空乾燥した。

2.3. pH測定

2.1で調製した試料は東亜電波株式会社製HM-5A型pHメーターでpHを測定した。pH測定にさいしてはpH計の読みの変動が0.1の範囲になるまで数回の測定を行なって十分再現性のある結果であることを確かめた上で記録した。

2.4. 電子スペクトルの測定

2.2で得られた銅(Ⅱ)錯体水溶液 ($T_{Cu^{2+}}/T_{HL} 0.1$) の電子スペクトルを日本分光株式会社製 ORD-UV5型自記旋光分散計にて700~200nmまで測定した。またフィルムもまったく同様に透過法にて測定した。

2.5. 銅(Ⅱ)錯体の元素分析

2.3で作製した粉末銅(Ⅱ)錯体のC、H、分析は柳本製作所 Yanaco CHNコーダーMT-2型で測定し、銅は濃硫酸と発煙硝酸で分解後、日立207型原子吸光分光光度計にて定量した。

2.6. 赤外吸収スペクトルの測定

2.2.3.での作製した銅(Ⅱ)錯体フィルムのIRスペクトルを日本分光株式会社製 DS-301型赤外分光光度計で4000~600 cm^{-1} まで、日立 EPI-L型赤外分光光度計で650~200 cm^{-1} まで測定した。赤外吸収スペクトルを測定したフィルムはすべて透過率が80~20%に入れるように作製し、波数再現性は2 cm^{-1} 以内である。

2.7. 粘度の測定

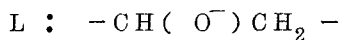
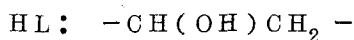
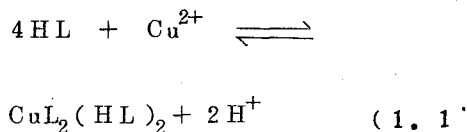
2.2の試料すべての粘度をOstwald 粘度計にて30±0.1℃の恒温槽中で測定した。別に銅(Ⅱ)イオンのみを含まないで他はまったく同一の組成の溶液についても同様に測定した。

第3節 結果と考察

3.1. PVA-銅(Ⅱ)錯体の生成

図1-1にPVA(a)および $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比 1.25×10^{-1} に相当する銅(Ⅱ)イオンを加えた混合系(b)のpHと中和度 α との関係を図示した。(b)ではpH6.2付近より(a)と比較してpHがかなり低下して H^+ の放出が観察される。この H^+ の生成現象はpH7.5まで続き $\alpha=0.3$ で終了する。pH7.3で(b)と(c)のアルカリ消費量の差からこゝで生成した H^+ は Cu^{2+} イオン1原子に対して約2コに相当している²⁾。このpH効果は通常の低分子金属

錯体で見られるような脱プロトン型錯体の生成によるものと考えられ、例えば次式に示すような平衡反応が存在すると考えられる。



S. Saito. 岡村らの提示したPVA-銅(Ⅱ)錯体の配位構造では、 H^+ の放出については述べられていないが、こゝでOH基からのHの脱離が始めて明らか

となった。図1-2は表1-1の試料の800~200 nmの吸収スペクトルを測定した結果を示したものである。これから $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 水溶液の青色の800 nm付近の吸収の λ_{max} は H^+ の放出が起こり出す pH 6.18 (b) 付近から D_{max} を増大しながら blue shift し pH 6.80 (e) では約635~640 nmに移動し緑色の溶液となる。さらに H^+ が放出し尽される pH 7.3以上 (f) では Cu^{2+} イオン1モルにつき $\log \epsilon$ が約1.5に達する。それ以上 pH を上げててもこの吸収の λ_{max} , D_{max} 値は変化しない。図1-3 (a) に pH と D_{max} の関係を示した。さらに、この吸収帯の変化に対応して λ_{max} , 360, λ_{max} 260 nm にもそれぞれ新吸収帯が生ずる。

λ_{max} 360 nm の D_{max} 値と系の pH との関係を図1-3 (b) に λ_{max} 260 nm のそれを (c) に示した。いずれも pH 滴定曲線から観察される H^+ 放出

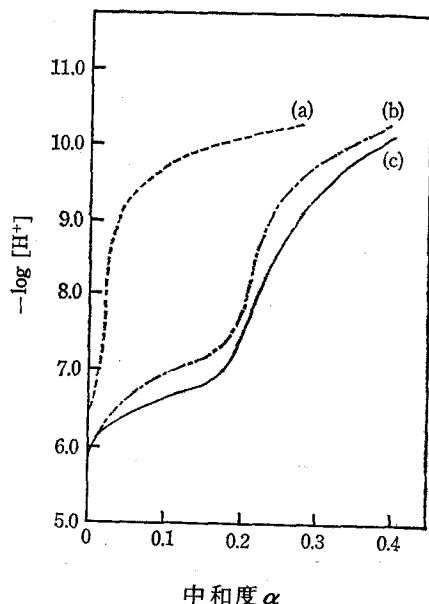


図1-1 PVA-Cu(Ⅱ)系のpH滴定曲線
(a): $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ PVA,
(b): $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $Cu(NO_3)_2$,
(c): (a)+(b), $\mu=0.1$ (KNO_3), 25°C

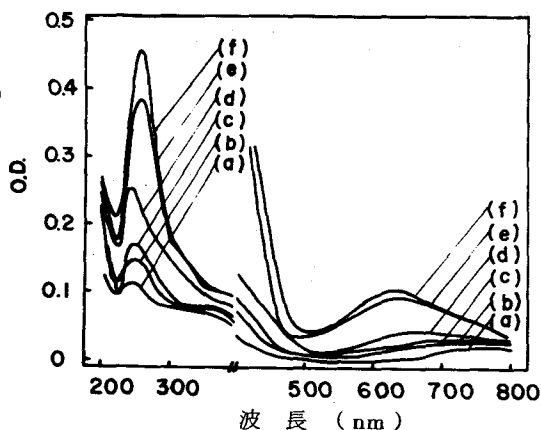


図1-2 PVA-Cu(Ⅱ)系の吸収スペクトル
pH, (a) 5.4, (b) 6.2, (c) 6.25, (d) 6.3,
(e) 6.8, (f) 8.5 以上
 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 0.134. $\mu=(KCl)$

終了, pH 値 7.3 付近で一定となる。次に pH 10.5 で生成させた銅(II)錯体の $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比と, それぞれ 3 つの吸収帯の D_{max} 値の関係を図 1-4 に示した。系に加えられた銅(II)イオン濃度と D_{max} 値とは非常によい直線関係を示し, これらの吸収帯が系中の錯体濃度と比例していることが明らかになった。

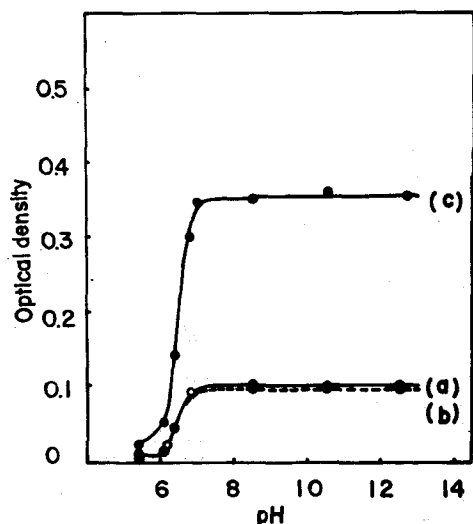


図 1-3 PVA - Cu (II)系の D_{max} と pH の関係

(a): D_{640} (Pass length 1.0 cm)
 (b): D_{360} (0.1 cm), (c): D_{260} (0.1 cm)
 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL} = 0.134$, $\mu = 0.1$ (KCl)

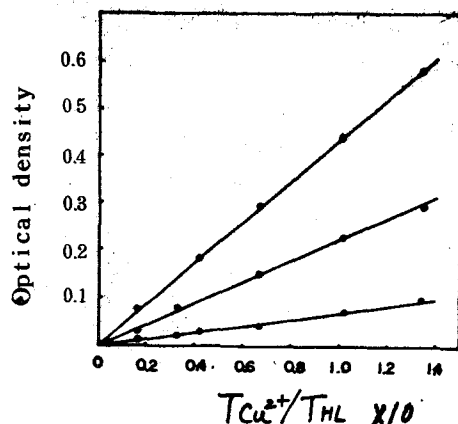


図 1-4 PVA - Cu (II)系の D_{max} と

$T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ の関係

○: D_{640} (Path length 1.0 cm),
 ◐: D_{360} (1.0 cm),
 ●: D_{260} (0.1 cm), pH 10.5,
 $\mu = 0.1$ (KCl)

3.2. $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ と PVA - 銅(II)錯体の析出挙動

図 1-5 は $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比を 1.25×10^{-1} から 2.0×10^{-1} まで変化させたさい, 濁りの尺度 D_{500} , 口液の溶存錯体の目安 D_{640} , および分離後の重量 W/W_0 (%) と $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比の関係を図示したものである。 D_{500} , D_{640} , W/W_0 とともに, いずれも $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比 0.18 より急激に変化して殆んどどのポリマーが析出するに至る。この沈殿の生成は第 3 章で詳しく述

べるが、PVA 分子鎖が銅(Ⅱ)錯体の生成でまるまった糸まり状粒子となり、この粒子間の架橋、および錯体部の不溶化によるものと考えられる。沈でんの生成しはじめる $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比は OH 7 残基に対し銅(Ⅱ)イオン 1 コに相当する領域であった。

3.3 銅(Ⅱ)錯体の配位構造の推定

図 1-6 に PVA-銅(Ⅱ)錯体水溶液の電子スペクトルを示した。15.7 kK 附近に $\log \epsilon$ 1.5, 30 kK に $\log \epsilon$ 3.0, 38 kK に $\log \epsilon$ 3.5 の 3 つの吸収帯が観察される。 λ_{max} から 15.7 kK の吸収が配位子場の吸収帯、後 2 者は電荷移動吸収帯と考えられる。

これは多くの銅(Ⅱ)錯体の場合と良い対応を示している。⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ 電荷移動スペクトルについて遷移金属錯体の場合系統的に考察された例はまだ少なく、⁽¹²⁾ 特に高分子金属錯体について議論することはまだ難しい。銅(Ⅱ)錯体の配位子場吸収帯についてはすでに多くの報告がある。⁽¹³⁾ 多くの銅(Ⅱ)錯体はひずんだ八面体(その極限としては平面正方形)形か四面体型である。d-d 吸収帯と配位数の関係についての表がまとめられているが、⁽¹⁴⁾ 配位原子の組合わせの種類などによる変化についてはまだ十分ではない。高分子金属錯体の平均配位数の決定法は Gregor らの修正 Bjerrum 法⁽¹⁵⁾があるが、d-d 吸収帯からの考察はほとんど行なわれていない。Cu(H₂O)₆(ClO₄)₂ 錯体の d-d 吸収帯は 12 kK に $\epsilon=11$, $f \sim 2.3 \times 10^{-4}$ が得られ、次のように帰属されている。



また、低対称配位子場成分による分裂のため吸収帯は非対称となり $10 Dq=12000 \text{ cm}^{-1}$ が

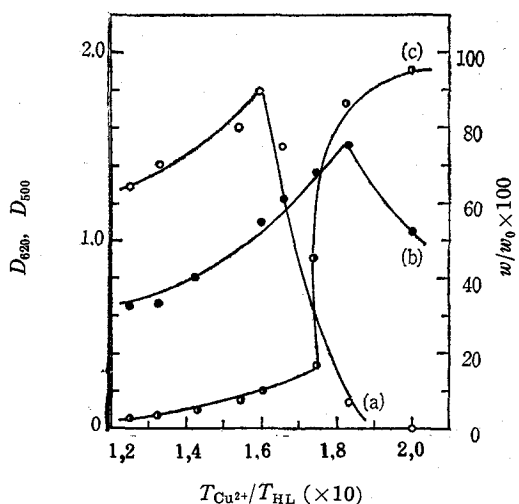


図 1-5 PVA-銅(Ⅱ)錯体系における $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比と W/W_0 , 溶液の D_{500} (濁度), D_{620} の関係 (a): D_{500} , (b): D_{620} , (c) W/W_0 pH 10.5

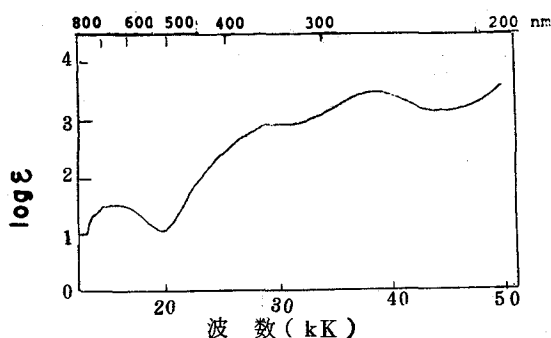


図 1-6 PVA-Cu(Ⅱ)錯体水溶液の電子スペクトル

得られる。^{16)~18)}これと比較し、PVA - 銅(Ⅱ)錯体の場合d-dバンドは15.7 kK と大きく平面正方形側にある。銅(Ⅱ)イオンの平面四配位正方形構造の錯体では図1-7に示した a_{1g} 軌道まで電子は充満し、さらに a_{1g} 軌道に電子が1個入っている。その基底項は ${}^2B_{1g}$ である。 a_{1g} 電子1個を b_{1g} 軌道に励起すると、 ${}^2A_{1g}$ 項が生ずる。PVA - 銅(Ⅱ)錯体の場合と比較のため典型的な、 CuO_4 平面正方形型錯体 $Cu(acac)_2$ 錯体(個体)について

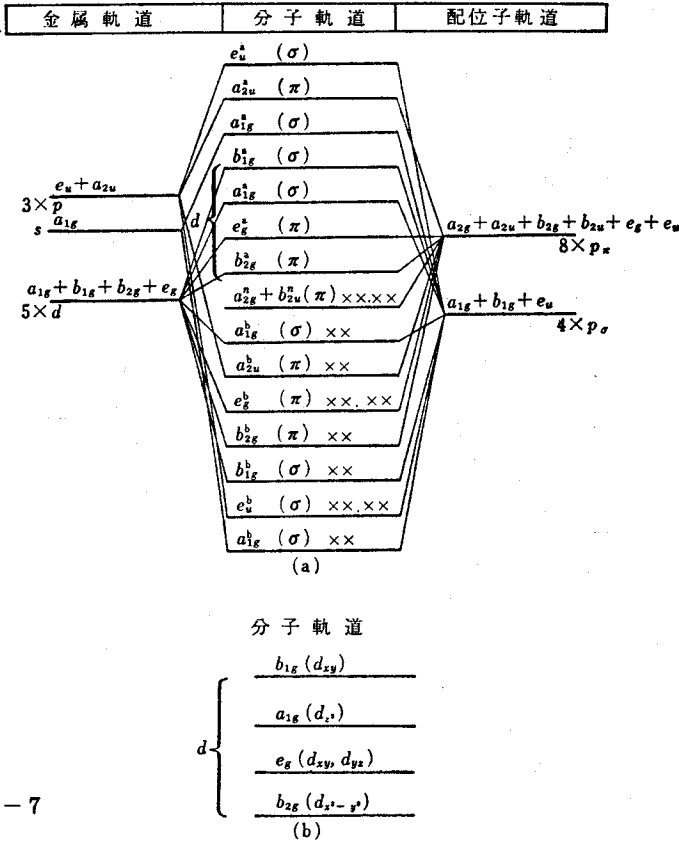
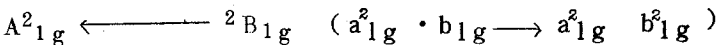


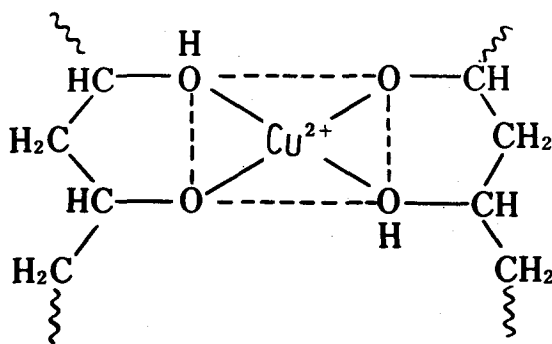
図 1-7

- (a) 平面正方形型錯体の分子軌道図。この図は模式的にえがいたもので、軌道の順序は厳密に正しいものとはいえない。
 (b) おもに中心金属イオンの d 軌道より成る分子軌道だけを (a) から抜き出して示す。上つき記号 a は以後の説明には必要でないので、省略してある。

R. L. Belford らの結果によると、¹⁹⁾d-d吸収帯は15 kK (ϵ 38. $f \sim 6 \times 10^{-4}$) と18 kK (ϵ 53 $f \sim 1 \times 10^{-3}$) に存在し、この2つの吸収帯は



${}^2E_g \longleftrightarrow {}^2B_{1g}$ ($eg^4, a_{1g}^2 b_{1g} \longrightarrow eg^3, a_{1g}^2 b_{1g}$) と帰属されている。さらにもっと高エネルギー位置に電荷移動吸収帯が観察される。PVA - 銅(II) 錯体ではこの2つの吸収帯は明らかな分離を見ることはできないが、 $Cu(acac)_2$ の水-メタノール混合溶媒中では、d-dは、15.6 kKに吸収帯が見られ、水を含む溶媒および水中でのPVA - Cu^{2+} と $Cu(acac)_2$ とは良く似ている。従って水溶液中では、正方平面型を主平面として axial 位から弱く水を、配位した歪んだ八面体構造を形成していると考えて良いように思われる。図1-1のpH滴定曲線第3章の修正 Bjerrum 法による生成曲線からも銅(II) 1原子に対し2原子の水素イオンを脱離した4配位構造を示していることから、1-1の配位構造が唆示されるものと思われる。



(1-1)

銅(II) 錯体フィルムの透過法による電子スペクトルも、水溶液中の吸収スペクトルとまったく一致して水溶液内平面四配位構造は保たれているものと考えられる。

$T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が約 1.25×10^{-1} の銅(II) 錯体フィルム、粉末の元素分析結果を表1-3に示したが、これからも銅(II) イオン1個に対し

表 1 - 3 PVA - Cu(II) 錯体の元素分析

Found.	C	46.13	H	7.01	Cu	15.50
Calcd.	C	46.45	H	7.25	Cu	15.36

計算値は $C_{16}H_{30}O_8Cu$ とした。 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL} = 0.125$
水素イオン2個が脱離してpH滴定曲線の結果を裏づけている。

図1-8は、PVAフィルム(a)銅(II) 錯体 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL} 0.0624$ (b), 0.1 (c), 0.125 (d) の $4000 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ のIRスペクトルである。1440, 1326, 1093, 849 cm^{-1} に生ずる。C-O結合にもとずく吸収は $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ の増加につれてわずかに減少する。また 605 cm^{-1} に生ずる新しい吸収帯はシユウ酸銅(II) 錯体²³⁾の 541 cm^{-1} 、アセチルアセトナー銅(II) 錯体²⁴⁾の $684, 612 \text{ cm}^{-1}$ にみられる Cu-O Chelate 環の deformation

ionに帰属されるものと思われる。

キレート環を有しない場合、同様の吸収は $400 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ に生ずることが多くの低分子の銅(Ⅱ)錯体で知られているが、構造〔1-1〕で示したキレート構造が赤外吸収スペクトルからも証明できる。その他C-C, $-\text{CH}_2-$ に関する吸収はあまり変化しなかった。³⁰⁾

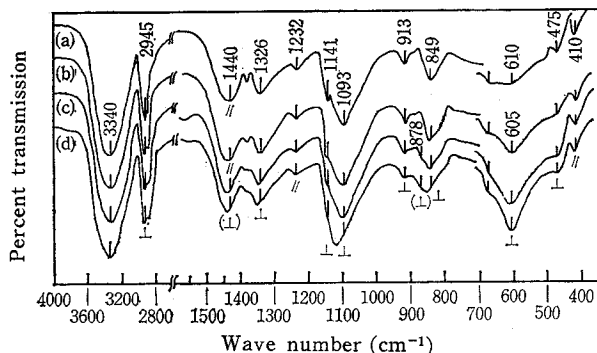


図1-8 PVA およびその銅(Ⅱ)錯体フィルムの赤外吸収スペクトル

(a) ; PVA, PVA-copper (Ⅱ) complex films, $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$, (b) ; 0.0624, (c) ; 0.1000, (d) ; 0.1250

3.4. 錯生成にともなう粘度変化

図1-9は系のpHと還元粘度 η_{sp}/C の関係を示したものである。(a)はPVAのみ(b)は $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比が 1.25×10^{-1} のPVA-銅(Ⅱ)系の粘度変化である。(a)で

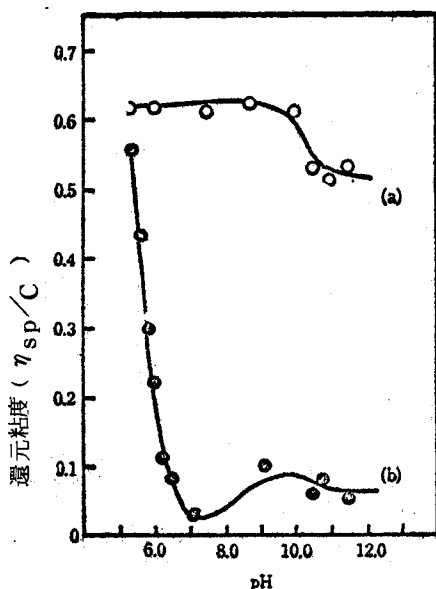


図1-9 PVA-Cu(Ⅱ)錯体系の粘度変化

(a) : $4 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \cdot \text{PVA}$, (b) : $4 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \cdot \text{PVA} + 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

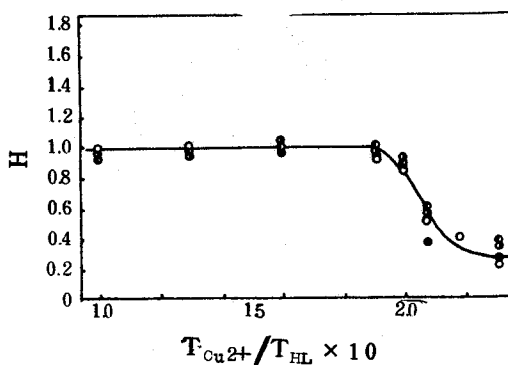


図1-10 PVA-Cu(Ⅱ)錯体水溶液の $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ とHの関係

PVA 濃度, ○ : 0.21, ◐ : 0.34, ● : 0.54, ●● : 0.84 (g/dl)

も pH 10.5 付近から幾分粘度の低下が起こる。これは、PVA 中の OH 残基が解離して、高分子鎖間同志が反発すること、および、加えた K^+ イオンによる塩縮効果などによるものと考えられる。これに比較し (b) の粘度変化は著しい。この粘度の低下は pH 7.5 まで直線的に下降している。錯生成により生ずる 640 nm の吸光度 D_{640} 、および D_{260} と η_{sp}/C は 6~7 の pH 範囲で直線を示す。これは PVA-銅(II)系における PVA 分子と銅(II)イオンとの配位結合は分子内橋かけキレート構造をもち、そのため、同一高分子鎖を引きつけ分子鎖を丸めることが予測される。この結果はポリビニルアミン、²⁵⁾ポリ- α -アミノ酸の銅(II)錯体^{26)・29)}の場合と同様であった。3-2 で示したように $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が 0.142 以上で、わずかに銅(II)錯体を含むポリマーの析出が見られる。しかも、この値以上で急激に沈殿の発生が激しくなることから、 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が低い領域ではまず分子内橋かけ錯体を形成するが、過剰の銅(II)イオンの存在は丸まった錯体粒子間の橋かけをも行なうものと思われる。この $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比 すなわち OH 残基 7 コに銅(II)イオン 1 コという値はアタクティック PVA 構造の分子内で銅(II)イオン 1 コを分子内でキレートするモデル(図 1-11)と良く一致する。この場合、沈殿の生成はもちろんポリマーの濃度にも依存する。さらに測定可能な範囲で $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比と粘度の関係を種々のポリマー濃度で求めた。

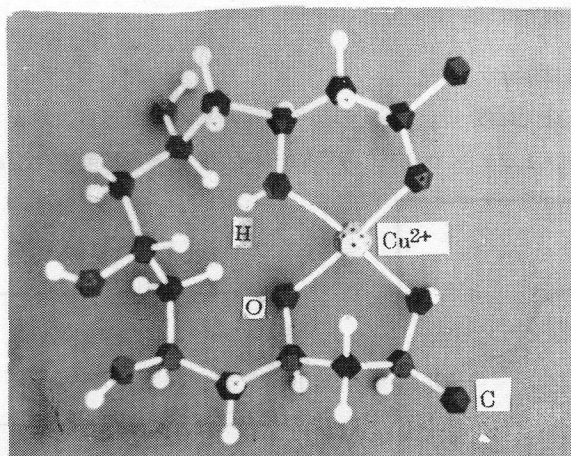


図 1-11 ポリオール鎖の分子内橋かけ銅(II)錯体モデル

図 1-10 には PVA-銅(II)錯体の還元粘度 η_{sp}/C CuL_2 と高分子配子のみ (η_{sp}/C) HL の比 H と $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比の関係を示した。

$$H = (\eta_{sp}/C)_{CuL_2} / (\eta_{sp}/C)_{HL}$$

図よりポリマー濃度によらず $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比 3.1×10^{-2} までは変化はしないが、それ以上

で急激にHの下降が観察される。しかもポリマー濃度を0.84 g/dlにしてもHは1.0より大きくならず、ポリマー濃度をこの範囲で上げて、分子間架橋錯体の生成は起こり難いことを示している。また粘度の変化、 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比は 3.1×10^{-2} から 8.3×10^{-2} でそれ以上ではあまり変化しなくなる。従って、錯生成による高分子配位子の屈曲もこの領域で飽和に達するものと思われる。

第 1 章 の ま と め

PVAの稀薄水溶液と銅(Ⅱ)イオンとの均一錯体生成反応を行ない錯体生成反応をpH滴定、可視紫外スペクトルから詳しく調べた。その結果、PVA中のジオール部分と銅(Ⅱ)イオンとはpH 6.18 付近より脱プロトン化による錯体を生成する。また錯体の生成にともなって λ_{max} 640 nm, 360 nm, 260 nm にそれぞれ新しい吸収帯を生じ、この吸収帯の D_{max} 値は錯生成量を定量的に示し、系に加えられた銅(Ⅱ)イオン量と直線関係にある。これはこの錯体生成反応が化学量論的に進行していることを示している。また $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が0.143 付近よりわずかつ沈でんが生じ出し0.18 で完全に全ポリマーは析出する。均一錯生成反応での錯生成速度は非常に速く、混合と同時に起こることが明らかになった。

銅(Ⅱ)錯体水溶液の電子スペクトルから、d-d吸収帯は15.7 kKに現われ、典型的な銅(Ⅱ)平面正方形の $Cu(acac)_2$ 錯体のメタノール水混合溶媒中の15.6 kKに近く、銅(Ⅱ)イオンはPVA中のOH基と水素イオンを2個脱離した平面正方形型四配位構造が主体となしていることが明らかとなった。この錯体水溶液を透析しCasting法によりフィルムとした。銅(Ⅱ)錯体フィルムでも同様の領域にd-dバンドが観察され、元素分析から銅(Ⅱ)1原子当たり2コの水素イオンを放出して溶液内配位構造がそのまま保たれていることが予想できる。

IRスペクトルから $-CH-CH_2-$ に関する吸収はあまり変化しないが、OH、C-Oに関する吸収は一般に $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比の増加にともなって減少する。

605 cm^{-1} に生ずる新しい吸収はO原子を配位原子とする低分子キレート錯体の赤外吸収スペクトルと比較してキレート環を含むCu-Oの伸縮振動にもとづくものと考えられた。

PVA-銅(Ⅱ)系の水溶液中の系のpHと還元粘度との関係は錯生成とともに粘度は著しく下降して、この変化は D_{640} 、 D_{260} の変化と一致し、銅(Ⅱ)錯体の生成は高分子同一鎖内でジオール部分と分子内橋かけキレート錯体を形成しているものと予想された。

また $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比とHとの関係は、OH残基32コに銅(Ⅱ)イオン1コが配位する領域以下ではあまり変化は明らかではないが、それ以上で著しく低下して 8.3×10^{-2} 以上から、余り変化しなくなる。これは、この範囲で銅(Ⅱ)イオンはPVA鎖を著しく屈曲させ丸め、それ以上ではその屈曲も飽和に達するためと考えられる。この形態変化は第5章に述べる錯体の安定度定数と関係して興味深い。

文 献

- 1) S. Saito, H. Okuyama; Kolloid Z, 139, 150 (1954).
- 2) B. Duncalf; J. Appl. Polym. Sci., 8, 1963 (1964).
- 3) 田中啓一, 藤井悦男; 工化, 69, 1347 (1966).
- 4) A. Y. Gelfman, E. F. Kryatkovskaya, R. G. Luzan, B. S. Skorobogatov; Vyso komolekule Soedin, 5, 1534 (1963).
- 5) 岡村誠三; 日本化学繊維研究所講演集, 16, 51 (1959).
- 6) W. Kuhn, I. Toth; Z. Naturforsch, 18 A, 112 (1963).
- 7) 松本昌一; 高分子化学, 18, 169 (1961).
- 8) 畔柳浩二, 桜田一郎; 高分子化学, 6, 419 (1949).
- 9) A. E. Martell, "錯体化学・最近の話題" 南江堂 (1968), P 48.
- 10) Gray. H. B; Progr. Transition, metal. Chem., 1, 240 (1965).
- 11) P. L. Orioli, L. Sacconi; J. Amer. Chem. Soc., 88, 277 (1966).
- 12) B. N. Figgis, 山田祥一郎訳 "配位子場の理論" 南江堂 (1966) P 236.
- 13) C. K. Jørgensen; "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes" Pergamon, Press. London (1962).
- 14) 伊藤尚夫; 実験化学講座 続6 (丸善) 1965. P 384.
- 15) H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loebl; J. Phys. Chem, 59 34 (1955).
- 16) Bjerrum J, Ballhausen C. J, Jørgensen C. K; Acta Chem. Scand 8, 1275 (1954).
- 17) H. Fromherz, K. Lih; Z. Physik. Chem., A, 153 321 (1931).
- 18) O. G. Holmes, D. S. McClure; J. Chem. Phys., 26 1686 (1957).
- 19) R. L. Belford, M. Calvin, G. Berford; J. Chem. Phys., 26, 1165 (1957).
- 20) S. Krim, C. Y. Liang, G. B. B. M. Sutherland; J. Polym. Sci., 12, 227 (1966).
- 21) 田所宏行, 関集三, 仁田勇; 日化, 78, 1060 (1957).
- 22) シクロヘキサン環 -CH₂- はさみ振動が 1450 cm⁻¹ 付近に生ずる。
- 23) J. Fujita, A. E. Martell, K. Nakamoto; J. Chem. Phys., 36, 324, 331 (1962).
- 24) M. Miyake, I. Nakagawa, T. Shimanouchi; Spectrochim. Acta, 23 A, 1037 (1967).
- 25) P. D. Teyssie, M. T. Teyssie; Makromol. Chem., 84, 51 (1965).
- 26) T. Murakami, T. Nozawa, M. Hatano; J. Amer. Chem. Soc., 84, 51 (1965).
- 27) 深津和彦; 信州大学修士論文 (1969).

- 28) 北条舒正, 深津和彦, 早川忠男; 日化, 90, 823 (1969).
- 29) 北条舒正, 深津和彦, 早川忠男, 近藤慶之; 日化, 90, 827 (1969).
- 30) 白井汪芳, 北条舒正; 日化, 1972, 2223.

第 2 章 ポリビニルアルコールの立体規則性と銅(II)錯体の生成および銅(II)錯体生成により析出したポリビニルアルコールのタクティシティー

第 1 節 緒 言

高分子配位子と金属イオンとの錯体生成反応では高分子側鎖に存在する配位基の configuration が影響することが予測される。C. David らはイオン交換樹脂 Dowex 50 W×8 に銅(II)イオンを吸着させ、これをポリアクリル酸水溶液に浸しかきませ、銅(II)イオンと交換反応させ、反応速度定数と活性化エネルギーを求めた。その結果、アイソタクティックポリアクリル酸(PAA)の交換速度はシンジオタクティックPAAの1.5倍の大きさを持ち、活性化エネルギーは 6 ± 1 、 7 ± 1 Kcal/mol という結果を得、アイソタクチックなPAAの方がシンジオタクチックPAAより銅(II)錯体を生成しやすいとした。PVAの場合もこれと同様のことが当然予測される。本章ではアタクティックPVAを用いて、系のpHを変化させた銅(II)錯体フィルム、 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比を変化させた同様フィルムのシンジオタクト度 (diad%) を IR スペクトルから求め、錯生成反応との関係をしらべた。また第1章で述べたようにPVA-銅(II)イオン系の錯生成では $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が0.143以上からわずからず銅(II)錯体が沈殿してくる。PVA側鎖のOH基と銅(II)イオンは分子内橋かけ錯体を形成することが明らかになったが、もしC. David らが指適するよう¹⁾に銅(II)イオンがPVA中のcis又はgauche位のOH基と優先的に配位するものとすれば分子は錯生成により丸まり化し、トランス位のOHは粒子表面に多く存在するはずであり、これに銅(II)イオンが配位して粒子間橋かけが生じ析出するものとすれば、初期析出ポリマーほどシンジオタクト度は高いことが予測される。このような方法が可能であれば立体規則性の分別が考えられ、興味深い。これらの可能性について以下の実験から述べてみる。

2 実 験

2.1. 試 料

日本合成化学株式会社製、NM-14の約0.2 mol/lの水溶液を約10日間純水で透析して用いた。このフィルムのIRスペクトルから求めたシンジオタクト度 (diad%) は平均43.0%であった。

2.2. 銅(II)錯体の生成とシンジオタクト度の決定

2.2.1. 系のpHを変化させた銅(II)錯体

第1章2.2表1-1の組成の錯体溶液をクロム板上でキャスト法にて30℃でフィルムとした。このフィルム中の銅(II)含有率は原子吸光分析から加えたときの濃度とまったく変化

がなかった。また第2章で述べたように IR スペクトル電子スペクトルの測定から錯体の存在が確認された。まったく同様に $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比 0.083 のものについても作成した。

2.2.2. 系の $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比を変化させた銅(II)錯体

同様に表1-2の組成の溶液についても行なった。

2.2.3. 銅(II)錯体の分解

2.2.1 と 2.2.2 で作製した銅(II)錯体溶液に 0.5 mol/l の EDTA 5 ml 加え銅(II)イオンを PVA から脱離する。セルロースチューブで透析後 2.2.1, 2.2.2 とまったく同様にフィルムとした。

2.2.4. シンジオタクト度 (diad %) の決定

2.2.1 ~ 2.2.3 で作製したフィルムをデシケーター中で約 24 時間真空乾燥して、日本分光株式会社 (製) DS-301 型 赤外分光光度計で IR スペクトルを測定した。

立体規則性バンド 916 cm^{-1} , 849 cm^{-1} の吸光度から藤井らの式 (2-1) を用いてシンジオタクティシティ-diad (%) を求めた。

$$\text{Syndiotacticity diad (\%)} = 72.4 \times (D_{916}/D_{849})^{0.43} \quad (2-1)$$

なお、測定はフィルムの異なった部位で 5 回ずつ測定してその平均値をとった。

2.3. PVA 銅(II)錯体析出. $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 領域での析出ポリマーのシンジオタクト度 diad.

第1章 2.2.2. の $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比 0.125 から 0.2 までの錯体を生成させ、遠心分離器にかけ、3500 r.p.m. の回転速度で約 3 時間分離してポリマーを完全に分離する。析出したポリマーを取出し、純水中に分散させ、EDTA 水溶液を加え、銅(II)イオンを PVA から脱離させ、セルロースチューブ中で透析して完全に EDTA-銅(II)錯体を除去する。透析後の PVA 水溶液は 2.2. と同様にフィルムとした。このフィルムの IR スペクトルから (2-1) でシンジオタクト度 (diad %) を求めた。

2.4. PVA フィルムの融点

2.3. で生成したフィルムの融点を理学電機株式会社製、差動熱量計を用いて真空中 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で DSC 曲線を測定して、これから T_m を求めた。

2.5. 分別 PVA の粘度

2.3. で分別した PVA の粘度をオストワルド粘度計で測定した。

溶液濃度 $0.25\text{ g}/100\text{ ml}$, 測定温度 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で水との相対粘度 η_{rel} を求めた。

3 結 果 と 考 察

3.1. 銅(II)錯体の生成と PVA のシンジオタクト度 diad (%) の相対的变化

図 2-1(a) は $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比 0.125 の系で pH を 5.0 から 12.0 まで変化させて生成させた銅(II)錯体フィルムのシンジオタクト度 diad % と生成時の系の pH の関係を図示したものであ

る。これから pH 5.8~6.0 までシンジオタクト度は急激に増大し、pH 6.2 で頂点を与える。しかし、それ以上ではしだいに下降してシンジオタクト度約 50 % で一定となる。錯体生成によって生ずる D_{640} D_{260} の pH 依存性はすでに第 1 章で述べたように pH 7.0~7.5 で一定となり、それ以上では変化しない。 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 値が 0.083 の場合(b)ではこの傾向は見られず pH 6.0 の上昇は pH 7.0~7.5

で一定値を与える。これから銅(II)イオンが低い、濃度の領域では錯体の生成は PVA 中のシス位のジオール基に優先的に生じる (2.2) ため

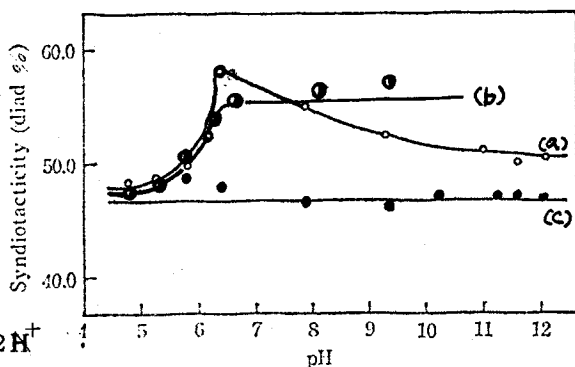
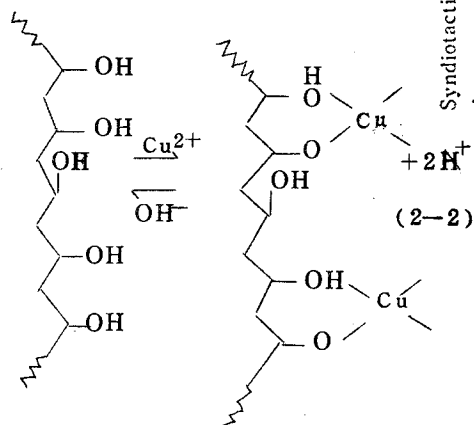


図 2-1 PVA-銅(II)錯体フィルムの Syndiotacticity diad と錯生成時の pH との関係

(a): Syndiotacticity diad (%)

$T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 0.125

(b): $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 0.083

(c): (a)(b)に EDTA を加え Cu(II) イオンを脱離した PVA フィルムの Tacticity (diad %)

見かけ上相対的にシンジオタクト度 diad % は増加してくるが、ある程度の濃度以上ではトランス位の OH にも配位し、今度は見かけ上、この値は減少しある一定値におちつくものと考えられる。図 2-2 は系の pH を錯生成完成領域 10.5 に合わせ $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 値を 1.25×10^{-1} ~ 1.25×10^{-2} まで変化させて錯生成させた銅(II)錯体フィルムのシンジオタクト度 diad % と $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 値の関係を図示したものである。この結果も $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 値 1.0×10^{-1} ~ 6.25×10^{-2} 間で最大値を与える傾向を示し図 4-1 の結果を裏づけている。図 2-1 (c) は EDTA により銅(II)イオンを脱離したフィルムのシンジオタクト度 diad % の生成時の pH 依存性を示したものである。上述の関係はまったくみられず一定関係しか見い出されない。

3.2. 銅(II)錯体生成による沈でん生成と析出ポリマーのシンジオタクト度 diad %

図 2-3 は 2.2.2 で得られたフィルムのシンジオタク

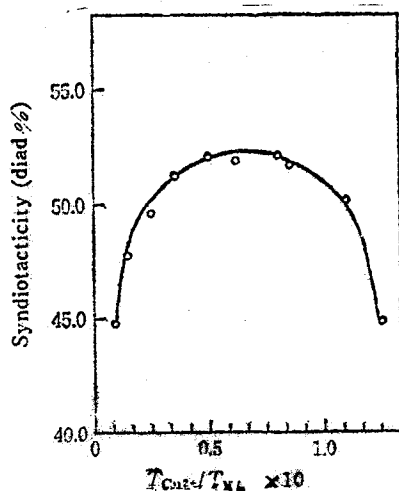


図 2-2 PVA-銅(II)錯体フィルムの Syndiotacticity (diad %) と $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比の関係、pH 10.5

ト度 diad % と錯生成時の $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 値の関係を図示したものである。これから $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 値の低い領域で析出したポリマーほどシンジオタクト度は高い値を示し、このような手法によりシンジオリッチなポリマーが分別できることを示している。この分別機構は次のように考えられる。すなわち、銅(II)イオン濃度の低い領域で ($T_{Cu^{2+}}/T_{HL} < 0.086$) は主としてポリマー側鎖中のシス位あるいはゴーシュ位の OH 基へ銅(II)イオンは優先的に配位する (2-2)，その際、ポリマー濃度がかなり高くも分子内橋かけ錯体が第 1 章に述べたように圧倒的に多いことから分子はかなり丸まった糸まり状構造を有して存在すると考えられ、そのとき粒子表面に多く出ている主としてトランス位の OH 基に $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比 0.1 以上では余剰の Cu (II) イオンが配位して主として粒子間橋かけにより錯体ポリマーが析出する。(図 2-3) 従って図 2-4 に

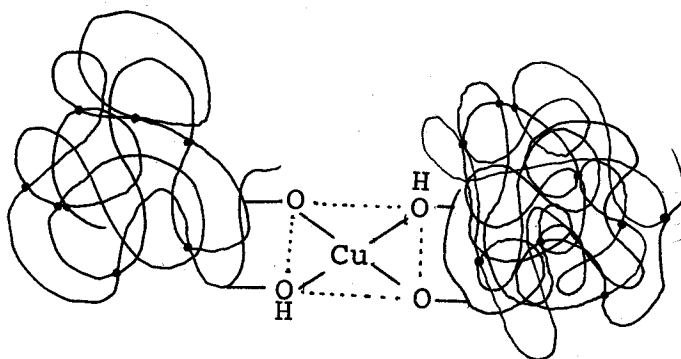


図 2-3 錯体粒子間の橋かけ模式図 (2-2) ● Cu (II) 錯体

示したように初期析出物ほどシンジオタクト度が高いものと考えられる。表 2-1 は、分別ポリマーの各フラクションにおける粘度と融点の結果を示したが粘度には一定傾向は見られず、この方法では重合度による分別は起こっていないものと思われる。また融点 (T_m 値) は IR スペクトルから求めたシンジオタクト度 (diad %) の高いものほど高い値を示した。本実験

表 2-1 銅(II)錯体の生成により分別した PVA の粘度と融点

Fraction NO.	Syndiotactic (diad %)	融 点 ^{a)} (°C)	相対粘度 (η/η_0)
1	52.8	251.4	—
2	49.2	250.0	—
3	46.2	247.7	1.08
4	45.6	—	1.09
5	44.0	244.6	1.07
6	43.2	238.2	1.06
7	40.9	234.5	1.05

a) DSC, 昇温速度 10°C/min in vacuo

で用いたPVAは市販のアタクティックのものでありしかも図2-3(b)に示したように高シンジオタクティックフラクションの量は非常に少ない。従って、今後シンジオリッチポリマー、アイソリッチなポリマーを用いた実験が行なわれればこの結果をさらに裏づけることができるものと思われる。

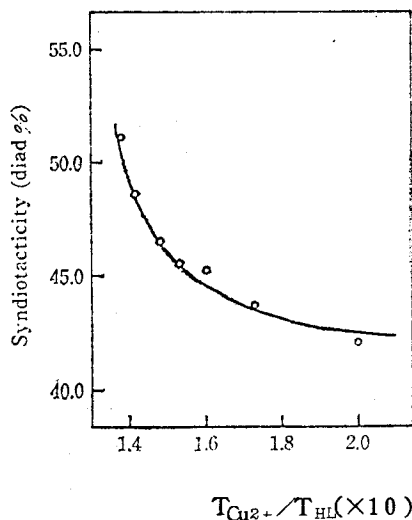


図2-4 銅(II)錯体の生成により析出したPVA-Cu²⁺錯体にEDTAを加えてCu²⁺イオンを脱離したPVAフィルムのSyndiotacticity (diad %)

第 2 章 の ま と め

PVA-銅(II)イオン系の錯生成反応において、 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 値が0.15以上からわずかずつ沈殿が析出する。この沈殿の生成量は $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 値が大きくなるほど増加する。本章では $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比を種々変化させて析出してくる銅(II)錯体にEDTAを加え、配位した銅(II)イオンを脱離した。このPVA水溶液をフィルムとしてIRスペクトルによってシンジオタクト度diad%を求めた。その結果、 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が0.15以上では、この比が小さな領域で析出したPVA-銅(II)錯体から得られたPVAほどシンジオタクト度は高い値を示した。PVA中のOH基と銅(II)イオンが配位するさい、 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比がこれより低い領域ではシス位のOHやゴーシュ位のOH基と優先的に銅(II)イオンは配位し、 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が高くなると過剰イオンがトランス位のOHにも配位し、銅(II)イオンによって形成された糸まり状粒子間を橋かけして不溶化する機構を想定した。このような方法によって、立体規則性ポリマーの分別が可能になったことが明らかになった。

文 献

- 1) C. David, A. de, Pauw, G. Geuskens ; J. Polymer, Sci., C, 22 319 (1968).
- 2) K. Fujii, T. Mochizuki, S. Imoto, J. Ukida, M. Matsumoto ; J. Polymer, Sci., A-2, 2327 (1964) .

第 3 章 ポリビニルアルコール-銅(Ⅱ)錯体の生成 定数と熱力学的パラメーター

第 1 節 緒 言

高分子金属錯体の生成反応のメカニズムや配位子置換、金属置換、電子移動、配位子反応などの金属錯体部の化学反応を行なうためには錯生成反応の動力学、および熱力学的な定量的研究がその基礎として必要である。本章ではこのような基礎的な知見を得ることを目的としてポリビニルアルコール-銅(Ⅱ)錯体の生成定数と熱力学的なパラメーターを求めた。高分子金属錯体の生成定数は種々の点で問題点が多いが、Gregor^ら¹⁾²⁾はBjerrum法を改良した。修正Bjerrum法を考え、pH 滴定から錯生成反応の目安となる定数の算出に成功した。さらにその後Mandel³⁾、Teyssie⁴⁾、Hatano⁵⁾、武藤⁶⁾らによってさらに多くの高分子配位子について試みられた。しかしPVA特にOH基を配位子とする場合についてはあまりなされていない。PVAは銅(Ⅱ)イオンの配位により高分子側鎖中の水酸基の水素イオンを失うことが、すでに第1章に述べられたが、これを利用してpH 滴定から銅(Ⅱ)イオンとPVAの錯生成反応の生成定数をGregorらの修正Bjerrum法¹⁾²⁾で算出し、さらに熱力学的な手法を適用した。その結果、PVA-銅(Ⅱ)系でのBjerrumの生成曲線、これから求めた生成定数は1) $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比、2) 系のアニオン、3) イオン強度、4) 系の温度によって影響を受ける。またこれらの条件が一定ならば、リガンドの重合度 $\bar{P}=435 \sim 1400$ 間では重合度の影響は受けないが、単量体構造を有する2,4-ペンタンジオールでは錯生成は観察されなかった。これらのいくつかの事実は高分子金属錯体特有のものであり、一種の高分子効果(Polymer effect)とも考えられ、今後この種の研究に何らかの示唆を与えることが明らかとなった。本章では以下の実験からこれらについて述べる。

2 実 験

2.1. 試 料

第1章2.1で得られた重合度435～1400のPVAを用いた。またモデル化合物の2,4-ペンタンジオールは東京化成株式会社製試薬1級品、他は、市販の特級品をそのまま用いた。

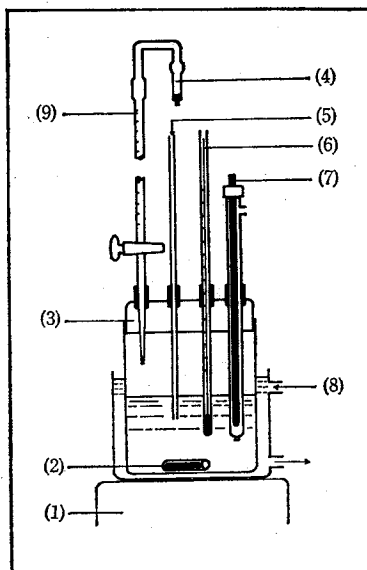
2.2. pH滴定

図3-1の一定温度反応容器を用い、系の温度を一定に保った後 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (以下計算の便宜上本章および次章では2残基を1molとしてある)のPVA水溶液10mlに所定量の金属塩水溶液を加え、金属錯体の生成反応を行なった。錯体生成により放出される水素イオンは日立堀場製作所P-5型pH計を用いて測定した。さらに系に約 $1 \times 10^{-2} \text{ N}$ のカセイカリ

ウム水溶液をマイクロビューレットから滴下してから pH 変化を測定して錯体生成による緩衝作用がなくなる pH 領域まで滴定を行なった。反応系にはあらかじめ全体を 50 ml としたときに 0.1 mol/l の濃度となるように中性塩を加え、滴定中の活量係数が変化しないようにし、また炭酸ガスの影響をさけるため滴定系内を窒素ガスで置換した。

図 3-1 滴定装置

(1), (2) : Magnetic stirrer, (3) : Titrating flask, (4) : CO₂ sensitive adsorbent, (5) : N₂ gas, (6) : Thermometer, (7) : Electrode (HORIBA Ltd. 6028), (8) : Water (constant temperature), (9) : Burette (10 ml), pH meter : HORIBA Ltd. P-5 type



3. 結果 および 考察

3.1. 滴定結果

PVA-銅(II)系では pH 6.3 より緑色に変わり、 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が 0.4 以下では沈澱は見られない。しかも平衡に達するまでの時間はきわめて短かく 10 分以内である。本実験では滴定液を加えた後、一定時間かきまぜ、pH の読みが一定になるのを確かめた上で、さらに滴定操作をくり返した。PVA-銅(II)系、 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比 0.1(c)、硝酸銅(II)イオン系(b)、PVA 系(a)の pH 滴定曲線を図 3-2 に示した。これから、pH 6.3 付近より水素イオンが放出しはじめ、pH 7.0 付近まで緩衝領域が続く、pH 滴定曲線元素分析など第 1 章に示したように銅(II)イオン 1 コにつき放出されるプロトンは 2 コとなることがわかる。

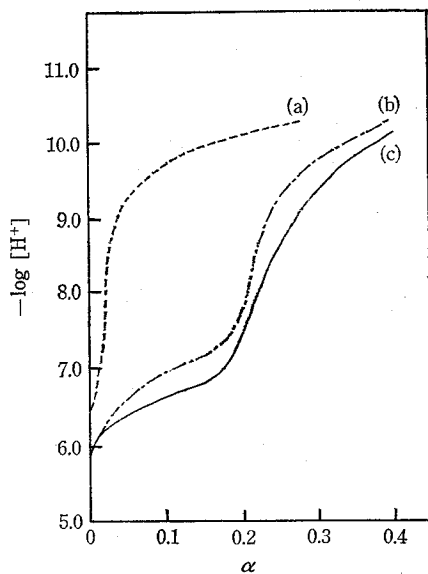


図3-2 PVA-PVA-銅(II)系の pH 滴定曲線
(a): PVA 2×10^{-2} mol/l (c): (a)+(b)
(b): 10×10^{-4} mol/l Cu(NO₃)₂ P 1170, $\mu = 1.025$ C

図3-3はPVAのモデル化合物2,4-ペンタンジオールの図3-2と同様なpH滴定曲線である。銅(II)イオン混合系(c)は(a)と(b)を重ね合わせた形であって錯生成による水素イオンの放出は観察されない。しかも沈殿の生成が起り色調分析結果から水酸化銅と判明した。従って以下本章、および次章では2,4-ペンタンジオールについての実験は行なわなかった。

3.2. PVAの酸解離定数

Katchalsky⁷⁾をはじめとして多くの研究者によって高分子電解質は解離度 α の広い範囲にわたって変形 Henderson-Hasselbalch 式

$$\text{pH} = \text{p}k_a - n \log \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad (3.1)$$

に従うことが確かめられている。PVAの $\text{p}k_a$ と n を求めるため図3-2の曲線(a)から変形 Henderson-Hasselbalchプロットを求めて、図3-4に示した。なお測定されたPH値がかなり高いので α の計算には水素イオン濃度による補正を行なった。各イオン強度、25℃での結果である。これから、 $\log \frac{1-\alpha}{\alpha}$ が0.1から1.0において良い直線性を示す。式(1)において、25℃ $\mu=0.1$ (KNO_3)での $\text{p}k_a$ 10.67, $n=0.779$ が得られる。従ってPVAは非常に弱い酸であることが判明した。 n の値はポリアクリル酸¹⁾、ポリアクリルヒドロキサム酸⁵⁾、ポリアクロレインオキシム⁶⁾の場合と近い。

3.3. 生成定数算出の理論

生成定数はGregor¹⁾らの修正Bjerrum法によって計算した。第2章および3.1の結果からPVAは錯体生成時に次のように解離するものと考え次の反応式を示した。

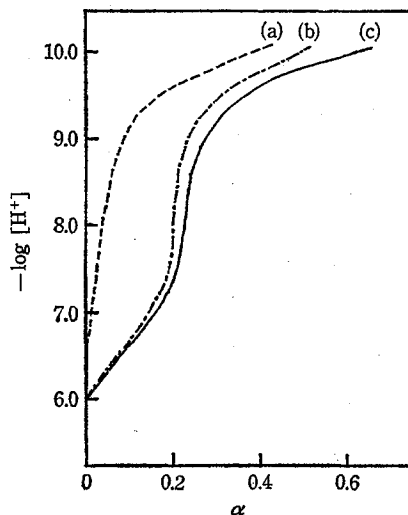
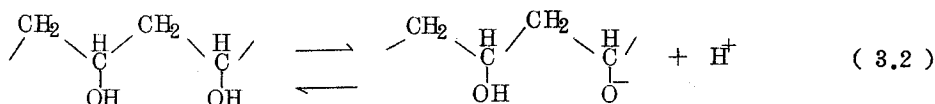


図3-3 2,4-Pentanediolと銅(II)系のpH滴定曲線

(a): 2,4-Pentanediol 2×10^{-2} mol/l
(b): 1.0×10^{-4} mol/l $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
(c): (a)+(b)
 $\mu=0.1$, 25℃

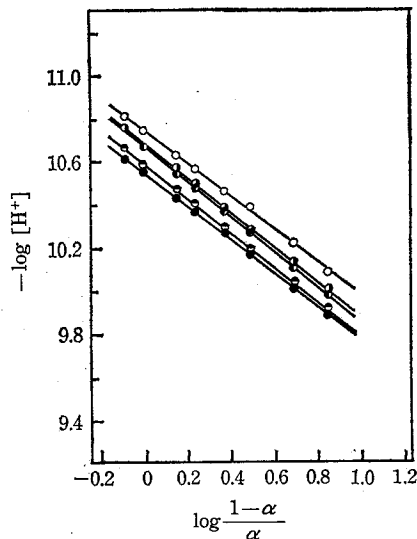


図3-4 PVAのHenderson-Hasselbalchプロット 25℃

$\mu =$
○: 0.01, ◐: 0.05, ●: 0.1, ◑: 0.5, ●: 1.0

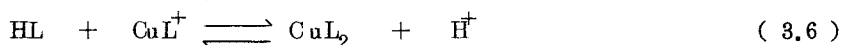
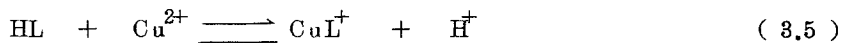
PVA の 2 残基を HL で書き表わすと、(3.2) 式は次のようになる。



したがって平衡定数は

$$K_a = \frac{[\text{L}^-][\text{H}^+]}{[\text{HL}]} \quad (3.4)$$

こゝで K_a は式 (3.2) の酸解離定数である。銅(II)イオンとの間には次の平衡式が成立つ

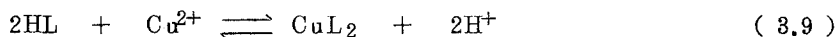


それぞれの平衡定数を b_1 , b_2 とすると

$$b_1 = \frac{[\text{CuL}^+][\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{HL}]} \quad (3.7)$$

$$b_2 = \frac{[\text{CuL}_2][\text{H}^+]}{[\text{CuL}^+][\text{HL}]} \quad (3.8)$$

式 (3.7) (3.8) から全平衡定数を B とすると



$$B = b_1 \times b_2 = \frac{[\text{CuL}^+][\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\text{HL}]^2} \quad (3.10)$$

式 (3.10) の反応においては高分子鎖の電荷の正味の変化がないので B は定数となることが期待され、とくに 2 価金属イオン濃度にはよらない定数となることが多くの研究者によって見
い出されている。^{8), 8), 9)} Bjerrum の生成関数 $\bar{n}$ は平均配位数、すなわち、金属イオン 1 原子あたり
平均いくつの配位子が配位するかを示す。

加えた銅(II)イオンの全濃度を T_{Cu}^{2+} とすると

$$\bar{n} = \frac{[\text{CuL}^+] + 2[\text{CuL}_2]}{[T_{\text{Cu}}^{2+}]} = \frac{[\text{CuL}^+] + 2[\text{CuL}_2]}{[\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuL}^+] + [\text{CuL}_2]} \quad (3.11)$$

(3.7) ~ (3.11) から

$$\bar{n} = \frac{b_1 \left(\frac{[\text{HL}]}{[\text{H}^+]} \right) + 2B \left(\frac{[\text{HL}]}{[\text{H}^+]} \right)^2}{1 + b_1 \left(\frac{[\text{HL}]}{[\text{H}^+]} \right) + B \left(\frac{[\text{HL}]}{[\text{H}^+]} \right)^2} \quad (3.12)$$

溶液内の電気的中性の原理、質量作用の法則から

$$\begin{aligned} [K^+] + [H^+] + 2[Cu^{2+}] + [CuL^+] &= [L^-] + [OH^-] + [X^-] \\ &= [L^-] + [OH^-] + [2Cu^{2+}] \end{aligned}$$

こゝで、 X^- は銅(II)イオンのアニオン、こゝでは NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} を示し、 $[K^+]$ は滴定により加えられたカセイカリウム KOH に由来する。

また、全銅(II)イオン濃度 $T_{Cu^{2+}}$ 、全配位子濃度 T_{HL} は

$$T_{Cu^{2+}} = [Cu^{2+}] + [CuL^+] + [CuL_2] \quad (3.14)$$

$$T_{HL} = [HL] + [L^-] + [CuL^+] + 2[CuL_2] \quad (3.15)$$

(3.4), (3.13) ~ (3.15) 式から

$$\begin{aligned} [CuL^+] + 2[CuL_2] &= [K^+] + [H^+] + [OH^-] - (K_a / [H^+]) (T_{HL} \\ &\quad - [OH^-] - [K^+] - [H^+]) \end{aligned} \quad (3.16)$$

式(3.16)において銅(II)イオン系で測定領域では $H^+ \geq 10^{-6}$ グラムイオン/l であるから $[OH^-] \approx 0$ 3.2 から $K_a \leq 10$ 、したがって $K_a \approx 0$ と考えられ式(3.16)は

$$[CuL^+] + 2[CuL_2] \approx [K^+] + [H^+] \quad (3.17)$$

さらに次式が成立する。

$$[HL] = T_{HL} (1 - \alpha) + [H^+] \quad (3.18)$$

こゝで α は中和度を示す。したがって(3.12)(3.17)(3.18)式から滴定曲線上の各点における $\bar{n}$ を決定することができる。このようにして pH 滴定曲線から求めた $\bar{n}$ に対する $p([HL]/[H^+]) = -\log([HL]/[H^+])$ プロット、Bjerrum の生成曲線が得られる。これから $\bar{n} = 0.5$ の $p([HL]/[H^+])$ 値が $\log b_1$, $\bar{n} = 1.0$ のそれが $\log B_2/2$ の近似値となることが Bjerrum により示されている。¹⁰⁾ 高分子配位子の場合もこの近似が成立することが多くの研究者によって示されている。^{1)~9)}

通常用いられる逐次安定度定数 $\log k_1$, $\log k_2$ 、全安定度定数 $\log K$ とは次の関係にあることが知られている。

$$B_2 = K K_a^2 \quad \log K = 2 p k_a + \log B_2 \quad (3.19)$$

$$b_1 = k_1 K_a \quad \log k_1 = \log b_1 - \log K_a \quad (3.20)$$

$$b_2 = k_2 K_a \quad \log k_2 = \log b_2 - \log K_a \quad (3.21)$$

以上の計算において水素イオン濃度 H^+ だけは pH 滴定で得られた水素イオン活量をそのまま用いた。従って得られた生成定数は条件定数である。また $[HA]$ の計算において必要な場合は Kielland の活量係数の値から補正した。

3.4. PVA - 銅(II)錯体の生成曲線と平均配位数

図3-5は $\bar{P}=1170$, $\mu=0.1$ (KNO_3), 25°C での PVA - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 系の変形

Bjerrum plotsにおよぼす $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$

比の影響を, 図3-6は $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$

0.1, $\mu=0.1$ (KNO_3) 25°C , PVA-

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 系の変形 Bjerrum plots

をリガンドの重合度を $\bar{P}=435 \sim 1400$ ま

で変えた場合に示したものである。また

図3-7はリガンドの重合度 $\bar{P}=1170$,

$T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 0.1, $\mu=0.1$, 25°C で銅

(II)イオンのアニオンを NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}

とした場合の修正 Bjerrum Plots を示

した。いずれの曲線でも $\bar{n}$ は2に収れん

する。さらに系のイオン強度系の温度を

変化させても, すべて $\bar{n}$ は2に収れんし

銅(II)錯体の平均配位数は(3-2)で示

した条件から Bjerrumの定義に従って平

均は $\bar{n} \approx 2$ であることが判明した。

3.5. 銅(II)錯体の生成におよぼす $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$

比の影響

図3-5の生成曲線は $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比が

0.025 ~ 0.625 までは変化しないが, 0.1

0.125, 0.2 とこの値が増大するに従って

曲線は $\log [\text{HL}] / [\text{H}^+]$ 値が大きい側に

移動する。この曲線から3.3の方法によ

り求めた $\log b_1$, $\log b_2$, $\log B$ と $-\log$

$T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比との関係を図3-8に示し

た。これからこの値が1.2まではほぼ一

定の値を示すがそれ以上では $\log b_1$, $\log$

b_2 , $\log B$ はいずれも急増する。これは

$-\log T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 値が1.2以上で銅(II)錯

体は生成しやすくなることを示している。

$\log b_1 > \log b_2$ であるが $\log b_2$ 値の勾配は $\log b_1$ より大きい。第1章で述べたようにこの付近

より錯体を含む系の粘度 η_{sp}/C は著しい低下を見せる。すなわち OH 残基 32 コに銅(II)イオ

ン1コが配位する領域で次の理由が考えられる。(1) PVA-銅(II)錯体の場合, 銅(II)イオンは主

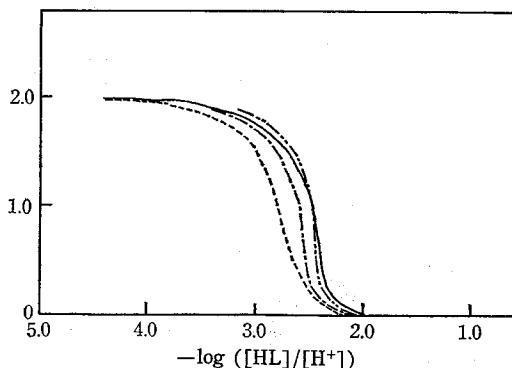


図3-5 Modified Bjerrum plotsにおよぼす

$T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比の効果

$X=\text{NO}_3^-$, $\mu=0.1$ (KNO_3), 25°C , $\bar{P}=1170$,

$T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}} = \text{---} : 0.025 \sim 0.625 \text{---} : 0.1$

$\text{---} : 0.125$, $\text{---} : 0.2$

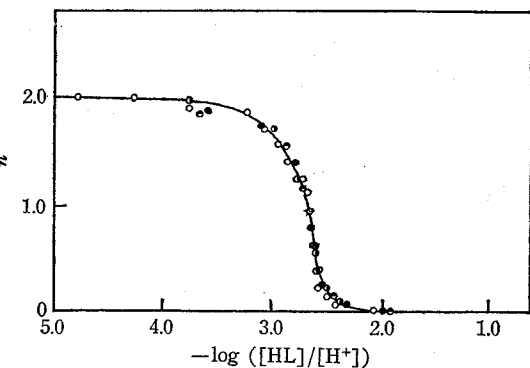


図3-6 Modified Bjerrum Plotsにおよぼす重

合度の影響

$X=\text{NO}_3^-$, $\mu=0.1$ (KNO_3), 25°C

$T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}} = 0.1$

$\bar{P} = \bigcirc : 435$, $\bigcirc \cdot : 958$, $\bullet : 1170$, $\bullet \cdot : 1250$

$\bullet : 1440$

として高分子主鎖内で分子内架橋錯体を生成すると考えられ、そのため未配位配位子のOH間

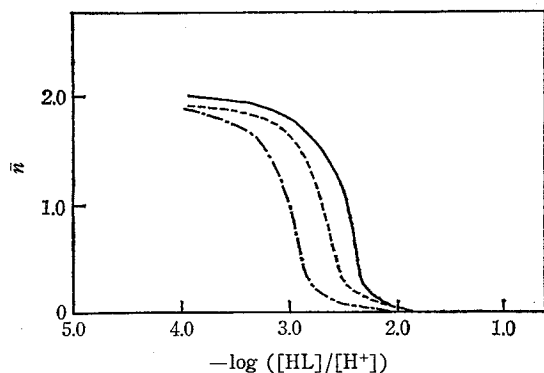


図3-7 Modified Bjerrum plots
におよぼすアニオンの効果

$\mu = 0.1$, $T_{Cu^{2+}}/T_{HL} = 0.1$, $\bar{p} = 1,170$,
25℃, — : NO_3^- , ---- : Cl^- , - · - · : SO_4^{2-}

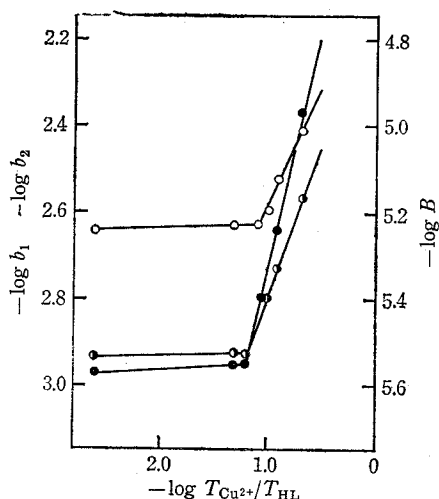


図3-8 PVA-Cu(II)系の生成定数と

$T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ の関係

$X = NO_3^-$, $\mu = 0.1$ (KNO_3),

$\bar{p} = 1,170$, 25℃, ○ : $\log b_1$,

◐ : $\log b_2$, ● : $\log B$

に存在する弱い分子間相互作用に変化が
起こる。銅(II)イオンが配位するためには
その相互作用を打破らねばならない。そ
のため $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が 0.0625 付近から
その相互作用が急激にくずれ出す。その
結果ますます銅(II)イオンを配位しやすくす
る。その効果はそのため第1段配位より
第2段配位の方が大きい。(2) 分子内
橋かけ錯体が生成するためにはポリマー
鎖は相当屈曲されねばならず、従って
 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が 0.0625 付近から折り曲
げられ、銅(II)イオンを配位しやすい立体的
な因子を形成していく。(3) 錯生成
による異常なポリマー鎖の屈曲は配位基
OHの密度的な増加をひき起こす。その
ため配位にあづかる酸素原子の電荷密度
の増加による電子的効果により配位を容
易にする。旗野らはポリアクリルヒドロ
キサマトー銅(II)錯体の生成において、

$T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比を大きくすると生成曲線、
生成定数は漸次増大するが、ある値以上
からは漸次減少する現象を見出し、こ
れは $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ が大きい場合は立体障害、
小さい場合は局所的配位子濃度の増大に
よる効果と説明した。本研究の場合、生
成定数に極大値が観察されなかったのは
 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比を増大させると沈での生
成をとまなうことおよび水酸化第2銅の
析出pH領域であることなどから旗野ら
の実験より $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比を全体的に小さ
くしたためと思われる。

3.6. 銅(II)錯体の生成におよぼす配位子の重合度の影響

図3-6は配位子の重合度が $\bar{P} = 435 \sim 1400$ 間では全て Bjerrum の生成曲線は同一曲線
を与え、重合度による効果はこの範囲では見られない。しかし図3-3に示したように PVA
の2量体構造を有する2,4ペンタンジオールではまったくプロトンの放出は見られないし、同

一条件では錯体の生成は観察されない。同様のことは 1.3 ブタンジオール、エチレングリコールでも見出された。これは銅(II)イオンのポリアルコールへの配位が高分子配位子特有のものであり、これは銅(II)錯体生成による分子内橋かけ錯体が銅(II)錯体の安定化を保障するものであり、一種の高分子効果と云えよう。こゝでポリマーリガンドの長さがどのくらいから、要求される立体構造を満足させるかということは興味深い問題であろう。

3.7. 銅(II)錯体の生成におよぼすアニオンの影響

図 3-7 の生成曲線から求めた各種対イオンの銅(II)錯体の生成定数を表 3-1 に示した。生成定数はアニオンの種類により影響をうける。すなわち、 Cl^- と NO_3^- イオンでは k_1 は余り変わらないが k_2 は NO_3^- の方が大きい。

表 5-1 PVA-銅(II)錯体の生成定数

X	$\log b_1$	$\log k_1$	$\log b_2$	$\log k_2$	$\log B$	$\log K$	$\log b_1/\log b_2$
NO_3^-	-2.60	8.65	-2.81	7.86	-5.40	15.93	0.92
Cl^-	-2.60	8.65	-2.84	7.83	-5.44	15.89	0.91
SO_4^{2-}	-2.89	7.78	-3.11	7.56	-6.00	15.33	0.93

a) $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}=0.1$, $\mu=0.1$, 25°C .

b) X; X of $\text{Cu}(\text{II})\text{X}_2$.

c) $b_1=k_1K_a$, $b_2=k_2K_a$, $B=KK_a$, $\log K_a=10.67$ (acid dissociation constant of PVA).

SO_4^{2-} イオンは k_1, k_2 とともに前二者より小さい。すでに知られているように水溶液中での錯生成反応は金属アコ錯イオンと配位子の置換反応であって、こゝでも系に加えられた銅(II)イオンの種類によって外圏イオンを含めたアコ錯イオンの構造が生成定数特に k_2 に影響を与えるものと思われる。

3.8. PVAの酸解離定数のイオン強度による変化

図 3-8 は図 3-3 で求めた pK_a をイオン強度 0.05 から 1.0 まで変化させて求め $\sqrt{\mu}$ に対しプロットしたものである。これからイオン強度 0 に補外して対めた熱力的な pK_a^0 は 1.8 である。

3.9. 銅(II)錯体生成の熱力学的パラメーターと錯生成の熱力学的考察

3.3 で示した修正 Bjerrum 法により求めた生成定数 b_1 , b_2 ,

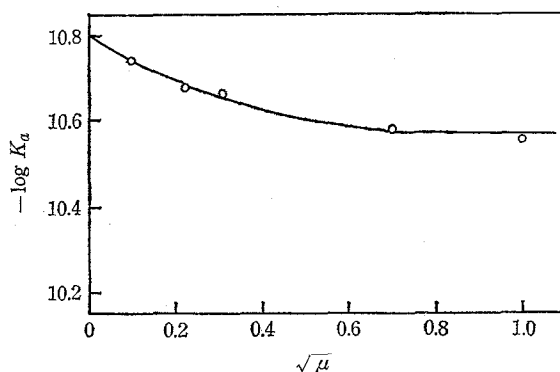


図 5-8 PVA の $\log K_a$ と $\sqrt{\mu}$ の関係 25°C

Bをイオン強度0.05~1.0で求めた。図3-9は $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}=0.1$ 、 $\bar{P}=1170$ 、25℃でのPVA-銅(Ⅲ)系の b_1 、 b_2 、Bとイオン強度 $\sqrt{\mu}$ との関係を例示したものである。¹³⁾これからRingbomの方法を適用してイオン強度0への補外値 b_1^0 、 b_2^0 、 B^0 を求め3.8で求めた K_a^0 から式(3-22)~(3-24)を用いて熱力学的生成定数を求めた。これから

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

および ΔH° の温度変化を無視してVant Hoffの関係から

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3.23)$$

また

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (3.24)$$

を用いて銅(Ⅲ)錯体生成の標準生成自由エネルギー変化 ΔG° 、標準生成エンタルピー変化 ΔH° 、標準生成エントロピー変化 ΔS° を決定した。

図3-10はPVA-銅(Ⅲ)錯体の熱力学的生成定数 $\log k_1$ 、 $\log k_2$ 、 $\log K$ と温度の関係を図示したものである。いずれも良い直線性を示した。

これから求めた熱力学的諸定数は、表3-2に示した。これから ΔH_1° 、 ΔH_2° 、 ΔH° は負で発熱反応である。これは水分子よりOH基の方がより強い電子供与性の結合を示すためと思われる。また $\Delta S_1 > \Delta S_2$ となり、一般のキレート錯体の場合と同様に、錯生成により銅(Ⅲ)イオンおよび配位子に結合した水分子が一部解放されるためエントロピーは増大するが、銅(Ⅲ)イオンのPVA分子への配位により金属イオンおよび配位子の自由度が失われること、およびキレート効果によりエントロピーの減少が起こったためと考えられる。¹⁵⁾齊藤らはPVAとホウ酸との結合の熱力学的なパラメーターを求めた。これと比較すると銅(Ⅲ)錯体の場合、 $-\Delta G^\circ$ 、 $-\Delta H^\circ$ 、 ΔS° ともに約4倍の大きさを持ち、従ってPVAと銅(Ⅲ)イオンとの結合はホウ酸との結合に比較強いことを示している。

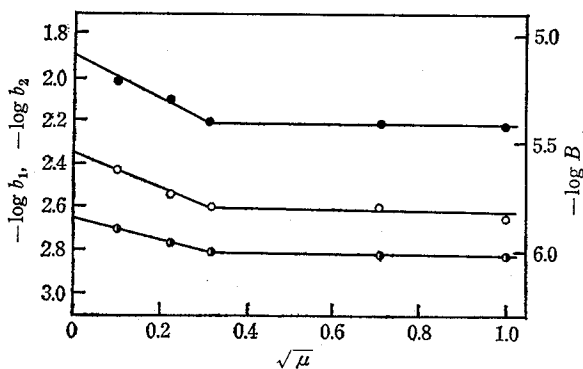
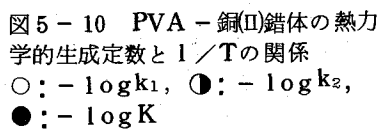


図5-9 PVA-銅(Ⅲ)錯体の生成定数と $\sqrt{\mu}$ の関係

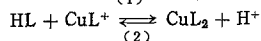
$X = NO_3^-$ 、 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL} = 0.1$ 、

$\bar{P} = 1170$ 、25℃

○: $-\log b_1$ ◐: $-\log b_2$ ●: $-\log B$



(1)				(2)				(1)+(2)			
$\log k_1^\circ$	$\overbrace{-\Delta H_1^\circ}$ (kcal/mol)	$\overbrace{-\Delta G_1^\circ}$ (kcal/mol)	$\overbrace{\Delta S_1^\circ}$ (e. u.)	$\log k_2^\circ$	$\overbrace{-\Delta H_2^\circ}$ (kcal/mol)	$\overbrace{-\Delta G_2^\circ}$ (kcal/mol)	$\overbrace{\Delta S_2^\circ}$ (e. u.)	$\log K^\circ$	$\overbrace{-\Delta H^\circ}$ (kcal/mol)	$\overbrace{-\Delta G^\circ}$ (kcal/mol)	$\overbrace{\Delta S^\circ}$ (e. u.)
8.45	1.48	11.53	4.36	8.13	0.83	11.10	34.4	16.50	2.14	22.52	68.3

$$b) \quad \text{HL} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{CuL}^+ + \text{H}^+ \quad (1)$$


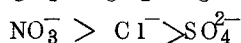
第 3 章 の ま と め

PVA - 銅(II)錯体の生成定数をGregor らの修正 Bjerrum 法により求め、平均配位数、生成定数におよぼす種々の効果について考察した。

PVA - 銅(II)錯体では本実験で行なったあらゆる条件において $\bar{n}$ はすべて 2 に収れんし、銅(II)イオンは PVA 中の OH 残基、平均 4 コと結合していることが明らかになった。

② 銅(II)錯体の生成定数 b_1 , b_2 , B は $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が 0.0625 付近までは余り変化しないが、それ以上では急激に大きくなる。この値は PVA 基本分子 32 に対し銅(II)イオン 1 原子に相当し、銅(II)錯体溶液の還元粘度の変化と結びつく。これは $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比がこの付近から配位しやすいポリマー鎖の形態が形成されるためと考えられる。

③ $\log k_1$, $\log k_2$, $\log K$ はアニオンの種類により異なり、



となり、これは外圏イオンを含めた水和イオンの構造によるためと思われる。

④ $\bar{P}=400 \sim 1400$ 間の PVA の生成曲線は完全に一致し、生成定数はこの範囲では重合度の影響を受けない。しかし PVA の 2 量体構造を有する 2,4 ペンタンジオールでは銅(II)錯体の生成はこの条件では観察されなかった。従ってポリアルコール配位子と銅(II)イオンとの錯生成にはある長さ以上のものが要求され、これは分子内架橋キレート錯体に必要な長さを示すものと思われる。

また求めた生成定数から Ringbom の方法により錯生成反応の熱力学的諸定数を求めた。その結果 ΔG° , ΔH° はすべて負、 ΔS° は正で $\Delta S_1^\circ > \Delta S_2^\circ$ となった。この値は PVA とホウ酸との熱力学パラメーターの約 4 倍の大きさを持ち銅(II)イオンは PVA 中の OH とかなり強い結合をすることが明らかとなった。

文 献

- 1) H. P. Gregor, L. B. Lutinger, E. M. Loebel; J. Phys. Chem., 59, 34 (1955).
- 2) H. P. Gregor, L. B. Lutinger, E. M. Loebel, *ibid* 59, 990 (1955).
- 3) M. Mandel, J. C. Leyte; J. Polymer, Sci., A-2, 2883 (1964).
- 4) M. T. Teyssie, P. Teyssie; J. Polymer, Sci., 10, 253 (1961).
- 5) M. Hatano, T. Nozawa, T. Yamamoto, S. Kambara; Makromol Chem., 115, 1 (1968).
- 6) 武藤宜彦, 小松剛, 中川鶴太郎; 日化, 92, 43 (1971).
- 7) A. Katchalsky, P. Spink, J. Polymer, Sci., 2, 432 (1947).
- 8) J. B. Andelman, G. K. Hoeschele; J. Phys. Chem., 63, 206 (1959).
- 9) J. M. Molaren, J. D. Watts, A. Gilbert; J. Polymer, Sci., C 16, 1903 (1969).
- 10) J. Bjerrum; "Metal - Ammine Formation in Aqueous Solution", Hasse and Son.

Copenhagen (1957).

- 11) Kielland, J.; J. Amer. Chem. Soc., 59, 1675 (1937).
- 12) F. Basolo, R. G. Peason; "Mechanisms of Inorganic Reactions" John Wiley and Sons, Inc. New York, N. Y. (1967) P 430.
- 13) A. Ringbom; "Complexation in Analytical Chemistry," Interscience, pub. Inc., New. York (1963) P 24.
- 14) L. E. Örgér; "An Introduction to Transition-Metal Chemistry," Methuen, London (2版) (1966) P 50.
- 15) 斉藤修二; 桜田一郎編, "ポリビニルアルコール" 高分子刊行会 (1956) P 304.

第4章 ポリビニルアルコール-2価遷移金属錯体の生成定数と熱力学的パラメーター

第1節 緒言

高分子・金属錯体の生成反応の定量的な取扱いの基礎として前章でポリビニルアルコール-銅(II)錯体の生成定数と熱力学的パラメーターを求め種々考察した。本章では2価遷移系列の後半の金属イオン、すなわち、ニッケル(II)、コバルト(II)、銅(II)、亜鉛(II)イオンについてGregorらの方法¹⁾によって生成定数を求め、さらに熱力学的なパラメーターをRingbomの方法で決定し、主として金属イオンの種類による効果について比較考察した。

第2節 実験

2.1. 試料および試薬

前章第3章2.1とまったく同様のものをもちいた。

2.2. pH滴定

前章とまったく同様の方法で行なった。

第3節 結果と考察

3.1. 滴定結果

前章でPVA-銅(II)系では $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が0.4までは沈澱は生成せず、しかも平衡に達するまでの時間は10分以内であった。しかし、コバルト(II)、ニッケル(II)、亜鉛(II)イオンを含む系では滴定の初期から微量の沈でんが生成する。Gregorら¹⁾によれば滴定系内に沈でんが生成する場合、pH値が一定になるまで約24時間を要する。しかし平衡に到達した後は問題にならないことを指摘している。本実験ではアルカリの滴下方法には十分注意をはらい、かきまぜながらpH計の読みが一定となることを十分確かめた上で、次の滴定操作をくり返した。図4-1は $\mu=0.1$ (KNO_3)、25℃でのPVA- M^{2+} ($(NO_3)_2 \cdot nH_2O$)系のpH滴定曲線を

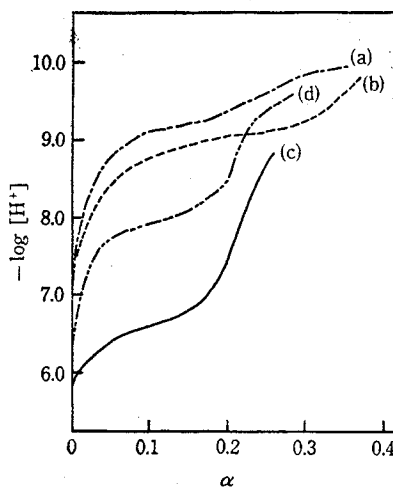
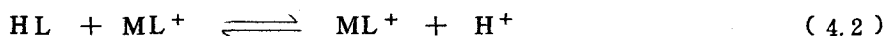
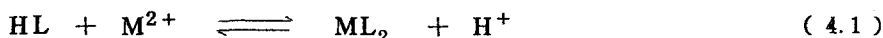


図4-1 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l PVA} - 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l } M(II) (NO_3)_2$ 系のpH滴定曲線
 $\mu=0.1$, 25℃, $\bar{P}=1170$
 (a):Co(II), (b):Ni(II),
 (c):Cu(II), (d):Zn(II),

示してある。図から pH の緩衝領域は、 $\text{Co(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ の順で低 pH 領域に存在する。また PVA のモデル化合物である 2,4-ペンタンジオールを配位子として用いると、銅(II)イオン系について示したと同様に pH 滴定曲線からは水素イオンの放出は観察されず、同一条件では錯生成はやはり見られない。

3.2. 生成定数と熱力学的パラメーターの決定

前章で示したように Bjerrum の方法²⁾を高分子・金属錯体に適用するため二つの修正を加えた修正 Bjerrum 法¹⁾によった。すなわち PVA の基本残基を HL で示すと



この反応の平衡定数を b_j とすると

$$b_j = \frac{[\text{ML}_j][\text{H}^+]}{[\text{ML}_{j-1}][\text{HL}]} \quad (4.3)$$

$$\text{また } b_j = K_a \cdot k_j \quad (4.4)$$

ここで K_a は高分子配位子の適当な解離定数である。さらに、

$$B_j = \sum_{j=1}^N b_j \quad (4.5)$$

$$\bar{n} = \frac{\sum_{j=1}^N j B_j \left(\frac{[\text{HL}]}{[\text{H}^+]} \right)^j}{1 + \sum_{j=1}^N B_j \left(\frac{[\text{HL}]}{[\text{H}^+]} \right)^j} \quad (4.6)$$

ここで $\bar{n}$ に対する $p([\text{HL}]/[\text{H}^+])$ をプロットすると Bjerrum の生成曲線が得られる。また別に

$$[\text{HL}] = [\text{L}^+](1 - \alpha) - [\text{H}^+] \quad (4.7)$$

ここで α は中和度を示す。また

$$K_a = K_0 \exp(\Delta F_e/RT) \quad (4.8)$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{L}^-]}{[\text{HL}]} \left(\frac{[\text{L}]}{[\text{L}]_+ - [\text{L}]} \right)^{n-1} \quad (4.9)$$

したがって、滴定曲線の対数プロットから直線的に K_a と n が決定される。

このようにして求めた $[\text{L}^-]$ から次式により $\bar{n}$ が求まる。

$$\bar{n} = \{[\text{L}^-]_0 - [\text{HL}] - [\text{L}^-]\} / [\text{M}^{2+}], \quad (4.10)$$

$\bar{n}$ と $-\log\{[\text{HL}]/[\text{H}^+]\}$ のプロットにおいて $\bar{n}$ が 0.5, 1.5 の点における $-\log\{[\text{HL}]/[\text{H}^+]\}$ 値より b_1, B を、さらに (4.4)(4.5)(4.9) 式より b_2, k_1, k_2, K , を決定した。これらの値をイオン強度 0.05 ~ 1.0 間、温度 20 ~ 35℃ で求め、Ringbom

の方法³⁾で熱力学的諸定数 ΔG° , ΔH° , ΔS° を決定した。

3.3. PVA-2 価遷移金属錯体の生成曲線

図4-2は $\mu=0.1$ (KNO_3), 25°C での $\text{PVA}-\text{M}^{2+}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 系の生成である。これから銅(II), 亜鉛(II)では $\bar{n}$ 値は2に収れんするがコバルト(II), ニッケル(II)では2以上である。Bjerrumの定義から $\bar{n}$ の収れん値は金属イオンに結合する配位子の平均配位数を示すことが知られているが銅(II), 亜鉛(II)ではほぼ2, すなわち第3章3.3.の定義からOH残基平均4コ結合しているものと考えられる。しかしニッケル(II), コバルト(II)では4以上の結合数を示している。さらに生成曲線の収れんの仕方が銅(II),

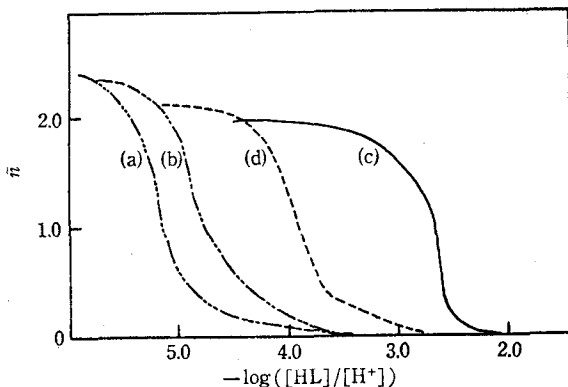


図4-2 Modified Bjerrum plots におよぼす金属の種類による影響

$\text{X}=\text{NO}_3^-$, $\mu=0.1$ (KNO_3), $\bar{P}=1170$, 25°C
(a):Co(II), (b):Ni(II), (c):Cu(II), (d):Zn(II)

亜鉛(II)のようにきれいにいかないことは4.6の配位数が混在しているものと考えられる。しかし今のところ確証はない。この結果はMandelら⁴⁾のポリアクリル酸、武藤ら⁵⁾のポリアクロレインオキシムの場合のように金属イオンすべての収れん値が2になるという結果と若干異なる。さらに生成曲線は $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)}$ の順に $-\log ([\text{HL}]/[\text{H}^+])$ 比の小さい領域に移動した。

3.4. PVA-2 価遷移金属錯体の生成定数

表4-1には図4-2の生成曲線より求めた生成定数 b_1 , b_2 , B , k_1 , k_2 , K の値を示した。これからいずれの金属イオンでも $k_1 > k_2$ であり、金属イオンの種類によっては $\text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ の序列となった。これは通常の低分子の金属錯体の安定度の序列すなわち、Mellor - Maley,⁵⁾ Irving - Williams⁷⁾の序列に一致している。しかし銅(II)錯体の安定度は他と比較かなり大きく、しかも水溶性の錯体を与えるのは銅(II)イオンのみで特異的である。

表4-1 PVA-2 価遷移金属錯体の生成定数

M(II)	$\log b_1$	$\log k_1$	$\log b_2$	$\log k_2$	$\log B$	$\log K$
Co	-5.00	5.67	-5.35	5.32	-10.28	11.06
Ni	-4.45	6.21	-5.07	5.60	-9.51	11.82
Cu	-2.60	8.07	-2.81	7.86	-5.40	15.93
Zn	-3.72	6.94	-4.04	6.63	-7.76	13.57

a) $\text{X}=\text{NO}_3^-$, $T_{\text{M}}^{2+}/T_{\text{HL}}=0.1$, $\mu=0.1$, 25°C

3.5 PVA-2 価遷移金属錯体の熱力学的パラメーター

表4-2は各金属錯体生成の熱力学的諸定数を示した。 ΔH° はコバルト(II)の ΔH_1° , ΔH_2° を除いて他はすべて負で発熱反応である。銅(II)イオンについて示したように、これは水分子よりいずれもPVA分子中のOH基との方が強い電子供与性の結合を示すためと思われる。その大きさは金属イオンの種類によって ΔH_1° , ΔH_2° , ΔH° ともに

$$\text{Co (II)} < \text{Ni (II)} < \text{Cu (II)} > \text{Zn (II)}$$

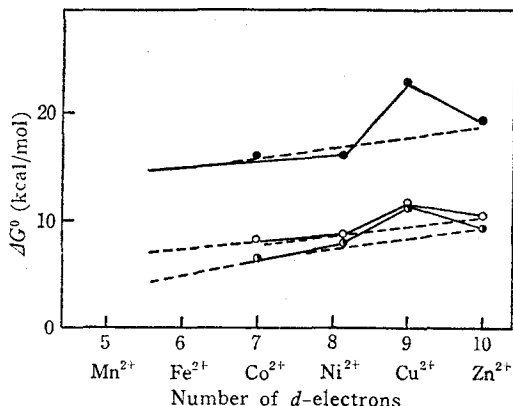
の序列となった。またいずれの錯体でも $\Delta S_1^\circ > \Delta S_2^\circ$, ΔS_1° , ΔS_2° , ΔS° は金属イオンの種数によって $-\Delta H_1^\circ$, $-\Delta H_2^\circ$, $-\Delta H^\circ$ と同様である。Figgis⁸⁾は任意の配位子について、金属イオンの荷電の同じほかの金属にかえても、ほかの条件が不変ならばエントロピー項 $T\Delta S$ は変化しないから配位子 L^n に対する誤差があっても、それが一定ならば求められたc. f. s. e. (配位子場安定化のエネルギー)の値は影響がないから ΔH を使わず ΔG を用いて議論してもそれほど大きな障害にはならないことを述べている。 ΔG_1° , ΔG_2° , ΔG° をd電子の数に対してプロットして図4-3に示した。この結果は通常の2価遷移金属錯体の場合と類似した傾向となった。^{8) 9)}

表4-2 PVA-2 価遷移金属錯体の生成の熱力学的諸定数

M (II)	log k_1	(1)			log k_2	(2)			log K	(1)+(2)		
		$-\Delta H_1^\circ$ (kcal/mol)	$-\Delta G_1^\circ$ (e. u.)	ΔS_1° (e. u.)		$-\Delta H_2^\circ$ (kcal/mol)	$-\Delta G_2^\circ$ (e. u.)	ΔS_2° (e. u.)		$-\Delta H^\circ$ (kcal/mol)	$-\Delta G^\circ$ (e. u.)	ΔS° (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

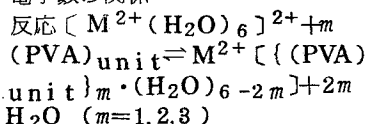
a) $X = \text{NO}_3^-$, $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}} = 0.1$, $\mu = 0$, 25°C , $P = 1170$

b) $\text{HL} + \text{M}^{2+} \xrightleftharpoons{(1)} \text{ML}^+ + \text{H}^+$, $\text{HL} + \text{ML}^+ \xrightleftharpoons{(2)} \text{ML}_2 + \text{H}^+$



従って求めた高分子金属錯体の生成の熱力学的パラメーターについては多くの点で低分子金属錯体の場合と、金属イオンの種類による傾向の

図4-3 PVA-金属錯体の生成反応に対する ΔG° と金属イオンのd電子数の関係



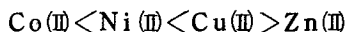
○: $m=1$, ●: $m=2$, ⊙: total

点で類似している。高分子金属錯体の生成を扱う平衡系は高分子鎖の示す反応系から見れば極めて小さな領域で進行し、この領域内の平衡は一見均一に見えても反応系全体を平衡と見なして平衡を考えることには若干問題はある。¹⁰⁾しかし、こゝで得られた結果は高分子金属錯体生成反応の定量的手段の確立としての意味は大きいものと思われる。高分子・金属錯体の生成の熱力学的取扱いは Gregor らのポリアクリル酸と架橋ポリアクリル酸樹脂¹¹⁾とその銅(II)イオンとの錯体、ポリアセトニル—銅(II)、ウラン酸(III) 錯体¹²⁾、Richard, L. らの架橋ポリアクリル酸の主として2価第1遷移金属錯体が修正 Bjerrum 法について求められている¹³⁾のみである。ごく最近 Felber らは1:1エチレンマレイン酸の2価遷移金属錯体の熱力学的パラメーターをコハク酸の場合と比較し、金属イオンの種類の序列において本研究の結果と一致している。¹⁴⁾ Felber らの方法は熱量計による直接的方法から求めており、その点でも本研究の結果の妥当性を示唆している。

第 4 章 の ま と め

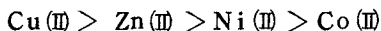
ポリビニルアルコールと2価遷移金属イオンとの金属錯体の生成定数を Gregor らの修正 Bjerrum 法により求め、さらに Ringbom の方法で熱力学的パラメーターを求めた。その結果次のことが明らかとなった。

- (1) 生成曲線の $\bar{n}$ の収れん値は Cu(II), Zn(II) ではほぼ 2.1; Ni(II), Co(II) では2以上になった。従って配位数は前者が4、後者が4以上と考えられる。
- (2) 生成曲線から求めた k_1 , k_2 , K ($\mu=0.1$, 25°C) は金属イオンの種類によって



の序列となった。これは低分子金属錯体の場合の Mellor — Maley, Irving — Williams の序列と一致した。

- (3) 金属錯体生成の ΔH° は Co(II) の ΔH_1° , ΔH_2° 以外はすべて負で発熱反応であった。またすべてについて $\Delta S_1^\circ > \Delta S_2^\circ$, ΔG° , $-\Delta H^\circ$, ΔS° はいずれも



の序列となり一般の低分子金属錯体の序列と多くの点で非常に良く似た傾向を示した。

文 献

- 1) H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loeber; J. Phys. Chem., 59, 34. 990 (1955).
- 2) J. Bjerrum; "Metal. Ammine Formation in Aqueous Solution," Hasse and Son Copenhagen (1957).
- 3) A. Ringbom; "Complexation in Analytical Chemistry," Interscience Pub. Inc., New York (1963) p24.
- 4) M. Mandel, J. C. Leyte; J. Polymer, Sci., A, 2, 2883 (1964).

- 5) 武藤宣彦, 小松 剛, 中川鶴太郎; 日化. 92, 43 (1971).
- 6) Mellor, D.P., Maley, L.E.; Nature, 159, 370 (1947).,
ibid, 161, 436 (1948).
- 7) Irving, H., Williams, R.J.P; J.Chem. Soc., 1958 3192.
- 8) B.N.Figgis, 山田祥一郎訳; “配位子場の理論の無機化合物への応用” 南江堂
(1969) p91.
- 9) L.E. Örgér; “An Introduction to Transition-Metal
Chemistry,” Methuen, London. (2版) (1966) p50.
- 10) 簗野昌弘, 野沢庸則; 日化, 92, 185(1971).
- 11) E.M.Loebel, L.B.Luttinger, H.P.Gregor; J.Phys. Chem.,
59, 559 (1955).
- 12) G.K.Hoeschele, J.B.Andelman, H.P.Gregor; ibid., 72,
1502 (1968).
- 13) R.L Gustafson, J.Phys. Chem., 72, 1502 (1968).
- 14) Richard. L. J. Phys. Chem., 75, 1136 (1971).

第5章 ポリビニルアルコール—銅(Ⅱ) 錯体フィルム の性質

第 1 節 緒 言

第1章でPVA—銅(Ⅱ)イオン錯生成系のpH緩衝領域が6~7に存在し炭酸ガスを含まない純水による透析によって精製し、ポリスチレン板やポリエチレンフィルム上にキャストすることによってPVA—銅(Ⅱ)錯体フィルムが得られ、フィルム内の銅(Ⅱ)イオン周辺の配位構造は電子スペクトル, IRスペクトルなどの測定結果から溶液内の配位構造と変わらないことを知った。このことは配位構造の明白な純粋な高分子・金属錯体フィルムの成型法として、また今まで作られた高分子・金属錯体フィルムより強く、しかも透明なものとして注目すべきものであることを示している。高分子・金属錯体の性質についてはすでに耐熱性¹⁾導電性ポリマー²⁾としての性質などについて多くの研究がなされているが、フィルム状のものは少なく、しかも錯体の純度の点では、ほとんどがあいまいであった。ここでは、高分子・金属錯体フィルムの明確な性質および配位構造、高次構造の反映を知るためのモデルとしてのPVA—銅(Ⅱ)錯体フィルムの性質、特に結晶性と熱的性質について述べる。この種の研究はまだ見あたらない。

第 2 節 実 験

2.1. 試料および試薬

日本合成化学株式会社NM-11を濃厚水溶液として純水で約1週間透析し、この溶液を0.2 mol/lに純水でうすめる。その他、こゝで用いた試薬はすべて市販の特級品を用いた。

2.2. 銅(Ⅱ)錯体水溶液の生成

表1-2の錯体溶液を調製し、セロファンチューブで透析、ポリスチレン板上で第1章2.2.3とまったく同様にフィルムを作成した。そのさい面積を一定にして厚さが均一でほぼ同じになるように工夫した。

2.4 X線回折

理学電機株式会社製、X線ディフラクトメーターを用いて回折強度を測定した。なお全体の様相を見るためX線回折写真をも測定した。

2.4.1 回折写真

皮膜から約巾1mmの短柵状の小片を切り出し、X線回折を行なわせ、平面カセット(試料フィルム間距離5.39cm)で測定した。用いたX線は2.4.2のディフラクトメーターの時とほぼ同様である。

2.4.2. X線ディフラクトメーター

ニッケルはくで透過した銅(Ⅱ)の示性X線(35kV, 15mA)を用いた。皮膜試料の幅は10mmで室温にさらしその上の乾燥は行なわなかった。このようなフィルム試料の透過法による回折

効果を測定した。すなわち発光スリット 0.1° , 受光スリット 0.5 mm , 試料と受光スリット間に試料から 7 cm のところに 0.5 mm のスリットを挿入して測定した。このように測定した X 線強度は最強ピークにおいて約 $800\text{ C.P.S. (counts per second)}$ であり, 不感時間その他の補正は行なわなかった。

2.4.3. 結晶化度の測定

PVA フィルムの X 線回折からの結晶化度の算出については桜田, 温品らの方法^{3) 4)} などがより厳密な結晶化度を求めることはこのような系ではさらに詳しい検討がなされねばならないがここでは一応結晶化度の尺度として便宜的に $(101)(10\bar{1})$ の結晶ピークのすそをなめらかな線で結び, 空気による散乱を差し引いて Hermans, Weidinger の方法^{5) 6)} によって結晶化度 (x_c) を求めた。

すなわち

$$x_c = \left(1 + \frac{q I_a}{p I_c} \right)^{-1} \quad (5-1)$$

ここで $x_c = p I_c$, $x_c = q I_a$

2.4.4. 微結晶の大きさ

X 線反射の鋭さは, 一般に微結晶の大きさあるいは結晶格子の乱れの程度と関連させて考察されている。PVA の場合, 望月らの微結晶の大きさの増大によって反射が鋭くなることを想定して半価巾から微結晶の大きさを推定した報告がある。⁷⁾ 銅(II)錯体フィルムの $(101)(10\bar{1})$ の反射にこれを適用してみた。すなわち Scherrer の式によった。

$$\beta = B - b \quad (5.2)$$

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} (\text{\AA}) \quad (5.3)$$

ここで B は実測の半価巾, b は同一条件で求めた水晶の反射の半価巾 0.3 を用いた。

2.7. 電子顕微鏡写真

アセチルセルロース/クロム-カーボン 2 段レプリカ法によった。すなわち, フィルム表面をアセチルセルロース膜により, 第 1 段のレプリカをつくり, さらにその転写面上に第 2 段のレプリカとしてクロムの真空蒸着被膜をつくり, カーボンにて補強し, アセチルセルロース膜を酢酸エチルで溶解し試料を得た。

電子顕微鏡は日本電子株式会社製 J.E.M - 50 を使用し 2000 倍にて撮影しさらにそれを 15 倍に引きのばした。

2.8. 赤外吸収スペクトルの測定

2.4.3 との比較のため長井⁸⁾ および Kenny ら⁹⁾ の方法により 1141 cm^{-1} , 1423 cm^{-1} の吸光度比から銅(II)錯体フィルムの結晶化度を算出した。

$$(x_c)_{it} = 92 (D_{1141} / D_{1423}) - 18 \quad (5.4)$$

さらに, 結晶の配列のしやすさを調べるためフィルムを約 2 倍に延伸して結晶化バンドの赤外二

色比 (D_{1141}/D_{101}) を測定した。赤外吸収スペクトルは日本分光株式会社 DS-301 型を使用し、すべて透過法で吸収曲線は 80~20% に入るようにフィルムの厚さを留意し測定した。

2.9. 熱測定

2.9.1. DSCの測定

理学電機株式会社(製)卓上示差熱量計に差動熱量計付属装置を取りつけ昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で真空中で測定した。そのさい、試料は $3 \times 3\text{mm}$ に切断してその 5mg を測定に供した。

2.9.2. 熱重量分析

フィルムを 2.9.1 と全く同様にして、その 50mg を島津示差熱分析装置 DT-10 型で空气中 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 600°C までの TGA 曲線を測定した。

第 3 節 結果と考察

3.1. 銅(II)錯体フィルムの X線回折

3.1.1. X線回折強度

PVA とその銅(II)錯体フィルムの X線回折強度曲線で錯体含量が異なると観察される (101) ($10\bar{1}$) の回折強度に差があるかをまず調べた。図 5-1 は透過法で測定した PVA (a) および銅(II)錯体フィルム (b)~(d) の X線回折強度曲線を示したものである。

(101) と ($10\bar{1}$) の示すピークの最大角度は錯生成量によって変らずいずれも $19^{\circ}30'$ に見い出された。それ以外の反射については明確に観察されなかったので立入った議論はしなかった。また曲線は $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比の増大にともなって全体的に高い角側に移動して行き非晶部分が增大して行く傾向が見られた。図

5-2 は試料フィルムに垂直に入射させた同上フィルムの X線回折写真を示した。やはり (101) ($10\bar{1}$) の反射が強く認められるが、この分

離は明瞭ではなく、たゞ銅(II)錯体の生成によって全体にハロー部分が $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比の増加によって増し、ディフラクトメーターの結果と同様に非晶部分が增大して行くことが観察される。

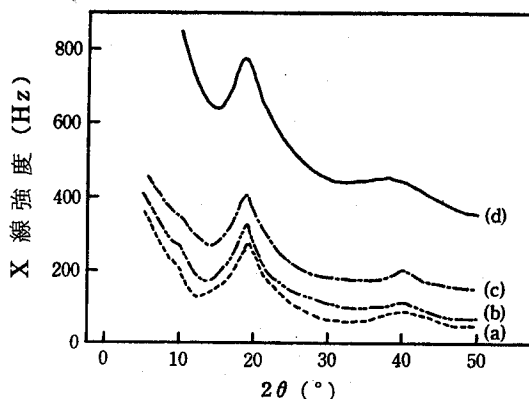
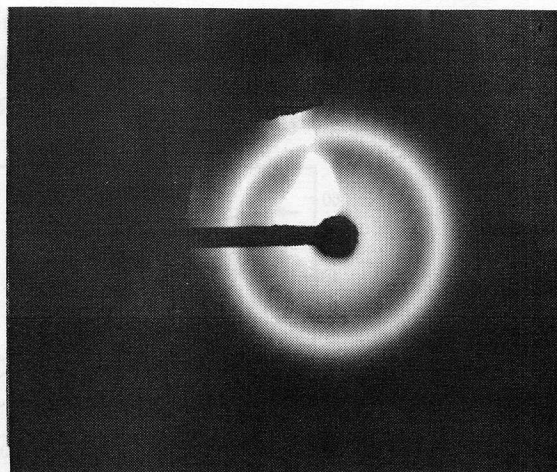
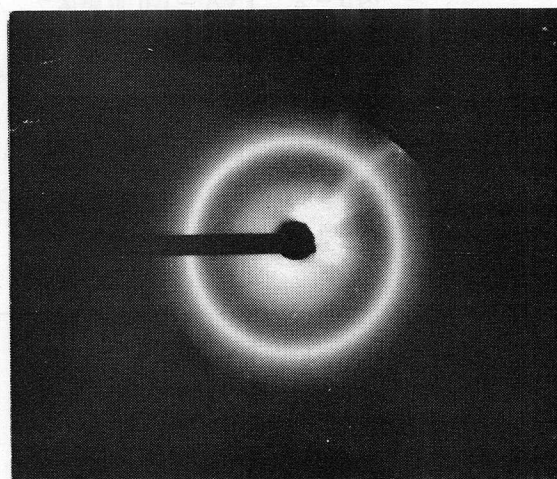


図 5-1 PVA およびその銅(II)錯体フィルムの X線回折強度曲線

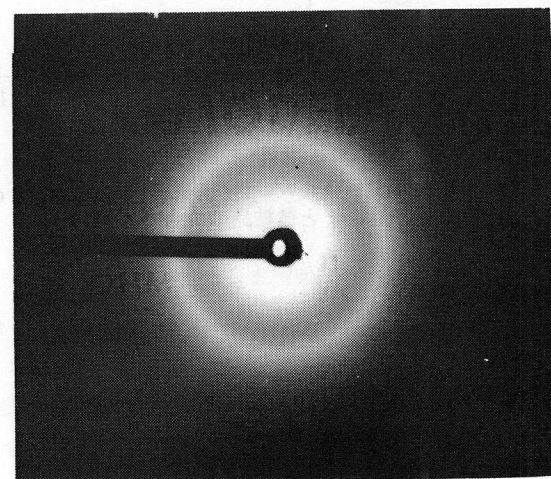
(a) PVA, PVA-Cu(II)錯体 $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$
(b) : 0.0136 (c) : 0.0833,
(d) : 0.125



(a)



(b)



(c)

図5-2 PVAおよびその銅(II)錯体フィルムのX線回折写真

(a): PVA-銅(II)錯体 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL} = 0.125$, (b): 0.0316, (c): PVA

3.1.2. 銅(II)錯体フィルムの $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比と錯生成時のpHと結晶化度の関係

3.1.1 で銅(II)錯体の生成でPVA中の非晶部分の増加が予期されたが、図5-3(a)は(5-1)式より求めた結晶化度(x_c)と $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比の関係をまた(b)はIRスペクトルから式

(5.4)式から求めた(x_c)_{IR}

とその関係を示したものである。これからいずれの方法でも $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が0.3~0.5以上ではあまり変化しないが、それ以上では結晶化度は低下する。従って銅(II)錯体を含むPVA水溶液から結晶化させたPVA結晶の生成は銅(II)イオンの配位による分子変形により $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比 0.03~0.05 以上ではかなり妨害され

るものと考えられる。この結晶化度の低下したす $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 値は第1章図1-10の粘度の結果と結びつく。また生成時のpHと結晶化度の関係図5-4からも同様のことが云える。

3.1.3. 銅(II)錯体フィルムの微結晶の大きさ

式(5.2)(5.3)で求めた

微結晶の大きさと $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比の関係を図5-4に示した。 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が低いと微結晶の大きさは40~45Å, 0.5以上では25~30Åと幾分小さくなる。またその大きさは銅(II)錯体含量とは必ずしも一定関係にはなかった。

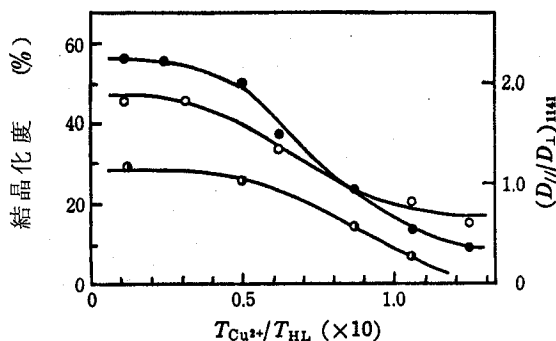


図5-3 PVA-Cu(II)錯体フィルムの結晶化度と $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ の関係
○: x_c , ●: (x_c)_{IR}, ●: 赤外二色性

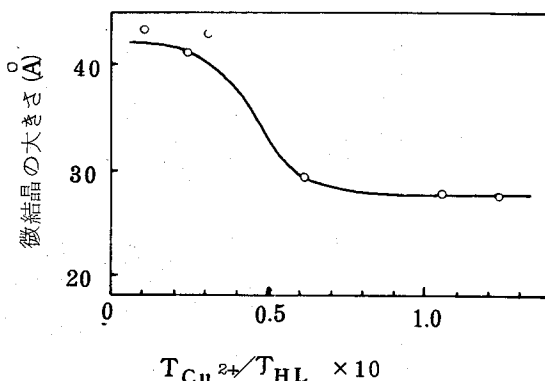


図5-4 PVA-銅(II)錯体フィルムの $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ と微結晶の大きさの関係

3.1.4. 銅(II)錯体フィルムの結晶部分の延伸による配列挙動

銅(II)錯体フィルムの約2倍に延伸したときの赤外二色比 $(D_{\parallel}/D_{\perp})_{1141}$ と $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比の関係を図5-3(c)に示した。この傾向も(a)(b)と似た傾向になり延伸による結晶部分の配列挙動は錯生成量が高くなるとPVA中の結晶部分の配列は起こり難くなることを示している。これはすでに述べたように銅イオンの分子内橋かけ錯体の引き起こすPVA分子の乱れ効



(a)



(b)



(c)

図 5-6 PVAおよびその銅(Ⅲ)錯体フィルム表面の電子顕微鏡写真
(a) PVA, (b) 銅(Ⅲ)錯体 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL} = 0.025$, (c) 0.1

果が原因しているためと考えられる。

3.2. 銅(II)錯体フィルム表面の電子顕微鏡写真

図5-6はPVA(a)および銅(II)錯体フィルム(b),(c)の表面レプリカの電子顕微鏡写真である。(a)と比較して(b),特に(c)では表面の密度がかなり粗になりフィルム表面,フィルム構造自体も大きく錯生成により乱されていることが観察された。

3.3. 銅(II)錯体フィルムの熱的性質

3.3.1. DSC曲線と融点

図5-7はPVA(a)および銅(II)錯体フィルム(b)~(f)の差動熱量計によるサーモグラムを示した。

PVAでは230℃付近に吸熱ピークと330℃付近に第2の吸熱ピークを示す。230℃付近の吸熱ピークはPVAの融点を示すものと思われるが,銅(II)錯体の場合,このピークは $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比の増加にともなって低温側へと移動する。これは錯体の生成にともなってPVAの融点がいくぶんずつ低下して行くものと思われる。しかもこのピークの面積はしだいに小さくなっていく,このピークから面積を定量的に調べることはしなかったが,一般に ΔH (cal/ℓ)・融解のエンタルピーを示すことが知られ, ΔH は分子間力を示すことから銅(II)錯体の生成は分子間力を低下させている¹⁰⁾とがこれからもわかる。従って第1章で述べた粘度の結果から得られた分子内橋かけ錯体の生成を裏づけることができる。従って,前述の T_m および面積の減少は3.1.2で示した結晶化度と密接に関係している。図5-8はPVAの融点(T_m)_{HL}と銅(II)錯体の融点(T_m)_{CuL₂}の差すなわち

$$\Delta T_m = (T_m)_{HL} - (T_m)_{CuL_2} \quad (5.5)$$

に対しX線回折法(a)およびIRスペクトル法(b)から求めた結晶化度の関係を示したものである。これから ΔT_m 値の高いものほど結晶化度は低く,錯生成により起こる分子の乱れが融点を低下させていることが判明した。さらに図5-7において, $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 値が0.03付近より220~230℃に生ずる吸熱ピークの面積の減少の他に238℃付近に発熱ピークが観察される。しかも $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比0.1以上では吸熱ピークが見られなくなり発熱ピークだけとなって現われる。これはPVA-銅(II)錯体の分解を示唆しているものと考えられる。

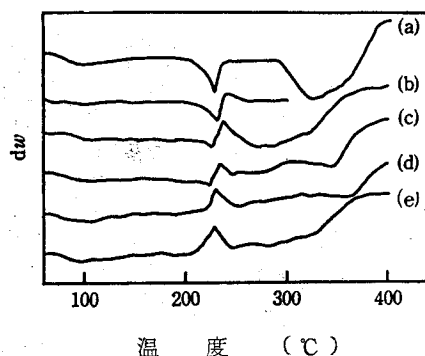


図5-7 PVAおよびその銅(II)錯体のDSC曲線
(a):PVA PVA-Cu(II) $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$
(b):0.0125, (c):0.0321,
(d):0.05, (e):0.125
10℃/min

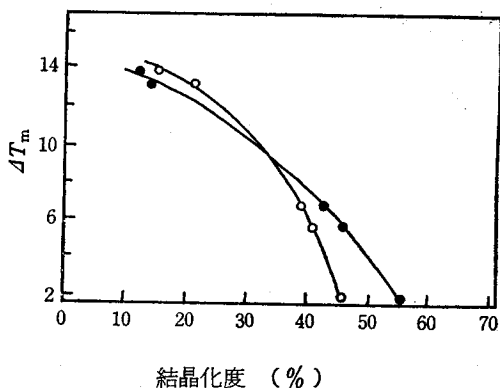


図 5-8 PVA-銅(II)錯体フィルム of 結晶化度と ΔT_m の関係

○: X線, ●: ir

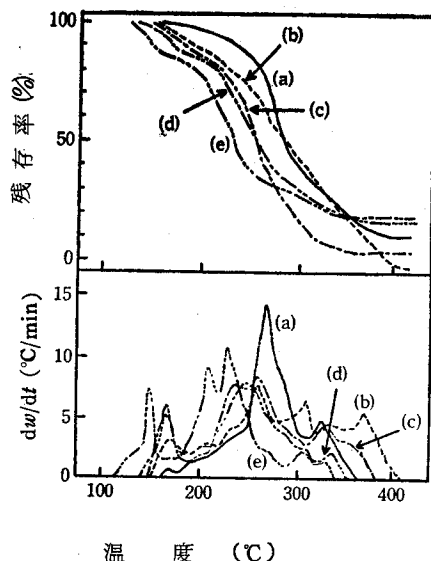


図 5-9 PVAおよびその銅(II)錯体のTGA曲線

(a): PVA
PVA-Cu(II), $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$
(b): 0.0125, (c): 0.0321,
(d): 0.50, (e): 0.1
昇温速度 10°C/min in air.

3.3.2. PVA-銅(II)錯体の熱分解反応

図 5-9(A)はPVA (a) およびその銅(II) 錯体(b)~(e) のTGA曲線を示したものである。これから銅(II) 錯体の生成によって初期の分解が著しくなり、錯体含量の増加にともなって初期の分解温度はどんどん低下して行く。(B)は(A)の図上微分曲線、すなわち減量速度対温度の関係を示したものである。これからもPVA (a) の主分解ピークは小さくなり、そのかわり分解ピークは錯生成により低温側に移動する。しかし 160 ~ 170 °C に生ずる分解ピークは錯体含量の増加につれて低下し、しかも分解速度は増大する。表 5-2 はこれらの熱分解で得られた結果を整理して示したものである。錯体含量の増加にともなって分解ピークの数が増し熱分解反応は複雑になってくる。しかも銅(II)錯体の生成で熱分解反応が促進されることが明らかになった。PVAの熱分解反応については反応が複雑になるため、Chattergee,¹¹⁾ Doyle,¹²⁾ Ozawa¹³⁾ らの方法が適用されているが、ここでは主要分解反応の目安を得ることを目的に Freeman-Carroll の方法¹⁴⁾ によって解析した。すなわち

$$\frac{dw}{dt} = K(1-w)^n \quad (5.6)$$

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (5.7)$$

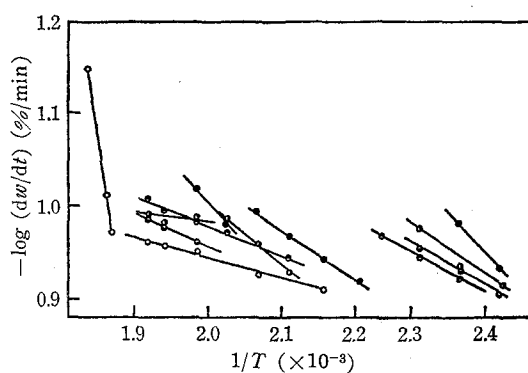


図5-10 PVAおよびその銅(Ⅱ)錯体フィルムの
熱分解反応のアレニウスプロット

○: PVA
PVA-Cu(Ⅱ) $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$
●: 0.0125, ◐: 0.0321, ◑: 0.05, ●: 0.1

表 5-2 PVA-銅(Ⅱ)錯体フィルムの熱分解反応

$T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$	分解開始 温度 (°C)	主分解 温度 (°C)	残存量 (%)	分解速度 (%/min)	分解終了 温度 (°C)	残存 (%)
0	170	{ 210 270 330 }	{ 94.0 70.0 12.0 }	{ 1.9 14.0 4.6 }	390	6.0
0.0125 ^{b)} (0.0284)	160	{ 180 260 310 }	{ 93.0 66.0 33.0 }	{ 3.8 7.8 6.3 }	390	1.5
0.0250 (0.0568)	160	{ 170 220 250 300 }	{ 93.0 80.0 58.0 19.0 }	{ 4.9 7.0 12.4 4.9 }	350	2.0
0.050 (0.0833)	140	{ 160 220 250 290 }	{ 95.0 81.0 56.0 30.0 }	{ 6.0 7.6 8.5 3.7 }	350	14.0
0.100 (0.128)	140	{ 160 220 240 290 }	{ 86.0 64.0 41.0 28.0 }	{ 5.3 9.9 10.0 2.4 }	340	13.0

a) 10°C/min, in air.

b) 非晶部分の $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$

から導かれた

$$\log \left(-\frac{dw}{dt} \right) - n \log w = \log A - \frac{E}{2.303 RT} \quad (5.8)$$

より活性化エネルギーEを求めた。ここで、Kは反応速度定数、 dw/dt は反応速度、Wはすでに反応した部分の全反応に対する割合で重量変化より求められる。nは反応次数、Aは頻度因子Eは反応の活性化エネルギー、Rは気体定数、Tは絶対温度である。図5-10はPVA(a)および銅(Ⅱ)錯体フィルム(b)~(e)の熱分解反応のアレニウスプロットである。表5-3は各段階でのPVAおよび銅(Ⅱ)錯体フィルムの熱分解反応の主な活性化エネルギーE₁, E₂, E₃である。

表5-3 PVA—銅(Ⅱ)錯体フィルムの熱分解反応
の活性化エネルギー

$T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$	1st (kcal/mol)	2nd (kcal/mol)	3rd (kcal/mol)
0	2.1 (190~240) ^{a)}	—	56.0 (250~270)
0.0125 (0.0284) ^{c)}	4.6 (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) 10°C/min, in air.

c) 非晶部分の $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$

これからE₁は銅(Ⅱ)錯体含量とは相関性が見い出されないが、180~230°C付近の熱分解の活性化エネルギーE₂は $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比 0.025 から求められ、この値が増加するに従って小さくなっている。さらに220~270°Cで観察されるPVAの主分解の活性化エネルギーE₃は $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比 0.0125 すなわちOH 80 残基に銅(Ⅱ)イオン1コ結合させた錯体でも著しく活性化エネルギーの低下が起こる。E₃ 値に相当するものは、V. I. A. Schneider¹⁵⁾ の Freeman 法による計算では 49.1 kcal/mol という値が得られている。E₃ の低下は低温側に移動することから、この値から分解のし易さを議論することはできないが、本項での結果から次のことが明らかである。すなわち、銅(Ⅱ)錯体を形成させたPVAの熱分解反応はPVAと比較し熱分解を受けやすくなる。しかも $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比の変化によって熱分解反応は影響される。3.3.1で示したように融点はPVAの高分子鎖の錯体生成による乱れ効果と密

接に関係したが、この場合、その他に銅(II)錯体の熱分解反応に対する酸化触媒作用が加わって分解反応を複雑にしているものと考えられる。

第 5 章 の ま と め

PVA-銅(II)錯体を水溶液中で $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比を変えて pH 10.5 で生成させ純水で透析した錯体溶液からフィルムを作った。この銅(II)錯体フィルムは第 1 章で述べたように溶液内配位構造が完全に保たれてフィルム中に存在すると考えられるものである。錯体フィルムの X 線回折から次のことが明らかになった。

- (1) X 線回折強度曲線から $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比 0.0125~0.125 で得られた銅(II)錯体フィルムでは PVA にみられる (101) (10 $\bar{1}$) の示すピークの最大角度は変化しなかった。このことは X 線回折写真からも明らかである。
- (2) Harmans, Weidinger の方法によって求めた結晶化度 X_c は錯体フィルムの中で $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が 0.03~0.05 以下ではあまり変化しないが、この値以上では大きく下降して結晶性が低下した。同様のことは IR スペクトルから求めた方法でも同じ傾向を示した。また溶液内の粘度の挙動とも類似した傾向となり興味深い。
- (3) Scherrer の式から求めた微結晶の大きさは $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ が 0.05 以上では PVA およびそれ以下の $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比の錯体フィルムより 10~20 Å 小さい値が得られた。

以上から $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比 0.03~0.05 以下の銅(II)イオンを含む錯体フィルムでは銅(II)イオンの OH 基への配位による高分子鎖の変形により PVA の結晶化は妨害されるものと考えられる。さらに銅(II)錯体フィルムの DSC サーマグラムから求めた融点は $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が高くなるほど低下し、結晶性の傾向との相関性が見い出された。しかも $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が高くなると 220~230 °C にみられる吸熱ピークの面積は小さくなり、しだいに発熱ピークが観察されるようになる。これは錯体の熱分解によるものと考えられる。また TGA 曲線では PVA のもつ 280 °C の主分解ピークは銅(II)錯体の生成では低温側に移動しピークの数は増加して熱分解が複雑になる。特に 160~170 °C にみられる分解ピークは $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比は関連があってその速度 dw/dt は $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が増大すると大きくなる。さらに Freeman — Carroll 法によって求められた活性化エネルギー E_1 , E_2 , E_3 から銅(II)錯体の生成によって熱分解が促進されることが明らかになった。

文 献

- 1) 北條舒正 ; “ 高分子の耐熱性 ” 培風館 (1970), p117.
- 2) 北條舒正, 白井汪芳, 鈴木 彰 ; 工化, 69, 253 (1966). など
- 3) 温品恭彦 ; 桜田一郎編 “ ポリビニルアルコール ” 高分子学会 (1957) p233.
- 4) 角戸正夫, 笠井暢民 ; “ 高分子 X 線回折 ” 丸善 (1968) p263.

- 5) P.H.Hermans, A.Weidinger; J.Appl.Phys, 19, 491 (1948).
- 6) P.H.Hermans, A.Weidinger; J.Polymer.Sci., 4, 135 (1949).
- 7) 望月隆仁; 日化., 81, 39 (1960).
- 8) 長井栄一; 桜田一郎編 “ポリビニルアルコール” 高分子学会(1957) p245.
- 9) J.F.Kenny.G.Willcockson; J.Polymer, Sci., A-1, 4, 679 (1966).
- 10) 吉本敏雄, 宮城 新; 工化., 69, 1771 (1966).
- 11) P.K.Chatterjee; J.Polymer, Sci., A3, 4253 (1965).
- 12) C.D.Doyle; “Techniques and Method of Polymer Evaluation.” vol. 1, Marcel Dekker, Inc. (1966) p113.
- 13) 小沢文夫; 神戸博太郎編 “高分子の耐熱性” 培風館(1970) p269.
- 14) E.S.Freeman, B.Carroll; J.Phys. Chem., 62, 394 (1958).
- 15) V.I.A.Schneider, Cornelia, Vasile, D.Frurica; Makromol, Chem., 117, 41 (1968).

第6章 部分アセタール化ポリビニルアルコール

—銅(Ⅱ)錯体の生成

第1節 緒 言

高分子金属錯体の生成において配位子の立体構造と錯体生成の関係を調べることは興味深い問題である。PVAをアセタール化するとPVAの主鎖中の内部回転を固定化するアセタール環が存在するため鎖全体の可撓性はアセタール化によって抑制されることが知られている。本章ではPVAと種々のアセタール化PVAとの二元共重合体を合成し、これと銅(Ⅱ)イオンとの錯生成反応について述べる。なおPVAのアセタール化反応は分子内のみならず、分子間でも起こる複雑な反応であるため^{1) 2) 3)}水溶液中で均一部分アセタール化反応を行ない、分子間アセタールの生成をなるべく抑えるようにしてリガンドが水溶性になる程度のアセタール化率をもつホルムアセタール化PVA(PVF-PVA)、アセトアセタール化PVA(PVAA-PVA)、nプロピルアセタール化PVA(PV-n-Pr-PVA)、nブチルアセタール化PVA(PV-n-But-PVA)イソブチルアセタール化PVA(PV-iso-But-PVA)を畔柳らの方法⁵⁾で合成してその銅(Ⅱ)錯体を生成させた。

第2節 実 験

2.1. 試料および試薬

PVAは第1章2.1と同様のもの。アセタール化に用いた、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、n-プロピルアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、触媒の濃 H_2SO_4 、および錯生成に用いたすべての試薬は市販特級品を用いた。

2.2. 部分アセタール化ポリビニルアルコールの合成^{4) 5)}

種々のアセタール環を含むポリマーリガンドは水溶性にするため、アセタール化率約8~33モル%の部分アセタール化PVAを合成した。

2.2.1. PVF-PVAの合成

PVA 25gを水に溶解して、表6-1に示したように触媒および37%ホルマリンを加え全体を1000mlとし、かきまぜ器、温度計、冷却器を付した2ℓの四ツ口セパラブルフラスコに入れ30℃以下で反応させ、一定時間毎に採取して純水で約1週間透析した。

2.2.2. その他の部分アセタール化PVAの合成

2.2.1とまったく同様に表6-1の条件で、アセトアセタール化PVA(PVAA-PVA) PVPr-PVA、PV-But-PVA、PV-iso-But-PVAを合成した。

2.3. アセタール化度の測定⁸⁾

2.3.1. ホルムアセタール化度の決定

硫酸分解で生ずるアルデヒドを酸性亜硫酸ナトリウムと反応させて，ヨウ素滴定法で決定した。結果を表6-1に示した。

表6-1 各種アセタール化PVAの生成条件とアセタール化度と銅(II)錯体の生成

試料	反応時間 (min)	アセタール化率 (mol%)	銅(Ⅱ)錯体の生成				備考
			第1吸収帯		第2吸収帯		
			λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}	
F-1 ^{a)}	30	8.60	620	81.47	258	5488	PVF-PVA
F-2	60	13.17	620	81.48	258	5488	
F-3	120	21.13	620	81.47	258	5407	
F-4	180	25.71	620	79.30	258	5407	
F-5	210	27.58	620	77.34	258	5326	
F-6	240	32.92	620	72.09	255	4923	
A-2 ^{b)}	30	11.12	620	78.28	256	5407	PVAA-PVA
P-4 ^{c)}	120	13.11	620	75.86	258	5246	PVPr-PVA
n-B-1 ^{d)}	180	13.33	—	—	—	—	PV-nBut-PVA 沈でんが生成するため測定不能
i-B-4 ^{e)}	120	12.18	620	75.86	257	5165	PV-iBut-PVA

a) PVF-PVA, 反応組成は 25 g/l PVA, 0.459 mol/l H₂SO₄, 1.415 mol/l HCHO, 反応温度 30℃.

b) PVAA-PVA, 反応組成は 25 g/l PVA, 0.016 mol/l・H₂SO₄, 0.074 mol/l CH₃CHO.

c) PVPr-PVA, 反応組成は 25 g/l PVA, 0.032 mol/l H₂SO₄, 0.057 mol/l, CH₃CH₂CHO, 反応温度 30℃.

d) PVnBut-PVA, 反応組成は 25 g/l PVA, 0.094 mol/l, H₂SO₄ 0.057 mol/l CH₃(CH₂)₂CHO, 反応温度 30℃.

e) PV-iBut-PVA, 反応組成は 25 g/l PVA, 0.094 mol/l H₂SO₄, 0.054 mol/l (CH₃)₂CHCHO, 反応温度 30℃.

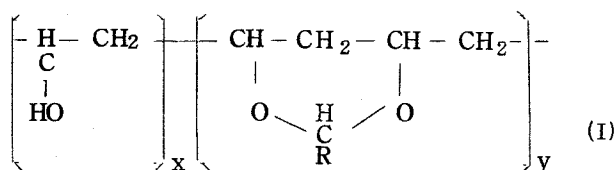
2.3.2. その他のアセタール化度の決定⁹⁾

PVAA-PVA, PVPr-PVA, PV-n-But-PVA, PVA-iso-But-PVA のアセタール化度はヒドロキシルアミン塩酸塩で分解し，水酸化ナトリウムで遊離する塩酸をBPB指示薬を用いて滴定する方法で決定した。結果を表6-1に示した。

2.4. 銅(II)錯体の生成

共重合体の組成式を(I)として平均残基分子量をそれぞれ各試料について求めて， 4×10^{-2} mol/l の水溶液を調製し，これをリガンド溶液として以下の実験に使用した。

表6-2に組成を示した。



2.4.1. PVA-PVF-銅(Ⅱ)錯体の生成

ホルムアセタール化率 13.10 モル% の PVA-PVF-銅(Ⅱ)錯体は表 6-2 に示した組成で調製し 100 ml の三角フラスコに入れ密栓して約 24 時間平衡に達せしめた。またホルムアセタール化率 13.10% のリガンドと銅(Ⅱ)イオンのモル比 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ を 1.65×10^{-1} から 2.56×10^{-1} まで変化させて加え、系の pH をすべて 10.5 に保ち他は表 6-2 とまったく同様の錯体溶液を調製した。さらにホルムアセタール化率 8.6%, 13.10%, 27.71%, 27.58%, 32.92% の PVF-PVA をリガンドとして $T_{Cu^{2+}}/T_{HL} = 1.18 \times 10^{-1}$ 系の pH 10.5 で他はまったく表 6-2 と同じ組成の溶液も調製した。

表 6-2 PVF-PVA 銅(Ⅱ)錯体生成の溶液組成 a)

0.2 N 水酸化カリウム (ml)	純 水 (ml)	0.2 N 水酸化カリウム (ml)	純 水 (ml)
0	12.75	1.0	11.75
0.1	12.65	1.1	11.65
0.2	12.55	1.2	11.55
0.3	12.45	1.3	11.45
0.4	12.35	1.4	11.35
0.5	12.25	1.6	11.15
0.6	12.15	1.8	10.95
0.7	12.05	2.0	10.75
0.8	11.95	2.2	10.55
0.9	11.85	2.5	10.25

a) $4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ PVF-PVA 10 ml に $4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 ml を加え、さらにイオン強度が系全体で 0.1 となるように、 2 mol/l の塩化カリウム 1.25 ml を加えた 20 本の三角フラスコに表に示したようにアルカリと純水を加える。

2.4.2. その他の部分アセタール化 PVA-銅(Ⅱ)錯体の生成

表 6-1 に示したようなアセタール化率をもつ種々の部分アセタール化 PVA をリガンドとして、それぞれ $T_{Cu^{2+}}/T_{HL} = 1.18 \times 10^{-1}$ 系の pH 10.5、他は表 6-2 とまったく同様の組成の錯体溶液を調製した。なお 2.4.1、2.4.2 とまったく同様の組成の錯体溶液を調製しこれを空試料とした。

2.5 pH 滴定曲線の作成

表 6-2 の試料を 24 時間平衡に達せしめた後 pH を測定し第 1 章とまったく同様に pH 滴定曲線を作成した。

2.6 電子スペクトルの測定

2.4 で調製した試料を日本分光株式会社製 ORD-UV 5 型自記旋光分散計で 700~200

nmまで吸収スペクトルを測定した。

2.7 粘度測定

オストワルド粘度計にて $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ の恒温槽中で粘度を測定し、その還元粘度 η_{sp}/c ($C=0.18\text{ g}/100\text{ ml}$) で表わした。

2.8. 銅(II)錯体生成の経時変化

錯体生成の速度がアセタール化率やアセタール基の種類によっていかに違うか定性的に知るため錯体溶液のアルカリ添加時からの 620 nm の吸光度 D_{620} の経時変化を日立101型分光光度計で測定した。

第3節 結果および考察

3.1. 錯(II)錯体の生成

図6-1はホルム化率13.1モル%のPVF-PVA(a)およびその銅(II)混合系(b) ($T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比0.1で銅(II)イオンを含む系の) pH 滴定曲線である。これから混合時から pH 7.25 までは銅(II)イオンのみの滴定挙動と一致していて、錯生成による脱プロトン現象は pH 7.50 付近より起こる。pH 5.53 ~ 7.25 で pH を調整後30分位で白濁する。しかしそれ以上では徐々に緑色の均一溶液となる。図6-2はその電子スペクトルである。PVF-PVA(a) PVF-PVA-銅(II)混合系(b) pH 5.74 では、可視部には吸収は見られないが、(c)では $\lambda_{max} 620\text{ nm}$, 258 nm にそれぞれ $\epsilon_{max} \log \epsilon 0.9$ および 3.7 の新しい吸収帯を生ずる。pH 7.85 (d) では ϵ_{max} をさらに増大して $\lambda_{max} 620$ が $\log \epsilon 0.95$, $\lambda_{max} 258\text{ nm}$ の ϵ_{max} は $\log \epsilon 3.75$ に達し、以下pHを上げて(12.82まで)これらの λ_{max} , ϵ_{max} は変化しない。これはPVA-銅(II)混合系で見られた 640 nm ($\log \epsilon 1.5$), 260 nm ($\log \epsilon = 3.5$) に対応する d-d 配位子場吸収帯, Cu-O間の電荷移動吸収帯と考えられる。

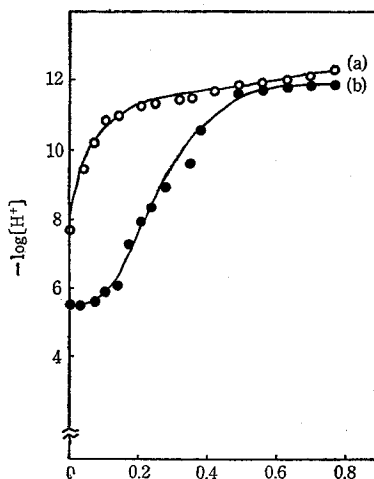


図6-1 PVF-PVA およびその銅(II)イオン混合系の pH 滴定曲線

(a) PVF-PVA 系 (ホルムアセタール化率 13.1 mol%)

(b) PVF-PVA, Cu(II) 混合系

$$\alpha = \frac{\text{系のアルカリの全モル数}}{\text{系のリガンドの全モル数}} = \frac{0.2 \times 0.836 \times \alpha}{0.04 \times 1.202 \times 10}$$

(α : 加えたアルカリの ml 数) $T_{Cu}/T_L=0.1$

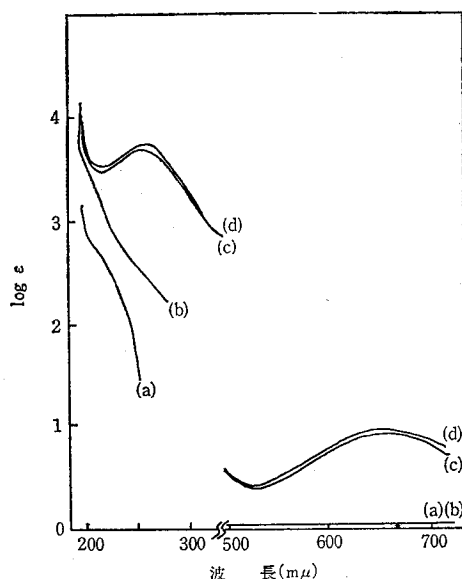


図 6-2 PVF-PVA, 銅 (II) 混合系の紫外可視スペクトル
 (a) PVF-PVA 系 (ホルムアセタール化率 13.1 mol%), pH 6.65~12.25
 PVF-PVA, Cu(II) 混合系
 (b) pH 5.74 (c) pH 7.25 (d) pH 7.85~12.82 $T_{Cu}/T_L=0.1$

図 6-3 は系の pH とこれらの吸収の ϵ_{max} の関係を図示したものであるが pH 8.0 付近で一定となり、この pH 付近で錯生成が完了するものと考えられる。これは PVA のみの pH 7.6 より幾分高 pH 側に存在している。pH 滴定曲線からプロトンの放出量は銅(II)1 原子あたり、2 コと思われる。キレート生成のみられる pH は PVA 6.7, PVF-PVA 7.25 とわずかに PVF-PVA が高い。図 6-4 はホルマル化率 13.1 mol % の PVF-PVA をリガンドとして、 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ を 1.65×10^{-1} (銅(II)イオン対リガンドが 1

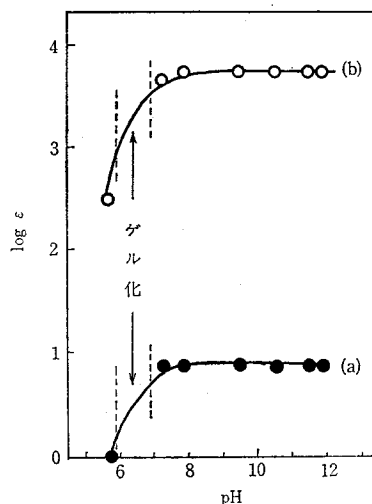
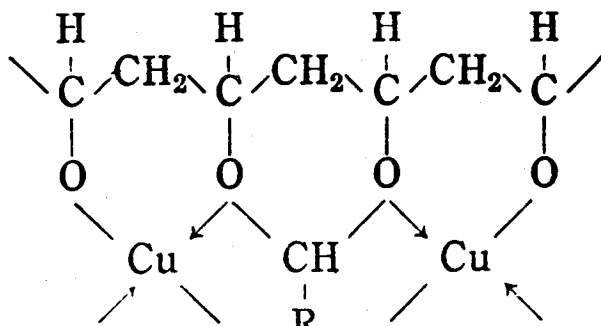


図 6-3 PVF-PVA 系 (ホルムアセタール化率 13.1 mol%), PVF-PVA 銅 (II) 混合系の ϵ_{620} , ϵ_{258} と pH の関係
 (a) ϵ_{620} (b) ϵ_{258} $T_{Cu}/T_L=0.1$

対6)から 2.56×10^{-2}
 (1対38)まで変化させ
 pH 10.5で生成させた錯体
 生成溶液の D_{620} (a), D_{258}
 (b)と $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比の
 関係を示したものである。こ
 れから D_{620} , D_{258} は系の
 銅(II)イオン濃度と直線関係に
 なり、結合された銅(II)イオン
 を定量することができる。し
 かし $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ が
 1.43×10^{-1} 以上では、沈で
 んを生じ不溶化する。これは
 モル比7:1に相当し、PVA
 の完全ゲル化5:1より低
 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比側にある
 これはアセタール環の生成に

より親水性のOHが減少するためと考えられる。また不溶化する $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ の値はアセタール基の濃度、分布、種類などによっても当然異なることが予想される。さらに銅(II)イオンの濃度を $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ が $1/2$ 以上にしても水酸化銅(II)による沈でんは見られず銅(II)イオンは残存するOHと隣接するアセタール環酸素へも配位した構造〔II〕も生じているものと考えられる。



〔II〕

3.2. 粘度変化

図6-5はホルムアセタール化率 13.10%のPVF-PVA(a)およびその銅(II)混合系(b)の各pHにおける還元粘度を示した。これから(a)では粘度のpH依存性はまったく見られない。しかし銅(II)混合系(b)では λ_{max} 620, 258 nmの吸収が現われるpH 7.25付近より粘度が低下する。これはPVAの場合と同様にPVF-PVAにおいてもこの溶液濃度では同一分

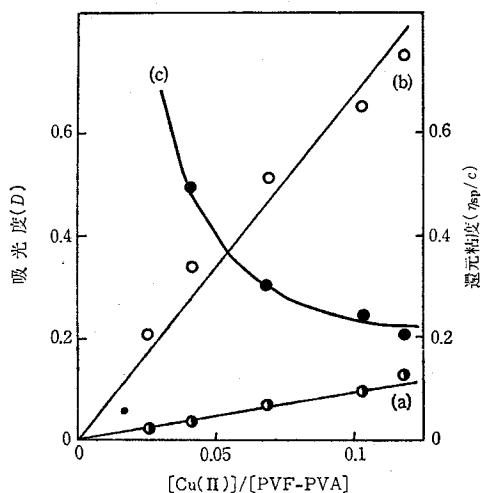


図6-4 PVF-PVA 銅(II)混合系における銅(II)イオン濃度と D_{620} , D_{258} , η_{sp}/c の関係 (PVF-PVA, ホルムアセタール化率 13.10% 系の pH 10.5)
 (a) D_{620} (セルの長さ 5.0 cm) (b) D_{258} (セルの長さ 0.1 cm)
 (c) η_{sp}/c

子内の残存OHやホルムアセタール環酸素をひきつけて配位する分子内橋かけキレート錯体がこゝでも観察される。しかし図6-4(c)で示したように粘度と $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ との関係では η_{sp}/C はPVAの場合より高い、これはバルキーなアセタール環の存在で分子内系まりキレート構造をPVAより比較的生成し難くなるためと考えられる。

3.3. PVF-PVA-銅(II)錯体生

成におよぼすホルムアセタール
 化度の影響

3.1, 3.2で銅(II)錯体の生成はホルマール環酸素へも配位することが予想されたが、表6-1にホルムアセタール

化率8.6~32.92mol%までのPVF-PVAをリガンドとし、 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL} = 1.25 \times 10^{-1}$ での銅(II)錯体の電子スペクトルの λ_{max_1} , λ_{max_2} , ϵ_{max_1} , ϵ_{max_2} を示した。これからホルマール化率が21.13mol%までは目立った変化はないが、25.71%あたりからは第1, 第2吸収帯ともに ϵ_{max} 値を低下しはじめる。そして27.58, 32.92mol%と急激に減ずる。しかも32.42mol%のリガンドでは第2吸収帯は255nmにブルーシフトする。これはホルム

アセタール環の含まれる割合が増加するに従い、シスおよびゴーシュ位のOH基が減少すること、およびアセタール環によるポリマーリガンドの主鎖の剛直性が増し、配位位置のflexibilityが減少し系まり分子内橋かけ錯体の生成が阻害されるためであろう。図6-6は表6-1と同一組成をもつ錯体溶液の

D_{620} の経時変化から、錯体の生成速度の差は定性的に(a) (b)と比較し(c)~(e)は遅いこと

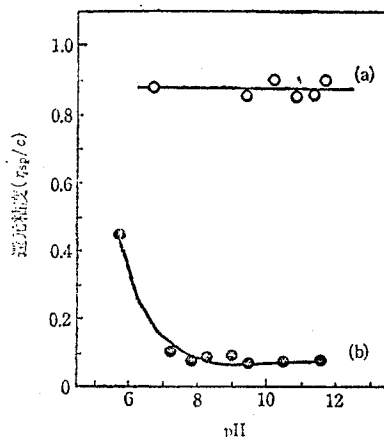


図6-5 PVF-PVA系, PVF-PVA銅(II)混合系の還元粘度とpHの関係

(a) PVF-PVA系 (ホルムアセタール化率 13.10 mol%)
 (b) PVF-PVA銅(II)混合系 $T_{Cu}/T_L=0.1$

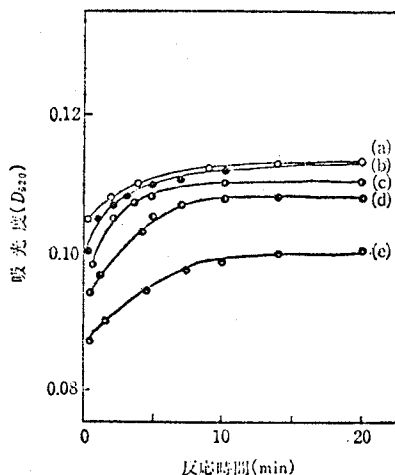


図6-6 ホルムアセタール化率の異なったPVF-PVA銅(II)混合系の D_{620} の経時変化 (pH 10.5)

ホルマール化率 (a) 8.62 mol%, (b) 13.10 mol%, (c) 21.13 mol%, (d) 25.71 mol%, (e) 31.25 mol%

を示し、これからも前述の予測を裏づけている。

3.4. 銅(Ⅱ)錯体生成におよぼすアセタール基の種類による影響

表6-3にアセタール化率11~13%の各種の部分アセタール化PVA、水溶液をリガンドとして $T_{Cu^{2+}}/T_{HL} \ 1.25 \times 10^{-1}$ 系の pH 10.5 における銅(Ⅱ)錯体水溶液の電子スペクトルの λ_{max1} , ϵ_{max2} , λ_{max1} , ϵ_{max2} を示した。これからほぼ同一アセタール化率をもつPVAでは構造〔Ⅱ〕のR基が $H \sim Me > Pr > iso-But$ の順で錯生成反応は起こり難くなる。またRが $n-But$ では不溶のため測定できなかった。これはアルキル基による立体障害およびアセタール環酸素の電子状態などの変化によって、銅(Ⅱ)イオンの配位が阻害されるためと思われる。また銅(Ⅱ)錯体の溶解度は $n-But > iso-But > n-Pr \approx Me-Ac > H$ の序列となる。

図6-7は同じR基の種類の異なる試料をリガンドとした銅(Ⅱ)錯体の D_{620} の経時変化を示した。これからも錯体生成速度がR基の種類によって影響を受ける。すなわちR基が

$$F > Pr \approx A$$

の順で平衡に達するまでの時間は長くなった。

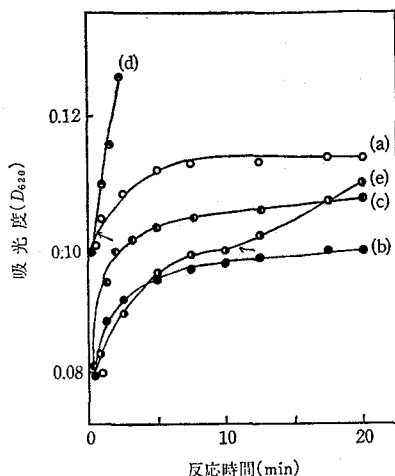


図6-7 各種のアセタール化PVA、銅(Ⅱ)混合系の D_{620} の経時変化 (pH 10.5)

- (a) PVF-PVA(13.10 mol%) (b) PVAA-PVA(11.12 mol%)
 (c) PVPr-PVA(13.10 mol%) (d) PV-*n*-But-PVA(13.33 mol%)
 (e) PV-*i*-But-PVA (12.27%) (←は不溶化が進むことを意味する)

第6章のまとめ

種々の水溶性の部分アセタール化PVAの稀薄水溶液中で銅(Ⅱ)錯体の生成反応で、pH滴定曲線、電子スペクトル、粘度から銅(Ⅱ)錯体の生成と系のpHとの関係を明らかにした。PVF-PVAと銅(Ⅱ)イオンの錯体生成はpH 7.25付近より脱プロトン化を伴って起こる。620, 258 nmに新吸収帯が生じその ϵ_{max} は $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比と直線関係にある。粘度も低下して分子内橋かけ錯体を生ずるものと思われる。アセタール環の濃度とアセタール基の種類によって錯生成は影響され一般に次の序列となった。

$PVA > PVF-PVA > PVAA-PVA > n-Pr-PVA > iso-But-PVA > n-But-PVA$ 。しかもアセタール環濃度の増加は錯生成を阻害した。これは、アセタール環

濃度の増加により1.3 グリコールの減少およびアセタール環に隣接するOH基の減少，リガンド主鎖の剛直性が増し分子内橋かけが起こり難くなることと思われる。またアセタール基の種類による効果はR基の立体障害，OH，アセタール環酸素の電子状態の変化によるものと考えられる。

文 献

- 1) 松田尙久，山野勝也，稲垣 博；工化， 73， 390 (1970)。
- 2) 松本昌一；“ポリビニルアルコール”，(桜田一郎編)，高分子学会(1955)。p 488
など
- 3) 長野浩一，山根三郎，豊島賢太郎；“ポパール”高分子刊行会 (1970) p141。
- 4) 林 貞男，高山昌也，川村長蔵；工化。 73， 412 (1970)。
- 5) 畔柳浩二，桜田一郎；高分子化学， 6， 416 (1949)。
- 8) 繊維学会編；化繊便覧，丸善 (1963)，p400。
- 9) 神原 周；“高分子分析ハンドブック” 朝倉書店。(1965) p1050。

第 2 編

ポリビニルアルコールフィルムと銅

(Ⅱ) アンミン錯体水溶液との不均一

錯体生成反応と錯体フィルムの性質

第1章 ポリビニルアルコールフィルムの銅(Ⅱ)アンミン錯体水溶液中での不均一錯生成反応

第1節 緒言

高分子リガンドが金属イオンを含む溶液に不溶、またはフィルム、繊維、粒状、ゲル状で、そのまゝの形で錯生成させたい場合、第1篇で述べたような均一錯生成反応ではなく、高分子リガンドと金属イオンとの安定度より低い低分子金属錯体溶液との間で不均一配位子交換反応を行なうと容易に錯生成させることが可能なことはすでに古くから知られる。¹⁾ 従来キレート高分子、高分子・金属錯体の研究は選択吸着性イオン交換樹脂の分野で多く行なわれてきたので、金属イオンの選択的除去が目的で吸着した高分子錯体の構造についてはあまり明白な研究は行なわれなかった。著者は4章および5章で述べる不均一配位子交換反応で発現するメカノケミカル現象の解明、生体内へのイオンの進入、生体構成物質との錯生成反応の基礎として、このような高分子・金属錯体の生成反応を高分子反応として取扱うことは重要であり、興味深く感じた。著者が取扱ってきたポリビニルアルコール配位子はフィルムとしても取扱いやすく高分子配位子として好適な条件を備えている。またポリビニルアルコールフィルムは銅(Ⅲ)アンミン錯体水溶液中で特異的に銅(Ⅱ)イオンを配位することを見出し、³⁾ この交換反応をモデルとしてその基礎的実験を行なった。本章では錯体生成反応と生成錯体の配位構造および高分子構造、性質について述べる。この研究方法は高分子金属錯体の研究分野では今までにまだ行なわれていない。

第2節 実験

2.1. 試料

日本合成化学株式会社製NM-11を常法により精製してポリスチレン板上でキャスト法により40℃で厚さ0.04 mmのフィルムを作成した。このフィルムは長時間水に浸漬するとまだ幾分溶解するので、100℃で約2時間乾熱処理を施し、4.0 × 4.0 cmに切断して以下の実験に供した。

2.2. 不均一配位子交換反応による銅(Ⅲ)錯体の生成

2.2.1. 反応溶液の調製

(a) 種々のpHの銅(Ⅲ)錯体水溶液

銅(Ⅲ)アンミン錯体水溶液中の銅(Ⅲ)アンミン錯体の構造はアンモニア濃度、系のpHによっても異なることが知られている²⁾ので硝酸第2銅($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)を用いて、系のイオン濃度を $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ となるように保ち、アンモニア水にて系のpHを銅(Ⅲ)アンミン錯体が水溶性となるpH 10.5から11.5までの溶液を調製した。なお、系のイオン強度はすべて 0.1 mol/l (KNO_3)に保った。

(b) 種々の濃度の銅(II)アンミン錯体水溶液

系の銅(II)イオン濃度が $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ で pH 10.8 の硝酸第2銅アンミン錯体水溶液を6種類調製した。系のイオン強度はこゝでも $\mu = 0.1$ とした。

(c) 異なったアニオンを含む銅(II)アンミン錯体水溶液

$2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を含む溶液をアンモニア水にて pH 10.8 に保ち、同様に同濃度の $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を含む銅(II)アンミン錯体水溶液を調製し、こゝでもイオン強度をそれぞれのアニオンを含むカリウム塩にて 0.1 に保った。

2.2.2. 錯生成反応

2.2.1 で調製した錯体水溶液 50 ml を 100 ml のエレンマイヤーフラスコに入れ 2.1 で得たフィルムを浸漬して一昼夜 30 °C の恒温水槽中で 24 時間平衡に保つ。次いで、フィルムを取出し、同一 pH のアンモニア水、新しい純水で洗い洗液から銅(II)イオンが検出されなくなるまで洗浄して未配位アンモニアをアセトンで抽出して、乾燥し、さらに五酸化リンデシケーター中で約 1 週間真空乾燥した。さらに 2.2.1 で金属イオンのみを含まないで他はまったく同一組成の溶液をも調製して同様に処理し、これをブランクのフィルムとした。

2.3. 吸着量の測定

2.2 で得られたフィルム約 5 mg を精秤して、25 cm の中型試験管に入れ、分析用特級濃硫酸 10 ~ 15 滴を加え、マイクロバーナーで黒化するまでゆるやかに加熱する。冷却してから発煙硝酸を数滴加え、褐色の煙が出なくなるまで再びゆるやかに加熱する。有機物が完全に分解し、液が透明になるまでこの操作をくり返して行なう。分解が終わったら純水でうすめ、日立 207 型原子吸光分光光度計にて銅(II)イオンを定量した。

2.4. 銅(II)錯体フィルムの電子スペクトルの測定

2.2.2 で作成した錯体フィルムを日本分光株式会社製 ORD-UV 5 型 自記旋光分散計で透過法にて 700 ~ 500 nm の吸収スペクトルを測定した。

2.5. 銅(II)錯体フィルム遠赤外吸収スペクトルの測定

2.2.2 で作成したフィルムの 700 ~ 200 cm^{-1} までの吸収スペクトルを日立製作所株式会社製、EPI-L 型赤外分光光度計にて測定した。

2.6. X線回折

第1篇、第5章で述べたように理学電機製X線ディフラクトメーターを用いて回折強度を測定した。なお、回折の全体の様相をみるためX線写真を測定した。X線回折写真、ディフラクトメーターの測定方法、および結晶化度、微結晶の大きさの算出についてはすべて第1篇第5章で述べた方法で行なった。

2.7. 電子顕微鏡写真

第1篇、第5章と同様に銅(II)錯体フィルムの表面レプリカの電子顕微鏡写真を測定した。

2.8. PVAフィルム、およびその銅(II)錯体の熱的性質の測定

DSC, TGAはすべて第1篇第5章とまったく同様に測定した。

2.9. PVAおよび銅(II)錯体フィルムの耐水性

銅(II)錯体フィルムおよびブランクフィルムの膨潤度・溶解度をKennyらの方法⁴⁾により求めこれらの比で表わした。

すなわち

$$\text{膨潤度指数}(S_w) = \frac{(\text{膨潤皮膜の重量}) - (\text{膨潤後の乾燥皮膜の重量})}{(\text{膨潤後の乾燥皮膜の重量})} \quad (1.1)$$

$$\text{溶解度}(Sol)(\%) = \frac{(\text{膨潤前の乾燥皮膜の重量}) - (\text{膨潤後の乾燥皮膜の重量})}{(\text{膨潤後の乾燥皮膜の重量})} \quad (1.2)$$

銅(II)錯体フィルムの場合の S_w を $(S_w)_{CuL_2}$, 溶解度を $(Sol)_{CuL_2}$ としそれらのブランクフィルムに対する値を $(S_w)_{HL}$, $(Sol)_{HL}$ とすると $(S_w)_{CuL_2}/(S_w)_{HL}$, $(Sol)_{CuL_2}/(Sol)_{HL}$ で錯生成による効果を表わした。

第 3 節 結 果 と 考 察

3.1. PVAフィルムへの銅(II)イオンの錯生成反応

3.1.1. 吸着挙動

図1-1は系の銅(II)アンミン錯体の溶液濃度を吸着量の関係を示したものである。これから系の錯体濃度が $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ のとき最大吸着量を与える山型の関係が得られた。これは通常の金属錯体の生成反応でみられる Jobs の連続変化法⁵⁾を連想させる挙動であって錯生成反応の平衡が最も理想的に進む系の濃度で最大吸着量を与えるものと考えられ、この場合も次式に示すような平衡反応によるものである。

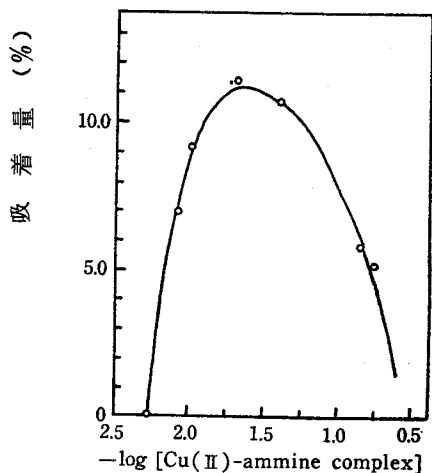
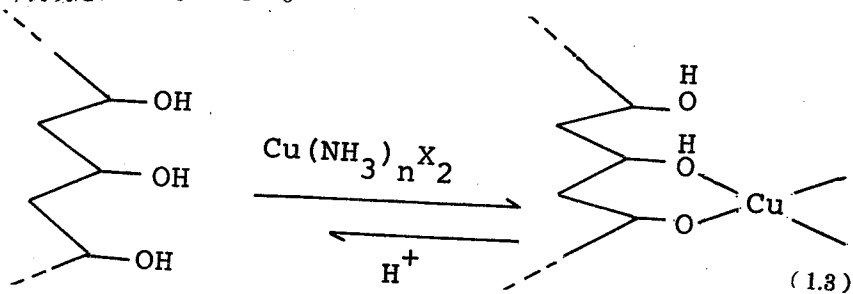


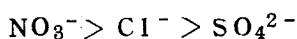
図1-1 PVAフィルムへの銅(II)イオンの吸着量と系の銅(II)アンミン錯体水溶液濃度の関係
pH 10.8, 25℃, $\mu = 0.1 (\text{KNO}_3)$
 $\text{X} = \text{NO}_3^-$

これと類似した現象は多くの不均一系錯生成反応でも見い出されている。⁶⁾

さらに図1-2の結果は系のpHを銅(II)アンミン錯体が溶解するpH 10.8での吸着量が最大でそれ以後漸次下降し、pH 11.2 ぐらいからはわずか1%しか吸着しなくなる。これは溶液内の

銅(II)アンミン錯体の構造と関係がありフィルム状リガンド中のOH基との配位子交換反応がその構造によって支配されるものと考えられる。これらの挙動も他の繊維状、フィルム状リガンドとの間にも見い出された。⁶⁾

また銅(II)アンミン錯体の外圏アニオンXによっては吸着量の序列は



となる。これも(1.1)の配位子交換反応に外圏イオンが影響するものと考えられる。さらに第1遷移系列の後半の金属イオン、Co(II)、Ni(II)、Zn(II) アンミン錯体水溶液も行なったが金属イオンの吸着は見られなかった。第1篇、第4章に示したようにPVAのジオールと遷移金属イオンとの生成定数はCu(II)イオンが最大で、アコ錯体より安定な銅(II)アンミン錯体を用いる場合Cu(II)イオンのみが選択的に吸着するものと考えられ、このように選択性の高い反応は今後興味ある方向を示唆している。

3.2. 吸着フィルム中の銅(II)イオンの配位位置、一配位構造の推定

図1-3には銅(II)イオンを吸着したPVAフィルムの700~500 nmの電子スペクトルを示した。 λ_{max} は620~640 nmに存在した。しかも ϵ_{max} は銅(II)含量と比例関係にある。銅(II)錯体水溶液で得られたスペクトルの場合と同様にd-d配位子場吸収帯と考えられ、水溶液中と均一錯生成により得られたフィル

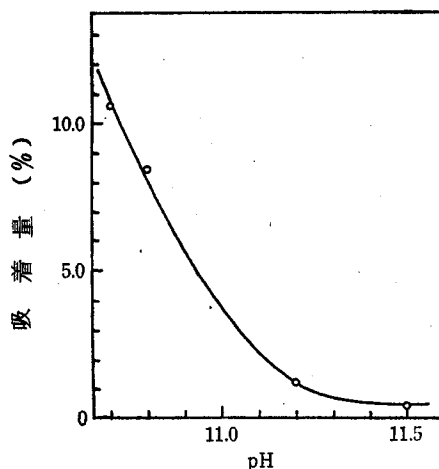


図1-2 PVAフィルムへの銅(II)イオンの吸着量と系のpHの関係
錯体濃度; $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$,
25℃, $\mu = 0.1$ (KNO_3)
 $\text{X} = \text{NO}_3^-$

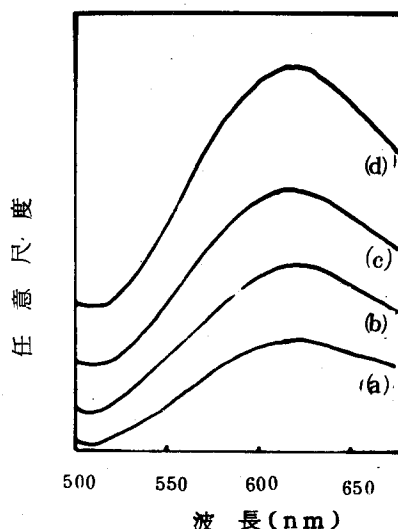


図1-3 銅(II)イオンを配位吸着したPVAフィルムの電子スペクトル
吸着量 (a) 5.31, (b) 5.85,
(c) 7.18, (d) 11.54 (%)

ムと良く一致し、吸着した銅(II)イオンはPVA中のOH残基に配位していることが明らかである。

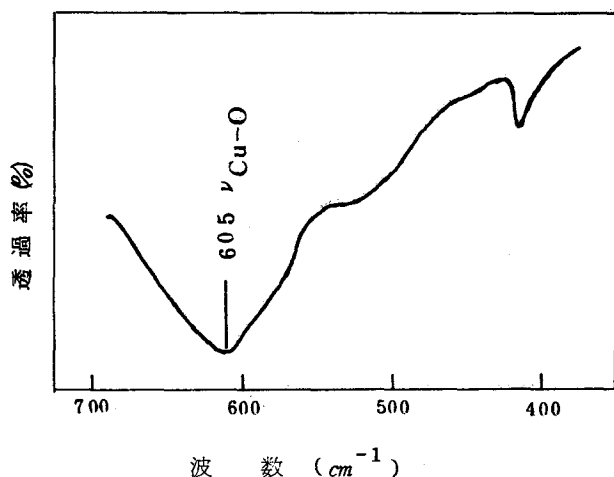


図1-4は同様フィルムの700~400 cm^{-1} の遠赤外吸収スペクトルであり、これから605 cm^{-1} の $\nu \text{Cu-O}$ が観察され第1篇第1章の場合と同様の配位構造が推定される。

図1-4 PVA-銅(II)錯体の赤外線吸収スペクトル
吸着率 11.54 %

3.2. 銅(II)錯体フィルムの高分子構造

3.2.1. 吸着フィルムのX線回折

(1) X線回折強度曲線

図1-5は透過法で測定したPVAおよび銅(II)イオン配位吸着フィルムのX線回折強度曲線を示した。水溶液中で均一錯生成させた第1篇第5章の場合と同様に(101)(10 $\bar{1}$)の示すピークの最大角度は錯体生成しても変わらないでやはり $19^{\circ}30'$ に見い出される。しかも銅(II)含量の増加につれて曲線は高C.P.S側へ移動し非晶部分が増加して行く。同様のことはX線回折写真からも見い出された。

(2) 吸着フィルムの結晶化度と吸着量の関係

図1-6は吸着率(%)と結晶化度との関係を示したものである。これから吸着率が高くなるほど結晶化度は低下する傾向が見い出される。しかしこの曲線の形から銅(II)イオンを最大限に吸着させても、まったく非晶のPVA-銅(II)錯体の回折曲線は得られず、ある値に収れんして行

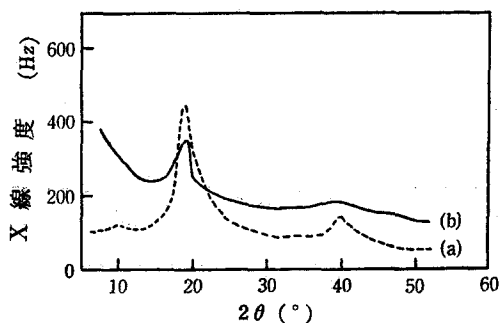


図1-5 PVAと銅(II)錯体フィルムのX線干渉強度曲線
(a): PVA, (b): PVA-Cu(II) 錯体フィルム, 吸着量, 7.18%

くような傾向が見られる。

(3) 吸着フィルムの微結晶の大きさと吸着フィルムの関係

図1-7は銅(II)イオンの吸着率と(101)(10 $\bar{1}$)のピークの半価巾から Scherrerの式を用いて算出した微結晶の大きさとの関係である。銅(II)イオンを吸着しない場合約50 Åであるが銅(II)イオンを吸着すると45 Åと幾分小さくなる。しかし吸着量との間には一定関係は見い出せない。第4章で述べるが銅(II)イオンを配位吸着することによりフィルムは著しく収縮する。恐らく、銅(II)イオンがフィルム中のOHを配位橋かけしこれによってフィルムが収縮し結晶部分をも乱した結晶同志の集まりを破かいするものと考えられる。

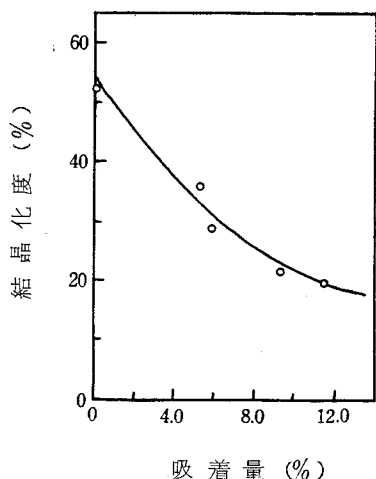


図1-6 PVAフィルムへの銅(II)イオンの吸着量と結晶化度の関係

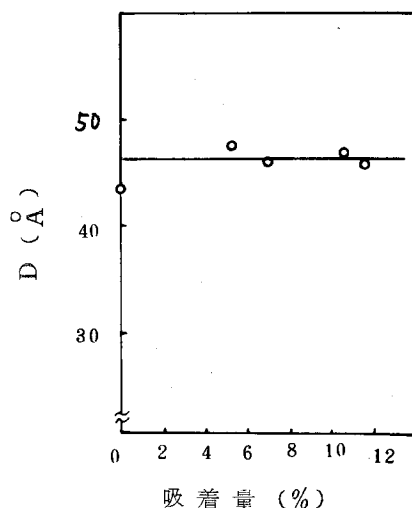


図1-7 PVA-銅(II)錯体の吸着量と微結晶の大きさ(D)との関係

3.2.2. PVAおよび配位吸着フィルムの電子顕微鏡写真

図1-8はPVA(a)および銅(II)イオンを吸着させたフィルム(b)(c)の表面レプリカの電子顕微鏡写真である。これから(b)は(a)と比較し、かなり表面に起伏がみられ、局部的にこまかい収縮が起こっていることが観察され、(c)ではこれがもっと顕著になっている。このように不均一系配位子交換反応においてもフィルム中のポリマー鎖を乱して行くことが明らかになった。これはPVA分子のOHと銅(II)イオンの錯生成が第1篇第1章で述べたように分子内橋かけ錯体で安定化することに起因するようと思われる。

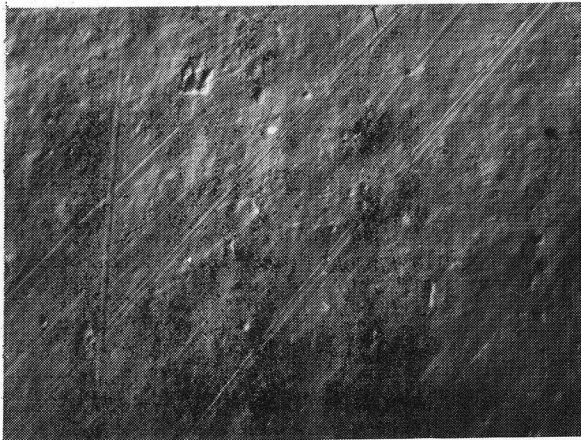
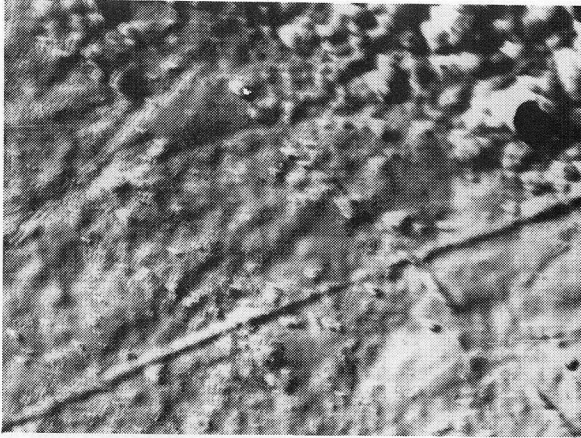
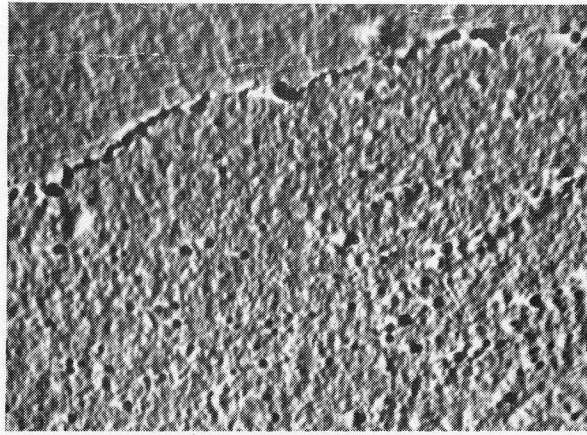


図1-8 PVAおよびその銅錯体フィルム中の電子顕微鏡写真
(a) PVA, 銅錯体フィルム 吸着量% (b) 5.3, (c) 11.53

3.3. PVA—銅(Ⅱ)配位吸着フィルム の性質

3.3.1. 熱的性質

吸着フィルムのDSC サーモグラムから求めた融点の低下 ΔT_m および結晶化度、吸着量の関係を図1-9に示した。これから配位吸着率の増加は融点を大きく低下させる。これはすでに第1篇第5章で詳しく述べたように銅(Ⅱ)イオンの配位により引き起こされたPVA分子の乱れ効果に

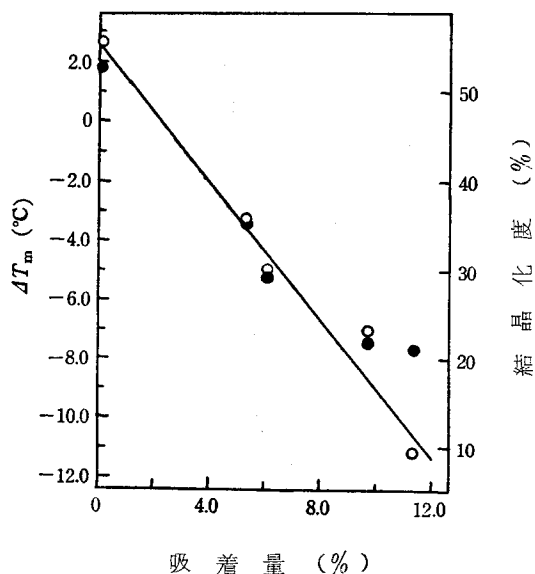


図1-9 PVAへの銅(Ⅱ)イオンの吸着量と ΔT_m の関係

● : 結晶化度

○ : $\Delta T_m = (T_m)_{HL} - (T_m)_{CuL}$

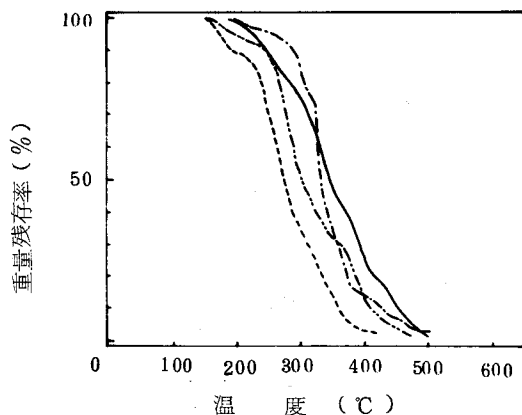


図1-10 PVA—銅(Ⅱ)錯体のTGA曲線

—— PVA, Cu(Ⅱ)の吸着量 ——— 0.12%
 - · - 9.39%, 11.54%

よるものと考えられる。しかし銅(Ⅱ)イオンはおそらく最初PVAフィルム中の非晶部分に結合しごくわずかの吸着では非晶部分を保護するため融点は向上する。しかし多量の銅(Ⅱ)イオンの配位は非晶部分で分子があまり強い収縮によって結晶部分をも大きく乱す、そのため融点は低下するものと思われる。DSC曲線から220~230℃付近にみられる吸熱ピークの挙動は第1篇第5章の場合と同様で、銅(Ⅱ)イオンの配位吸着量が増加すると発熱ピークとなりPVAの分解を促進させることが明らかになった。図1-10はPVA(a)およびその銅(Ⅱ)錯体フィルム(b)~(d)のTGA曲線である。これから0.12% Cu(Ⅱ)イオンを吸着したPVAでは(a)よりわずかに320℃付近までの初期分解量が少なく、熱安定性は向上する。これは図1-9の結果とも対応し、銅(Ⅱ)イオンの微量吸着がPVAフィルムの非晶部分を保護する作用があるものと考えられる。また320℃以上ではCu(Ⅱ)錯体部分の熱酸化触媒作用が加わって熱分解反応は促進されることが明らかである。これは第1篇第5章の結果とは異なっている。銅(Ⅱ)イオンの吸着量が増すとまったく同様に熱分

解温度は一般に低温側に大きく移動して熱安定性は低下する。これはすでに述べたように銅(II)イオン吸着にともなって起こる高次構造の破かい、および錯体部分の熱酸化触媒作用⁷⁾によるものと考えられる。

3.3.2. 耐水性

図1-11にはブランクフィルムと配位吸着フィルムの膨潤度(a)および溶解度(b)の比と吸着量の関係を示した。これから膨潤度および溶解度ともに銅(II)イオンの配位吸着によって減少することが見い出される。これは銅(II)イオンが親水基OHへの配位による効果すなわち親水基の減少および、橋かけ錯体の生成により生ずる現象と思われる。しかも7%以下の吸着では溶解度はあまり影響を受けないが膨潤度は吸着率のそれより低い領域で顕著な低下を見せ7%以上ではむしろ変化率は低くなる。これは橋かけによる収縮効果が膨潤度にかなり影響しているものと思われる。

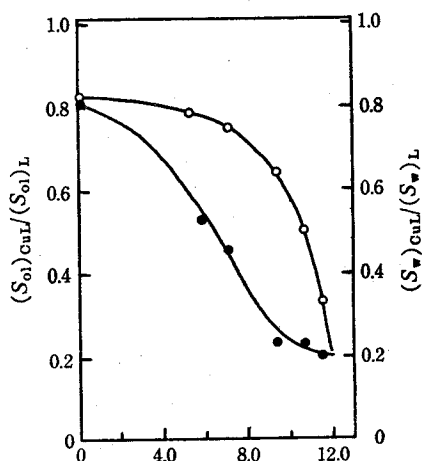


図1-11 PVAへの銅(II)イオンの吸着率と溶解度、膨潤度の関係

○: $(S_0)_{CuL} / (S_0)_L$
○: $(S_w)_{CuL} / (S_w)_L$

第 1 章 の ま と め

PVAフィルムの銅(II)アンミン錯体水溶液中での不均一錯生成反応からフィルム中への銅(II)イオンの配位吸着挙動および銅(II)イオンの配位吸着による結晶性、熱的性質、耐水性などについて調べ、次のことが明らかになった。

(1) PVAフィルム中への銅(II)アンミン錯体水溶液による銅(II)イオンの吸着率は錯体濃度 $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, pH 10.8 で最大吸着量を与える。これはこの条件で錯生成の平衡が最も理想的に進むためと考えられる。また系のpH, アンミン錯体の外圏イオンによっても吸着量は変化するがこの反応は銅(II)アンミン錯体に特異反応で他の金属アンミン錯体ではこの配位子交換反応は起こらない。

(2) PVAフィルム中の銅(II)イオンの配位位置は電子スペクトル, IRスペクトルからOH部分であり、その配位構造は水溶液中で均一反応により錯生成させた場合と極めて類似するものと

思われる。

(3) X線回折から(101)($\overline{101}$)の示すピークの最大角度は変化せず、また非晶部分が吸着量とともに増加することから銅(II)イオンの配位部分是非晶部であり、しかも銅(II)イオンの配位による高分子鎖の乱れ効果はフィルム中の結晶部分も破かいする強い収縮をするものと思われる。従って微結晶の大きさも吸着によって約5 Å小さくなる。電子顕微鏡の表面写真はこのことをさらに裏づけ、興味深い写真を与える。

(4) 吸着フィルムの融点の低下 ΔT_m は吸着率が高いほど低く、これは結晶化度の変化と結びつく。しかし微量吸着したフィルムでは ΔT_m は正となりTGAでも初期の減量が減少し熱安定性が向上する。これはこの吸着領域では配位により非晶部分が保護されるためと考えられた。

(5) 銅(II)イオンの配位吸着によりPVAフィルムの膨潤度および溶解度は減少する。

文 献

- 1) 北条舒正; 工化, 61, 778 (1958).
- 2) J.Bjerrum; "Metal. Ammine Formation in Aqueous Solution," Hasse and Son, Copenhagen, (1941), P 97.
- 3) 北条舒正, 白井汪芳, 亀山義夫; 工化, 74, 269 (1971).
- 4) J.F.Kenny, G.W.Willcockson; J.Polymer, Sci., A-1, 4 679 (1966).
- 5) Job.P; Compt. Rend., 180, 829 (1925).
- 6) 北条舒正, 白井汪芳他; 織学誌, 27, 73 (1971).
- 7) 北条舒正, 白井汪芳, 中条芳樹; 日化第27年会(秋期)講演(1972).

第2章 ポリビニルアルコールと銅(Ⅱ)イオンの不均一錯生成反応におよぼす高分子構造の影響と錯生成による変化

第1節 緒言

高分子リガンドフィルムと金属錯イオンの不均一錯生成反応では一般の高分子反応と同様に結晶部分や非晶部分の割合、構造さらにその配列など高分子リガンドの高次構造が影響を与えることが予測される。¹⁾しかし高分子・金属錯体に関してまだ例は見られない。高分子錯体の生成反応では、主として高分子の非晶部分から反応が起こり、結晶部分にもおよぶなど興味深い問題が多いように思われる。²⁾また錯生成によりその高分子構造がどのように変化するのか。本章ではこのような問題を目的として、第1章で述べたPVAフィルムと銅(Ⅱ)アンミン錯体水溶液間の配位子交換反応をモデルとして熱処理、延伸処理を施すことにより高分子リガンドフィルムの物理構造を種々変化させて以下に述べる実験から詳しく検討した。

第2節 実験

2.1. 試料および試薬

使用したPVAフィルム、試薬はすべて第1章と同様のものを用いた。

2.2. 熱処理、延伸処理フィルムの作成

2.2.1. 熱処理フィルムの作成

2.1のフィルムを流動パラフィン中で無緊張下で150～220℃まで加熱した。熱媒として流動パラフィンを用いたのでフィルムは短時間で所定の温度に達するものと考え処理時間は約10秒間とした。このようにして熱処理したフィルムでは黄色に着色する現象は見られなかった。さらに空気による酸化もないものと考えた。²⁾熱処理後、一昼夜キシレンで抽出し流動パラフィンを除去した。

2.2.2. 延伸フィルムの作成

2.1で得られたフィルムを50%のエタノール水溶液に浸漬、膨潤させた後、たゞちに室温で所定の%の一軸延伸を施した。そのまま緊張下で、風乾し、さらに100℃で2時間乾燥した。延伸率は20～200%の間で5種類作成した。

2.3. 銅(Ⅱ)錯体の生成

第1章で示したようにPVAフィルムと銅(Ⅱ)アンミン錯イオンとの間の配位子交換反応では $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ pH 10.8 によける反応液が一番吸着率が高く錯生成条件としては最も良いことが判明したので、第1章2.2の方法で行なった。

2.4. 銅(Ⅱ)イオンの吸着量の測定

第1章2.3とまったく同様にした。

2.5. 配位構造の確認

第1章 2.4 2.5 と同様に透過法により電子スペクトルと赤外吸収スペクトルを測定した。

2.6. X線回折

X線ディフラクトメーター、X線写真の測定方法、結晶化度、微結晶の大きさ、などの算出は第1章2.6とまったく同様にし、PVAフィルムおよびその銅(II)錯体フィルムの配向度は赤道線上の干渉点をDebye環($2\theta = 19^\circ 40'$ で一定、これは $(101)(10\bar{1})$ に相当する)に沿って繊維試料台を 180° 回転させ濃度曲線を求めその半値巾に対する角度 θ から呉、久保の式³⁾によって配向度を求めた。すなわち

$$\text{配向度}(\pi) = (90^\circ - \theta) / 90^\circ \quad \text{または} \quad (180^\circ - \theta) / 180^\circ \quad (2.1)$$

第3節 結果と考察

3.1. 銅(II)錯体の生成におよぼすPVAフィルムの熱処理温度の影響

3.1.1. 吸着挙動

図2-1(a)は熱処理温度と銅(II)イオンの配位吸着率の関係を示したものである。150℃から190℃までは処理温度の上昇とともに吸着率は急激に減少し190℃以上で約2.6%吸着して一定となる。(b)は熱処理フィルムの結晶化度と熱処理温度の関係である。熱処理温度が高くなると

当然結晶化度は170℃ぐら

いから徐々に上がって行き結晶部分の増加が起こる。

これにともなって吸着率(○)は、低下して銅(II)イオンの配位吸着が妨害される。なお熱処理フィルムの銅(II)吸着させたフィルムの電子スペクトル、IRスペクトルからも

銅(II)イオンの配位が認められた。

銅(II)イオンの配位が認められた。

3.1.2. 配位吸着による結晶

化度、微結晶の大きさの変化

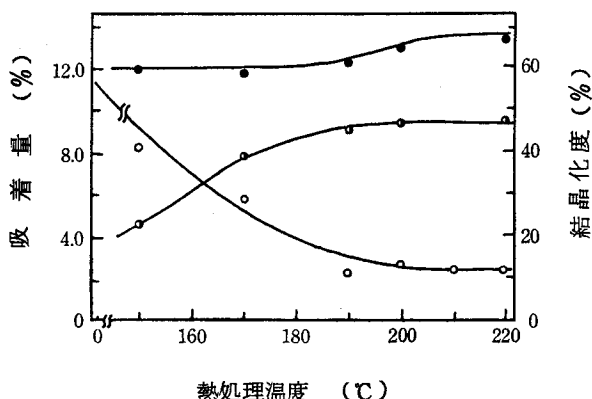


図2-1 PVAへの銅(II)イオンの吸着率と配位子フィルムの熱処理温度との関係

- ：熱処理したPVAへのCu(II)イオンの吸着率
- ：PVAフィルムを熱処理したときの結晶化率
- ①：熱処理PVA銅(II)錯体の結晶化率

図2-1(●)は熱処理温度とその銅(II)錯体フィルムの結晶化度の関係を示した。第1章で示したように未処理フィルムと同様に銅(II)イオンの配位吸着により結晶化度は低下して行くが高温処理フィルムになると、吸着量が低くなるため当然低下度は小さくなる。微結晶の大きさと、熱処理温度の関係を図2-2に示した。PVAフィルムでは、熱処理温度170℃位から、微結晶の大きさは、処理温度とともに徐々に増大し190℃以上で一定となる。しかも銅(II)イオンを配

位吸着させたフィルムでも結晶の崩壊は起こらずDは一定である。これは熱処理を施さないPVAフィルムの場合と異なる。このことは熱処理により結晶化された部分は銅(II)イオンの配位を許さないことを示している。

3.2. 銅(II)錯体の生成におよぼす

PVAフィルムの延伸効果

3.2.1. 吸着挙動

図2-3(●)は延伸率と吸着量の関係を示したものである。延伸率100%までは銅(II)イオンの吸着量は延伸率の増加とともに増加する。これは延伸率100%前後で

Cu(II)イオンをもっとも配位しやすい物理構造を形成したものと考えられ、その構造がどのようなものであるか興味深いように思われる。図2-2(○)は一軸延伸フィルムの延伸率と結晶化度の関係を示したものである。これから延伸率150%

%までは結晶化度は徐々に増大するがそれ以下では結晶領域の崩壊などによりむしろ結晶化度は低下する。熱処理PVAフィルムでは結晶化度の増加と吸着率は

相関性が見い出され、ある程度まで結晶化度が高くなると吸着量は直線的に低下した。しかしこの場合結晶化度と吸着量は延伸率100%までまったく無関係でありそれ以上では銅(II)イオンの吸着量は結晶化度の増加に伴って低下する。延伸率100%までの構造変化はこの点でも興味深く思われる。

3.2.2. 配位吸着による結晶化度、微結晶の大きさ、配向度の変化

図2-3(●)は銅(II)イオン配位吸着フィルムの結晶化度と銅(II)イオン処理前の延伸率の関係

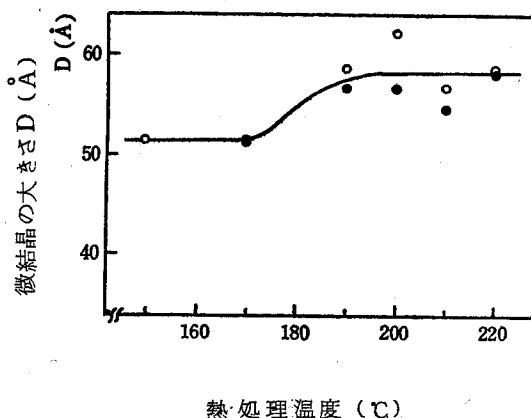


図2-2 PVAおよびその銅(II)錯体フィルムの微結晶の大きさと熱処理温度との関係
○: 熱処理PVA
◐: 熱処理PVAの銅(II)錯体

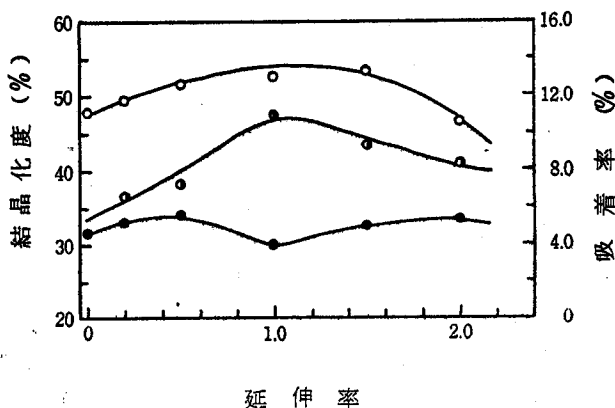


図2-3 PVAフィルムへの銅(II)イオンの配位におよぼす配位子フィルムの延伸率の影響
○: 延伸PVAの結晶化度
◐: 延伸PVAへの銅(II)の吸着率
●: 延伸PVA-銅(II)錯体の結晶化率

を示したものである。こゝでも銅(II)イオンの配位により結晶化度は大きく低下してその低下率は吸着量と相関性がある。すなわち処理前の結晶化度のいかにかわらず吸着量の高いものほど結晶化度は低くなる。図2-4(○)は延伸率と微結晶の大きさをPVAフィルムについて示したものである。延伸率の増加にともなって微結晶の大きさは約10 Å大きくなり約120%の延伸で一定となる。また銅(II)錯体の場合

(●)著しく低下して吸着量のいかにかわらず、ほとんど45 Åとなり、銅(II)イオンの配位が延伸フィルムの場合、熱処理フィルムの場合と異なって結晶を崩壊することが明らかになった。これは延伸処理の場合銅(II)イオンの配位が結晶部分まで進入すると考えるより、むしろ銅(II)イオンの配位による高分子鎖の収縮により結晶部分を崩壊する、熱処理フィルムでは銅(II)イオンのこのような効果ではこ

わされないような結晶構造を形成してしまうものと考えられる。この知見は延伸、熱処理によって得られる高分子の結晶構造が異なることを予言し、固体物性の面でも興味深いことのように思われる。すでに延伸処理の場合銅(II)イオンの高分子構造の崩壊作用が著しいことが予測されたが、配向度(π)の変化はもっとはっきりそのことを示した。図2-5(●)は一軸延伸フィルムの延伸率と配向度(π)との関係を示した。延伸により配向度は図のように高くなり約180%で一定となる。

また(○)では200%延伸を除き他はすべて無配列となり銅(II)イオンの配位は結晶の配列を著しく乱すことが明白となった。図2-6は同様の試料のX線回折写真でありこれからも150%までは全部無配向であり図2-5(○)と良く一致する。しかし200%配向ではまったく0にはならない。これは200%延伸試料では150%以下の場合と異なって銅(II)イオンの配位によって乱されないような構造を形成しているためと考えられ、これらの微細構造の違いも興味深い。

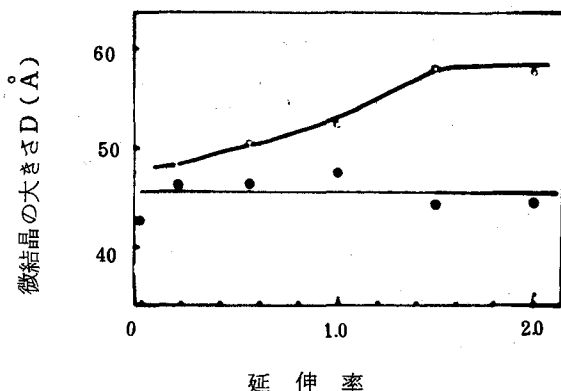


図2-4 PVAフィルムの延伸率と微結晶の大きさD(Å)(○), およびその銅(II)錯体のD(Å)(●)

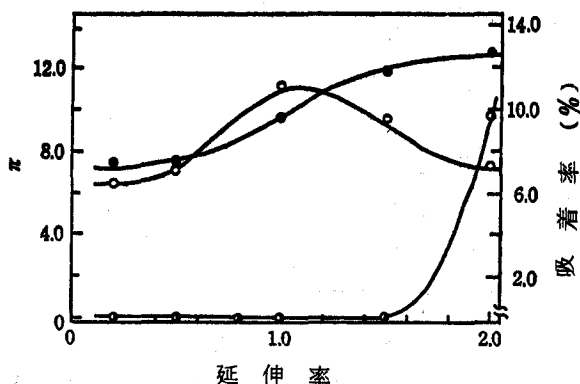


図2-5 延伸PVAおよび銅(II)錯体フィルムの配向度と延伸率, 吸着率の関係

- : PVAの配向度
- : 延伸PVAフィルムの銅(II)錯体の配向度
- : 延伸PVAフィルムへの銅(II)イオンの吸着度

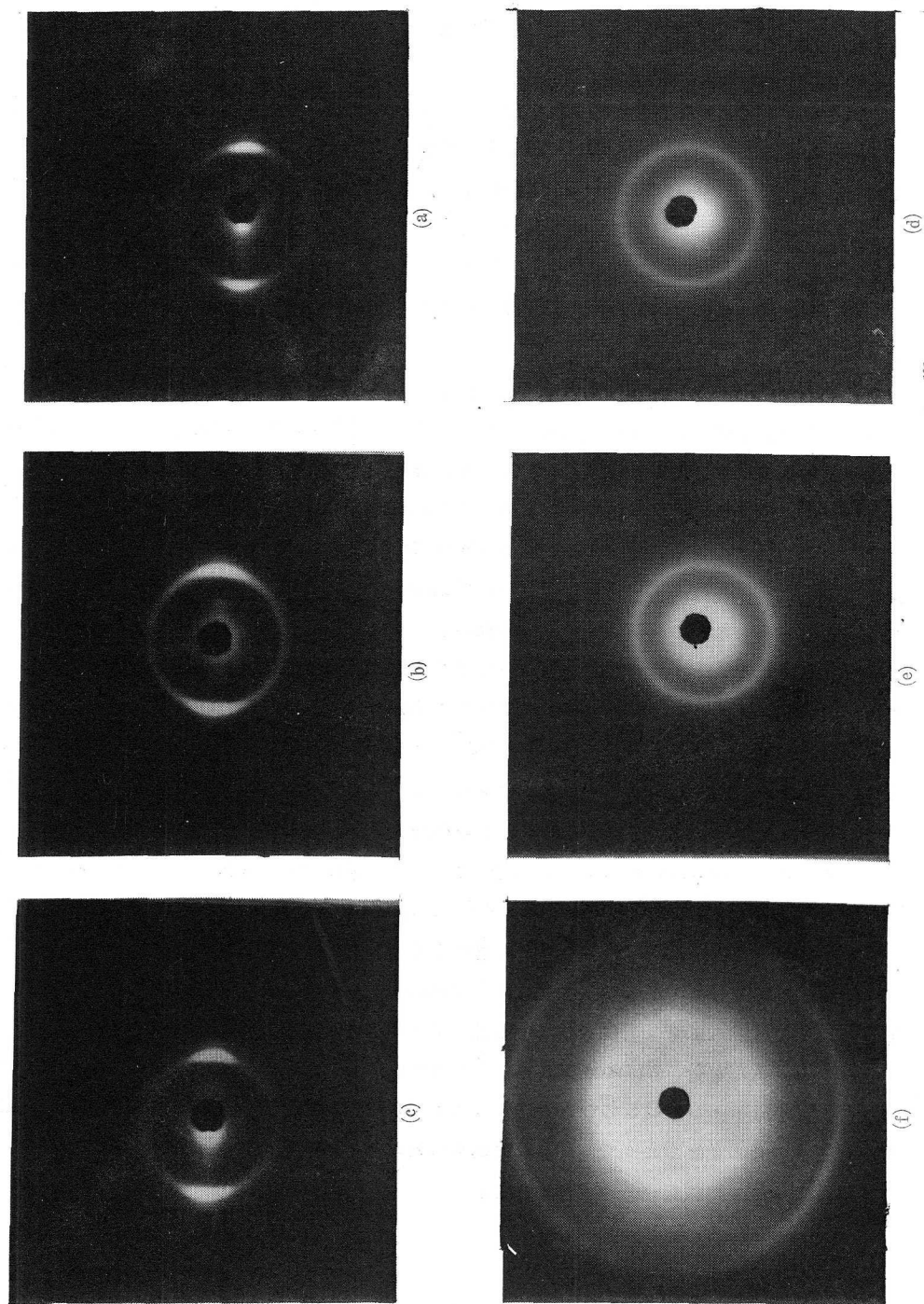


図2-6 延伸PVAおよびその銅(II)錯体フィルムのX線回折写真
PVAの延伸率 (a) 100% (b) 150% (c) 200% (a)の銅(II)錯体 Cu 1113
(e)(b) 9.54% (f):(c) 7.29%

第 2 章 の ま と め

流動パラフィン中でできるだけ酸化を少なくして熱処理したPVAフィルムおよび種々の延伸率で一軸延伸したフィルムを用いて第1章と同様に銅(II)イオンの吸着量、吸着による結晶化度、微結晶の大きさ、配向度の変化、および錯生成におよぼすこのような微細組織の効果を考察した。その結果次のことが明らかとなった。

(1) 熱処理温度と吸着率の関係は150℃から190℃までは処理温度が高くなるほどリガンドの結晶化度が增加するにつれ、吸着量は低くなり190℃以上では約2.6%吸着して一定となった。

(2) 熱処理フィルムの場合も銅(II)イオンの吸着により結晶化度は低下する、しかし熱処理温度が高くなると吸着率が低くなり変化率は小さい。また微結晶の大きさは銅(II)イオンの吸着によって未処理の場合ほど減少しない。以上から熱処理フィルムでは銅(II)イオンの配位により大きく結晶構造は乱されず、銅(II)イオンは主として非晶領域にのみ入ることが予測される。

(3) 一軸延伸フィルムの延伸率と吸着率の関係では延伸率100%で最大吸着量を与える山型の関係になる。これは100%延伸ぐらいで銅(II)イオンをもっとも配位しやすい構造を形成するものと考えられその構造の究明は興味深い。

(4) PVAフィルムは延伸率が150%位までは結晶化度は漸次増大するが、それ以下ではむしろ低下し、銅(II)イオンの配位吸着によつては未処理フィルム、熱処理フィルムと同様に結晶化度は著しい低下をみせる。(101) (10 $\bar{1}$)のピークから求めた微結晶の大きさも延伸により170%まで漸次増大するが銅(II)イオンの配位により約45 Åになり熱処理の場合と異なった。従つて熱処理、延伸処理の高分子の結晶構造には違いがあるものと考えられ興味深い。

(5) PVAフィルムは延伸により、配向度は約180%延伸まで漸次増大するが、銅(II)イオンの配位によって、これをまったく無配向にする。これは銅(II)イオンが配位吸着することによりフィルム中の結晶部分の配向が乱れることを意味する。しかし200%延伸では約6%の銅(II)イオンを配位吸着するにもかかわらずまったくの無配向にはならなかった。これはポリマー中に銅(II)イオンの配位によつても乱されない構造が200%延伸で形成されるのかもしれない。

延伸フィルムの場合、銅(II)イオンは結晶部分まで進入して錯形成するのではなく、非晶部分に配位した銅(II)イオンのOHのひきつけによりPVA中の結晶部分が破壊されるものと思われる。熱処理の場合この効果によつても容易に破壊されないような物理構造が形成されるものと考えられ、その違いは興味深いように思われる。

文 献

- 1) 大河原信;「高分子の化学反応(上)」(化学同人) 1972, p.196, など
- 2) 北条舒正; 高分子加工, 17, 768 (1968).
- 3) 呉祐吉, 久保輝一郎; 「多結晶クリスタリット配列のX線による研究法」
化学実験学 第1部 物理化学V, P434 (1943)河出書房.

第 3 章 ポリビニルアルコールフィルム内部への銅(II)錯体生成反応の進み方

第 1 節 緒 言

低分子錯イオンの水溶液と高分子配位子フィルム、繊維などの不均一配位子交換反応は生体内への金属イオンの進入の仕方、機構を考える上でも重要であり興味深い問題である。しかし溶液内均一錯生成反応のように熱力学的、動力学的研究などの定量的考究には比較的難しい多くの問題を含む、このような不均一配位子交換反応を定量化する試みとして、関戸、松井らのフィルム巻層法¹⁾を応用して銅(II)イオンが配位吸着する場合と銅(II)イオンが単に吸着する場合のフィルム内部への銅(II)錯体の生成反応の進行の仕方を調べた。フィルム巻層法はフィルム内部への染料の拡散定数 ($D_{(o)}$) を求める方法として古くから知られているが、こゝでは厳密な拡散定数の意味ではなく、この方法によって求めた $D_{(o)}$ と錯生成との関係がどうなるかを知ることだけを目的とした。従ってここでは $D'_{(o)}$ とした。その結果、錯作成しやすい反応系における $D'_{(o)}$ ほど大きな値を示しこの方法の妥当性を示した。

以下の実験からこれらについて詳しく述べてみたい。

第 2 節 実 験

2.1 PVA フィルム

PVA は日本合成化学株式会社製 N M - II を常法により完全にケン化し、約 5 % の水溶液となし、1 週間純水でセルロースチューブ中に入れ透析した。これを 1mol/l にうすめて、ポリスチレン板上でキャスト法にて 0.1mm 均一の厚さのフィルムとした。このフィルムを水に不溶化するため 100°C で 2 時間乾燥処理を施し、 $60 \times 200\text{mm}$ に切断した。

2.2 試 薬

各種銅(II)塩、アンモニア、中性塩、硫酸、発煙硝酸などは市販試薬特級品をそのまま用いた。

2.3 反応溶液

(1) pH の異なった銅(II)アンミン錯体水溶液

第 1 章 2.2.1 とまったく同様に pH 10.8 から pH 11.5 までの試料を約 6 種類調製した。

(2) 濃度の異なった銅(II)アンミン錯体水溶液

第 1 章 2.2.1 と同様に pH 10.8 $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}\text{mol/l}$ の銅(II)イオンを含む銅(II)アンミン錯体水溶液を 6 種類調製した。

(3) 外圏イオンの異なった銅(II)アンミン錯体水溶液

(1)(2)と同様に、pH 10.8、 $2 \times 10^{-2}\text{mol/l}$ の NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} の外圏イオンを含む銅(II)アンミン錯体水溶液を作成した。

(4) 銅(II)アコ錯体水溶液

$2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を調製した。

2.4 銅(II)錯体生成反応

2.1 で作成した PVA フィルムを純水中に常温で浸漬して十分に膨潤させる。このフィルムをフィルム巻層法と同様にして外径 10 mm のガラス棒に巻きつけた PVA 巻層をつくり、50 ml の 2.3 の反応溶液で満たした外径 4 cm の試験管に入れ、30 °C の恒温槽中で約 24 時間 放置した。そのさい、巻層の両端は反応溶液がわきから進入するのを防ぐため、うすいポリエチレンフィルムでおおい固定した。また試験管はアンモニアの蒸発をふせぐため完全にガラス棒の先端に付したゴムせんてで密せんした。反応後、巻層を開いてフィルム表面を純水で洗い風乾しさらに五酸化リンデシケーター中で約一週間、減圧乾燥した。

2.5 配位吸着量の測定

2.4 で錯生成させた PVA フィルムの約 10 mg を精秤して、試験管に入れ濃硫酸、発煙硝酸で有機物を加熱分解して、純水で一定量にうすめ、日立 207 型 原子吸光分光光度計にて銅(II)イオンを定量した。またフィルムを日立 139 型 分光光度計にて透過法で 640 nm の吸光度 D_{640} を測定した。

2.6 赤外吸収スペクトルの測定

PVA と銅(II)イオンが配位結合を生成すると 605 cm^{-1} に $\nu_{\text{Cu-O}}$ が生ずる。錯体の生成の確認に $700 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収スペクトルを日立 EPL 赤外分光光度計にて測定した。

第 3 節 結果と考察

図 3-1 は PVA 基質中での巻層の最外層から 10 層までの銅(II)イオンの吸着量を反応溶液の pH を変えた場合について示したものである。これからフィルム中での銅(II)イオンの吸着量は巻層の外層ほど高く、反応液の pH によってその分布は異なる。

また最外層の吸着量が高いほどフィルム内部まで高濃度に吸着している。図 3-2 は反応溶液の濃度を考えた場合の図 3-1 と同様の曲線を示してある。こゝでも、反応液の濃度で分布が異なり、 $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の場合、第 5 層以下のいずれの層でも吸着量が高い値を示す。図 3-1 と図 3-2 で示した各層のフィルムと D_{640} とフィルム中に吸着された銅(II)イオンの量 (%) との関係を図 3-3 に示した。これから、良い直線関係が得られ、吸着量の多いものほど、 D_{640} は高い値を示す。すでに示したように、PVA-銅(II)錯体フィルムの 640 nm は PVA 中の OH 基と銅(II)イオンの配位結合にもとづく、配位子場吸収帯 d-d 遷移によって生ずる吸収であって、錯体濃度と直線関係にある。従ってこの反応によって吸着した PVA フィルム中の銅(II)イオンは OH 基と錯体を形成していることがわかる。また IR スペクトルの 605 cm^{-1} , $\nu_{\text{Cu-O}}$ からも同様のことが見い出された。

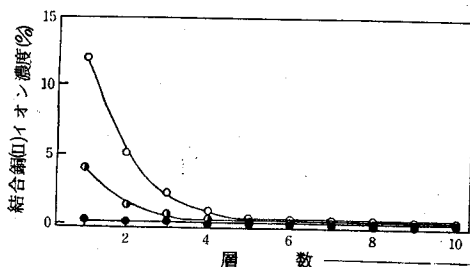


図3-1 PVA基質中への銅(II)イオンの結合量と拡散距離の関係におよぶ系のpHの影響
○: pH 10.8, ●: pH 11.0, ◐: pH 11.5

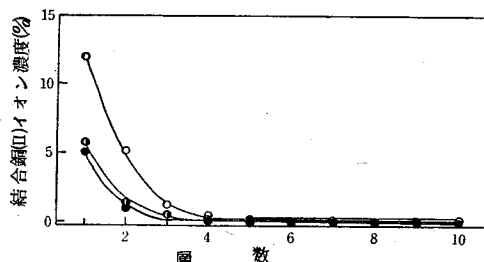


図3-2 PVA基質中への銅(II)イオンの結合量と拡散距離の関係におよぶ系のイオン濃度の影響
○: 2×10^{-2} , ●: 7.5×10^{-3}
◐: 5×10^{-3} (mol/l)

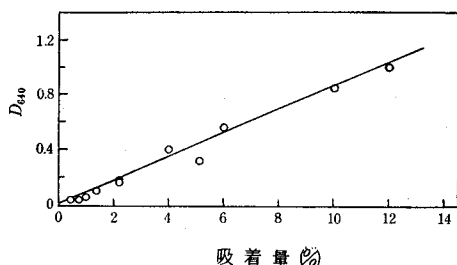


図3-3 PVA基質への銅(II)イオンの吸着量と D_{640} との関係

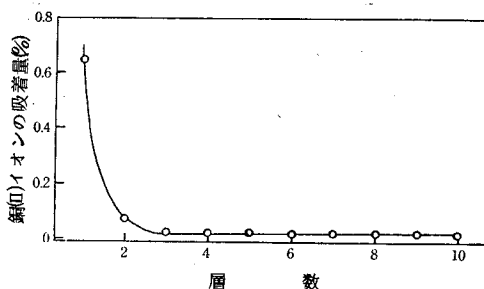


図3-4 硝酸第2銅水溶液中でのPVA基質への銅(II)イオンの吸着量と拡散距離の関係

図3-4は $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の濃度の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中での吸着挙動を示したものであり、この場合錯生成はしないことが第1篇第3章から明らかであるが、図3-1、図3-2と比較して銅(II)イオン吸着量は最外層で約10分の1、第2層以下は0.05%と低い。以上からフィルム内部への錯生成反応の進行度は高分子リガンド基質へ配位しやすい系ほど内部まで錯生成反応が進行することが明らかとなった。

次にフィルム巻層中での反応物の分布曲線から、拡散係数 D_c が求められることが知られている。³⁾すなわち、Fickの第1法則は、一次元における2成分系の拡散は次式で表わされる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_c \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (3.1)$$

初期条件，境界条件として半無限固体の場合には・

$$\begin{aligned} t = 0, \quad C = 0 \quad x > 0 \\ t > 0, \quad C = C_s, \quad x = 0 \end{aligned} \quad (3.2)$$

Boltzman 変換して

$$\eta = \frac{x}{2\sqrt{t}} \quad \text{とおくと} \quad (3.3)$$

$$-2\eta \frac{dC}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(D(c) \frac{dC}{d\eta} \right)$$

これから

$$D(c) = 2 \left(\frac{d\eta}{dC} \right)_{C=C_1} \int_0^{C_1} \eta dC \quad (3.4)$$

ここで $D(c)$ は拡散係数， η は $x/2\sqrt{t}$ (x は距離， t は時間) C は距離 x における濃度 (C_0) と平衡吸着の飽和濃度 (C_s) との比である。ここでは拡散係数 $D(c)$ は PVA 基質フィルム内部への錯生成反応の進行度を示す尺度 $L(c)$ として求めた。図 3-1, 3-2 の値から $C-\eta$ の関係を求め、この図から $d\eta/dC$ および $\int_0^C \eta dC$ を図上の微分および積分で求め式(1)から $D(c)$ を求めた。 $D(c)$ が濃度 C によって変化する場合でもこの方法で求められることがすでに知られている。³⁾ $D(c)$ と濃度 C の関係を図 3-5, 図 3-6 に例示し、反応条件と $L(c)$ の関係を表 3-1 に示した。これから外圏イオン NO_3^- を用いた場合、反応溶液の錯体濃度を变化させると $2 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ で $D(c)$ は最大値を与える。

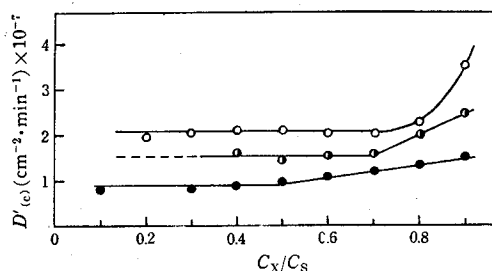


図 3-5 銅(II)アンミン錯体水溶液中での $C-D'(c)$ の関係におよぼす系の pH の関係
●: pH 10.8, ◐: pH 11.0, ○: pH 11.5

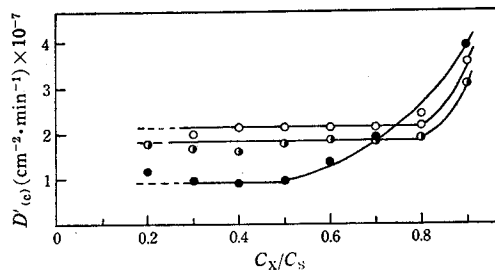


図 3-6 銅(II)アンミン錯体水溶液中での $C-D'(c)$ におよぼす系のイオン濃度
●: $2 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, ◐: $7.5 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, ○: $5 \times 10^{-2} \text{mol/l}$

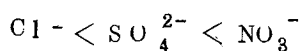
表3-1 PVA基質と銅(II)アンミン錯体の水溶液内反応に対する $D'_{(c)}$ 値

銅(II)イオン 濃度 (mol/l) pH $D'_{(c)}(\text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) \times 10^{-7}$

銅(II)イオン 濃度 (mol/l)	pH	$D'_{(c)}(\text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) \times 10^{-7}$
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	5.0×10 ⁻³	10.8
	7.5×10 ⁻³	10.8
	2.0×10 ⁻²	10.8
	2.5×10 ⁻²	10.8
	2.0×10 ⁻²	11.0
	2.0×10 ⁻²	11.5
CuCl ₂ ·2H ₂ O	2.0×10 ⁻²	10.8
CuSO ₄ ·5H ₂ O	2.0×10 ⁻²	10.8

a) $\mu=0.1$, 25°C.

この結果は平衡吸着法によるPVA-銅(II)錯体の結合銅(II)イオン量と系のアンミン錯体濃度との関係とも一致して、PVA中のOH基に配位しない低pHでの銅(II)イオンの吸着の場合にみられるように、系のイオン濃度の増加にともなう吸着量が増す傾向と異なる。このように最適濃度でピークを与えるのは、すでに報告したように、銅(II)アンミン錯体とPVA中の、OH基との配位子交換平衡反応に基づくものと思われ、 $D'_{(c)}$ と系の錯体濃度のこの関係は錯生成と密接に関係していることが明白である。系のイオン濃度の一定条件下での系のOHと $D'_{(c)}$ の関係においても平衡吸着の結果と同様、 $D'_{(c)}$ は $10.8 \gg 11.0 > 11.5$ となりアンミン錯体のPVA-OHの交換のしやすさと一致する。これはBjerrumにより示された $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]\text{X}_2$ のnの増大による錯体の安定化によるものと思われる。⁸⁾銅(II)アンミン錯体の外圏アニオンがフィルム状配位子との配位子交換反応におよぼす効果は、今まで次の2つの効果を考えてきた。すなわち、(1)Xが大きくなると錯体近傍の溶液内での構造が増大してフィルム中の反応位置に達するとき、立体障害となる。(2)Xの中心銅(II)イオンとのaxial置換の反応性、^{9) 10)}と、得られた $D'_{(c)}$ はアニオンの種類によって



となり(1)よりむしろ(2)の効果に支配され、溶液内均一置換反応の結果が十分に反映される。以上から反応系にある銅(II)アンミン錯体とPVA分子中のOH基との反応が容易なものほど求められた $D'_{(c)}$ 値は大きく、錯生成の難易度を示す尺度となり得る。この試みは今後、生体内へのイオンの侵入やフィルム状リガンド内部への反応の進み方を考える上で、十分活用できる有効な方法であると思われる。

第 3 章 の ま と め

膨潤したフィルム状PVA基質内部への銅(II)イオンの配位吸着挙動を関戸, 松井らのフィルム巻層法により拡散係数を求める方法によって調べた結果が得られた。

(1) 表面吸着量の高い錯生成しやすい反応系ほど銅(II)イオンはフィルム内部まで高濃度で進入する。PVA中のOH残基とまったく結合しない系での吸着量と比較すると約10倍になった。

(2) $D(c)$ は錯生成反応をしやすい系における値ほど大きく, この方法により高分子リガンドフィルムと金属イオンとの不均一錯生成反応の難易度を定量化できることがわかった。

文 献

- 1) 関戸実, 松井健一; 繊維誌 20, 778 (1964)
- 2) 北条舒正, 白井汪芳; 日化, 1972, 1316.
- 3) C. Matano; J. Physics 8, 109 (1932).
- 4) 北条舒正, 白井汪芳, 阪田一彦, 福田雅修; 工化, 73, 1862 (1970).
- 5) 白井汪芳, 北条舒正; 日化, 1972, 2223.
- 6) C_s 値は表面の吸着量を用いたが, 平衡吸着の場合と一致する。
- 7) 白井汪芳; 日化, 1973, 390
- 8) J. Bjerrum: Metal Ammine Complex Formation in Aqueous Solution, Haase, Copenhagen (1941) p97.
- 9) K. Fajans, Naturwissenschaften, 11, 165 (1923).
- 10) R. Tsuchida; Bull. Chem. Soc., Jap, 13, 388, 436 (1938).

第 4 章 ポリビニルアルコールフィルム—銅(II) 錯体生成反応のメカノケミカル現象

第 1 節 緒 言

化学反応を力、電気、光、エネルギーに変換するエネルギー変換反応は生体トランスデューサーのモデル的研究、また工業的応用としても興味深い問題である。高分子金属錯体の生成反応や化学反応を利用したエネルギー変換系作成の試みはまだ少ないが、今後研究の余地を十分残す重要な分野である。¹⁾⁻³⁾高分子電解質フィルムが酸、アルカリ、種々の電質溶液内で伸縮する現象はメカノケミカル反応として古くから注目されていた。⁴⁾錯生成反応を利用したメカノケミカル系には Kuhn の報告がある。⁵⁾PVA フィルムを酢酸ソーダ緩衝液に溶解した酢酸第 2 銅と反応させ橋かけし、これを酸化還元させ $\text{Cu(II)} \rightleftharpoons \text{Cu(I)}$ 反応させてメカノケミカル系を、作成した。著者らは PVA フィルムと銅(II)アンミン錯体水溶液の反応で、 $\text{Ce}^{2+}(\text{II})$ イオンが PVA 中の OH 基と配位子置換すると膨潤されたフィルムが著しい収縮を示すことを見出した。⁶⁾本章では PVA フィルム—銅(II)アンミン錯体—EDTA 系のメカノケミカル反応と銅(II)イオンの吸着量の関係について述べる。

第 2 節 実 験

2.1 試 料

PVA は日本合成化学工業(株)製 NL05, NM11, NM14, NH18, NH22 を常法によってケン化して、⁷⁾水—アセトンにより再沈でんして精製した。その他用いた試薬は市販特級品を用いた。

2.2 フィルムの製法

2.1 の PVA 約 0.9 % 水溶液をクロム板上でキャストリング法により常温でフィルムとなし、これを恒温槽中 80 °C で 2 時間乾熱処理をした。これを $4 \times 30 \times 0.03$ mm の短冊状に、切断した。

2.3 メカノケミカル挙動の測定

2.2 で調製したフィルムを純水中で約 10 分間浸して、一定の長さ膨潤させたものをすでに反応溶液を満した約 20 cm の中型試験管に約 10 m μ の荷重をかけて入れる。試験管は反応温度を一定にたもつため、 20 ± 0.1 °C の恒温槽中に入れ、収縮挙動は読みとり顕微鏡で経時変化を観察する。

反応測定装置を図 4-1 に示した。測定は同一試料につき各 5 回づつ行ない、十分再現性のあることを確認した。またメカノケミカルサイクルは 2×10^{-2} mol/l の銅(II)アンミン溶液、EDTA 溶液を用いて行なった。

2.4 反応溶液の調製

種々の pH の銅(II)アンミン錯体溶液, 種々の濃度, 異なったアニオンを含むもの, イオン強度の異なった反応溶液を, 第1章2.1.1とまったく同様に作成した。

2.5 銅吸着量の測定

第1章2.3とまったく同様にした。

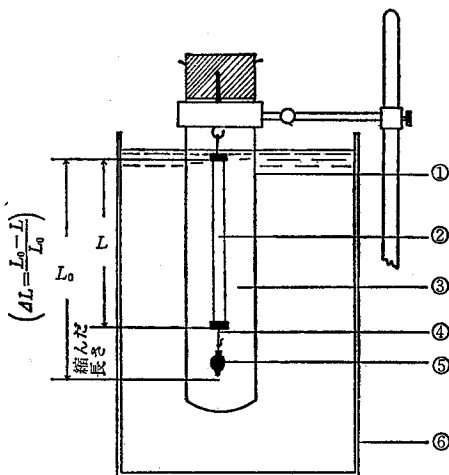


図4-1 メカノケミカル反応装置

①: 試験管, ②: 水中で膨潤させた, PVA フィルム, ③: 金属アンミン, EDTA水溶液, ④: 糸, ⑤: 荷重, ⑥: 恒温槽

第3節 結果と考察

3.1 水溶液で膨潤させたPVAフィルムの伸縮挙動におよぼす種々の効果

3.1.1 pHの影響

図4-2は反応溶液中の pH を 10.8 (a), 11.0 (b), 11.5 (c) とした場合の銅(II)アンミン錯体水溶液中における PVA フィルムの収縮挙動を示した。図より(a)が最も収縮速度, 平衡時の収縮率も高く約20分で33.5%収縮した。(b)では(a)よりいくぶん低く, (c)ではまったく収縮しなくなる。

3.1.2 銅(II)イオン濃度の影響

図4-3は反応系の pH 10.8, イオン強度 $\mu = 0.1 \text{ mol/l} (\text{K}_2\text{SO}_4)$ で銅(II)錯体濃度を $5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ まで変化した溶液中で収縮させたフィルムの平衡時の収縮率および吸着された銅(II)含量と糸のイオン濃度の関係を図示したものである。この結果イオン濃度が $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ で収縮率は最大値を与える。

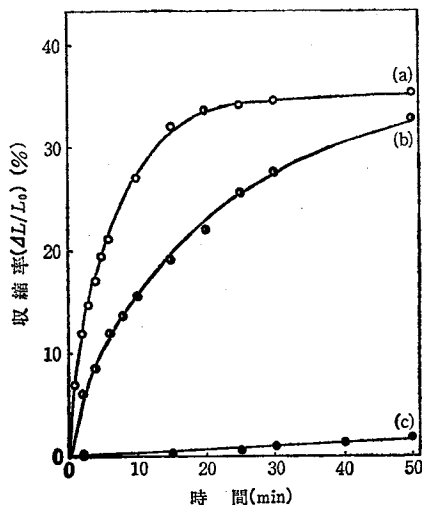


図4-2 PVA フィルムの銅(II)アンミン錯体溶液中における収縮挙動におよぼす系の pH の影響

(a): pH 10.8, (b): pH 11.0, (c): pH 11.5
(イオン強度 $\mu = 0.1 \text{ mol} (\text{K}_2\text{SO}_4)$, CuSO_4)

3.1.3 対イオンの影響

銅(II)アンミン錯体生成時の銅(II)イオンの対イオンを硝酸イオン、塩素イオン、硫酸イオンとして、イオン強度 0.1, pH10.8 における収縮挙動を図 4-4 に示した。これから平衡時の収縮率には変化は見られないが、収縮速度には差があり $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ の順となる。

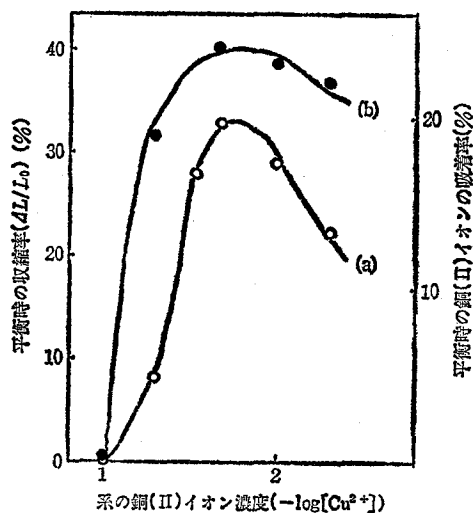


図 4-3 PVA フィルムの銅(II)アンミン錯体水溶液中での収縮におよぼす系の銅(II)イオン濃度の影響
(a): 平衡時の収縮率, (b): 銅(II)イオンの吸着量
(イオン強度 $\mu=0.1 \text{ mol/l}$ (K_2SO_4), CuSO_4)

3.1.4 イオン強度の影響

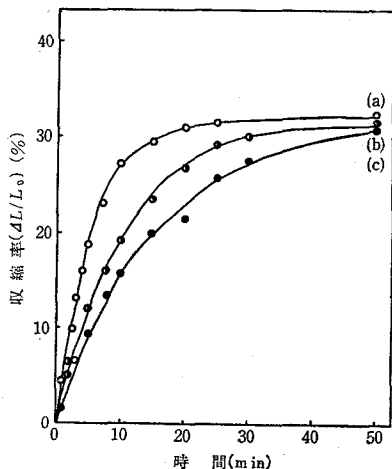


図 4-4 PVA フィルムの銅(II)アンミン錯体水溶液中の収縮挙動におよぼすアニオンの影響
(a): NO_3^- , (b): Cl^- , (c): SO_4^{2-}
イオン強度 $\mu=0.1 \text{ mol}$ (KNO_3 , KCl , K_2SO_4)

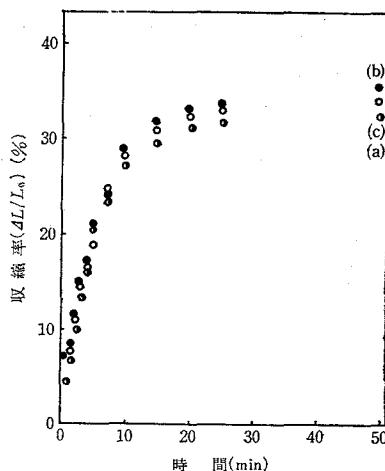


図 4-5 PVA フィルムの銅(II)アンミン錯体水溶液中の収縮挙動におよぼす系のイオン強度の影響
(a): 0.05 mol/l (KNO_3), (b): 0.1 mol/l (KNO_3)
(c): 0.5 mol/l (KNO_3), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

硝酸第 2 銅アンミン錯体水溶液, イオン強度 $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ pH10.8 における系のイオン強度と 0.005, 0.1, 0.5 としたときの収縮挙動を図 4-5 に示した。これからこの系ではイオ

ン強度の影響はあまり受けない。これはPVAが非イオン性配位子であるため高分子電解質としての性質を示さないためと考えられる。

3.2 収縮挙動におよぼすPVAフィルムの重合度の影響

$2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の銅(II)アンミン錯体の硫酸塩中、pH 10.8, イオン強度 $\mu = 0.1 \text{ mol/l}$ (K_2SO_4) におけるPVAフィルムの平衡時の収縮率および銅(II)イオンの吸着量を示したのが図6-4である。これから重合度 $\bar{P} = 1500 \sim 2000$ 間で収縮率が最大値を与える。

3.3 平衡時の収縮フィルム中の銅(II)イオン含量と収縮率の関係

— 錯生成反応との関連性 —

図4-7は図4-2の各フィルムの乾燥時の銅(II)イオン含有率と系のpHの関係を示した。これからpH 10.8の吸着率が最も高くしたいに低下する。この傾向は図4-2の場合、第1章、第3章で述べた傾向とまったく一致している。収縮したフィルムは緑色であり遠赤外吸収スペクトルの 605 cm^{-1} に $\nu\text{Cu}-\text{o}$, 電子スペクトルの 640 nm に吸収をもっていて銅(II)イオンのOH基への配位が確認された。図4-8は錯体濃度を変化させて収縮されたフィルム中の銅(II)イオンの吸着量と収縮率の関係を示したものである。これから吸着した銅(II)イオン量と収縮率は良い対応を示している。従ってPVAフィルムの銅(II)アンミン錯体水溶液中での収縮現象はPVA分子中のOH残基に銅(II)イオンが配位することのみによって起こり、すでに第1章で述べたように銅(II)イオンのキレート架橋に起因しているものと考えられる。この反応は銅(II)イオンは特異的であり他の金属イオンではまったく起こらなかった。

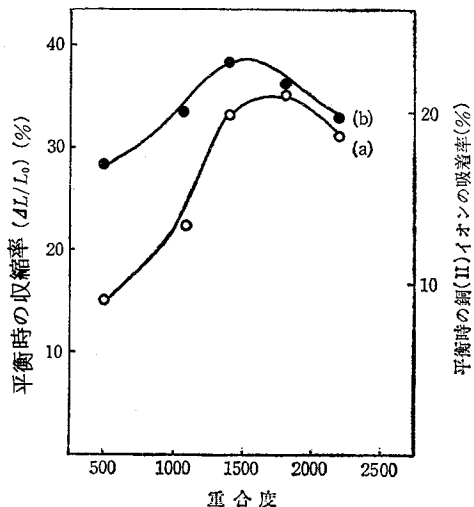


図4-6 PVA フィルムの銅(II)アンミン錯体水溶液中の収縮におよぼすPVAの重合度の影響

(a): 平衡時の収縮率, (b): 平衡時の銅(II)イオンの吸着量
 $\mu = 0.1 \text{ mol/l}$ (K_2SO_4), CuSO_4

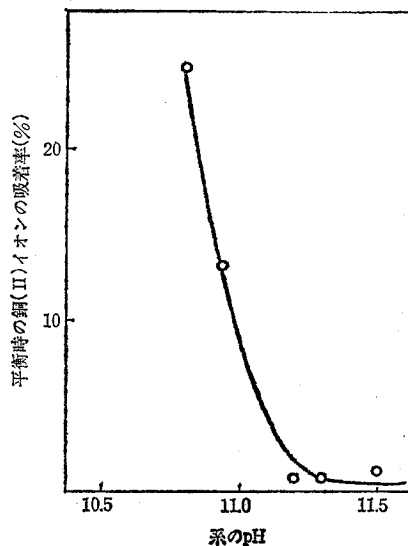


図4-7 種々のpHの銅(II)アンミン錯体水溶液中で収縮させたPVAフィルム中の吸着された銅(II)イオン量

-92- $\mu = 0.1 \text{ mol/l}$ (K_2SO_4), CuSO_4

これは第1編第5章第6章で述べたように銅(II)錯体の安定度定数が異常に高く、しかもその安定化の原因が高分子鎖内の分子内キレート構造にもとづくことから説明できるように思われる。⁸⁾

3.4 PVA-銅(II)アンミン-EDTA系でのメカノケミカルサイクル

図4-9はPVAフィルムを反応装置につるし、これに銅(II)アンミン錯体水溶液を浸し収縮させ、さらにEDTA溶液に入れ替えたときのメカノケミカルサイクルを示した。このメカノケミカルサイクルはPVAフィルムが他のフィルムと比較して強いことから相当回数観察され、その挙動は一定である。W. KuhnはPVA-Cu²⁺レドックス筋の収縮機構を提案したが、それを参考にこゝでも3.3から同様な図4-10のメカニズムを示すことができる。すなわちPVA分子中のOH基との配位子置換でCu²⁺による橋かけ(A)が起これり収縮する(B)。さらに反応液をEDTAに変えるとより、安定なCu-EDTAが生成し、橋かけが脱離して弛緩する(C)。第1編、第2編第1章〜3章を参考にするとさらにこれらの反応は(4.1) (4.2)のように説明できる。高分子リガンドフィルムへの錯生反応を利用してこのように効率よいエネルギー変換系が作成できることが明らかになった。

図4-8 銅(II)アンミン錯体水溶液中で収縮させたPVAフィルムの銅(II)イオンの吸着量と収縮率の関係

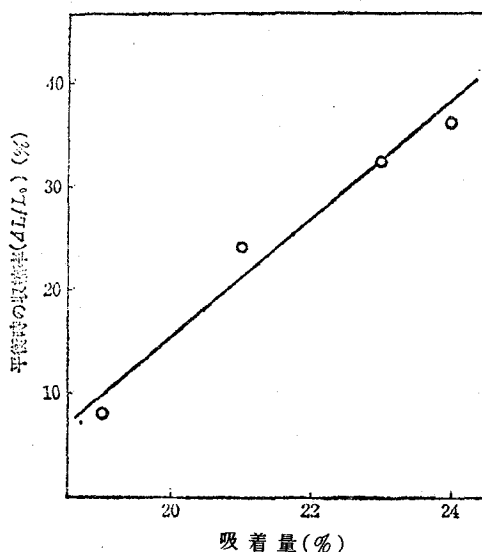
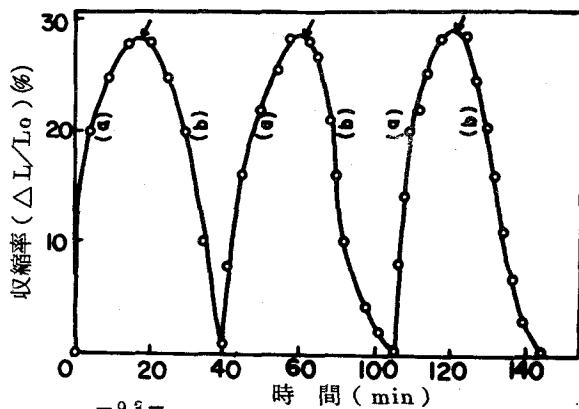


図4-9 銅(II)アンミン錯体-EDTA 水溶液系におけるPVAフィルムのメカノケミカル反応

- (a) $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l } \text{Cu}^{2+}$ アンミン錯体水溶液
(b) 同濃度のEDTA溶液, $\mu = 0.1 (\text{KNO}_3)$ 25°C



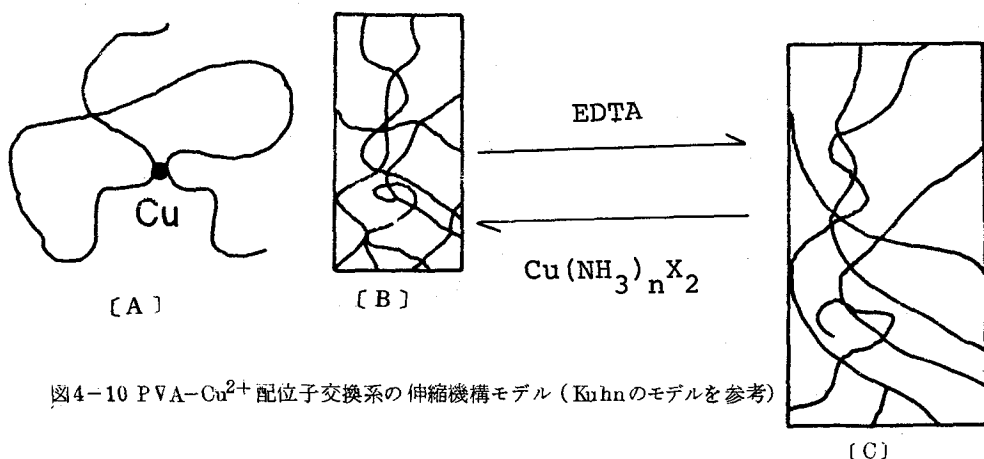
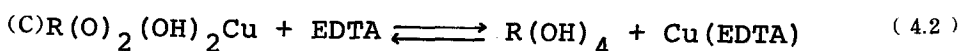
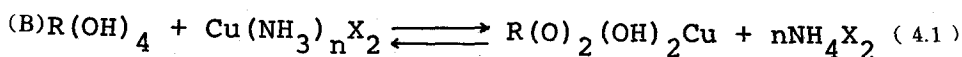


図4-10 PVA- Cu^{2+} 配位子交換系の伸縮機構モデル (Kuhnのモデルを参考)



第 4 章 の ま と め

水溶液中で膨潤させたPVAフィルムの各種金属アンミン錯体水溶液中での伸縮について系のpH, イオン濃度, アニオン, イオン強度, 金属の種類など反応溶液の条件との関係を詳細にしらべた。その結果, この現象は銅(II)イオンに特異的であり, 銅(II)錯体を生成させやすい系ほど収縮率は高く, 速度も速い。これはPVA分子中のOH基と銅(II)イオンが安定な分子内橋かけキレート錯体を特異的に生成するためと考えられる。PVA-銅(II)アンミン錯体-EDTA系ではメカノケミカルサイクルが観察され, 高分子リガンドフィルムの錯生成反応を利用した一つのエネルギー変換系が効率もよく今後興味深いテーマを与えることが明らかになった。

文 献

- 1) 浅井博; “生体高分子シンポジウム講演要旨集” (1970) P 1.
- 2) 高橋秀俊; 藤村清, 日本物理学会誌, 9 10.
- 3) 押田勇雄; “物理学の構成” (培風館) 1968, P136.
- 4) 大沢文夫; “生体物理化学シンポジウム第1集”, (1956) 南江堂, P141 など.
- 5) W.Kuhn, Makromol. Chem., 35 (1960).
- 6) 北条舒正, 白井汪芳, 亀山義天; 工化, 74 269 (1971).
- 7) 畔柳浩二, 桜田一郎; 高分子化学, 6 419 (1949).
- 8) 北条舒正, 白井汪芳; 日化 1972.

第 5 章 リン酸化ポリビニルでアルコールフィルムの 金属イオン水溶液中のメカノケミカル現象

第 1 節 緒 言

前章では水溶液中で膨潤させた PVA フィルムの金属アンミン錯体水溶液中でのメカノケミカル現象が、PVA 分子中の OH 残基と銅(II)錯体の生成反応によって発現することが明らかになった。本章では部分リン酸化 PVA フィルムの種々の金属イオン水溶液中での伸縮現象について特に金属イオンの効果について調べた。

第 2 節 実 験

2.1 試料および試薬

PVA は日本合成化学株式会社特製 NM-14 を常法¹⁾によって完全ケン化し、水・アセトンを用いて再沈澱法によって精製したものを用いた。その他の試薬はすべて市販特級品を用いた。

2.2 PVA のリン酸化²⁾

2.1 の PVA 20 g を取り 25 ml の純水に溶解し、リン酸 45.0 ml を五酸化リン 55.0 g に氷冷溶解させたものに加え常温で放置した。放置時間、リン酸、五酸化リンの量を変化させることにより異なったリン酸化率の部分リン酸化 PVA を得た。これを純水で透析してリン酸化率 2.3~3.9 % のものを 4 種類合成した。

2.3 リン酸化度の測定

$1.4 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ のリン酸化 PVA 50 ml を 0.1 N の KOH で滴定して pH 滴定曲線の第 1 解離点から、また分解後モリブデン酸法³⁾によって決定した。表 5-1 はリン酸化条件とリン酸化率を示した。

2.4 部分リン酸化 PVA フィルムの作成

2.5 % のリン酸化 PVA 水溶液をポリエチレンフィルムでキャスト法によってフィルムを作成した。このフィルムを $5 \times 20 \times 0.01 \text{ mm}$ の短冊状に切断しホルマール化によって不溶化させた。すなわち、アセトン 60 ml, 12N の HCl 3 ml, 36 % ホルマ

表 5-1 リン酸化 PVA の生成条件と銅(II)イオン水溶液中での収縮におよぼすリン酸化度の影響

試 料	反 応 時 間 (hr)	リン酸化度 (%)	$5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の 硝酸銅(II)水溶液 中での収縮率(%)
I	72	2.5	28.4
II	120	3.3	34.5
III	168	3.4	36.2
IV	360	3.9	42.1

リン3.0 mlの混合溶液中にフィルムを浸漬して、50℃で40分間反応させた。アセトンで抽出して未反応ホルマリンを除き風乾し、以下の実験に供した。

2.5 メカノケミカル挙動の測定

2.3で作成したフィルムを約100 mlの試験管中で、各処理溶液中で約100 mgの荷重をかけその収縮挙動を読み取り顕微鏡で追跡し、その収縮率の経時変化を求めた。反応装置は前章図4-1に示した。またメカノケミカルサイクルは0.05 mol/lの硝酸第2銅水溶液、同濃度のエチレンジアミン四酢酸2ナトリウム塩(EDTA-2Na)水溶液を用いてさらに、比較のため0.1N HCl-NaOH系についても求めた。

2.6 反応溶液の調製

Cu(NO₃)₂・3H₂O水溶液を用いて、イオン強度(0, 0.1 mol/l KNO₃) pH1.0~5.0間、系のイオン濃度 $5 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/lまでの溶液を、また 5×10^{-2} mol/l、 $\mu = 0.1$ (KNO₃) Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ca(II), Ba(II), Pb(II), Al(III), の硝酸塩水溶液をそれぞれ調製した。

第3節 結果と考察

3.1 リン酸化PVAの収縮挙動におよぼす、種々の効果 — Cu(NO₃)₂水溶液中での反応 —

3.1.1 リン酸化PVAフィルムの銅(II)イオン水溶液中での収縮挙動

リン酸化PVAフィルムの銅(II)イオン水溶液中での収縮挙動を図5-1に示した。硝酸カリウムのみの(a)(b)と比較して銅(II)イオンが存在すると収縮率は約20%高くなり、収縮活動も加速される。この系では30秒で約30%収縮し一分間では平衡に達し、これはPVA-銅(II)アンミン系と比較して著しく速い。

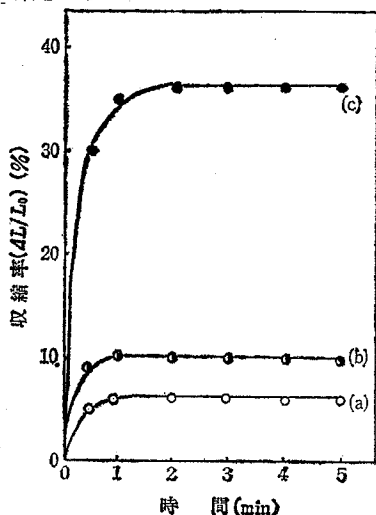


図5-1 リン酸化PVAフィルムの銅(II)

イオン水溶液中での収縮挙動

(a): 0.1 mol/l KNO₃ 水溶液, (b): 0.2 mol/l KNO₃ 水溶液
(c): 5×10^{-2} mol/l Cu(NO₃)₂ 水溶液, $\mu = 0.1$ mol/l KNO₃
(リン酸化率 3.40%) pH 3.40

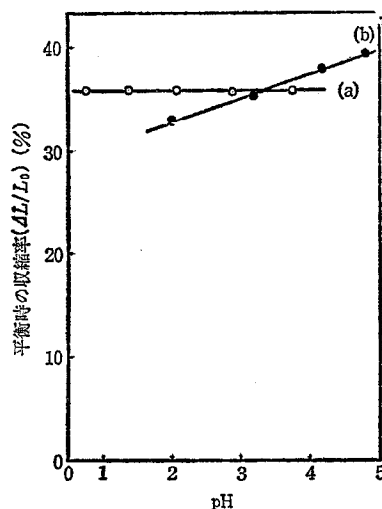


図5-2 リン酸化PVAフィルムの銅(II)

イオン中の収縮におよぼす系のpHの影響

(a): 5×10^{-2} mol/l Cu(NO₃)₂ 水溶液中 $\mu = 0.1$ mol/l (KNO₃)
(b): 2×10^{-2} mol/l Cu(NO₃)₂ 水溶液中 $\mu = 0$ (リン酸化率 3.40%)

3.1.2 pHの影響

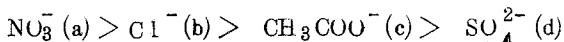
図5-2は $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ および $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ イオン系、 $\mu = 0$
 $\mu = 0.1 \text{ mol/l}$ (KNO_3)でpH 1.0~5.0まで変化させたさいのリン酸化率3.4%のPVAフ
 イルムの平衡時の収縮率とpHの関係を図示したものである。これから、pH 5.0以下、 $\mu =$
 0.1 mol/l (KNO_3)ではpHの変化による効果はほとんどみられず、 $\mu = 0$ ではpHが高
 くなるにつれて収縮率が高くなった。

3.1.3 系の銅(II)イオン濃度の影響

図5-3は系の銅(II)イオン濃度を $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ まで変化させたさいの平衡時
 の収縮率と系のイオン濃度($-\log [\text{M}^{2+}]$)との関係を示したものである。この場合もPVA-
 銅(II)アミン錯体系と同様にある濃度範囲、 $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ でピークとなる挙動を示した。
 すでに第4章で述べたように、PVA中のリン酸基と銅(II)イオン間の錯生成による平衡による
 ためと考えられる。⁴⁾

3.1.4 対イオンの影響

図5-4は系の銅(II)イオン濃度 $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、 $\mu = 0.1$ における銅(II)イオンのアニオン
 を変えた場合である。これから次の序列で収縮速度、平衡時の収縮率は増大する。



これは銅(II)アミン錯体の外圍イオンを含めた構造が異なり⁵⁾これが錯体の生成や膜中への拡散挙
 動に差異を生ぜしめるものと思われる。

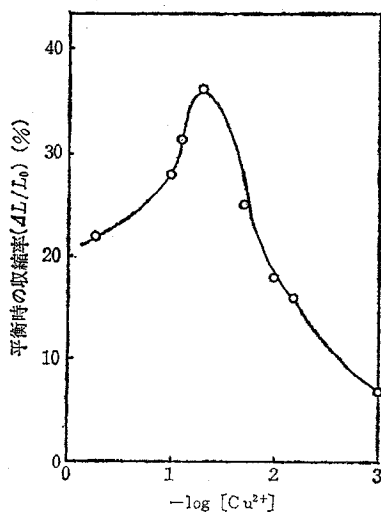


図5-3 リン酸化PVAフィルムの銅(II)イオン溶液中での収縮率と系のイオン濃度の関係

(リン酸化率 3.40%, pH 3.40, $\mu = 0.1 \text{ mol/l}$ (KNO_3))

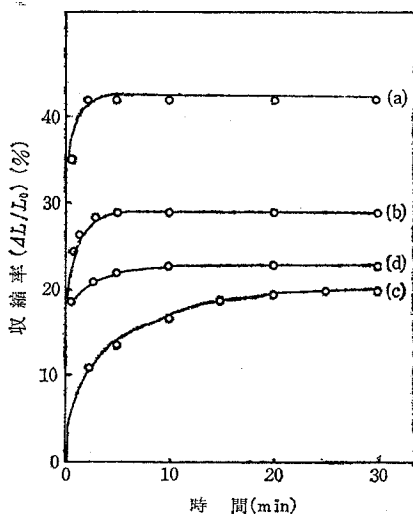


図5-4 リン酸化PVAフィルムの銅(II)イオン水溶液中での収縮挙動によぼすアニオンの影響

系のイオン濃度 $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, $\mu = 0.1 \text{ mol/l}$
 (a): NO_3^- , (b): Cl^- , (c): SO_4^{2-} , (d): CH_3COO^-
 (リン酸化率 3.40%) pH 3.40

3.1.5 イオン強度の影響

図5-5は系の銅(II)イオン濃度 $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ を含む系(b)と含まない系(a)の系のイオン強度0から0.2まで変化させた水溶液中でのリン酸化PVAフィルムの平衡時の収縮率と系のイオン強度の関係を図示したものである。これから系のイオン強度が増すにしたがい銅(II)イオンを含む系では低下して行く。この結果はPVAフィルムの銅(II)アンミン錯体溶液中における場合とは大部異なっている。これはリン酸化PVAが電解質であるため銅(II)イオンのない系では K^+ イオンの塩縮効果によって、ポリマー鎖が凝集するが銅(II)イオンが存在するとリン酸基への Cu(II) イオンと K^+ イオンの競争的な効果が Cu(II) イオンの配位を妨げるためと考えられるがこれらの詳細についてはさらに検討しないと議論できない。

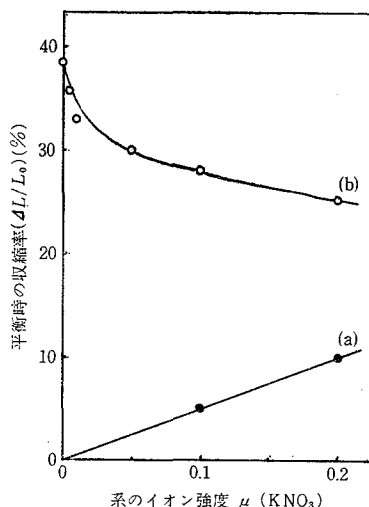


図5-5 リン酸化PVAフィルムの銅(II)イオン水溶液中での収縮におよぼす系のイオン強度の影響

(a): プランク (銅イオンの存在しない系), (b): 銅(II)イオン $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ を含む系 (リン酸化率 3.4%, pH 3.40)

3.2 リン酸化PVAフィルムの銅(II)イオン水溶液中での収縮挙動におよぼすリン酸化率影響

$5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の硝酸第2銅水溶液中, $\mu = 0.1 \text{ mol/l}$ (KNO_3) におけるリン酸化率の異なったPVAフィルムの平衡時の収縮率を表5-1に示してある。これからリン酸化度が増すにつれて、収縮率も増すことが見い出された。これはポリマー中のリン酸基の濃度が増すにつれ、この範囲では銅(II)イオンの結合 site が増すためと思われる。

3.3 金属イオンの種類による影響

図5-6はイオン濃度 $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, $\mu = 0.1 \text{ mol/l}$ で種々の金属塩水溶液中でのリン酸化度 3.4% のリン酸化フィルムの平衡時の収縮率と金属イオンのイオン半径との関係を示した。また図5-7は電気陰性度に対しプロットしたものである。

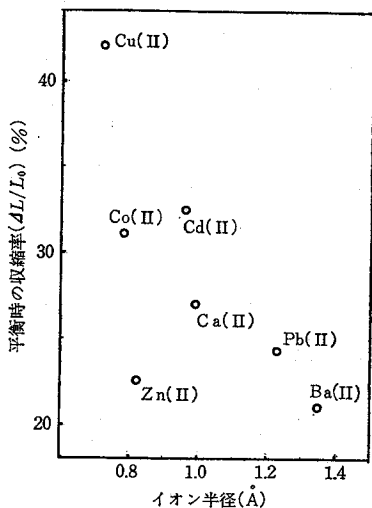


図5-6 リン酸化 PVA フィルムの金属塩水溶液中での収縮におよぼす金属の種類による影響 (1)

イオン半径と平衡時の収縮率
イオン濃度 5×10^{-2} mol/l, $\mu = 0.1$ mol/l (KNO_3)
リン酸化率 3.90%, pH 3.40

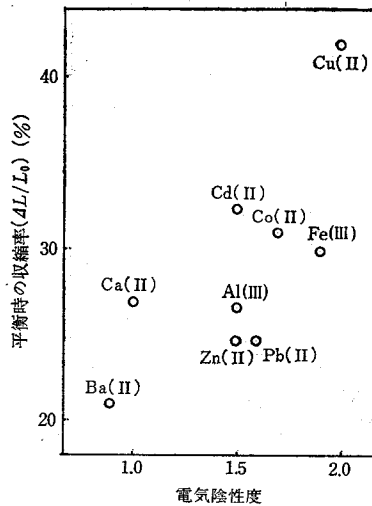


図5-7 リン酸化 PVA フィルムの金属塩水溶液中での収縮におよぼす金属の種類による影響

電気陰性度と平衡時の収縮率
イオン濃度 5×10^{-2} mol/l, $\mu = 0.1$ mol/l (KNO_3)
リン酸化率 3.90%, pH 3.40

これから、金属の酸化数が同じで配位数が類似する場合イオン半径が小さく、電気陰性度が大きいものが一般的に高い収縮率を示す。これは金属錯体の安定度定数の場合と同じであって安定度が高い金属イオンが高い収縮率を与えるという傾向を明らかにしている。例えば、 K^+ と Cu^{2+} では図5-1に示したように収縮率は $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Na}^+$ である。Strauss⁷⁾ によると、 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ の順にS結合性がポリリン酸との結合において増大することを示している。 K^+ は Na^+ よりS結合性は弱くピロリン酸と Cu^{2+} , Na^+ の安定度は、 $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Na}^+$ であり、これから $\text{Cu}^{2+} \gg \text{K}^+$ で配位力は Cu^{2+} が大きい。

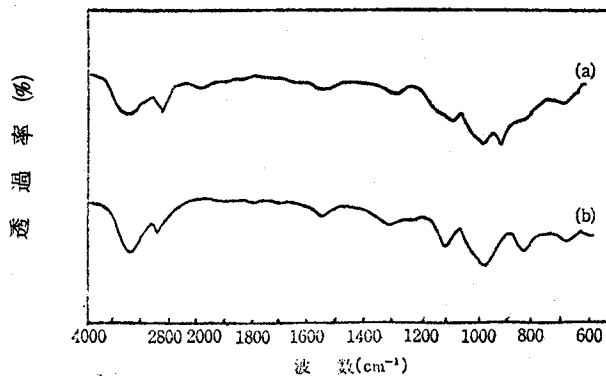
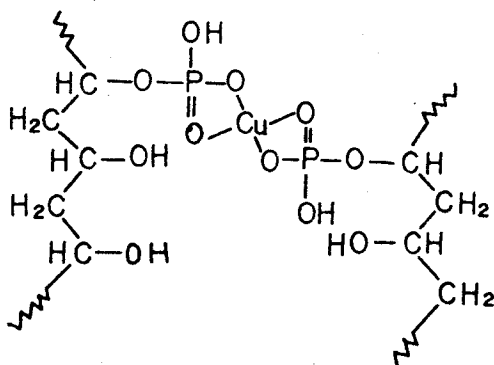


図5-8 リン酸化 PVA および銅(II)イオン中で収縮したフィルムの IR スペクトル

(a): 銅(II)イオン水溶液中で収縮したリン酸化 PVA フィルム
(b): リン酸化 PVA

従って配位力の強いものほどフィルム中の結合量も多く収縮力も強くなる。図5-7はリン酸化PVA (a)および銅(II)イオン吸着(b)フィルムのIRスペクトルである。

(a)で 1265 cm^{-1} に観察される $\nu_{\text{p}} = \text{o}$ は(b)で 1180 cm^{-1} にミフトする。これはリン酸基に銅(II)イオンが配位していることを示し、この系でもすでに論じてきたように錯生成により収縮する効果が他の効



果より大きいことを示している。

リン酸基への銅(II)イオンの配位は⁹⁾村上によって示され、これから推定して、収縮時の銅(II)イオンの構造は次のようなものと思われる。なおこのpH領域ではPVA中の¹⁰⁾OH基と銅(II)イオンは配位しない。

3.4 リン酸化PVAフィルムの銅(II)アコ錯イオン-EDTA-2Na系におけるメカノケミカルサイクル

最も収縮率の高い銅(II)イオンを含む水溶液、およびEDTA-2Naの水溶液中のメカノケミカル挙動(a)とHCl-NaOH系のそれ(b)を図5-8に示した。これからいずれもメカノケミカルサイクルが観察され、銅(II)イオン-EDTA系の場合応答時間は(b)より速く、錯体生成反応によるメカノケミカルサイクルが有効であることがこれからも明らかになった。

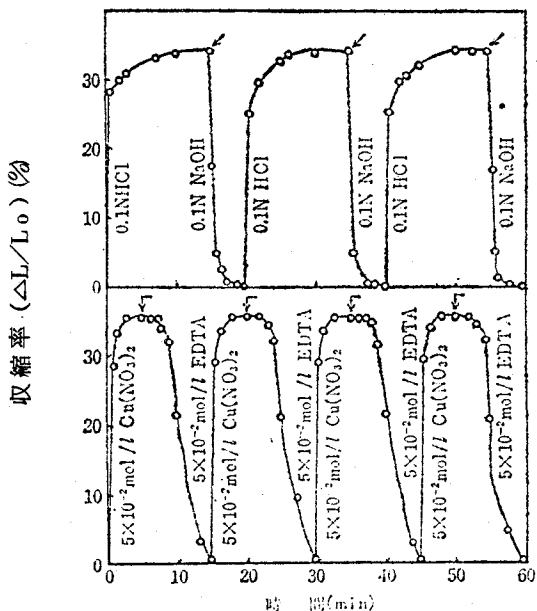
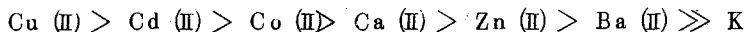


図5-9 酸-アルカリ系、金属イオン-EDTA系でのリン酸化PVAフィルムのメカノケミカルサイクル

第 5 章 の ま と め

リン酸基を含むPVAフィルムの金属アコ錯イオン水溶液中での収縮挙動を観察した。リン酸化PVAは酸、アルカリ、中性塩を含む水溶液中でのメカノケミカル挙動も観察されるが、金属イオンの存在でその効果は著しい増大が見い出され、収縮率は金属イオンの種類によって



となり配位力のあるものほどその効果は大きかった。また同一金属イオンでもアニオンの種類イオン濃度によって影響を受ける。この系のメカノケミカルサイクルは酸-アルカリ系よりレスポンスが速く、効率が良いことが明らかとなった。

文 献

- 1) 畔柳浩二, 核田一郎; 高分子化学; 6, 419 (1949).
- 2) R. E. Ferrel, H. S. Olcott, H. Fraenkel-Conrat; J. Amer. Chem. Soc., 70, 2101 (1948).
- 3) 池田長生; 日化, 72, 23, 549 (1951). 武藤義一; "比色分析法." 共立全書 (1955) P168.
- 4) 北条舒正, 白井汪芳 他; 工化, 74, 269 (1971).
- 5) C. J. Ballhausen. 田中信行・尼子義人訳; 「配位子場理論入門」丸善 (1967) P299.
- 6) 上野景平; 「金属キレート I」付表) 南江堂 (1967) P57.
- 7) U. P. Strauss, S. Bluestone; J. Amer. Chem. Soc., 81, 5292 (1959).
- 8) Monk; J. Chem. Soc., 1949, 473.
- 9) Y. Murakami, T. Taka; Bull. Chem. Soc. Jap., 39, 471 (1958).
- 10) 北条舒正, 白井汪芳 他; 日化誌, 1974 投稿中.

第 3 編

絹フィブローインー金属錯体の生成と
高次構造

第 1 章 家蚕フィブロイン-銅(II)錯体の 生成反応

第 1 節 緒 言

生体構造物質と金属イオンの相互作用についてはタンパク質¹⁾、核酸²⁾などについて多くの研究が行なわれている。また金属イオン周辺のローカルな配位構造については錯塩化学で古くから興味をもたれすぐれた多くの研究が行なわれてきた。²⁾しかし、高分子・金属錯体の立場、すなわち、配位位置、配位構造および錯体の生成による高分子鎖のとり形態などの詳しい研究は著者がこの研究を始めた頃にはあまり見い出されなかった。そこで、まずタンパク質と金属イオンの相互作用を明らかにすることを目的として、手に入りやすい絹フィブロイン水溶液と金属イオンの相互作用について研究を始めた。絹繊維と銅(II)、鉄(II)、アルミニウムなどのキレート化学的研究は北条⁴⁾によつてはじめられ、繊維の強度、耐薬品性などの向上に寄与している。⁵⁾その後、林⁵⁾、小出のスズ(IV)錯体⁶⁾、青木らのセリシンと金属イオンの界面化学的研究、清水ら⁸⁾の研究が続けられている。また目的は異なるが、赤堀らのパラジウム錯体による不整触媒に関する研究が古く輝いている。著者らはまず銅(II)イオンとの相互作用に着目し詳しく検討を加えた。フィブロインのNH基にCu²⁺の配位した赤色錯体、および水溶液内での錯体については本研究で初めて明らかにされた。

本章では、絹フィブロイン水溶液中での銅(II)イオンの作用について現象論的に述べる。

第 2 節 実 験

2.1 家蚕フィブロイン水溶液と試薬

信州大学繊維学部繊維農学科昭和41年春蚕2.4×5.4のマユを温湯中ではぐして、ビーカーにとり無水量の25%に相当する純マルセルセツケンが無水量の50倍に相当する蒸留水に溶解して加え、沸騰湯煎中に浸漬して間接に40分間加熱精練する。さらに一回同一濃度の新しいセツケン液で同様処理する精練液を口別した後、炭酸ナトリウム水溶液に浸漬、しばらく放置後脱液乾燥し、エーテルにて48時間抽出してロウ物質を除去し、純フィブロインを得る。¹⁰⁾乾燥した純フィブロイン約2.4gを9.3Mの臭化リチウム150mlに40℃で溶解し、硝酸銀試験でBr⁻イオンが完全に検出されなくなるまで約4日間純水で透析した。フィブロイン分子を、-(Gly-Ala)_n残基と近似的に仮定し、0.02mol/l (タンパク質濃度0.25%)に注意深くうすめた。その他こゝで用いた試薬はすべて市販特級品を用いた。

2.2 フィブロインと銅(II)イオンの反応

例えば0.02mol/lのフィブロイン水溶液40mlに0.02mol/l Cu(NO₃)₂・3H₂O 水

溶液 4 ml を加え、0.1 N の水酸化カリウムを 0 から 4 ml 加える。フィブロン溶液が、ふりまぜにより変性しないように注意して混合する。なおあらかじめイオン強度が 0.1 になるように KNO_3 の濃厚水溶液、全量が 80 ml とするように純水を加えておいた。さらにまったく同様にアルカリの濃度のみを変化させた溶液、銅(II)イオンのみを加えないで他はまったく同一組成の空試料、絹フィブロンの基本残基と銅(II)イオンのモル比を、 $\text{T}_{\text{Cu}^{2+}}/\text{T}$ 比 0.1~0.0125 に変化させた試料、銅(II)塩を $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いた試料を作成した。反応はすべて 100 ml の三角フラスコに入れ、密せんをして 25℃ の恒温槽で 24 時間放置して平衡に達せしめた。反応溶液の組成の一部を表 1-1 に例示した。

2.3 pH 滴定曲線の測定

表 1-1, 2.2 で作成した試料溶液の pH を平衡に達せしめた後、東亜電波株式会社製 HM-5 A 型 pH メーターで測定した。測定は、pH 計の読みが ± 0.1 pH の範囲内に入るまで慎重に行なった。

2.4 可視紫外スペクトルの測定

日本分光株式会社製の自記旋光分散計にて 700~200nm の波長領域で 2.2 の試料を測定した。

表 1-1 フィブロンおよびその銅錯体溶液の生成

試料 No.	0.02 mol フィブリン水 溶液 (ml)	2.0 mol KNO_3 (ml)	0.02 mol 硝酸銅水溶 液 (ml)	0.1 N KOH (ml)	H_2O (ml)
01	40	4	0	0	36
02	"	"	"	0.4	56.6
03	"	"	"	0.8	35.2
04	"	"	"	1.2	34.8
05	"	"	"	2.4	33.6
06	"	"	"	4.0	32.0
11	"	"	3	0	33.0
12	"	"	"	0.4	32.6
13	"	"	3	0.8	32.2
14	"	"	"	1.2	31.8
15	"	"	"	2.4	30.6
16	"	"	"	4.0	29.0
21	"	"	4	0	32.0
22	"	"	"	0.4	31.6
23	"	"	"	0.8	31.2
24	"	"	"	1.2	31.8
25	"	"	"	2.4	29.6
26	"	"	"	4.0	28.0

第 3 節 結果 と 考 察

3.1 フィブロンと銅(II)イオンの反応における pH 効果

図 1-1 はフィブリン(a), フィブリン対銅(II)イオンのモル比 $\text{T}_{\text{Cu}^{2+}}/\text{T}_{\text{HL}}$ 比 0.1 で混合した溶液(b)の系の pH とフィブリンに対する中和度 α との関係を示したものである。(a)と比較し(b)では初期からかなり著しい pH の下降が起り銅(II)イオンの存在によって H^+ が放出されていることが明らかに観察される。この pH 滴定曲線では 2 段の変化を示し、pH 4.5~7.0 付近の緩衝領域と pH 8~10 の緩衝領域をもっている。第 1 段階の溶液は最初緑青色で若干蛍光を帯びている。この溶液はふりまぜや数時間の放置でゲル化して同色のフィブリンが析出してくる。第 2 段階のはじまる pH 8.0 付近からは青紫色になり pH の上昇につれて紫色から赤紫色に変化して行く。この溶液は安定でふりまぜや放置によってもゲル化は起こらない。図 1-2 には紫外可視領域のスペクトルを示した。

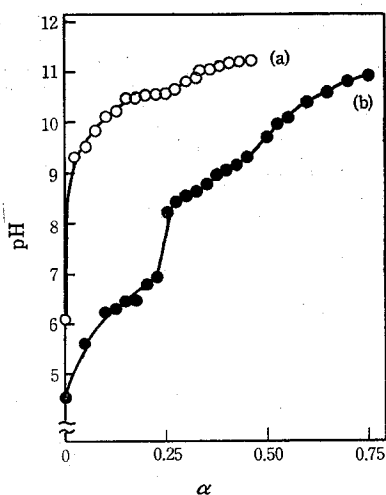


図 1-1 pH 滴定曲線

- (a): 0.02 mol フィブロイン水溶液 10 ml
 (b): 0.02 mol フィブロイン水溶液 10 ml に 0.02 mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 1 ml 加えたもの
 $\alpha = \frac{0.05 \times a}{0.02 \times 10}$ a : 加えたアルカリの ml 数
 α : 中和度

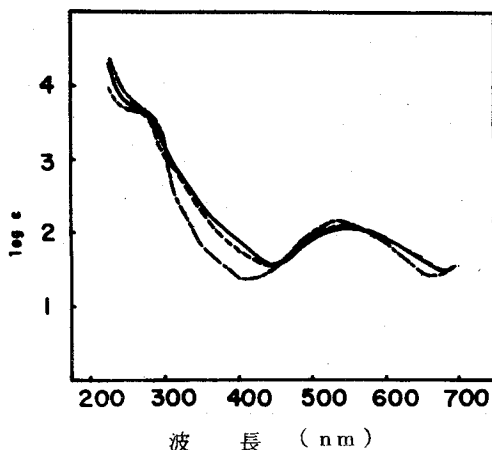


図 1-2 フィブロイン-Cu(II)錯体水溶液中の電子スペクトル

$$T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}} = 0.1 \quad \mu = 0.1 (\text{KNO}_3)$$

$$\text{pH}: -8.14 \cdots 9.13 \cdots -1.148$$

第 1 段 pH 7.5 以下の溶液は 700 nm に λ_{max} をもつが、pH の上昇につれて 550 nm 付近に移動して ϵ_{max} を増大を示す。pH. 9 付近からさらに ϵ_{max} を増大させながら 540 nm 付近にわずかなレッドシフトを示す。その pH 10.0 付近からはこの波長での λ_{max} ϵ_{max} はほとんど変化しなくなる。銅(II)イオン 1 原子あたりの分子吸光系数 $\log \epsilon$ は 2.2 でこれは銅(II)錯体の配位子場吸収帯 d-d 遷移による吸収と考えられる。¹⁾ 近紫外部における吸収の変化はもう少し複雑である。フィブロインのみの溶液では、図 1-1 に示した pH 滴定曲線(a)では pH 8 ~ 10.6 10.6 ~ 11 付近に 2 つの緩衝領域がみられ、10.6 付近で紫外部の吸収スペクトルは、変化して行く。その様子を図 1-3 に示した。すでに知られたようにこの付近からフィブロイン中のチロシン残基の解離が起こり出す。¹²⁾ すなわち 273 nm の吸収は pH の増大につれて ϵ_{max} を減少しわずかつつ長波長側への移動をする。そしてこの解離が終る pH 10.8 では 273 nm に達する。

しかし銅(II)イオンが存在するとこの変化は明瞭には見られず ϵ_{max} を増大して行くのみである。厳密にみると 540 nm の吸収に対応して 270 nm, 240 nm に ϵ_{max} $\log \epsilon$ 3.5 ぐらいの新吸収が生じて行くことが判明した。図 1-4 はこれらの吸収帯の pH 依存性、図 1-5 は、 $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ に対してプロットしたものである。これは pH 第 2 緩衝領域で生成する錯体生成の pH 依存性と $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比の関係であり、特に $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比に対する直線性から、絹フィブロインに結合した銅(II)イオンおよび、銅(II)錯体生成量を定量的に求めることができる。この 540 nm の配位子場吸収帯の λ_{max} 値は $[\text{Cu}(\text{N}_4)]$ 構造を示すものでありこの吸収帯

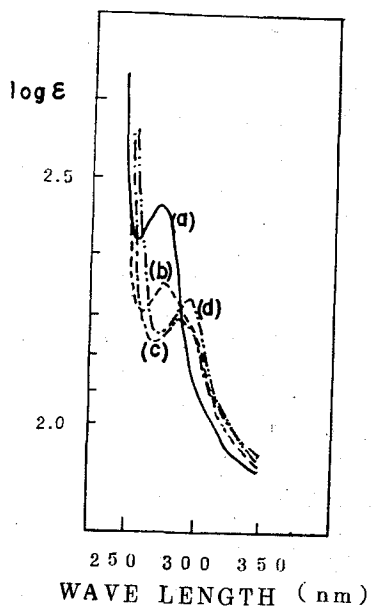


図1-8 フィブロイン水溶液の紫外スペクトル(a) pH 5.9. (b) pH 9.65 (c) pH 9.8 (d) pH 10.8

の位置より pH 8.5 以上で生成する錯体がポリペプチド鎖の $>NH$ 基のプロトンを放出した $>N : Cu$ 結合により生成する銅(II) 4 配位構造が確認できる。

これらの銅(II)イオンを中心とした銅(II)錯体のローカル構造についてはさらに後章で詳しく述べる。

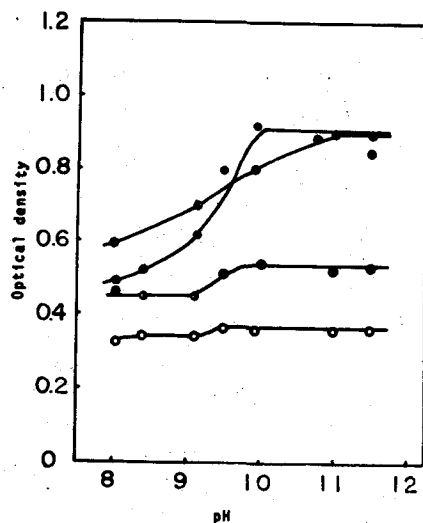


図1-4 フィブロイン-Cu(II)系の pH と D_{max} の関係 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL} = 0.1 (KCl)$
○: 270, ◐: 240, ●: 540, ●: 結合 Cu^{2+}
イオン濃度
Path length 270, 240 (0.1 cm)
540 (5 cm)

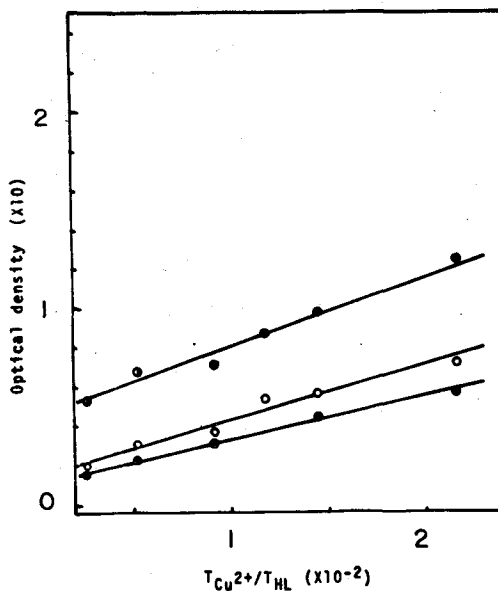


図1-5 フィブロイン-Cu(II)の $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ と D_{max} の関係

○: 540 nm Path length 5.0
●: 270 nm (0.1), ◐: 240 (0.1)

3.2 粘度変化

図1-6は図1-1で示した滴定曲線上の各点における還元粘度(η_{sp}/c)とpHの関係を示したものである。(a)はフィブロインのみ(b)は $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比0.1における錯体の粘度を示してある。(a)ではpH 10付近まで余り粘度は変化しないが、この付近より幾分粘度は低下する。このpH領域は図1-1、図1-3で示したようにチロシン残基の解離pH領域には一致してこの変化はチロシン(OH)の O^- になることによる効果および加えられた中性塩の効果が O^- によって促進され塩縮されて分子が丸まるために起こる現象と考えられる。一方(b)銅(II)イオンを混合した系では、pH 5.8~6.3では若干下がる傾向にありさらに6.3~8.0間ではゲル化が起こり測定はできない。しかしpH 8.0では著しく(a)と比較して粘度が低下する。これは(a)と比較してきわめて分子はコンパクトになっていることを示しており、PVA銅(II)系の場合と同様に粘度の低下は分子内錯形成により起こるためと考えられる。¹³⁾この低下は D_{540} の傾向と一致する。またさらにpHが10付近から幾分粘度は上昇するが、このpH領域も D_{540} のレッドシフト、 D_{270} 、 D_{240} の傾向ときわめて良く一致する。これらの傾向はフィブロイン中の $>NH$ 基と銅(II)イオンの錯体の構造、および未配位解離性残基の効果によるものと考えられる。図1-7は系に加えられた銅(II)イオンと配位子のモル比 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比と粘度(η_{sp}/c)の関係を示したものである。やはり $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が高くなると粘度はかなり急激に低下して行くことから、この粘度低下はこのpH領域が、銅(II)錯体生成の第2段階の結合による効果であることが明らかになった。

これらの錯生成による高分子配位子の二次構造の変化については第2章で詳しく述べる。

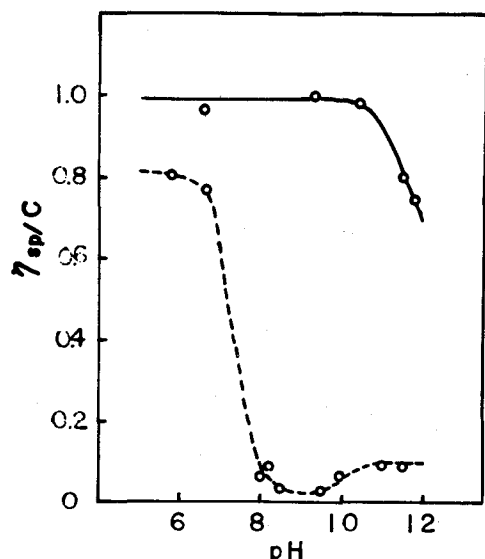


図1-6 フィブロイン-Cu(II)系のpHと還元粘度の関係。
 $\mu = 0.1(KCl)$ 25℃
 ○: フィブロイン, ○: フィブロイン-Cu(II)

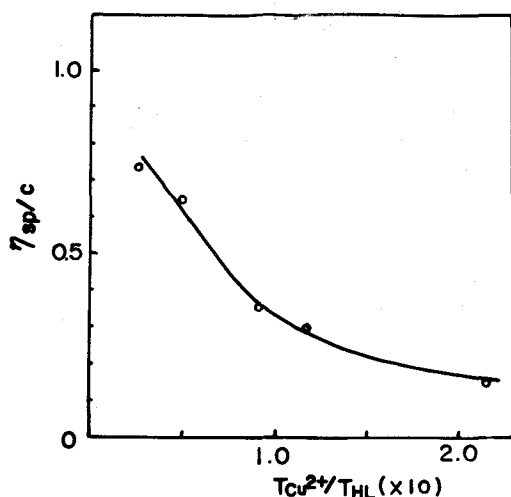


図1-7 フィブロイン-Cu(II)系の $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ と η_{sp}/c の関係
 $\mu = 0.1(KCl)$, pH: 12.0
 タンパク濃度: $2 \times 10^{-2} mol/l$

第 1 章 の ま と め

家蚕フィブロインと銅(II)イオンの反応を水溶液中で行なうと、糸の pH によって 2 つの作用が観察された。pH 8.0 以下では溶液の色は緑青色で 700 nm に $\lambda_{\max}$ をもつこの領域では、フィブロインはふりまぜや放置でゲル化してくる。しかし、pH 8.0 からは青紫色から赤紫色へと変化する。可視部の $\lambda_{\max}$ 700 nm の吸収は 540 nm へと pH の上昇につれて、変化して行く。この pH 領域ではふりまぜや放置によっても溶液は変化せずかなり安定な溶液となる。 $\lambda_{\max}$ 540 nm $\epsilon_{\max}$ が $\log \epsilon_{20}$ でこれは pH 滴定曲線からも $>\text{NH}$ 基の水素イオンが放出されることが観察され、 $>\text{N}:\text{Cu}$ 結合の形成を示している。

これにより粘度は大きく低下して、PVA - 銅(II)錯体の場合と同様に分子内橋かけキレートが生成していると考えられる。

文 献

- 1) 松島美一, 坂口武一; 金属キレートⅢ (南江堂) (1967) P177 など。
- 2) 竹本喜一, 白井汪芳; 化学の領域 27, 508 (1973) など。
- 3) 北条舒正; 白井汪芳; 繊維学誌, 22, 527 (1966)。
- 4) 北条舒正; 工化, 61, 778 (1958) など。
- 5) 林勝哉; 日化, 78, 1485 (1957)。
- 6) 小出直人; 日蚕誌 40, 387 (1971)。
- 7) 青木一三; 繊維学誌, 27, 486 (1971), 28 129 (1972)。
- 8) 清水澁, 会田源作, 繊維学誌; 26, 316, (1970), 27, 182 (1971)。
- 9) S. Akabori, S. Sakurai, Y. Izumi, Y. Fujii: Nature. 178 323 (1956)。
- 10) 清水正徳, 福田紀文; 「蛋白質化学 5」 共立出版 (1959) P347。
- 11) Koltan, W. L., M. Fried, F. R. N. Gurd; J. Amer. Chem. Soc., 82, 233 (1960)。
- 12) 浜口浩三; 「タンパク質の立体構造」 共立出版 (1967) P56。
- 13) 北条舒正, 深津和彦, 早川忠男; 日化, 90, 823 (1969)。

第2章 家蚕フィブロイン-銅(II)錯体の配位構造 と二次構造

第1節 緒 言

家蚕フィブロインと銅(II)イオンは水溶液で錯体を形成し、しかもpH 8以下とそれ以上で銅(II)イオンの作用が異なることを第1章で予測した。すなわち、低pH領域では銅(II)イオンは家蚕フィブロイン溶液と反応して700 nmに $\lambda_{\max}$ をもち、ふりまぜや放置によって銅(II)イオンを含むフィブロインをゲル化析出させる。しかし高pH溶液では溶液は赤紫色になり $\lambda_{\max}$ 540 nmに吸収をもつ、この溶液の粘度は著しく低下してふりまぜや放置によってゲル化は起こらなくなる。この錯体の構造、および二次構造を知ることは興味深いように思われる。本章ではゲル化した溶液、およびゲルの二次構造を赤外吸収スペクトル、X線回折から調べ、さらに高pH領域の赤紫色溶液の配位構造を電子スペクトル、旋光分散、円偏光二色性から、この溶液からのフィルムの赤外吸収スペクトル、X線回折から二次構造について検討した。

第2節 実 験

2.1 フィブロイン溶液

第1章で述べたように精練した純フィブロインをLiBrに溶解して透析し、 $2 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ (タンパク質濃度0.25%)の水溶液とした。

2.2 フィブロインと銅(II)イオンの反応

第1章2.2と同様にpHの異なった溶液、および $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ 比の異なった錯体溶液を、調製して25℃の恒温槽中で24時間放置して以下の実験に供した。

2.3 電子スペクトルの測定

日本分光株式会社製ORD-UV5型、自記旋光分散計にて700～200 nm領域の吸収スペクトルをとった。

2.4 旋光分散および円偏光二色性の測定

各試料のORD、CDを日本分光株式会社製UV-5型、自記旋光分散計にて測定した。

2.5 透析とフィルムの作成

各試料を市販、円筒セロファンチューブに入れ純水で一昼夜水をひんぱんにとり返えながら透析する。透析後溶液を約 $1/3$ に常温で濃縮する。この溶液をクロム板上で25℃以下で乾燥してフィルムとした。低pH領域で生成したゲルはそのままグラスフィルターで別して、純水でくり返し洗ってそのままフィルムとする。

2.6 赤外吸収スペクトルの測定

日本分光株式会社製DS-301型赤外分光光度計にて $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ までの吸収スペクトルを測定した。また2.4でフィルム化する前の溶液およびゲルをPoly(vinyl alcohol)水溶液と混合してそのまま常温でフィルムとする。このフィルムを約2倍に延伸して赤外二色性を測定した。

2.7 X線回折

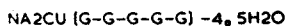
2.4で得られたフィルムを理学電気株式会社製X線回折装置にて20 mA, 35 KVでNiでフィルターした。CuK α 線を用いて回折写真を撮影した。

第3節 結果と考察

3.1 家蚕フィブロイン-銅(II)錯体の配位構造

第1章 1-1図から滴定曲線の初期でもpHの低下が起こること、電子スペクトルで700 nmに λ_{max} が存在しこれが銅(II)アコイオンの λ_{max} 800 nmより幾分低波長にシフトしていることから低pH領域でも銅(II)イオンはタンパク分子中の特定部位へ配位していることが予想される。このpH領域での銅(II)イオンを含むフィブロインフィルムの $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ のIRスペクトルでは $>C=O$ 基との配位はコンホメーションの変化により明らかではないがIRの吸光度は若干減少する。事実低pH領域でのモデル化合物のペプチド、アミド化合物の銅(II)錯体では $C=O-Cu$ 結合を含む配位構造が呈示されていることからあわせて、このpH8以下のpH領域では、低pH解離基例えば $COOH$ などや主鎖ペプチド $C=O$ 基との配位が考えられる。第1章でも述べたようにpH 8.5から電子スペクトルには異常な変化が起こる。

図1-2に示したようにpH 8.4では550 nmに新吸収帯が生じ、pH 9以上からわずかに、 ϵ_{max} を増大して λ_{max} は低波長側に移動する。pH 10では540 nmに達し $\log \epsilon = 2.1$ になる。この吸収帯はdi, tri, tetra, penta glycine, および種々のオリゴアラニン、オリゴペプチド^{1)~3)}においても観察されペプチド結合のプロトンを脱離した $>N-Cu$ 結合にもとづく、配位子場吸収帯のd-d遷移にもとづいている。しかも低分子モデル銅(II)錯体の詳しい研究から、 $[Cu(N_4)]$ 平面正方形型配位構造を有していることが明らかになっている。^{1)~3)}従ってpH 8.0位から溶液は青色から赤紫色に変化して行くが、この過程は $[Cu(N)(OH)_3]$ 、 $[Cu(N_2)(OH)_2]$ 、 $[Cu(N_4)]$ への変化によるものと思われる。最近J.F. Blountらはペンタグリシン-銅(II)の複核錯体の結晶解析を行ない、図2-1に示した配位立体構造を提示した。⁴⁾溶液内スペクトルとの比較も行なわれ、アルカリ性溶液内での構造も同様に考えられている。フィブロインのような複雑な、分子でもこのような配位構造を稀はく溶液内では $T_{Cu^{2+}}/I_{HL}$ 比が低いところでも有していることが予想され、図2-2の配位子鎖の屈曲構造が、フィブロインの同一分子鎖内で生じ、これが粘度の低下を引き起こすものと思われる。この変化は北条らのポリ-L, DL, -アラニン、ポリグリシン銅(II)錯体についても同様に認められた。図2-3にはフィブロイン-銅(II)赤色錯体水溶液中での可視部のORD, CDスペクトル



NA2CU (G-G-G-G-G) -4, 5H2O

図 2-1 ペンタグリシン-銅(II)錯体の結晶構造

$$T_{cu}^{+2}/T_{HL}=0.1 \text{ (Kcl)}$$

このORDのCotton効果、CDの吸収は明らかにd-d吸収体によるものであり、銅(II)錯体の配位構造の不整によるものではなく、高分子配位子フィブロインの不整構造にもとづく隣接効果(vicinal effect)によるものと思われる。このVicinal効果については、すでにアミノ酸の銅(II)錯体について認められて以来すでに多くの研究が見られるが、まだ配位構造との関連については十分ではない。^{8), 9), 10)}しかしpHによるCotton効果の増大CDバンドの増加はキレート効果によることが知られていることから、こゝでもpHの上昇によるキレート環の形成によって生じたものと思われる。図2-4は近紫外から紫外部のCD、ORDスペクトルを示したものである。こゝでも複雑なCotton効果が観察されるが、いずれもCu-N間の電荷移動吸収帯にもとづくvicinal効果によるものと思われる。¹⁰⁾この波長領域での銅(II)錯体の解析についてはまだ十分な研究はなされておらず詳しい解析についてはさらに深い研究に待たねばならない。しかしこゝで観察されたCD、ORDスペクトルはポリ- α -アミノ酸-銅(II)錯体テトラアミン-銅(II)錯体の場合にも見られ銅(II)錯体部分のローカルな配位構造については図2-1に示した配位構造、Gly-Ala残基を中心としたポリペプチド鎖の $>NH$ 基と $(Cu(N_4))$ 配位構造を有しているものと予想された。

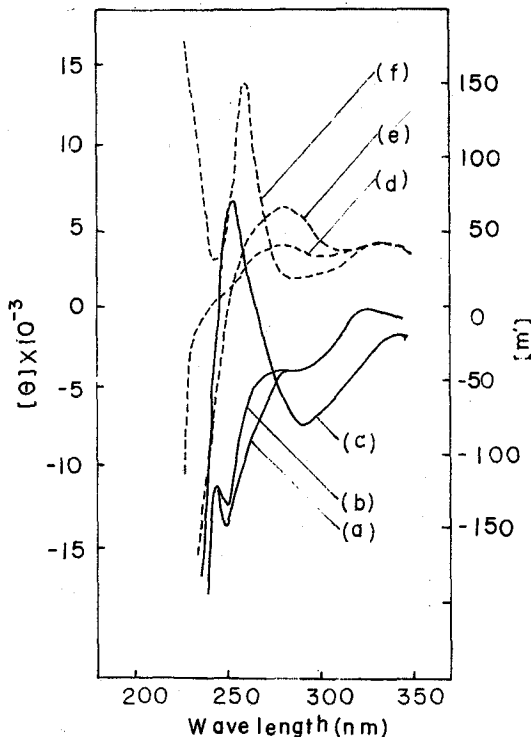


図2-4 フィブロイン-銅(II)錯体水溶液のORDとCD
pH: (a) 8.4 (b) 11.5 (c) 120 (ORD) (d) (e) (f) (CD)

錯体の水溶液内二次構造 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL} 0.1, \mu = 0.1 (KC1)$

飯塚のフィブロイン水溶液中のORD、CDの研究から家蚕フィブロインはランダムコンホメーションをとっていることが明らかになっている。¹²⁾銅(II)イオンが存在すると低pH領域ではゲル化が起こりやすいことから旋光分散曲線は300 nmまでしか測定できない。pH 7.0ではフィブロインの同じに単分散を示し低波長になるにつれ左旋性が増加するのみであった。

図2-4は $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比0.1、pH 6.3でのフィブロイン- Cu^{2+} 系のゲル化までの還元粘度(η_{sp}/c)の経時変化を示した。1時間以内までは粘度は著しく低下して分子がどんどんコンパクトになりそれ以上では再び上昇して行き広がって行く様子が予測される。これから銅(II)イオンの存在でタンパク質分子は一定時間までにある形態が急激に形成され、次にその形

態同志が相互作用して分子が広がって行くことが予測される。その後ゲルとして系外に析出されてくる。図2-6には種々のpHで生成させたフィブリン-銅(II)錯体の350nm～400nmでのMoffittプロットを示した。

高pH領域では540nmに異常分散が表われこの領域ではMoffitt Plotは直線にはならない。

これから、 $-a_0$ 、 b_0 を求めると、 $-a_0 = 0 \sim 30$ 、 $-b_0$ では100～80であり、溶液内ではフィブリン分子はランダム又は β 構造が予測される。 $-a_0$ は分子の大きさを一般に表わすことが知られているが系のpHと $-a_0$ の関係は図2-6になりpH 8.5まで少しづつ下がってpHが高いほどコンパクトになることがこれからも予測される。重水溶液中でのアミドIの生ずる領域の

IRスペクトルを図2-

8(b)に示した。(a)のフィブリンのみと比較すると明らかに 1630cm^{-1} に吸収を生じ β 構造が生成していることが明らかになる。従って先の図2-4の初期の粘度の低下は β 構造の形成を意味しているものと考えられ、約1時間位で β 構造が生成完了してこれが会合してさらにゲルへと発達することがこれから予測され、低pH領域における銅(II)イオンの働きは低pH解離基の COOH 等および主鎖ペプチド $\text{C}=\text{O}$ に弱い相互作用して、 β 化

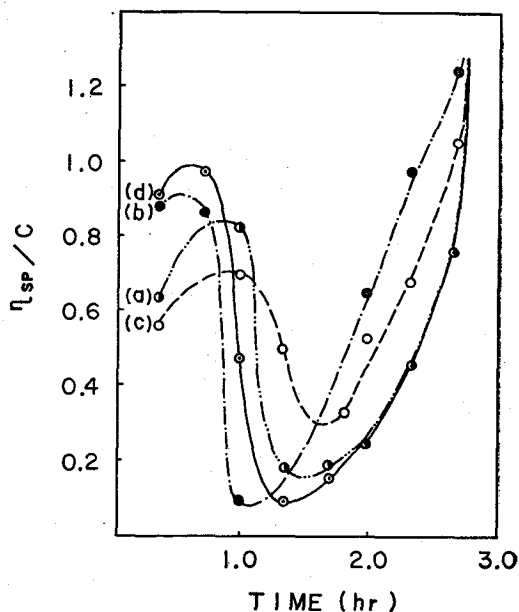


図2-5 銅(II)イオンの存在下でのフィブリン水溶液の粘度変化
 $\text{TCu}^{2+}/\text{TfHL} = 0.1$ (a): pH 6.3 (b): pH 6.5
 $\text{TCu}^{2+}/\text{TfHL} = 0.08$ (c): pH 6.3 (d): pH 6.8
 $\mu = 0.1$, 25°C

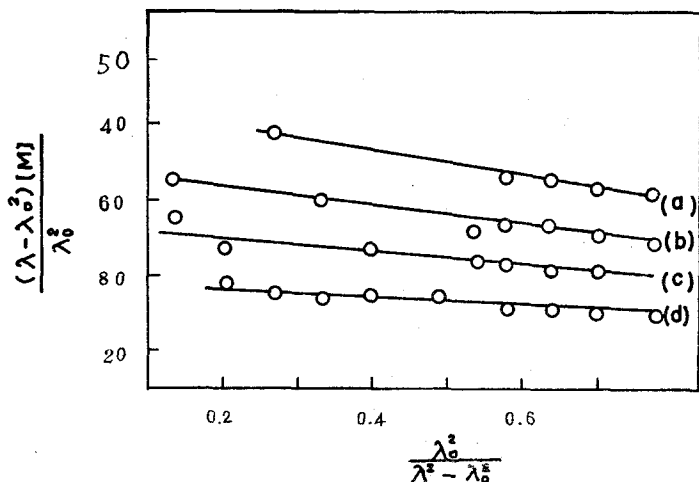


図2-6 フィブリン-銅(II)水溶液のMoffitt plot
 (a): pH 5.2 (b): pH 7.0 (c): pH 10.9
 (d): pH 11.0

の促進をすることが予測された。 β 構造の生成に関するpH依存性についてはさらに第3章で詳しく述べる。さらにpH 8.5以上では銅(II)イオンは主鎖ペプチド鎖のNH基のプロトンを遊離させ $>N:Cu$ を結合を生成し、 $(Cu(N_4))$ の四配位平面錯体が形成されることが予測されたが、この溶液のフィブロイン分子の高次構造はどうか考えてみたい。図1-6、図2-6から粘度の低下度合、 $-a_0$ の低下はpH 8.5から激しくなり、 β 構造の形成のみではこのように急激な変化は起こらないことが予測される。図2-3ではpH 8.4 (a)pH 11.5 (b)では250nmの負のORDの山が観察されるが β 構造では、226nm、ランダムでは205nmであり、これからは溶液内コンホメーションは明白ではない。重水中のIRスペクトルのアミドIが図2-7(c)で示したように再びわずかに $1750cm^{-1}$ と高くなるが、これからも明白ではないが、おそらくこれもランダムコイルにもとづくものであらうと思われる。以上から、pH 8.0以下で銅(II)イオンの作用により生成された β 構造は主鎖ペプチドNHへのCu(II)イオンの配位で再び崩壊され異なった分子形態へと変化して行くことが予想できるものと思われる。

3.3 家蚕フィブロイン-銅(II)錯体の固体の二次構造

フィブロイン水溶液と銅(II)イオンにより形成される溶液内高次構造の推定をさらに明白にするためフィルムの高次構造を詳しく述べてみる。図2-8はアミドI、アミドII、アミドIII図2-9はアミドVのフィブロインフィルム(a)および低pHで生成した銅(II)錯体フィルム(b)さらにpH 10.5で生成した赤紫色フィブロイン-銅(II)錯体(c)のIRスペクトルである。これから(a)(c)ではアミドIか、

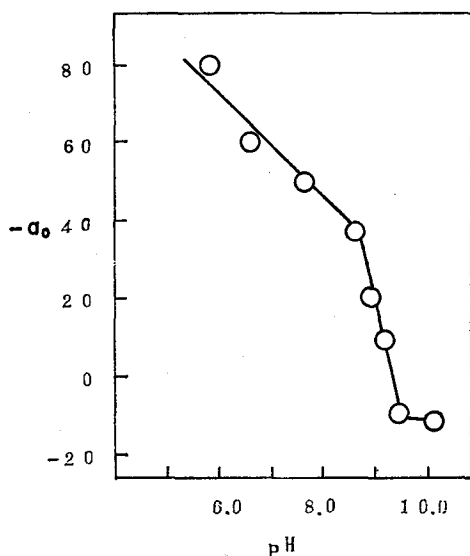


図2-7 フィブロイン-銅(II)水溶液の $-a_0$ とpHの関係
 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL} = 0.1$, $\mu = 0.1$ (KNO₃), 25°C

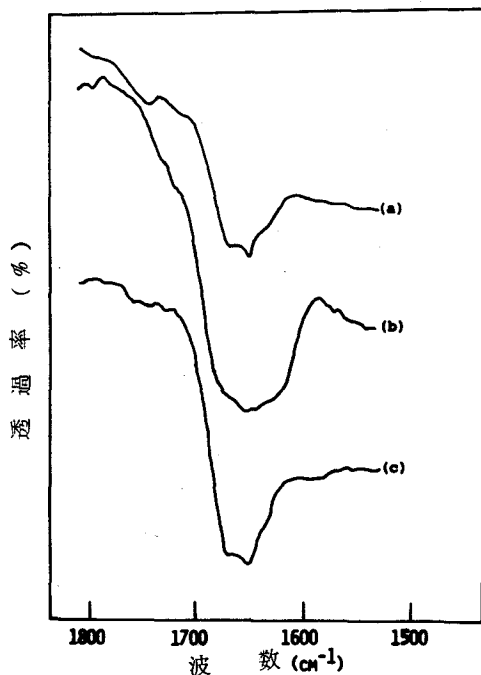


図2-8 フィブロインおよびその銅(II)錯体の重水溶液のIRスペクトル
 (a) フィブロイン(pD 7.0) (b) 銅(II)錯体(pD 6.8) (c) pD 9.0

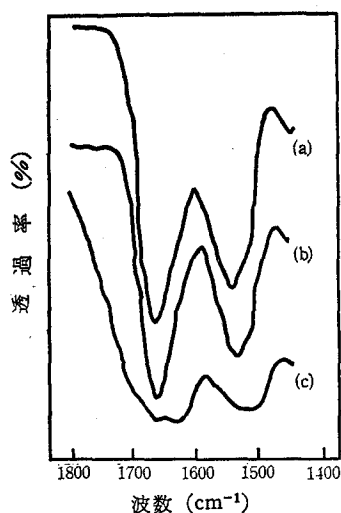


図2-9 フィブロインおよび銅(II)錯体の赤外吸収スペクトル
(a): フィブロイン (b): フィブロイン銅錯体Ⅱ (高 pH) (c): フィブロイン銅(II)錯体Ⅰ (低 pH)

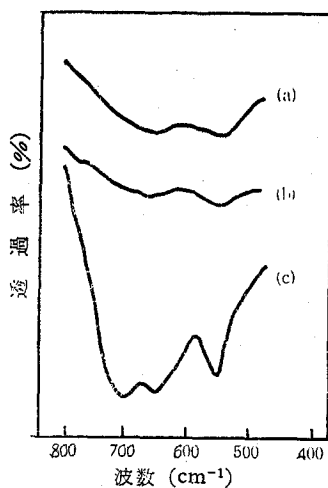


図2-10 フィブロインおよび銅(II)錯体の遠赤外吸収スペクトル
(a) フィブロイン (b): フィブロイン銅(II)錯体Ⅱ (高 pH) (c): フィブロイン銅(II)錯体Ⅰ (低 pH)

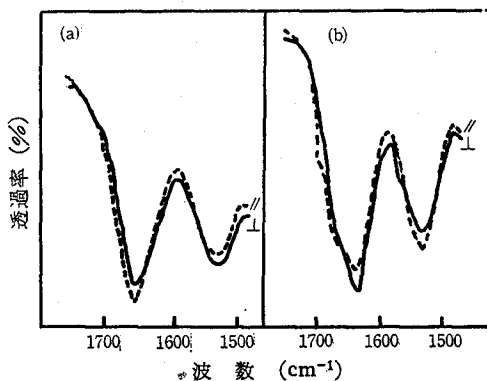


図2-11 フィブロインおよび銅錯体Ⅰの赤外二色性
(a): フィブロイン (b): 銅錯体Ⅰ (低pH)

表2-1 フィブロインおよび銅錯体の二次構造

	IR スペクトルの結果			IR スペクトルからの判定	X線回折結果
	アミドⅠ (cm⁻¹)	アミドⅡ (cm⁻¹)	アミドⅤ (cm⁻¹)		
フィブロイン	1665(⊥)	1535(//)	640	α またはランダム	α 型
フィブロイン { 銅錯体Ⅰ {	1690(//) 1630(//)	1525(⊥)	690	逆平行β構造	β 型
フィブロイン 銅錯体Ⅱ	1665(-)	1545(-)	640	ランダム	ランダム

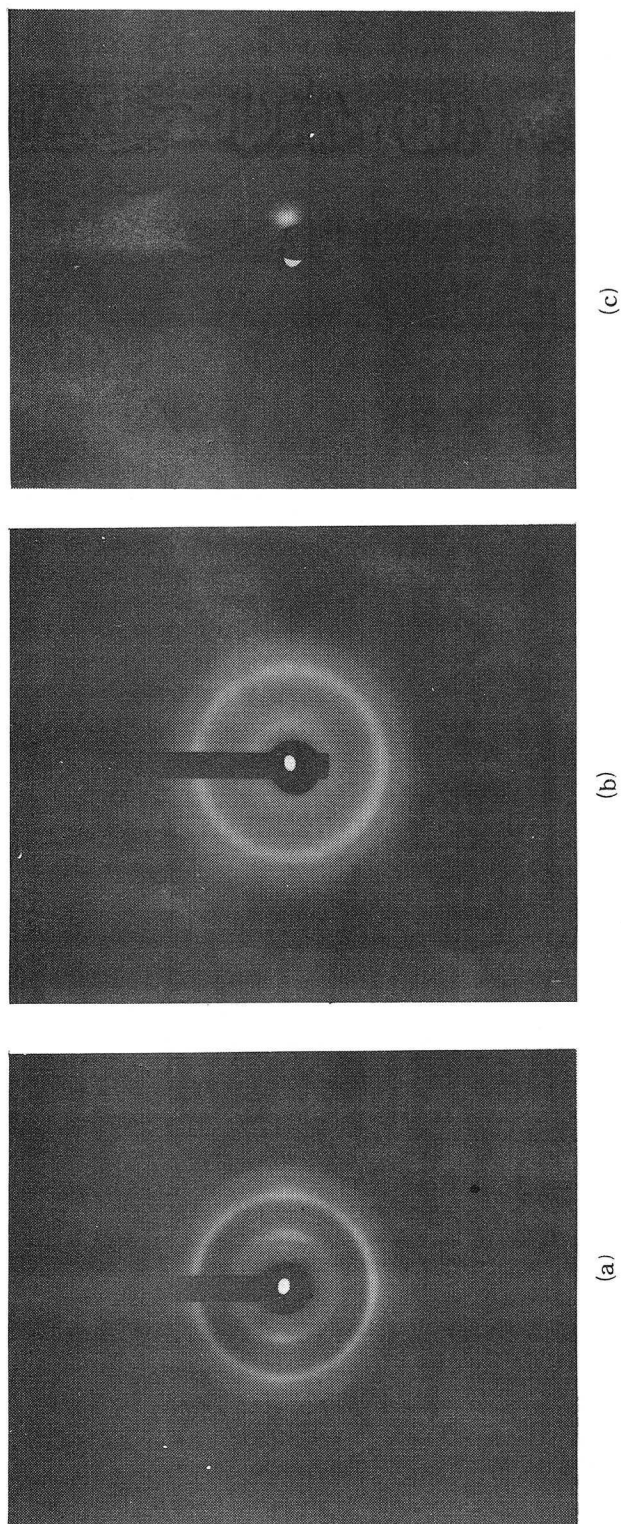


図 2-11 フイブロンおよびその銅(Ⅱ)錯体の X線回折写真

(a) フイブロン, (b) 銅(Ⅱ)錯体 (pH 8.0 以下で生成), (c) 銅(Ⅱ)錯体 (pH 8.5 以上で生成)

1660 cm^{-1} でランダム構造又は絹フィブロインの α 型構造と¹⁴⁾予測され、(b)は1680 cm^{-1} 構造であることが明らかである。¹⁵⁾ アミドⅡでは(a)1585, (b)1525, (c)1545, となった。また図2-9のアミドⅤは(a)(c)が、640 cm^{-1} , (b)が690 cm^{-1} でこれからも(a)はランダム又は α 型構造(b)は β 型構造であり(c)はランダム又は α 型構造ではないかと思われる。¹⁶⁾ 絹フィブロインの β 構造には繊維の平行 β 構造と逆平行 β 構造¹⁷⁾があることが予測されるが、これらについて赤外二色性より調べた。図2-10は同様のアミドⅠアミドⅡの赤外二色性を示した。これから(a)は1665(L)1585(∞)(b)では1690(∞), 1680(∞), 1525(L)で逆平行クロス β であることがわかった。また(c)は二色性を示さず(a)と異なる。従って(a)は α 型, (c)はランダムと考えられるこの区別はX線回折写真でさらに明白となった。図2-11に3種のフィルムのX線回折写真を示した。これから(a)は清水の α 型¹⁴⁾の写真と一致し、(b)は β 構造, (c)はランダム構造であることがわかった。以上固体二次構造についてまとめて表2-1に示した。

第 2 章 の ま と め

(1) フィブロイン銅(Ⅱ)錯体の配位構造

フィブロイン銅(Ⅱ)系の pH 滴定曲線、IR スペクトルなどから pH 8 以下での銅(Ⅱ)イオンとフィブロイン分子の結合は主としてフィブロイン分子中の低 pH 解離基 COOH などと、および $>\text{C}=\text{O}$ 基との間で起こり、pH 8 以上から主鎖ペプチドの $>\text{NH}$ のプロトンを脱離して $>\text{N}-\text{Cu}$ 結合の生成が起こる。さらに pH 10 以上では電子スペクトル、ORD、CD スペクトルなどから $[\text{Cu}(\text{N}_4)]$ 四配位、平面正方形配位構造を有するものと思われる。

(2) フィブロイン銅(Ⅱ)錯体の二次構造

フィブロイン CuCl_2 系の pH 8 以下の水溶液中の粘度変化 ORD の $-\alpha_0$ の変化から pH の上昇につれて分子はコンパクトに変化する。また重水溶液中の IR スペクトルのアミドⅠから β 構造の生成が認められた。 β の生成は約 1 時間で完了して、それ以上では会合によりついにゲル化する。このゲルの X 線回折写真、赤外二色性、遠赤外吸収スペクトルから Cross β 構造が確認された。また pH 8.4 以上におけるフィブロイン-銅(Ⅱ) 赤色錯体の場合結晶は認められず、ランダムな非晶構造であることがフィルムの X 線回折写真、IR スペクトルから明らかになった。

文 献

- 1) M. K. Kim, A. E. Martel; Biochemistry, 3, 1169 (1964).
- 2) Koltun, W. L., M. Fried, F. R. N. Gaurd; J. Am. Chem. Soc., 82, 238 (1960).

- 3) A. C. Jennigs; Australian J. Chem., 16, 1006 (1963).
- 4) J. F. Blount, H. C. Freeman, R. V. Holland, G. H. W. Milburn; J. Biol. Chem., 245, 5177 (1970).
- 5) 北条舒正、深津和彦、早川忠男、近藤慶之、日化、90, 827 (1969).
- 6) 北条舒正、深津和彦、早川忠男; 日化, 90, 823 (1969).
- 7) 河合恵、早川忠男、北条舒正; 日化, 92, 617 (1971).
- 8) A. E. Martell, M. Calvin; "Chemistry of the Metal Chelate Compounds" prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs. N.J. (1952).
- 9) H. C. Freeman; "Biochemistry of Copper" p77~113, Academic Press, Inc., New York (1966).
- 10) P. Crabbe, "ORD and CD in Biochemistry" Academic Press, Inc., New York (1972). p129.
- 11) 河合恵; 信州大学卒業論文 (1969).
- 12) 飯塚英策; 生化学、39, 205 (1967).
- 13) M. K. Kim, A. E. Martell; J. Amer. Chem. Soc., 88, 914 (1966).
- 14) 清水正徳; 蚕糸試報, 10, 475 (1941).
- 15) 宮沢辰雄; 化学と工業、15, 137 (1962).
- 16) T. Miyazawa, Y. Masada, K. Fukushima; J. Polymer. Sci. A-1S. 62, (1962).
- 17) A. Wada, M. Tsuboi, E. Konishi, J. Phys. chem., 65, 568 (1960).

第3章 銅(Ⅱ)イオンの存在下、低pH領域での 家蚕フィブロイン水溶液のゲル化

第1節 緒 言

第2章でpH 8.0 以下では銅(Ⅱ)イオンはフィブロイン分子中の COOH 等の低pH解離基や $>\text{C}=\text{O}$ と弱い配位を起こし、ランダムコイルから逆平行 β へと変性していく。そしてついにゲル化して析出してくることが明らかになった²⁾。このpH領域でのフィブロイン分子の銅(Ⅱ)、亜鉛(Ⅱ)の会合については、林の光散乱による研究¹⁾があるが、二次構造については明白でない。ここではフィブロイン水溶液中に銅(Ⅱ)イオンを存在させ生成するゲル化の速度、程度について銅(Ⅱ)イオン含量、系のpHについて詳しく調べた。これは、タンパク質の金属イオンによる変性機構を考える上でも興味深い問題と思われる。

第2節 実 験

2.1 フィブロイン水溶液の調製

第1章と同様にマユを精製した純フィブロインを9.3 Mのリチウムプロマイド水溶液に溶解後透析して $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (タンパク質濃度 0.25%) のフィブロイン水溶液を調製した。

2.2 フィブロイン-銅(Ⅱ)錯体の生成

2.1で調製した溶液を第1章とまったく同様にしてフィブロイン対銅(Ⅱ)イオンのモル比 25対1, 20対1, 5対1で混合して0.1 NのKOHで所定のpHに合わせ25℃の恒温槽中で静置して以下の実験に用いた。

2.3 ゲル化の観察

2.2で調製した溶液のゲル化の様子は溶液を試験管型のガラスセルに入れ、島津スペクトロニック20でD 400の経時変化を測定した。

2.4 ゲルの重量とフィルム化

2.2で調製した試料を75時間、145時間静置させ生じたゲルを東洋口紙No. 5 Cで吸引口過して余剰イオンが検出されなくなるまで、水洗し乾燥してその重量を測定した。口紙上のゲルはフィルムとなっているのでこれをはがせばゲルのフィルムが得られる。

2.5 銅(Ⅱ)イオンの脱離

生成したゲルに0.1 MのEDTA溶液で処理し、以下2.4と同様にした。

2.6 IRスペクトルの測定

2.4で得たフィルムのIRスペクトルを第2章と同様に $800 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ まで測定した。 β 構造にもとづく吸収は 690 cm^{-1} に生じ、 β の含量の変化は $D 690/D 640$ で各試料について求めた。

2.7 X線回折

2.4で得たフィルムのX線干渉強度曲線を理学電機株式会社製、自動記録式X線回折装置を用い

てX線ディフラクトメーターで測定した。

2.8 粘度測定

フィブロイン銅(II)イオン混合系のゲル化までの粘度の変化を観察するため、フィブロイン対銅(II)イオンを10対1、および13対1で混合し、硝酸カリウムでイオン強度を0.1に保ち、 25 ± 0.2 ℃の恒温槽中で静置してオストワル度粘度計で還元粘度 η_{sp}/C ($C=0.098/100g$) の経時変化を測定した。

第 3 節 結 果 と 考 察

3.1 銅(II)イオンの存在によるフィブロイン水溶液からのゲル化

図3-1にフィブロイン対銅(II)イオンをモル比で25対1(A)、10対1(B)で混合した系の各pHにおける D_{400} の経時変化を示した。(A)ではpH6.5をピークに26時間位から濁りが生じてくる。濁りの最も強くでるpH範囲は、56時間(c)76時間(d)となるにつれて低pH側に移動してpH6.0になって落ちつく。しかしpH6.0以下でも120時間(e)では濁りを生じ出しpH6.0前後と同様の濁りを示すようになる。(B)に示したように系の銅(II)イオン濃度が高くなると濁りを生ずるまでの時間は減少してpH6.0付近の一定濁度に達するまでの時間が短縮される。このpH領域ではゲル化速度が銅(II)イオン濃度によって影響されることが観察された。しかし(A)と(B)との濁度の差は認められず低pH領域におけるゲル化は銅(II)イオン濃度によっては影響を受けない。図3-2は銅(II)イオンを添加せず硝酸を用いて系のpHを変化させた場合である。濁りが最も強く現われるpHは5.0以下で銅(II)イオンを添加した系と比較し

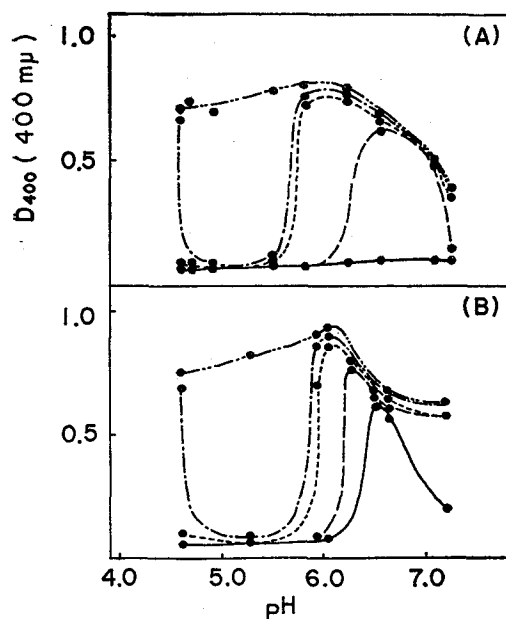


図3-1 銅(II)イオン存在下での
 D_{400} と pH の関係

(a) : 3 hr (b) — , 26 hr

(c) : , 53 hr

(d) : - - - , 76 hr

(e) : - - - - , 120 hr

(A) : $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 1 : 25

(B) : 1 : 10 $\mu=0.1(KNO_3)$ 25℃

て低い。したがって、図3-1で観察された pH 6.0 以下の低 pH 側に生ずる濁度は硝酸第2銅イオンの示す酸による作用と考えられる。図3-3は各 pH で75時間静置して生成したゲルの重量を系の pH に対してプロットしたものである。これから銅(II)イオン濃度の影響はまったく見られない。また図3-1の結果と類似して pH 6.8 から 7.0 付近に最もゲル量の多い点が存在するが、正確に D_{400} による結果と比較してゲル重量のピークは0.5 だけ高 pH に観察された。これはゲル粒子の小さいものが口紙を通過したためと思われる。

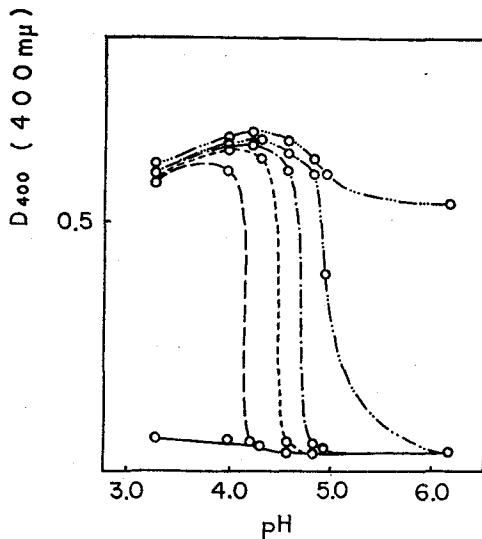


図3-2 HNO_3 存在下でフィブリン水溶液の D_{400} と pH との関係

- (a): 3 hr (b): 26 hr
(c): 53 hr (d): 76 hr
(e): 120 hr (f): 120 hr

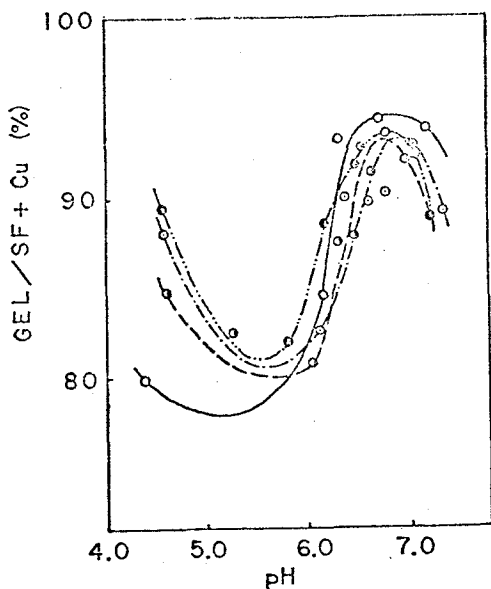


図3-3 銅(II)イオンの存在でゲル化させたフィブリンの重量と pH の関係

- $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}}$ ● : 1:25
○ : 1:20, ⊙ : 1:10
○ : 1:5,

3.2 ゲルの二次構造

図3-4はフィブロイン対銅(Ⅱ)イオンを5対1, 10対1, 25対1で混合してpH6~7で調製した系から生じたゲル、およびEDTAにより生じたゲル中の銅(Ⅱ)イオンを脱離したゲルの800~400 cm^{-1} のIRスペクトルである。また表3-1にはIRスペクトルから β 構造にもとづく690 cm^{-1} の吸光度 D_{690} と D_{640} の比を各試料について示してある。これから690 cm^{-1} の強度にはいずれの試料でも変化は見られず、 D_{690}/D_{640} はすべて3.3~3.5の値を示した。したがって β の含有率には変化がないことを示している。図3-5は25:1で混合した溶液からゲル化したフィルムおよびその脱銅(Ⅱ)イオン化したフィルムのX線ディフラクトメーターによるX線干渉強度曲線である。9.8°に観察される β 構造にもとづく強度にはほ

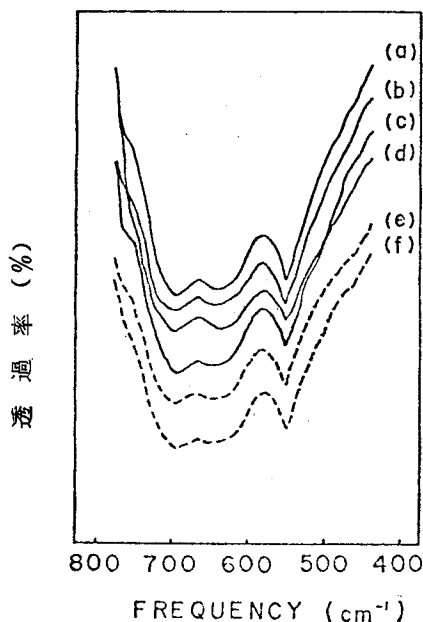


図3-4 銅(Ⅱ)イオンの存在、不存在下でのフィブロイン水溶液から種々の条件で析出させたゲルの赤外吸収スペクトル

(a): 1:25, pH6.4 (b): 1:10, pH 6.3
(c): 1:10 pH 7.2 (d): 1:5 pH 6.2

表3-1 フィブロイン溶液からゲル化したフィルムの D_{660}/D_{640}

フィブロイン とCu(Ⅱ)イオン のモル比	pH	D_{660}/D_{640}	
		フィブロイン Cu(Ⅱ)ゲル	Cu(Ⅱ)イオン を除いたゲル
25:1	5.8	3.5	3.5
	6.2	3.5	3.4
	7.1	3.5	3.2
	7.2	3.5	3.5
10:1	4.6	3.4	—
	4.1	3.5	3.5
	6.3	3.5	3.5
	6.5	3.5	3.5
	6.6	3.4	3.5
	7.2	3.5	3.5
5:1	4.4	3.4	—
	6.3	3.4	3.5
	9.3	3.4	—
	6.4		3.5

とんど変化が見られずIRスペクトルの結果とよい対応を示している。いずれの試料でもEDTAを加え銅(Ⅱ)イオンを除いてもゲル中の β 構造の変化は起こらなかった。また金属イオン濃度を変化させても同様の結果を示した。したがってゲル化したフィブロイン中の β 構造の含有量はゲル生成時のpH、銅(Ⅱ)イオンの濃度によっても変わらず銅(Ⅱ)イオンの作用はゲル生成の促進作用に間接的に寄与していることが判明した。ここに得られた β 構造は第2章に述べたよう

に、赤外二色性からいずれも逆平行型構造をもつことが認められた²⁾。

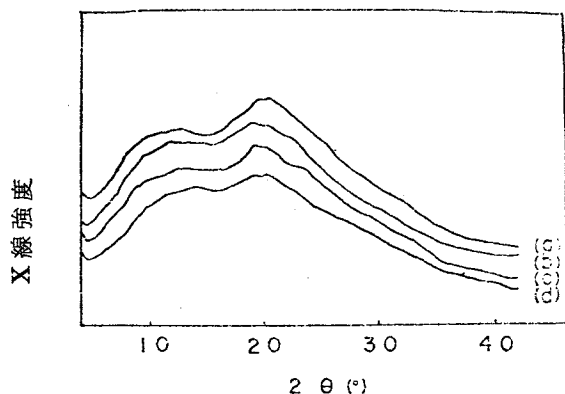


図3-5 銅(Ⅱ)イオンの存在、不存在下でのフィブリン水溶液からゲル化したゲルフィルムのX線干渉強度曲線
(a):1:25, pH 7.2, (b):1:25 pH 6.2, (c) (a)(b)よりCu(Ⅱ)イオンをEDTAにより除いたフィルム

3.3 ゲル化までのフィブリン溶液の粘度変化とゲル化機構

図3-6はフィブリン対銅(Ⅱ)イオンを10対1(a)、13:1(b)で混合しpH 6.3~6.8に調製した系の還元粘度 η_{sp}/C の経時変化である。これから銅(Ⅱ)イオン混合系の η_{sp}/C は1.0から1.5時間で(a)(b)いずれも時間とともに粘度は、低下して最低点に達する。この谷のできる時間はゲル化を生じやすい系、すなわち銅(Ⅱ)イオンの濃度が高く、pHが6.6に近いものほど短時間側に存在する。ゲル中の β 構造の含有率が3.2で述べたようにほぼ一定であることから、絹フィブリンのランダムな分子状態から β 構造の生成のためにコンパクトな分子状態になるものと予想され粘度が低下し、最低点では β 構造の生成が完了するものと考えられる。最低点を通過すると再び粘

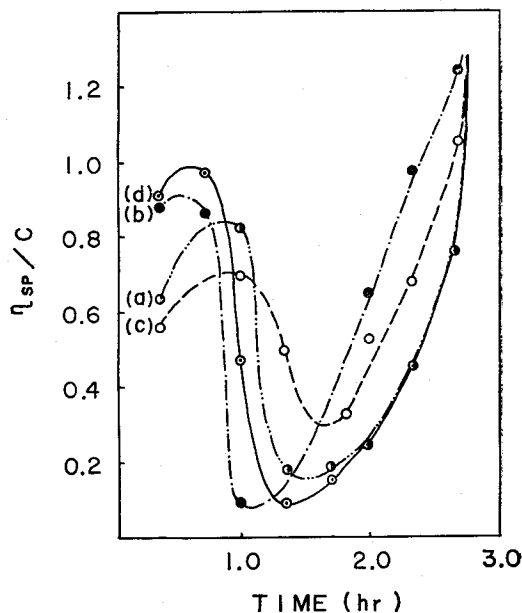


図3-6 Cu^{2+} の存在下でのフィブリン水溶液の粘度の経時変化
[Cu^{2+}]/[SF] 1:10 pH 6.3(a), 6.5(b), 1:13 pH 6.3(c) pH 6.8(d)

度は上昇しはじめ、ついにゲル化する。この粘度の上昇部分は、おそらく、 β 構造を含むフィブリン分子の会合によるものと思われる。しかしこれらの結果をより明らかにするためには、さらに溶液中の分子形態に対する深い研究に待たねばならない。なお銅(II)イオンを含まないフィブリンのみでの系では、粘度の変化が生ずるまでにかなりの時間を要するため、この時間内での変化はほとんど起こらない。

図3-7はフィブリン(a),(b),(c)、フィブリン対銅(II)イオンが10対1の混合系(d),(e),(f)の低pH側の η_{sp}/C とCの関係の経時変化を示したものである。これから、フィブリンのみの曲線、(a)~(c)と比較して、銅(II)イオン混合系(d)~(f)ではいずれの場合も粘度は低い値を示し、決して高くはならない。このことから銅(II)イオンはフィブリン分子と分子間の橋かけを形成する可能性は極めて少ないものと考え

られる。既報に述べたようにpH滴定曲線からpH 8.0以下のゲル生成領域でも銅(II)イオンによるプロトンの放出促進効果が見られることから、このpH領域で解離可能な残基、たとえばカルボキシル基、または $>C=O$ など銅(II)イオンが作用し逆平行 β 構造の形成を促進し、ひいては β 構造の会合をも促進する効果をつかさどることが予測され、銅(II)イオンはpH 8.0以下の領域でフィブリン分子のランダム $\rightarrow\beta$ 変性を促進する効果をもつことが明らかになった。

第 3 章 の ま と め

銅(II)イオンの存在によるフィブリン水溶液からのゲル化を系のpH、銅(II)イオン濃度を変えて観察した。その結果、一定銅(II)イオン濃度ではpH 6.5付近でゲル化が最も起こりやすく、銅(II)イオン濃度が増すとゲル化速度が大きくなる。これは生成ゲルの重量からもほぼ同様のことが明らかになった。また生じたゲルのIRスペクトル、X線回折からいずれも逆平行 β 構造のゲルを生じ、 β 構造の組成の変化は認められなかった。またEDTAにより脱銅(II)イオン化をしても変化は見られなかった。フィブリン-銅(II)イオン混合溶液の η_{sp}/C の経時変化からは粘度は一たん低下して再び上昇し、ついにゲル化するという現象が観察されたが、 η_{sp}/C の最低点までの時間はゲル化しやすい試料ほど短時間側に存在した。この点は β 構造の完成点と思われ、以

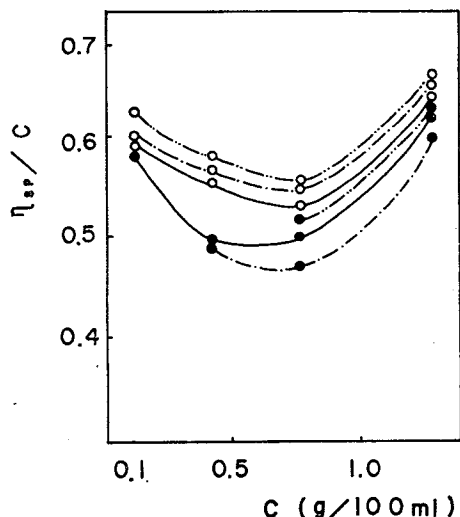


図3-7 フィブリン水溶液の種々の条件下での還元粘度とCの関係

● Cu^{2+} 存在, ○ Cu^{2+} 不存在, pH 6.1: —, 18 hr; --- 38 hr; - · - 62 hr $T_{\text{Cu}^{2+}}/T_{\text{HL}} = 0.1$
 $\alpha = 0$

後 β 構造を含む、フィブリンの会合が起こるものと予想された。この粘度の低下および上昇度は銅(II)イオン濃度、pHに依存した。以上から銅(II)イオンはフィブリン分子のランダム $\rightarrow\beta$ の転移反応の変性速度の間接的促進効果をすることが明らかとなった。

文 献

- 1) 林舒勝哉; 日化, 78, 1485(1957).
- 2) 北条舒正、白井汪芳、高山公子、大和公子; 工化 72, 470(1969).
- 3) M.K.Kim, A.E.Martel; J.Amer. Chem. Soc., 88, 914(1966).

第4章 柞蚕フィブロイン-銅(Ⅱ)錯体の 生成と二次構造

第 1 節 緒 言

家蚕フィブロイン水溶液と銅(Ⅱ)イオンとの反応から、pHによって銅(Ⅱ)イオンの作用は酸、中性とアルカリ側で著しく異なった二つの作用をすることが明らかとなったが、本章ではアラニン残基を多く含み、ヘリックス構造を含む柞蚕フィブロインを水溶液として、これと銅(Ⅱ)イオンとの反応を試みた。しかしヘリックス構造を含む柞蚕フィブロインは水溶液で β 構造に転移しやすく、本研究では β 構造を含む柞蚕フィブロインと銅(Ⅱ)イオンとの反応となった。この銅(Ⅱ)錯体の生成および二次構造について述べる。

第 2 節 実 験

2.1 柞蚕のフィブロイン水溶液

シナ柞蚕の熟蚕期に解剖し絹糸腺を取り出し、純水で水洗後20℃以下で風乾した試料0.78gを純水25mlに浸漬し、溶解する。フィブロインの平均残基分子量を78として約 2×10^{-2} mol/lの水溶液を調製した。

その他本章で用いた試薬はすべて市販1級又は特級品をそのまま用いた。

2.2 柞蚕フィブロイン-銅(Ⅱ)錯体水溶液の調製

2.1で調製した柞蚕フィブロイン水溶液は、銅(Ⅱ)イオン、硝酸カリウムなどの中性塩で塩析を起こし、ゲル化する。しかし先に水酸化カリウムを加えておくと、塩析しない。この方法によって、 2×10^{-2} mol/lの柞蚕フィブロイン水溶液5mlをすり合せせんつきの試験管に 5×10^{-2} Nの水酸化カリウムを0～3.0 mlまで15区分して加えた。それぞれには全量を10 mlとしたときに、イオン強度が0.1となるように2 mol/lの KNO_3 を加え、さらにフィブロイン対銅(Ⅱ)イオンが10:1となるように $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液を加え全量を純水で10 mlとした。これらはすべて約24時間室温で平衡に達せしめた。また銅(Ⅱ)イオンを加えないで他はまったく同一組成の溶液も調製し、これをブランク試料とした。表4-1に銅(Ⅱ)錯体溶液の組成を示した。

2.3 pH滴定曲線

第1章とまったく同様にしてpH滴定曲線を作成した。

2.4 可視紫外スペクトルの測定および旋光分散と円偏光色性

表4-1の溶液のORD、CD、UVを日本分光株式会社製ORD-UV5型自記旋光分散計にて測定した。

表4-1 柞蚕フィブロイン-銅(Ⅱ)錯体溶液の組成

$2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 柞蚕フィロイン (mℓ)	2 mol/l 硝酸カリウム (mℓ)	$5 \times 10^{-2} \text{ N}$ 水酸カリウム (mℓ)	$2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 硝酸銅(Ⅱ) (mℓ)	純 水 (mℓ)
5.0	0.5	0.	0.5	4.0
5.0	0.5	0.2	0.5	3.8
5.0	0.5	0.3	0.5	3.7
5.0	0.5	0.4	0.5	3.6
5.0	0.5	0.5	0.5	3.5
5.0	0.5	0.6	0.5	3.4
5.0	0.5	0.7	0.5	3.3
5.0	0.5	0.8	0.5	3.2
5.0	0.5	0.8 ₅	0.5	3.1 ₅
5.0	0.5	0.9	0.5	3.1
5.0	0.5	1.0	0.5	3.0
5.0	0.5	1.1	0.5	2.9
5.0	0.5	1.3	0.5	2.7
5.0	0.5	1.5	0.5	2.5
5.0	0.5	1.7	0.5	2.3
5.0	0.5	1.9	0.5	2.1
5.0	0.5	3.0	0.5	1.0

2.5 透析と製膜

各試料を円筒セロファンチューブに入れ純水で約一週間はげしく水を交換して透析し、濃縮シクロム板上で 30°C でフィルムとした。ゲル化した試料についてはそのまま口別して乾燥してフィルムとした。

2.6 赤外吸収スペクトルの測定

第2章と同様にフィルムをそのまま透過法で測定した。

2.7 X線回折

第2章と同様に回折写真を撮影した。

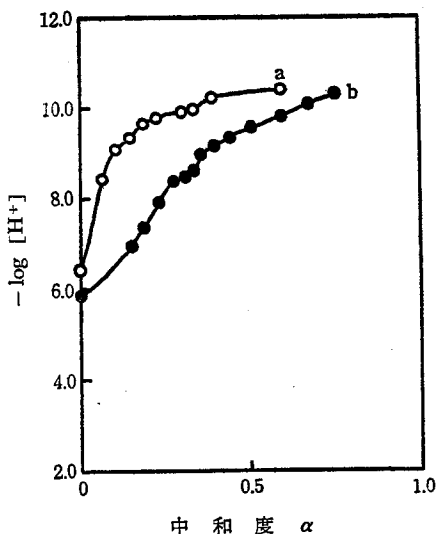
第3節 結果と考察

3.1 柞蚕フィブロインの水溶液と銅(Ⅱ)イオンとの錯体生成

図4-1は柞蚕フィブロイン(a)、および柞蚕フィブロイン-銅(Ⅱ)イオン混合系(b)のpH滴定曲線である。家蚕フィブロインの場合と同様に滴定の初期からpHの降下が見られ、錯生成が認められる。(b)の銅(Ⅱ)イオン混合系では第1ブレイクのpH 8.3まではゲルを生ずる。銅(Ⅱ)イオンを混合してからゲル生成までの時間は家蚕フィブロインと比較して短かく、ゲルを生成しやすいことを示

している。pH 8.3 以上の第 2 ブレイクを生ずる部分からは溶液は赤紫色を呈しビユーレットの生成反応が見られる。

図 4-2 は柞蚕フィブロイン (a)、フィブロイン-銅(II)イオン混合系 (c)、(d) の可視紫外スペクトルである。(a) (b) ではこれらの領域にはまったく吸収は示さないが、フィブロイン-銅(II)混合系では pH 8.4 (c) では $\lambda_{\max}$ 550 nm 付近に $\log \epsilon$ 1.05 の新しい吸収帯が現われる。これは pH 9.7 (d) で $\lambda_{\max}$ 540 nm にレッドシフトし $\epsilon_{\max}$ もわずかに増大して $\log \epsilon$ 1.06 となる。それ以後は pH によってこ



a: 柞蚕フィブロイン

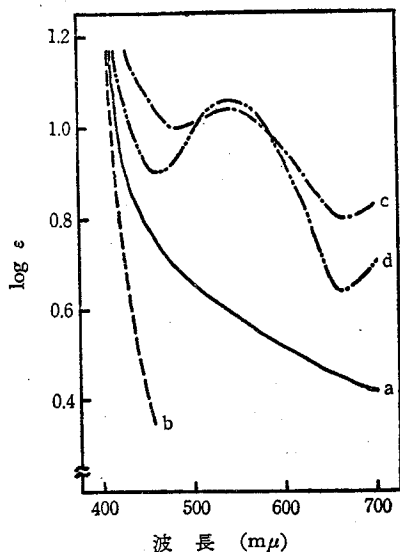
b: 柞蚕フィブロイン-銅(II)イオン混合系

$$\text{中和度 } \alpha = \frac{5 \times 10^{-2} \times a}{2.5 \times 10^{-2} \times 5.0}$$

a: 加えたアルカリの ml 数。

モル比: 柞蚕フィブロイン: 銅(II)イオン = 10:1

図 4-1 柞蚕フィブロイン、柞蚕フィブロイン-銅(II)イオン混合系の pH 滴定曲線



a: 柞蚕フィブロイン, pH 5.8

b: 柞蚕フィブロイン, pH 10.3

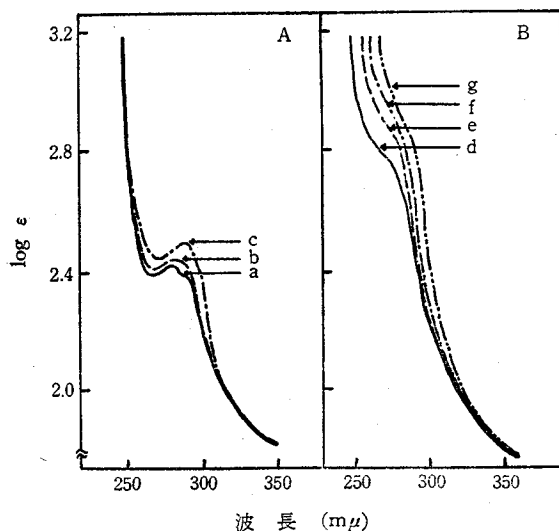
c: 柞蚕フィブロイン-銅(II)混合系, pH 8.4

d: 柞蚕フィブロイン-銅(II)混合系, pH 9.7

図 4-2 柞蚕フィブロイン、柞蚕フィブロイン-銅(II)混合系の可視吸収スペクトル

の吸収は変化しない。これは第 2 章ですでに述べたように主鎖ペプチド $>NH$ 基と Cu^{2+} の配位 $>N:Cu$ により生ずる $d-d$ 配位子場吸収帯と考えられる。これは家蚕フィブロインの $\log \epsilon$ 2.2 より小さく錯生成反応は家蚕フィブロインより起こり難く、安定性は低いものと思われる。図 4-3 はフィブロインおよびフィブロイン-銅(II)イオン系の紫外吸収を示した。柞蚕フィブロインの場合と同様に pH 5.9 (a) では 273 nm にチロシン残基の OH 基に基づく吸収が生じ pH 9.7 付近 (b) から 293 nm にシフトして $\epsilon_{\max}$ を増大して pH 10.3 付近でほぼ一定

となる。これは家蚕の場合と同様にチロシン残基OHの解離にもとづき $\epsilon_{\max}$ は家蚕フィブロインと同様である。銅(II)イオン混合系(d)~(g)では波形は変化して $\epsilon_{\max}$ はいちじるしく増大する。pHが高くなるにつれ、さらに $\epsilon_{\max}$ が増しブルーシフトするが293 nmまでは移動しない。これも家蚕の場合ときわめて類似した。



A: 柞蚕フィブロイン
pH— a: 5.9, b: 9.7, c: 10.3
B: 柞蚕フィブロイン-銅(II)系
pH— d: 8.5, e: 8.9, f: 9.0, g: 11.0

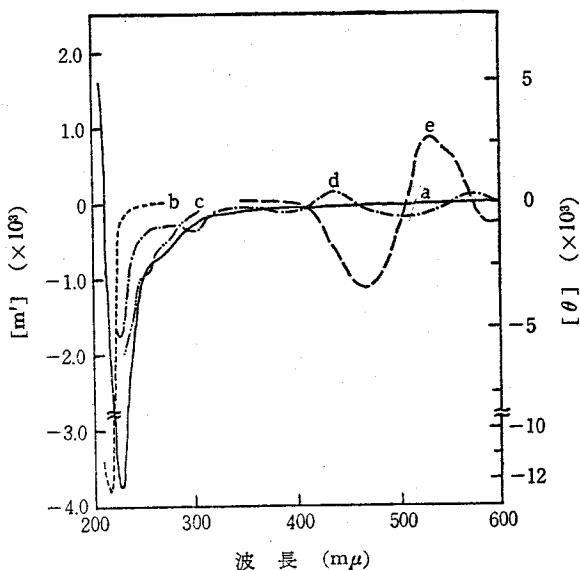
図4-3 柞蚕フィブロイン, 柞蚕フィブロイン-銅(II)系のUV スペクトル

3.2 旋光分散と円偏光二色性

図4-4は柞蚕フィブロイン(a), (b), (c)および柞蚕フィブロイン-銅(II)イオン系(d), (e)のORD, CD曲線である。

pH5.9におけるフィブロインのORD曲線は600nmから300nmまでは単純分散を示し、226nmに負の山が観察される。またCD曲線では217nmに負の山が観察されることからこゝで用いたフィブロインは β 構造をもつことがわかる。

226nmのtroughから $\alpha\beta$ を求めると約45%となる。pH 10.3の柞蚕フィブロインはORD(c)が塩の効果で不明だが、左旋性がかなり減少してランダム構造が増加していることが予測される。



a: 柞蚕フィブロイン, pH 5.9, ORD
b: 柞蚕フィブロイン, pH 5.9, CD
c: 柞蚕フィブロイン, pH 10.3, ORD
d: 柞蚕フィブロイン-銅(II)混合系, pH 9.7, ORD
e: 柞蚕フィブロイン-銅(II)混合系, pH 9.7, CD

図4-4 柞蚕フィブロイン, 柞蚕フィブロイン-銅(II)混合系のORDとCD

pH 9.7 の銅(II)混合系の ORD (d) では 580 nm、430 nm に正の山、500、400 nm に負の山が観察される異常分散を示す。さらに CD (e) では 530 nm に正の山、470 nm に負の山がみられ、いずれも図 4-2 で示した可視スペクトルと対応している。この Cotton 効果はポリ-L-アラニン、ポリ-DL-アラニン、オリゴアラニン、家蚕フィブロイン-銅(II)高 pH 錯体の場合と一致する。400 nm 300 nm 間の CD が O における ORD 曲線の Moffit Yang-Plot から $b_0 = 0$ 、 $a_0 = 0 \sim -10$ の値が得られ、 α -ヘリックスは認められない。

3.3 柞蚕フィブロイン-銅(II)錯体フィルムの二次構造

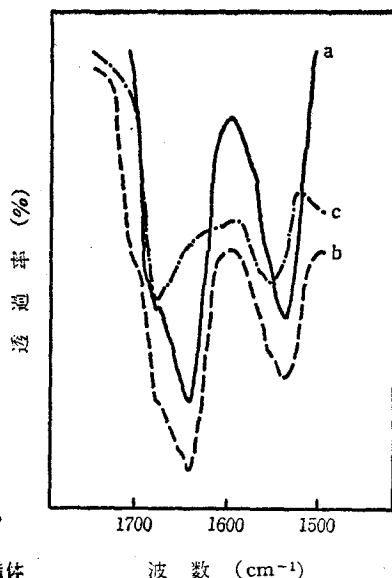
図 4-5 はフィブロイン(a) および pH 7.0 以下で生成した錯(II)錯体ゲル(b)、pH 10.3 で生成した赤色錯体フィルム(c) の IR スペクトルを示した。(a)、(b) ではアミド I 1630 cm^{-1} 、で β 構造が含まれる。しかし(c) では 1660 cm^{-1} に存在し ORD から α -ヘリックスは含まれないのでランダム構造をもつことがわかる。図 4-6 は図 4-5(b) のポリビニルアルコール混合液で延長したフィルムの赤外二色性である。これから 1690 cm^{-1} (⊥)、 1630 cm^{-1} (//)、 1540 cm^{-1} (⊥) で逆平行 β 構造であることが明らかとなった。図 4-7 は X 線回折写真であるが、フィブロイン (a) pH 7 以下で生成したゲル (b) はいずれも β 構造を示す。

a: 柞蚕フィブロイン

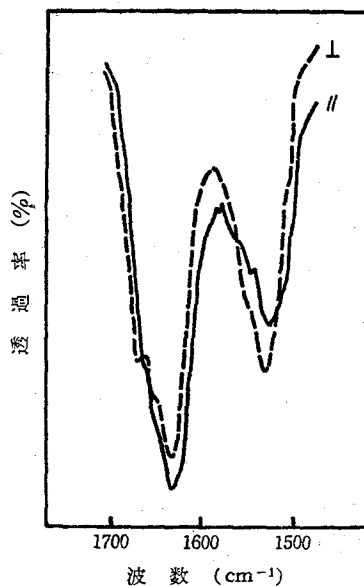
b: 柞蚕フィブロイン-銅(II)混合溶液から生成したゲル、pH 7.0

c: pH 10.3 以上で生成した柞蚕フィブロイン-銅(II)錯体

図 4-5 柞蚕フィブロイン、柞蚕フィブロイン-銅(II)錯体の IR スペクトル



柞蚕フィブロイン銅(II)混合系から pH 7.0 以下で生成したゲルの IP 二色性



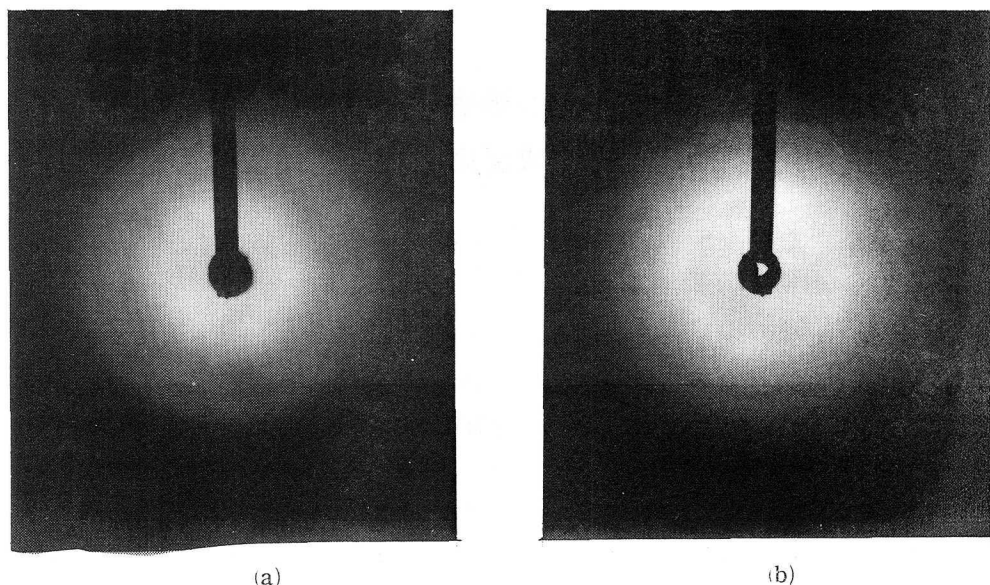


図 4-7 柞蚕フィブロインおよび銅(II)イオンの存在下で生成したゲルのX線回折写真

(a) 柞蚕フィブロイン (b) ゲル

第 4 章 の ま と め

β 構造を含む柞蚕フィブロイン水溶液と銅(II)イオンの反応を種々の pH で行ない、錯生成の確認、溶液の二次構造、錯体溶液から生成したフィルムの二次構造を調べたが、pH 8.3 を境に家蚕フィブロインと同様に二つの状態が観察される。すなわち pH 8.3 以下で生じたゲルは逆平行 β 構造で pH 8.3 以上では 540 nm に $\lambda_{\max}$ をもち ORD、CD ではこの吸収にもとづく Cotton 効果と吸収が生ずる。この位置は家蚕フィブロイン、ポリ-L-アラニン、等のモデル化合物の銅(II)錯体と一致し、主鎖タンパクの不整性と銅(II)錯体の平面構造にもとづくものと思われる。可視部 d-d の $\lambda_{\max}$ は家蚕より $\epsilon_{\max}$ が小さく、家蚕より銅錯体の安定性は低いものと思われるが、これは β 構造をもつためと思われる。すなわち家蚕のランダム構造の方がより銅(II)錯体のつくるランダム構造を形成しやすいと思われる。

文 献

- 1) 近藤慶之、平林 潔、飯塚英策、呉 祐吉; 織学誌、23, 199, 204, 311(1967)。
- 2) 北条舒正、白井汪芳; 工化、72, 470(1969)。
- 3) 北条舒正、深津和彦、早川忠男; 日化、90, 823, 827(1969)。
- 4) 河合 恵; 信州大学繊維学部 卒業論文 (1969)。

第5章 家蚕フィブロイン繊維と金属アンミン錯体水溶液の不均一錯生成反応と金属錯体繊維の性質

第1節 緒 言

第1章から第4章で述べたように絹フィブロイン水溶液と銅(II)イオンの反応から、系のpHによって、かなり異なった錯体生成が考えられ、主鎖ペプチド結合への配位はpH 8.5以上でないと起こらないことが明らかになった。従って低pH領域における反応ではフィブロイン分子中のカルボキシル基などの低pH解離基およびペプチドカルボニル基への弱い配位が起こる。そのために一般に結合濃度は低いことが予想される。絹繊維の強度や耐薬品性を改質したり、染色性に特異性をもたせるために種々の金属イオンによる処理が行なわれているが、低pH領域における処理では吸着量も少なく、金属イオンの効果を十分議論することは難かしい。^{1) 2)}そこで高pH領域での処理を試みた。第2篇で述べたようにアルカリ領域で錯生成する系での不均一反応では金属アンミン錯体水溶液を用いるのが便利である。本章では種々の金属アンミン錯体水溶液中で家蚕フィブロイン繊維を処理し、吸着挙動および繊維の性質について詳しい検討を加えた。

第2節 実 験

2.1 絹フィブロイン繊維の精製

信州大学繊維学部で生産された繭から繰糸した21デニールの生糸を常法によって糸質が乱されないように注意して精練した。

2.2 金属アンミン錯体溶液の調製

2.2.1 錯体濃度の異なった銅(II)アンミン溶液

$2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を1, 5, 10, 20 ml それぞれ別々に100 ml の三角フラスコに入れ、全量を60 ml としたとき、系のイオン強度が0.1になるように 2 mol/l の硝酸カリウムをそれぞれに加える。次に純水および1 N のアンモニア水を用いて系のpH約10.5付近になるように調整した後、純水で全量を60 ml とした。

2.2.2 pHの異なった銅(II)アンミン水溶液

2.2.1とまったく同様の組成の溶液でpHを10.0～11.4までの範囲でpHを変化させた溶液を調製した。

2.2.3 アニオンの異なった銅(II)アンミン錯体水溶液

金属アンミン錯体は生成時に用いる銅(II)塩によって生成する $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+} \text{X}_2$ の X_2 が異なることが知られている。このような X_2 の異なった銅(II)アンミン錯体水溶液を調製した。すなわち $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液を2 ml づつ、100 ml 三角フラスコに別々にそ

れぞれ加える。イオン強度を0.1にするために KNO_3 , K_2SO_4 , KNO_3 , CH_3COOK を用いてそれぞれ加えて、全量を純水で60 mlとし、pHすべて10.5に調製した。

2.2.4 金属の種類の異なった金属アンミン錯体水溶液の調製

均一溶液の得られる銅(II)、ニッケル(II)、亜鉛(II)、銀(I)アンミン錯体水溶液を調製した。すなわち、0.5 mol/lの金属硝酸塩、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 の水溶液を4 ml、別々の100 mlの三角フラスコに入れ、 KNO_3 , 1 Nアンモニア水を加えてイオン強度0.1、pH 11.0~11.4の水溶液をそれぞれ調製した。

2.2.5 低pH領域における金属アコ錯体水溶液

金属アンミン錯体水溶液との不均一錯生成反応との比較のため、北条によって、試みられた処理を行なった。それぞれの金属硝酸塩水溶液もイオン強度0.1で作製した。

2.2.6 金属イオンを含まない水溶液

2.2.1~2.2.5とまったく同様の組成で金属塩のみを加えない溶液も調製した。

2.3 フィブロイン繊維と金属アンミン錯体水溶液の反応

2.2で述べたそれぞれの溶液にフィブロイン繊維0.512 g (—Gly—Ala—と仮定して 4×10^{-3} molに相当する)を浸せきし良く振りまぜ、25℃、40℃の恒温槽中で約48時間密栓して放置する。処理後、同一pHのアンモニアを含む水溶液で完全に金属イオンが検出されなくなるまで洗浄し、アンモニア臭がなくなるまで室温で冷風をあてて乾燥し、さらにこれを30℃で76時間真空乾燥して水分率をできるだけ少なく保つようにする。

2.4 処理溶液のpH測定

処理溶液のpHは処理後、東亜電波製NM-5A型pHメーターでpHを測定した。

2.5 金属吸着量の測定

第2篇で述べた方法とまったく同様に硫酸、発煙硝酸にて分解して、原子吸光分析により吸着金属量を定量し、全繊維量に対する重量パーセントで表わした。

2.6 IRスペクトルの測定

2.3で処理した繊維をハサミで細粉化し、日本分光株式会社製、DS-301型、赤外分光光度計にて $4000 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ まで測定した。

2.7 X線回折

2.3の繊維を細粉化して理学電機株式会社製自動記録式X線回折装置を用いてX線ディフラクトメーターで繊維のX線回折強度曲線を測定した。

2.8 繊維横断面、および表面の光学顕微鏡写真

2.3で処理した繊維の横断面および表面をオリンパス光学顕微鏡で1000倍で観察した。

2.9 強伸度の測定

2.3で処理した繊維は東洋測器株式会社製、UTM-11型、TENSIRONで10 mm/minの強張り速度で強伸度を測定した。

2.10 熱減量曲線、示差熱曲線の作成

2.3 で処理した繊維を細粉化して、島津製作所株式会社製示差熱分析装置で空气中 10℃/min の等速昇温速度で TGA と DTA を測定した。

第 3 節 結果および考察

3.1 金属イオンの吸着挙動

図 5-1 は種々の銅(II) アンミン錯体水溶液濃度で室温 48 時間反応させた繊維への銅(II) イオンの吸着率を示したものである。これから処理溶液中を銅(II) 錯体の濃度が $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ までは錯体の濃度が増すと吸着率が増大しそれ以後で再び低下する山型の関係を示す。最大吸着率は約 7% で、これは第 2 篇に述べたようにフィブロイン分子中の主鎖イミノ基と銅(II) イオンとの間に存在する錯生成平衡にもとづくものと思われる。³⁾ 表 5-1, 表 5-2 は種々の条件下で金属アンミン錯

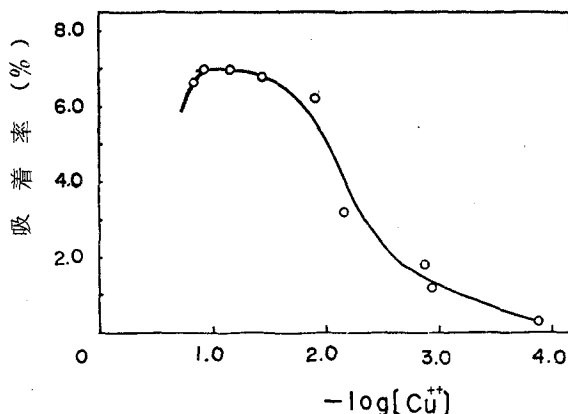
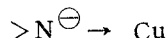


図 5-1 銅(II) 錯体アンミン水溶液中でのフィブロイン繊維への銅(II) イオンの吸着量と錯体水溶液濃度の関係
pH 10.6, 48hr 処理, 25℃, $\mu = 0.1$

体溶液および金属アコ錯体水溶液と反応させた場合の吸着率を示したものである。フィブロイン繊維への銅(II) イオンの吸着は低 pH 領域 3~4 では吸着率が非常に低く、ほとんどの場合に 0.3% 以下の値を示した。第 2 章でも述べたように pH 8 以下の銅(II) イオン水溶液との反応では低 pH 解離基やペプチドカルボニルとの弱い配位が考えられるが、フィブロイン分子中のカルボキシル濃度は非常に低いためと思われる。⁴⁾ 銅(II) アンミン錯体水溶液中では pH 10.0 付近から吸着率が増加し約 5% 前後吸着する。pH 10.9 まではほとんど吸着量に変化は見られないが、pH 11.4 で 3.91% と再び低下する。すでに第 2 篇でも述べたようにこれは高 pH 領域では $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の生成で安定化され⁵⁾ フィブロイン中の $>\text{NH}$ 基との配位子交換反応が起こり難くなるためと思われる。この pH 領域ではフィブロイン水溶液と銅(II) イオンとの反応からも明らかのように、ペプチド $>\text{NH}$ の脱プロトン化により次のような配位が考えられる。



事実、フィブロイン繊維は溶液内で赤色を呈しており、またニッケル(II) アンミン錯体は黄色になっている。しかし銅(II) 錯体繊維は空気にふれると緑色を呈してくることから、空気中の水分又は酸素と反応して平面 $[\text{Cu}(\text{N}_4)]$ 構造が 6 配位になるためと考えられ次の構造^{6) 7)} が推定される。

表5-1 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$

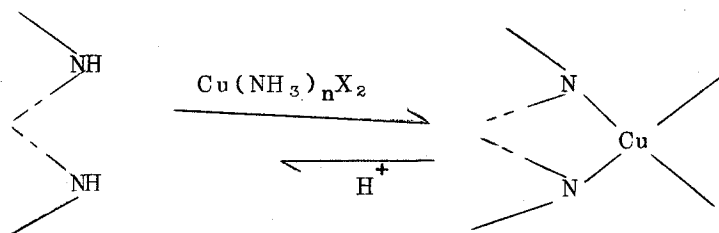
錯体水溶液中種々の条件下でのファイブロン繊維への
銅(II)イオンの吸着量

金 属 塩	浴中の金属濃度 (M)	pH	処 理 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	絹への吸 着 率 (%)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.34×10^{-4}	10.6	25	0.25
	1.16×10^{-3}	"	"	1.20
	1.24×10^{-3}	"	"	1.85
	6.50×10^{-3}	"	"	3.15
	1.16×10^{-2}	"	"	6.05
	3.40×10^{-2}	"	"	6.85
	6.50×10^{-2}	"	"	7.00
	1.40×10^{-1}	"	"	7.00
	1.10×10^{-1}	"	"	6.60
	3.34×10^{-2}	10.0	"	5.26
	"	10.5	"	5.26
	"	10.6	"	6.85
	"	10.9	"	5.14
	"	11.4	"	3.91
	"	3.8	"	0.24
	1.67×10^{-2}	4.0	"	0.13
	3.34×10^{-2}	3.9	40	0.26
	"	9.6	"	6.01
	"	10.3	"	5.51
	"	10.7	"	4.39
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	"	10.2	25	4.39
$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	"	"	"	4.15
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	"	"	"	4.89

表5-2 $\text{M}^{2+}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{2+}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$

水溶液中でのファイブロン繊維への M^{2+} イオンの吸着量

金 属 塩	浴中のイオン濃度 (M)	処 理 pH	処 理 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	絹ファイブロンへの吸着量 (%)
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.34×10^{-2}	4.7	25	0.64
H_2O	"	11.5	"	3.44
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	"	5.5	"	0.95
H_2O	"	11.3	"	3.27
AgNO_3	"	3.8	"	0.24
"	"	11.4	"	3.91
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	"	3.7	"	0.24
"	"	11.4	"	3.91

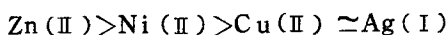


(5-1)

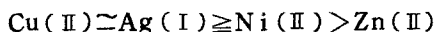
また処理温度を 40℃ とした場合、低 pH、高 pH ともに吸着率は増す。

外圏アニオンによっては 25℃ 48 時間処理ではめだつた変化はないが

$\text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ の序列となり、金属の種類を変えてもほぼ同一となる。すなわち低 pH 領域では



高 pH 領域で



となった。これは主鎖ペプチド > NH 基との錯生成の安定度定数に関係するものと思われる。

3.2 金属イオンの吸着によるフィブリン繊維の結晶化度の変化

図 5-2 (A) は未処理、フィブリン (a), pH 10.7 のアンモニア水溶液で処理したフィブリン繊維 (b) の X 線干渉強度曲線を示したものである。これからアンモニア水溶液中で処理した場合、未処理の場合と比較し干渉強度が低くなって結晶化度が低下することが認められた。図 5-2 (B) は種々の濃度の銅 (II) 水溶液で反応させ、金属イオンの吸着率の異なった試料の場合である。銅 (II) イオンの吸着率が 0.23% と低い場合 (b) ではアンモニア処理した繊維 (a) より干渉強度が強くなり、吸着率 1.91% (c) では (a) と同程度 6.96% (d) ではずっと低くなる。これは EDTA で脱イオン化した場合もこの傾向に変化はなく、銅 (II) イオンの混合による X 線の吸収散乱による効果ではないことは明らかである。したがって低吸着濃度領域では銅 (II) イオンはおそらく、非晶領域部分に配位し、非晶領域の結晶化を促進する効果をもち、それ以上の濃度では非晶領域に吸着した銅 (II) イオンの配位力により繊維を収縮させたりするため結晶部分が破壊され分子が乱されるためと思われる。図 5-3 (A) は各 pH で銅 (II) イオンを常温で吸着させた試料 (a)~(c) の X 線干渉強度曲線である。これから銅 (II) アンミン錯体で処理した場合の pH 効果は現われず、むしろ吸着銅 (II) イオン濃度に依存している。(B) は銅 (II) 錯体溶液中で、各 pH で 40℃ で処理した試料の X 線回折図である。これから、いずれの試料でも常温で処理した場合より結晶性が向上している。これはフィブリンが銅 (II) アンミン錯体の濃厚溶液に溶解することから非晶部分に配位したフィブリン-銅 (II) 錯体が溶出して結晶部分の割合が増加したためと考えられる。4.0 ~ 5.0% の範囲で金属イオンを配位した銅 (II)、ニッケル (II)、亜鉛 (II)

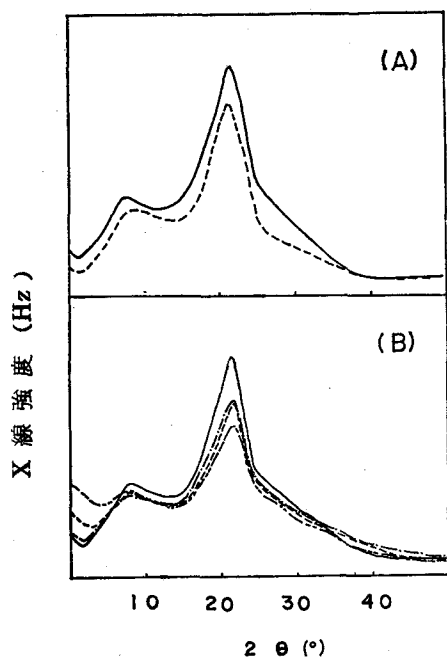


図 5-2 X線干渉強度曲線

(A) — 絹フィブロイン(a), - - - アンモニア処理 pH 10.7, 48時間 25℃ (b), (B) 銅(II) アンミン錯体水溶液処理吸着率、—— 0.23% (a), - - - 1.91% (b), - · - 6.96% (c), アンモニア処理 - - - (d)

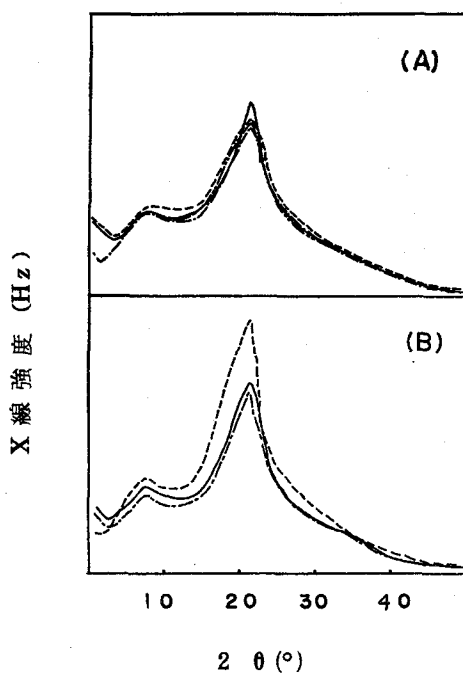


図 5-3 X線干渉強度曲線

(A) — 硝酸銅(II) 水溶液処理 (pH 3.8) 25℃ (吸着量 0.24%) (a), - - - 銅(II) アンミン錯体水溶液処理 pH 10.5 (5.26%) (b), - · - pH 10.9 (5.14%) (c), - - - pH 11.4 (4.89%) (d). (B) 硝酸銅(II) 処理 (pH 3.8) 40℃ (0.26%) (a), — 銅(II) アンミン錯体処理 (pH 9.9) (4.14%) (b), - - - pH 10.7 (4.89%)

銀(I) 錯体フィブロイン繊維の結晶性は $\text{Cu(II)} > \text{Ag(I)} < \text{Zn(II)} \approx \text{Ni(II)}$ となり、ほぼ吸着率の傾向と一致する。第1章、第2章で述べたようにフィブロイン分子と金属イオンとの主鎖ペプチド結合との配位は $>\text{N}^{\ominus}-\text{M}$ 結合を含む分子内橋かけ錯体が安定であり、非晶部分はこの配位構造をとるためにかなり高分子鎖を収縮させ乱す。配位力の強い、すなわち安定な錯体を形成する金属ほどこの効果は大きいものと考えられ、その際結晶部分も間接的に乱すためと思われる。³⁾ しかし配位量がごく少量の場合この効果が結晶化促進に役立つこともあり、興味深い現象と思われる。

3.3 高次構造の変化

図5-4はフィブロイン繊維(a)およびpH 11.6でアンモニア処理した繊維(b)、銅(II)アンミン錯体水溶液中pH 10.2で処理した繊維(d)のアミドI、IIバンドを示した。(a)~(c)では 1690 cm^{-1} 、 1640 cm^{-1} 付近に見られる平行 β 構造にもとづく吸収は(d)では巾広くなり、 1545 cm^{-1} のランダム構造にもとづくアミドIIバンドがみられるようになり繊維の β 構造が崩壊されていることが予想された。これはX線回折による結晶性の低下とも関連している。

写真5-1は絹フィブロイン繊維およびpH 11.5でアンモニア処理した繊維の横断面の顕微鏡写真である。これからフィブロイン繊維の1~3ではほとんど変化は見られないが、写真4ではかなり繊維自体が膨潤していることが見られる。写真5-2では銅(II)アンミン錯体の反応で繊維は膨潤することが見い出された。

3.4 配位吸着フィブロイン繊維の性質

3.4.1 強 伸 度

図5-5は銅(II)アンミン水溶液中、pH 10.7 25℃において銅(II)イオンを吸着させた吸着量の異なった繊維の荷重-伸度の関係を示した。これからフィブロイン繊維はpH 10.0以上のアンモニア水中で処理することにより強度は低下し、伸度は増加する。表5-3に示したようにpH 10.0から11.9においてはpHの増加につれて強度も低下する。また処理温度40℃においてもこれと類似した傾向が得られるが、温度によってはあまり差は見い出せない。

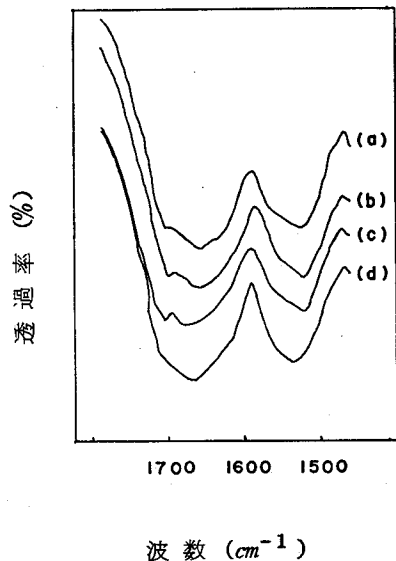
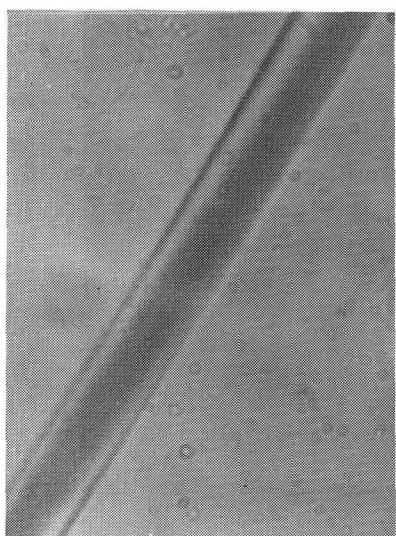
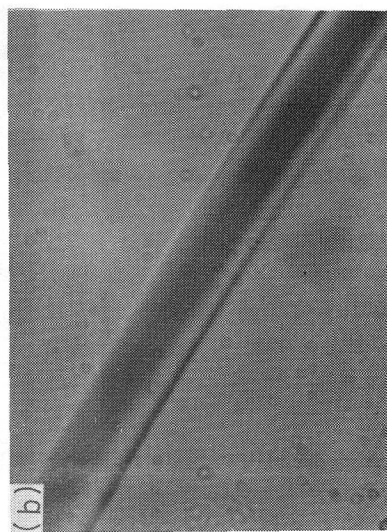


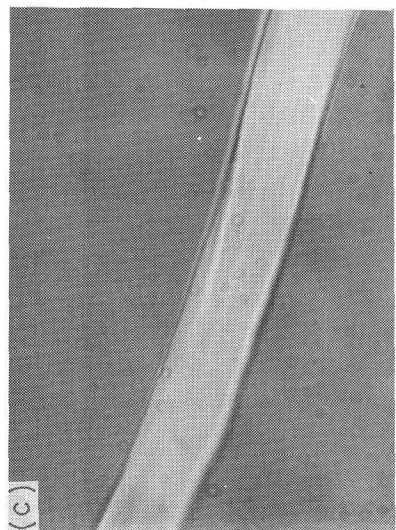
図5-4 フィブロイン繊維およびその銅(II)錯体の赤外吸収スペクトル
(a) フィブロイン
(b) pH 10.7のアンモニア水で処理
(c) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ でpH 3.8で48 hr 処理(吸着量 0.24%)
(d) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ 水溶液 pH 10.5で処理(吸着量 5.26%)



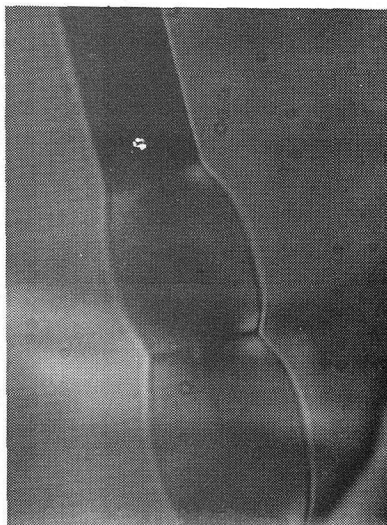
(a)



(b)



(c)



(d)

写真 5-1 フイブロイン繊維の顕微鏡写真

(a): フイブロイン, (b): アンモニウム水処理 pH 10.7 48時間 25℃, (c): 硝酸銅(Ⅱ)処理 pH 3.8 (吸着量 0.24%), (d): 銅アンミン錯体処理 pH 10.7 吸着量 5.26% (側面×1000)

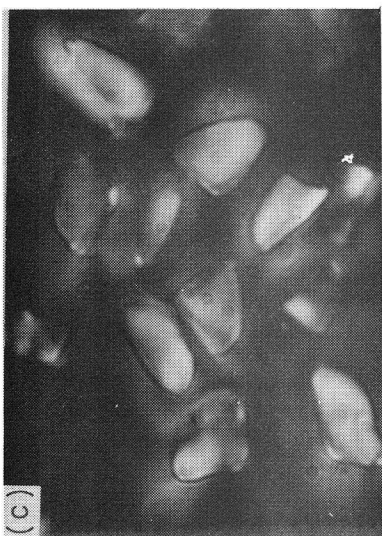
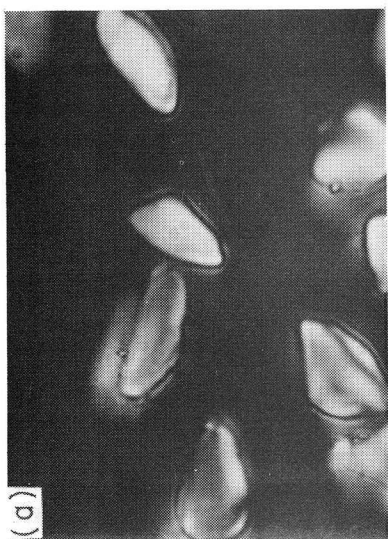


写真 5-2 フィブロイン繊維の顕微鏡写真
 (a): フィブロイン, (b): アンモニア水溶液処理 pH 3.8 (吸着量 0.24%), (c): 硝酸銅 (II) 水溶液処理 pH 10.7 48時間 25°C, (d): アンミン錯体水溶液処理 pH 10.7 吸着量 5.26% (断面 $\times 1000$)

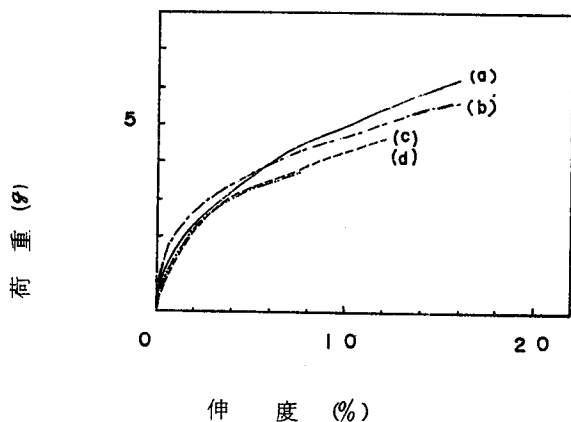


図5-5 Stress-Strain 曲線

(a) : pH 10.7 48 hr アンモニア水処理フィブロイン繊維

(b) : pH 10.7 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ 水溶液で処理

吸着量 0.28%

(c) : 1.20% (c) : 6.96%

表 5-3 種々の条件下の $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ 水溶液で処理したフィブロイン単繊維の強伸度

処 理 条 件	強 度 (g)	伸 度 (%)
untreating	7.0	13.0
pH 10.0, 25℃	5.9	21.0
pH 10.7	6.7	17.7
pH 11.9	5.7	15.3
pH 10.0, 40℃	6.2	20.7
pH 10.5	5.6	18.7
pH 11.4	5.8	17.7

同上 pH 領域 pH 10.7 において銅(II) アンミン錯体水溶液中で処理し、銅(II) イオンが異なった繊維の強伸度はいずれも吸着された銅(II) イオン濃度の増加によって著しく低行くことが示された。これは 3.2 で述べた結晶化度の結果とも一致し、銅(II) イオンのべ

NH への配位による乱れ効果によるものと考えられる。また銅 (II) アンミン錯体水溶液中で銅 (II) イオンを 0.23 % 吸着させた繊維の強伸度は pH 3.8 で硝酸第 2 銅 (II) 水溶液中で処理した 吸着率 0.24 % の繊維と比較して強度、伸度ともに著しい劣化をひき起こす。これは酸性領域では主としてフィブロイン中の非晶部分を占める COOH 基等の低 pH 解離基に Cu(II) イオンが配位して非晶領域を保護する⁴⁾が、主鎖ペプチドの >NH 基はフィブロイン中の結晶部分にも多く存在するためこの残基に配位した銅 (II) イオンは結晶領域も乱すことによると考えられる。また銅 (II) アンミン錯体との反応で得られた繊維では pH が高いほど、また温度が高いほど繊維の強伸度は低下する。またアニオンの種類によっては、

$$\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^-$$

強 度	5.6	4.7	4.6	4.6
伸 度	12.0	13.2	10.0	10.2

金属イオンの種類によっては、

$$\text{Ag(I)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cu(II)}$$

強 度	5.9	5.9	5.5	2.4
伸 度	19.7	17.1	12.9	7.0

となった。Zn(II), Ni(II) Cu(II) イオンでは結晶化度と同様のこと、Ag(I) は配位数の違いによる効果でこのように吸着率の傾向からはずれているものと思われる。

3.5.2 熱 安 定 性

図 5-6 に未処理 (a)、pH 11.1 でアンモニア水溶液中で処理 (b)、pH 3.8 で処理した銅 (II) 吸着 (c) pH 10.6 で銅 (II) アンミン錯体水溶液で処理 (d) したフィブロイン繊維の TGA 曲線を示した。これから (a) より (b) が 200 ~ 300 °C の減量が大きく熱安定性はアルカリ処理により低下する。また銅 (II) イオンで処理した (c)、(d) では同濃度領域で (a) (b) と比較し

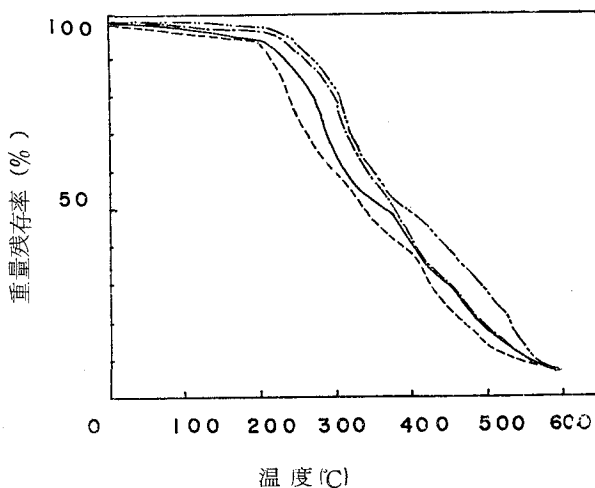


図 5-6 アンモニア水、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{X}_2$ 錯体水溶液で処理したフィブロイン繊維の TGA 曲線
(a): フィブロイン (———)
(b): pH 10.7 48hr 25 °C でアンモニア水処理 (-----)
(c): $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 処理 pH 3.8 吸着量 0.24% (— · — · —)
(d): $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{X}_2$ 錯体処理 pH 10.7 吸着量 0.28% (— · — · —)

熱安定性はかなり向上する。その効果は(a)(c)より(b)(d)が大きく、 $>N^{\ominus} \rightarrow Cu$ 結合の生成は熱安定性を向上させることが見い出された。

図5-7は pH 10.6 前後で銅(II)アンミン処理した金属吸着率の異なった繊維のTGA曲線である。これから(a)より(b)(c)(d)いずれも初期の熱分解反応が抑制され熱安定性が向上することが明らかである。しかし銅(II)イオンの吸着量の差は結晶性や強伸度のようには見い出せない。これはフィブロイン分子の乱れによる結晶性低下の効果より、銅(II)イオンの

$>N-Cu$ 結合の生成で、フィブロインの分解を開始する $>NH$ 基の保護をする効果ははるかに大きいであろう。

図5-8に pH 3.8~pH 5.6 のpH領域で各種の金属塩水溶液中で処理したフィブロイン繊維のTGA曲線を示した。これから金属吸着量が少ないため、その効果は金属の種類によって顕著ではないが、

$Cu(II) \sim Zn(II) > Ni(II) > Ag(I)$

の序列となり、これは金属吸着量、結晶性の序列とも一致しない。また図5-9は同上金属アンミン錯体水溶液中で処理したフィブロイン繊維のTGA曲線である。これから金属イオンの種類による効果は360℃以下

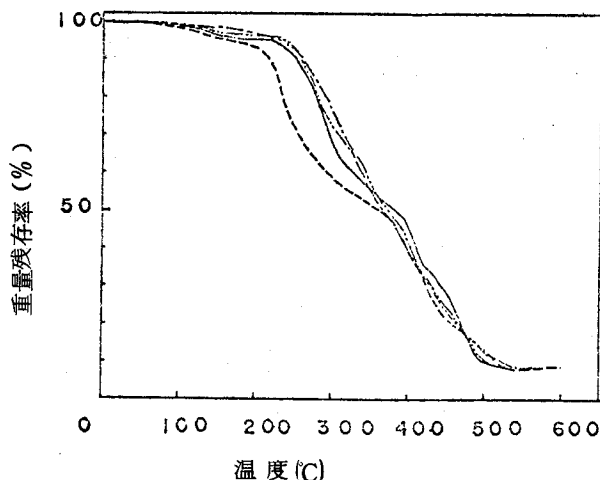


図5-7 種々の濃度の $[Cu(NH_3)_4]X_2$ 錯体水溶液中で処理したフィブロイン繊維のTGA曲線
(a); 未処理 -----, 吸着量
(b); 0.23(%) - · - · -, (c); 1.91(%) —
(d); 6.96(%) - - - - - ,

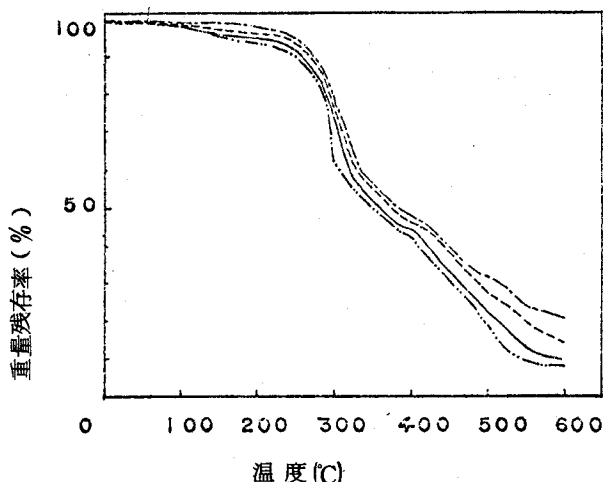
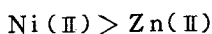
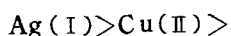


図5-8 種々の $M^{+m}(NO_3)_n \cdot XH_2O$ 水溶液で処理したフィブロイン繊維のTGA曲線、pH 3.0~5.5
48 hr 25℃

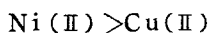
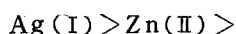
----- $Cu(II)$ (0.24%)
- · - · - $Ni(II)$ (0.26%)
— $Zn(II)$ (0.95%)
- - - - - $Ag(I)$ (0.24%)

360℃ 以上で異なっているように思われる。すなわち 360℃ 以下では



となり金属吸着量の序列と一致し

$\text{N}-\text{M}^{2+}$ 結合の強さが関係しているものと思われる。さらに 360℃ 以上では



となり Ag(I) 以外逆転する。

これは熱分解反応に対する酸化

触媒効果が加わったためと考え

られる。また絹フィブロイン繊維

の DTA 曲線から 100℃ 前

後にフィブロインに付加した水

による吸熱ピーク¹¹⁾ および 309~310℃ に吸熱ピークが観察される。しかし金属イオンを吸着

させると示差熱曲線の形の変化はないが、310℃ 前後の吸熱ピークは 10℃ 高温側になる。この変化は金属の吸着量、処理時の pH、アニオンによってはあまり変化しないが金属の種類によって 4~15℃ 高くなった。

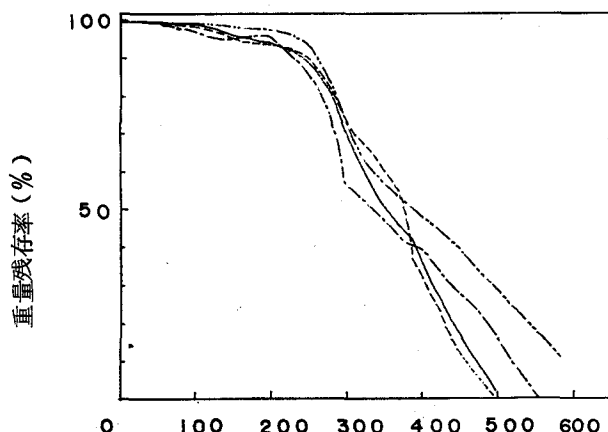


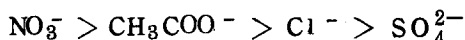
図 5-9 種々の $[\text{M}^m(\text{NH}_3)_n]\text{Xx}$ 錯体水溶液で処理したフィブロイン繊維の TGA 曲線、pH 11.3 ~ 11.5 48hr 25℃

-----	Cu(II)	(6.96%)
————	Ni(II)	(3.44%)
- · - · -	Zn(II)	(3.27%)
-----	Ag(I)	(3.90%)

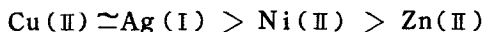
第 5 章 の ま と め

フィブロイン繊維と金属アンミン錯体水溶液との不均一配位子交換反応を行ない処理溶液の pH、金属イオンの濃度、外圏アニオン、金属の種類温度などの処理条件を変えた場合のフィブロイン繊維への金属イオンの吸着率および吸着した繊維の結晶化度、IR スペクトル、繊維横断面、および表面の顕微鏡写真、強伸度、熱的性質におよぼす金属イオンの効果について調べ、次のことが明らかとなった。

(1) フィブロイン繊維への吸着率は、同一金属濃度では低 pH で処理した場合より高くなる。銅(II) アンミン錯体水溶液で処理した繊維の色は赤色、ニッケルでは黄色で金属イオンはペプチド結合 $>\text{NH}$ と $>\text{N}-\text{Cu}$ 結合を生成しているものと思われる。同一 pH では系の錯体濃度によって約 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ でピークを与え、約最高 7% 吸着する。同一 pH、同一濃度では外圏アニオンによって、



となった。また同一濃度、pH、アニオンによっては金属イオンの種類で



の序列となった。これはNH結合への配位のしやすさを示すものと考えられる。

(2) 種々の濃度の銅(II) アンミン錯体水溶液で処理し種々の吸着率をもつ繊維の結晶性は数%の吸着では高くなる場合がある。IR スペクトルでは吸着量が高くなると 1545 cm^{-1} のランダム構造による吸収が見られ二次構造の破壊が見られる。

(3) 銅(II) アンミン 溶液中で処理したフィブロイン繊維の強伸度は、未処理のそれより低下し特に伸度は含まれる銅(II) 含量の増加によって大きく低下する。

(4) フィブロイン繊維の熱安定性はアンモニア性アルカリ処理により低下するがこれに金属アンミン処理を施すと $200 \sim 300^\circ\text{C}$ の初期分解段階での熱安定性が向上する。また結晶性、強伸度が配位吸着量により影響を受けるのに比べ熱安定性は吸着量により左右されず、金属の種類によって影響される。この序列は吸着量の序列と一致し $>\text{NH}$ 結合への配位力が大きいものほど熱安定性は向上する。これはペプチドの熱分解が $>\text{NH}$ 結合の切断から起こることから金属イオンの配位によってこれらの保護が熱安定性を向上させるものと思われる。

文 献

- 1) 北条舒正、尾崎行也；織学誌、13, 106 (1957)。
- 2) 清水 晃、会田源作；織学誌、26, 316 (1970)。
- 3) 白井汪芳；日化、1973 390
- 4) M.K.Kim, A.E.Martel; J.Amer.Chem.Soc., 88, 914 (1966)。
- 5) J.Bjerrum "Metal Ammine Complex Formation in Aqueous solution", Haase Copenhagen. (1941) p97.
- 6) 加藤、小室、曾根、日化、76, 1034 (1955)
- 7) M.K.Kim, A.E.Martel, J. Amer. Chem. Soc., 89, 242 (1967)
- 8) M.G.Adamson, F.S.Dainton, P. Glentworth, Trans Faraday Soc., 61, 689 (1965)。
- 9) 高松勇次郎；工化、35, 20 (1932)。
- 10) R.E.Marsh, R.B.Carey, L.Pauling; Biochim & Biophys. Acta, 16, 1 (1955)。
- 11) 石川 博、平林 潔、早川忠男；織学誌、9, 425 (1968)。

高分子金属錯体の生成、性質、反応などの系統的な基礎研究を展開することを目的として、まずポリビニルアルコール (PVA) およびその誘導体をリガンドに選び、その銅 (II) 錯体を中心に生成と性質について調べた。

銅 (II) イオンと配位基のモル比 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比を 0.125 以下で水溶液中アルカリ性で容易に均一系で PVA の錯体を生成させることができる。pH 滴定曲線と可視紫外吸収スペクトルから pH 6.2 から脱プロトン化して、 λ_{max} 640, 360, 260, nm に新吸収帯を生ずる。これらの D_{max} 値は系に加えられた Cu^{2+} イオンの濃度および系の pH に依存する。すなわち、pH 7.3 までは急激に増加して以後一定となり、それ以上の pH では系の銅 (II) イオン濃度と直線関係にある。 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 0.14 以上では Cu^{2+} イオンを含む PVA が析出する。水溶液中のこの錯体の d-d 吸収帯は 15.7 kK ($\log \epsilon = 1.5$)、典型的な四配位平面錯体と言われるアセチルアセトナート銅 (II) 錯体のメタノール、水混合溶媒中では 15.6 kK である。pH 滴定から Cu^{2+} イオン 1 原子に 2 コの H^+ が放出されている。この錯体溶液から得られたフィルムの d-d は 16.1 kK、アセチルアセトナート銅 (II) 錯体では 15 kK と 18 kK である。赤外領域では 605 cm^{-1} に ν_{Cu-O} を生ずる。また $-CH_2-CH-$ は変化しないが OH , $C-O$ は $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が増加すると減少する。元素分析から Cu^{2+} 1 原子につき 2 コの H^+ が脱離していることが明らかになった。

Gregor の変形 Bjerrum の生成曲線は Cu^{2+} 1 原子に OH 4 コが結合していることを示した。以上から $PVA-Cu^{2+}$ 錯体の水溶液中での配位構造は PVA の OH 4 コと Cu^{2+} が四配位平面を形成し、そのとき 2 コの OH からの H^+ が脱離していることが予想された。またフィルムでも OH 4 コと Cu^{2+} が主平面をなす配位構造が同様に示唆される。これは S. Saito, W. Kuhn, A. Y. Gelfman の示した構造とは若干異なっている。

PVA- Cu^{2+} 系の pH, $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ を変化させて得られた水溶性錯体の還元粘度 (η_{sp}/c) は錯生成が進むにつれて著しく低下する。これは Cu^{2+} の配位が、主として PVA 鎖の分子内で 4 配位を満足させているものと思われる。 Cu^{2+} イオン 1 コに 7 OH から沈でんがわずかずつ生じ、この $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 領域で分子内橋かけキレートが飽和して、それ以上では余剰の Cu^{2+} イオンは捲縮したキレート粒子間の橋かけに使われ析出が起これと考え、8 残基からなる atactic : c ポリオール鎖に 1 コの Cu^{2+} イオンが配位し分子内橋かけした捲縮キレートモデルを提案した。

$T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 0.15 から生ずる沈でん生成領域が分子内キレートの飽和後の粒子間橋かけによりおもに起こるものとすれば、 Cu^{2+} イオンは cis および gauche 位の OH と優先的に錯生成するから、初期の沈でん物中には未配位の trans OH が多く存在するものと思わ

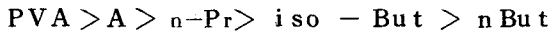
れる。沈でん生成の初期領域で $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ を変化させて、沈でん錯体の Cu^{2+} イオンを EDTA で脱離し PVA を単離しフィルムとし IR スペクトルからシンジオタク度 $diad\%$ を求めるとわずかながら $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ が低い領域で析出したものが高く、融点も高かった。

H.P.Gregor の変形 Bjerrum 法を適用して、PVA- Cu^{2+} 錯体の生成定数を求めた。逐次生成定数 b_1, b_2 、全生成定数 B は $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ で変化し、OH 32 コに対し Cu^{2+} 1 コから異常に増大する。系の粘度は同じ $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ で大きく下降して、ポリマー鎖がどんどんコンパクトに捲縮する。このように Cu^{2+} イオンが PVA の OH に配位する場合、配位により形成される捲縮構造が Cu^{2+} イオンを異常に取り込みやすくすることがわかる。 Cu^{2+} アコ錯体の外圏イオンの種類により、 k_2 は変化して、 $ClO_4^- > NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$ となり、 Cu^{2+} アニオン間結合の強さと一致する。2,4-ペンタンジオール、1,3-ブタンジオールは同一条件では錯体の生成は起こらない。しかも重合度 400 以上で生成曲線は一致し、 b_1, b_2 に対する重合度の効果はない。重合度 100 以下での効果が検討されねばならないが、分子内橋かけキレート構造が PVA- Cu^{2+} 錯体の安定性を高める理由と考え、 n が 7~8 必要であり、 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ Cl が低ければそれ以上では重合度効果はないものと思われる。Ring pom の方法で求めた、標準熱力学的なパラメーターから、PVA のホウ素錯体の約 4 倍の強い結合を Cu^{2+} はすることが見い出された。

Co^{2+} から Zn^{2+} までの二価遷移金属錯体について同様の実験を行なった。PVAOH と各金属の結合は Cu^{2+}, Zn^{2+} が 4、 Co^{2+}, Ni^{2+} が 4-6 と思われる。生成定数は $Co^{2+} < Ni^{2+} \ll Cu^{2+} \gg Zn^{2+}$ と Irving Williams の序列となるが、 Cu^{2+} は通常の低分子錯体と比較して異常に大きい。また ΔH_1^0 は Co^{2+} 以外、 ΔH_2^0 はすべて負で PVAOH と金属イオンに強い電子供与作用をする。c.f.s.e. を反映する ΔG^0 は生成定数と同じ序列、 ΔS^0 は通常低分子錯体より比較的大きい。これはキレート効果のほかにポリマー鎖の捲縮構造、水分子とリガンドのなす ice-berk 構造にも起因するものと思われる。

PVA- Cu^{2+} 錯体水溶液から種々の $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比の錯体フィルムを作成した。このフィルムの X 線回折から $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が高くなると結晶化度、微結晶の大きさが低くなる。(101)(10 $\bar{1}$)の最大角度は Cu^{2+} イオンを配位しても変化せず、 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比が増せば非晶部分が増加することから Cu^{2+} 錯体近傍は非晶部分になることを示している。この結果は錯体フィルムの融点、熱分解挙動など PVA- Cu^{2+} 錯体の熱的性質に影響を与え $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ が高くなるとキレート構造は安定化されるが、ポリマー鎖の配列や物理構造が乱され熱安定性は減少する。

PVA- Cu^{2+} 錯体の安定構造が分子内橋かけキレートの生成による捲縮構造によるならば、PVA 主鎖中に内部回転を固定化させるアセタール基の導入は、主鎖の可撓性を抑制する。このような効果と RCHO の R 基の立体障害効果が Cu^{2+} 錯体の生成に対して得られた。錯生成は R の種類で



の序列となり、またアセタール環濃度の増加は錯生成を阻害する。

次にPVAフィルムと銅(II)イオンの不均一反応として銅(II)アンミン錯体水溶液中での不均一配位子交換反応を詳しく調べた。PVAフィルムへの Cu^{2+} イオンの配位吸着量は系の錯体濃度、アンモニア濃度(pH)、アンミン錯体の外圏アニオンによって支配され、 $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, pH 10.8 で最大となる。これは Cu^{2+} アンミン錯体 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]\text{X}_2$ のnの数により錯体の安定性、置換活性度が異なり、またこの平衡関係から由来するものと思われる。得られたフィルムの電子スペクトル、IRスペクトルからPVAOHと Cu^{2+} が配位した不均一反応で得られた錯体にきわめて近いことが明らかになった。X線回折から Cu^{2+} イオン量が増加すると、結晶化度が低下して、 Cu^{2+} 近傍は非晶部分を形成する。微結晶の大きさは(101)($10\bar{1}$)で Cu^{2+} イオンの配位吸着で約5Å減少する。電子顕微鏡写真から、フィルム表面には無数の収縮した状態を見ることができる。吸着量が増すと融点、熱分解温度、水に対する溶解度、膨潤度は低下する。しかし数%の配位では T_m 、熱分解温度が増加する場合があります、これは、少量の配位は主として非晶部分に優先的に起こり、その結果分解を受けやすいポリマー部分が配位により保護されたものと考えられる。さらに配位濃度が増すと収縮により結晶部分をも破壊していくことが予想される。

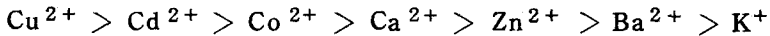
この反応によらずPVAの物理構造の影響と、配位後の変化について、詳しく調べた。酸化を少くして種々の温度で熱処理したPVAフィルムを用いると、高温で処理し、高い結晶化度をもつPVAほど Cu^{2+} イオンが吸着し難い。吸着量と処理後の結晶化度は、吸着量が増すほど結晶化度が低下するが、(101)($10\bar{1}$)から求めた微結晶の大きさ $D(\text{\AA})$ は熱処理フィルムではあまり変化しない。一方、一軸延伸したPVAに対する Cu^{2+} の配位挙動は延伸率100%で吸着率が最大となり、適当な配向が Cu^{2+} の配位を容易にすることを示した。この場合、配位後はほとんど配向度0になり Cu^{2+} イオンの配位がポリマー鎖の配列を著しく乱すことが明らかになった。またこの場合微結晶の大きさは配位により著しく減少し、熱処理フィルムの場合と異なる。

膨潤したPVAフィルムの内部への Cu^{2+} イオンの配位の仕方をフィルム巻層法によって調べた。 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]\text{X}_2$, (a)と $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{X}_2$ (b)と比較するとPVAに配位する系(a)では(b)の約10倍各層に吸着され、基質と配位できる場合、金属イオンはかなり内部まで高濃度で進入することが示された。系の $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]\text{X}_2$ 濃度、pH、Xの種類を変化させ25℃で求めた D' (c)は平衡吸着実験で求めた配位しやすい系ほど大きな値を示し、このような不均一錯生成反応の定量化に有効な手段であることが判明した。

この反応を応用して、PVA- Cu^{2+} アンミン錯体-EDTA系のメカノケミカルシステムが試作された。収縮率と Cu^{2+} の吸着量の間には一定関係が成立して、吸着量が高いほど収縮率も高まる。この現象は Cu^{2+} イオンに特異的で他の金属アンミン錯体では起こらない。

部分的にリン酸化したPVAフィルムの種々の金属イオンを含む水溶液中での収縮は金属イオ

ンの種類によって



の序列で増大する。この場合金属イオンはOH基とは反応せずリン酸基に特異的に配位し、リン酸基と Mn^{2+} の錯化定数が高いほど収縮が大きい。EDTAを加え配位した金属イオンを脱離するとメカノケミカルサイクルが得られる。この場合伸縮の応答は酸一塩基の中和反応の場合より速く、このような金属錯体の配位子交換反応を利用したメカノケミカルサイクルの効率が高く、エネルギー変換ポリマーとして今後注目されてよいものと思われる。

銅(II)タンパク錯体のモデル反応として、絹フィブロインを高分子配位子に選びPVA-銅(II)錯体で得られた実験方法を応用して、錯体の生成、構造、二次構造変化について検討を加えた。

家蚕フィブロイン水溶液と Cu^{2+} イオンの反応を各pHで行なうとpH 8.5を境に異なった挙動が観察された。pH 8以下では淡青色700nmに λ_{max} をもちふりまぜや放置するとゲル化する。pH滴定からプロトンの解離が認められ、オリゴペプチドやポリ- α -アミノ酸の銅(II)錯体と比較して Cu^{2+} イオンは低pH解離基やペプチドカルボニルに配位している。重水溶液および溶液から得られたフィルムのIRスペクトル、X線回折から逆平行 β 構造の存在が見い出され、 Cu^{2+} はC=Oや低pHの解離基との相互作用でランダム $\rightarrow\beta$ 変性を促進することが見い出された。pH 8からはpHの上昇につれて青紫色を経て赤紫色へ変化して行く。pH 8.5では λ_{max} 540, $\log \epsilon$ 2.0に達し、このとき主鎖NH基からのプロトンの放出が見られ、粘度は著しく低下する。多くのモデル化合物の反応を比較してポリペプチド鎖のNH基と Cu^{2+} が反応して $>\text{N}:\text{Cu}$ 結合が生成し、高いpHで $[\text{Cu}(\text{N}_4)]$ 四配位平面構造が形成されることが推定された。この溶液ORD, CD, 粘度および溶液から得られたフィルムのX線回折、IRスペクトルから分子内に橋かけしたランダムな捲縮構造を想定した。

Cu^{2+} イオンの存在下で家蚕フィブロインの水溶液のランダム $\rightarrow\beta$ 変性をさらに詳しく調べた。系のpH, Cu^{2+} イオン濃度を種々変化させてゲル化および粘度の経時変化を測定し次の結果を得た。 Cu^{2+} イオンの存在でフィブロイン水溶液は時間とともに著しく粘度が減少し、再び上昇しついにゲル化する。初期の粘度の低下は分子内 β 構造の完成を意味し、以後の上昇は二次構造のさらに高次化によるものと思われる。このいずれの挙動も Cu^{2+} イオンの作用を受け Cu^{2+} イオン濃度、系のpHの上昇によって間接的に促進されることを見出した。

β 構造を40%含む柞蚕フィブロインと Cu^{2+} イオンの反応を家蚕フィブロインとまったく同様に行なった。pH 8.3以上での錯体の生成は家蚕フィブロインより起こり難く、これは β 構造によるものと考えられる。このように二次構造の形成は主鎖ペプチドNHと Cu^{2+} との反応を阻害する。

フィブロイン繊維と金属アンミン錯体の反応をPVAの場合と同様に行ない吸着率とpH、イオン強度、イオン濃度、外圏イオン、金属の種類を明らかにした。いずれも溶液内錯体と比較して金属イオンは主鎖ペプチドNHと $>\text{N}:\text{M}$ 結合を生成することが見い出され、この金属錯体繊維の種々の物性を吸着量の関係において調べた。強伸度は未処理のものより金属イオンの

吸着で低下し、しかも吸着量の増加によって特に伸度が著しく低下した。これは金属アンミン系が織フィブリン繊維の結晶部分を破壊する作用を有するために思われる。しかし熱安定性は向上し、吸着量があまり左右されない。これはポリペプチドの熱分解が主鎖 -NH-CO- 切断から開始されるため、 $>\text{N:M}$ 結合の生成でこの分解から保護されるためと思われる。数%以下の金属イオンの配位では強伸度をあまり変化させず熱安定性を向上させ得る。

以上PVAを主体として、銅(II)錯体の生成、構造、性質について、その基礎的な研究方法を開発しながら研究を続け多くの基礎事実を明らかにしてきた。またこれらを応用してタンパク質銅錯体の性質をも議論した。高分子金属錯体、特にキレート高分子の歴史はその構造、性質においても特異性に引かれて展開されてきたと言ってもよい。

最近、特に生体内金属錯体の機能に魅せられ、再び高分子金属錯体の反応や、触媒作用が注目され、多くの期待が寄せられている。しかし、キレート高分子に発現させる機能が高度であればあるほど、高次構造を含めた高分子錯体の構造が明確でなければならないし、その性質を十分理解せねばならないように思う。その意味では、はっきりした基礎研究は、まだ少なく、これから問題を数多く残している分野である。本論文は高分子金属錯体の化学の中のほんの一端にすぎないが、今後の発展に少しでも役立てば幸いと考えている。低分子Werner型錯体の化学反応はBasoloらにより急速な発展を遂げてきた。本論文は金属錯体部の示す種々の化学反応には一際触れていないが夢多い問題が秘められているように思われ、著者自身の今後の課題でもあり期待される分野であろう。

お わ り に

本論文は、1967年から1971年に亘って、信州大学繊維学部北条研究室で行なった研究をまとめたものである。いざまとめてみると不備な点が多いことに気づく一方、1つ1つその時の思い出がただよって感無量である。恩師北条先生が1952年から始められたキレート高分子の研究の発展段階で、私がこの高分子・金属イオン錯体の基礎的な研究を経験できたことはこの上もない幸なことと思っている。生体内で行なわれるすばらしい化学反応の中には金属錯体の関与がいかに多く、その1つ1つが高分子金属錯体の化学を学ぶものを勇気づけてくれる。このような生体内反応を*in vitro*で少しでもまねてゆこうとする夢多い化学を、1972年筆者が、大阪大学工学部石油化学科竹本研究室へ内地留学をさせて頂いた時竹本先生より教えて頂きこの研究をさらに進めて行く指針となった。これを出発点としてさらに精進をしたいと思っている。

本研究をまとめるにあたり、始終御懇篤な御指導と御鞭達を賜った大阪大学工学部竹本喜一教授、笠井暢民教授、自然科学の手ほどきから導いて頂いた信州大学繊維学部北条舒正教授に深甚なる感謝の意を表します。また本研究に対し有役な御助言と御鞭達を頂いた信州大学繊維学部林貞男助教授、東京特殊電線塗料鈴木彰取締役工場長、大阪大学工学部近藤紘一講師、稲木良昭博士、信州大学繊維学部早川忠男教授、坂口育三教授、平林潔助教授、近藤慶之博士、飯塚英策助教授、信州大学理学部横井政時教授、富安博助教授に深く感謝します。さらに試料の御提供を賜った日本合成株式会社、本研究の共同研究者として北条研究室に在籍した多くの方々、電子顕微鏡写真の撮影を御協力頂いた掛川栄弥氏、納谷留三技官に感謝の意を表します。

1974年4月

正 誤 表

誤	正
3 頁 24 行 2 価遷位	2 価遷移
18 頁 3 行 直線的に <u>下</u>	直線的に
18 頁 6 行 引きつけ分子	引きつけ分
20 頁 4 行 Kryato <u>K</u> ovskaya	K ryatok <u>o</u> vkская
38 頁 3 行 におよぼす	<u>定数</u> におよぼす
44 頁 16 行 $Zn(II)$ ではほぼ <u>21</u>	$Zn(II)$ ではほぼ <u>2</u>
50 頁 16 行 低下した <u>す</u>	低下し <u>だ</u> す
58 頁 18 行 n-ブチルアルデヒ <u>デ</u>	n-ブチルアルデヒ <u>ド</u>
92 頁 下3行 イオンは特異的であり	イオンに特異的であり
94 頁 下1行 日化 <u>1972</u> ,	日化 <u>1972, 1816</u> .
109 頁 14 行 ν	$\nu_{c=o}$
110 頁 2 行 <u>Coffon</u> 対果	C <u>ot</u> ton 効果
119 頁 5 行 オストワル <u>度</u>	オストワル <u>ド</u>
123 頁 19 行 橋かけを <u>形</u>	橋かけを
132 頁 1 行 K_2SO_4 , <u>KNO_3</u>	K_2SO_4 , KCl
145 頁 18 行 atactic: <u>c</u>	atactic
16 行 R ing <u>po</u> n	R ingbom
24 行 ice·berk	ice·ber <u>g</u>
149 頁 2 行 <u>織</u> フィブロイン	<u>絹</u> フィブロイン