

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

大阪大学

論文目録 報告:52第1473章 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てもの)

1. ポリビニルアルコールー銅(王)錯体の生成

工業化学雑誌 73巻 8号 昭和45年 8月

1. ホ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

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ー銅伽錯体の生成

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ー銅四錯体の生成定数

日本化学会誌 1972 巻 7号 昭和47年7月

1. 銅四錯体生成により折出したポリビニルアルコールの文体規則

日本化学会誌 1972 卷 8号 昭和47年8月

1. ポリビニルアルコールー2価悪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ー銅四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ー銅回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の銅四アンミン錯本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の部への銅四錯体生成反応の進

日本化学会誌 1973 巻 6号 昭和48年6月

- 1. ポリビ=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. 絹フィブロインー銅田鶴本の生成と旋光分散

鐵維学会誌 25巻 8号 昭和44年8月 1. 絹フィブロインー銅四錯体の二次構造

工業化学雑誌 72巻 2号 昭和44年2月

1. 柞蚕フィブロインー銅四錯体の生成と二次構造

日本化学雜誌 91巻 9号 昭和45 年9月

1. 銅町イオンの存在下でのフィブロイン溶液のゲルル

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

鐵維学会誌 27巻 2号 昭和46年2月

(主論文のうち未公表のもの)

TJ L

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

4

白 井 汪 芳

目

次

緒		論	
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(]]) 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 (1) 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
			<i>ーター</i> 40
第	5	章	ポリビニルアルコール銅 (11) 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(1) 錯体の生成
第	2	編	ポリビニルアルコールフィルムと銅 (肌) 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	生成反応と錯体フィルムの性質 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
第	1	章	生成反応と錯体フィルムの性質 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	章	生成反応と錯体フィルムの性質 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	章	生成反応と錯体フィルムの性質 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 第 第	1 2 3	章章章	生成反応と錯体フィルムの性質 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 第 第 第	1 2 3 4	章章章章	生成反応と錯体フィルムの性質 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 第 第 第	1 2 3 4	章 章 章	生成反応と錯体フィルムの性質 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 第 第 第 第 第	1 2 3 4 5	章 章 章 章	生成反応と錯体フィルムの性質 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 ー錯生成反応・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
第 第 第 第 第 第	1 2 3 4 5	章 章 章 章	生成反応と錯体フィルムの性質 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 ー錯生成反応・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
第 第 第 第 第 第	1 2 3 4 5	章 章 章 章	生成反応と錯体フィルムの性質 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 ー錯生成反応・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・

第	1	章	家蚕フィブロイン一銅 (II) 錯体の生成反応
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

第 3 章 銅(II)イオンの存在下,低pH領域での家蚕フイブロイン水溶液のゲル化…118

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	1

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)~4,3}。 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^{5,3}。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。この而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^{10,3}11) 筆者も以上のようなフィロソフ イ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ずけることは 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(I)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. Saito ²²⁾、W. Kuhn²³⁾ A. Y. Gelfman²⁴⁾の銅(I) 錯体、その他、V⁴⁺²⁵⁾. Cr³⁺²⁶⁾, Ti⁴⁺ ²⁴⁾ Fe³⁺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 +分明らかにはされていない。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-Cu²⁺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網 フィブロインの 銅(**I**)錯体について取扱った。

第1編第1章ではPVAとCu²⁺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、可視紫外スペフトル、からまず現象論的に検討した。PVA側鎖OH基とCu²⁺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. Cu²⁺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い出した。水

-1-

溶液内錯体の電子スペフトル.単離した錯体の電子スペフトル,赤外吸収スペフトル,元素分析 などからCu²⁺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Cu²⁺ 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 configration と錯生成の関係および銅(\mathbf{I})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 ー 銅(I)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 B jerrum法³⁰)により求め,錯生成の熱力学的な考察を モデ $\mu 2.4 \, \overset{\,\,}{\sim} \nu 2.4 \, \overset{\,\,}{\sim} \upsilon 2.4 \, \overset{\,\,}{\sim}$

第5章では銅(\mathbf{I})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、 $T_{ou}2+/T_{HL}$ 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イルム、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 イ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章では流動パラインを熱媒として、 PVA フイルムを熱処理,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(I)アンミン水溶液系について求めた。系のpH,銅(I)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

-2-

衝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Cu²⁺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(I)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(I)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(I)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(I)イオンを配位子交換し、弛緩する。Kuhn は 1963 年 PVA — Cu²⁺ PVA — Cu⁺電子移動反応を用いてPVA—Cu²⁺ Cu⁺ Redox 筋を見い出したが、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 81 と核酸 84 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 。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網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価遷位 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(I)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基上のプロトンを放出させCu²⁺: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種錯体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

-3-

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, Cu²⁺イオン濃度を変化させ、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章では柞蚕フイブロイン(Antheraea Pernyi) と銅(I)イオンの反応を行なった。 家蚕より a lanine を 多 く 含み α – Helix 構 造 を 30 % 含むと云われる、柞蚕フイブロインは 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(I) 錯体の生成は家蚕のランダム構造より起とり難く,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い出 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ー銅(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イ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イ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ー銅(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ー銅(Ⅱ)錯体の生成定数

北条舒正, 白井汪芳; 日化, 1972, 1316.

- (6) 銅(1)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ー2.価遷移金属錯体の生成定数

白井汪芳,北条舒正;日化,<u>1972</u>,1954.

(8) ポリビニルアルコールー銅(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ー銅(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イルムの銅(Ⅱ)アンミン錯体水溶液中での錯生成反応と錯体 フイルムの性質

白井汪芳;日化,1973,390.

- (11) ポリビニルアルコールフイルム内部への銅(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 <u>25</u>,(9)90 (1973).
- (13) Complex formation between Poly(vinyl alcohol) and metal ion in agueous Solution

N. Hojo, H. Shirai and S. Hayashi; J. Polymer, Sci., C(印刷中).

絹フイブロイン・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:繊学誌,<u>22</u>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:繊学誌,<u>25,</u>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, <u>72</u>,470 (1969).
- (4) 柞蚕フイブロイン銅(Ⅱ) 錯体の生成と二次構造

北条舒正, 臼井汪芳, 仲村安善; 日化, 91,833 (1970).

(5) 銅(Ⅱ)イオンの存在下でのフイブロイン溶液からのゲル化

北条舒正, 臼井汪芳, 仲村安善; 繊学誌, 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;繊学誌,<u>27</u>,73 (1971).

副論文は以下のとうりである。

耐熱性ポリマーに関する研究

(1) ピロメリツ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:繊学誌、22,316 (1966)。

(3) Coordination Polymer.

N. Hojo, H. Shirai, A. Suzuki; International Symposium on

-5-

Macromole cular Chemistry, Tokyo, Kyoto Preprint V-33 (1966).

(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'-ベンゾフエ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, <u>72</u>,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 ー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) ピロメリツトイミド金属錯体のホフマン分解反応

北条訂正,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) V inyl 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).

-6-

文 献

- 伊勢典夫,井上祥平,木下雅悦,竹本喜一,籏野昌弘共著; " 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), I, (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), P135.
- 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) P125.
- 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), P225.
- 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II", 上野景平編,南江堂 (1967), P53.
- 15) 北条舒正; "高分子の耐熱性", 神戸博太郎編, 培風館 (1970), P117.
- L. I. Boguslavskii, A. V. Vannikov; "Organic Schiconductrs and Bio polymers" 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) 籏野昌弘;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) P12。
- 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. Naturforsh, 18A, 112 (1963)
- A. Y. Gelfman, E. F. Kryatrovskaya, R. G. Luzan. B. S. Skovobogatov;
 Vysok omole kule. 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) P130.
- 28) 関戸実,松井健一;繊学誌,20,778 (1964).
- 29) W. Kuhn; Kolloid Z. <u>182</u>, 40 (1962). Makromol Chem., <u>60</u> 77 (1963).
- 30) H. P. Gregor, L. B. Lutinger, E. M. Loebel; J. Phys. Chem., <u>59</u>, 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) 簱野昌弘, 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(I)¹⁾クロム(II)²⁾銀(I)³⁾ チタン (N⁴⁾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(I)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⁾Kubn ⁶の銅(I)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Cu³⁴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

驗

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)を松本らの方法にて分別 して重合度300~1400のものを得,これを完全ケン化して用いた。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ゝ用いた。

2.2. 銅(Ⅱ)錯体の生成

2.2.1. 系の pHを変化させた場合

試料のPVA($\overline{P}=1100$) を-CH(OH)-CH₂-を基本分子 として4×10⁻²mo1/ ℓ の水溶液 となし、その10mlに基本分子に 対する銅(I)イオンのモル比 (T_{cu}^{2+}/T_{HL})を0.125に相当す る2.5×10⁻²mo1/ ℓ Cu(NO₃)₂ 3HO水溶液を加え、5×10⁻² NのKOHをかきまぜながら表1 -1に示したように0.2ml間隔で 0から4.0mlまで注意深く滴下し 純水を加えて、全量を25mlとす 表1-1 錯体溶液の組成^{a)}

4×10 ⁻² mol/l• PVA (ml)	2.5×10-2mol/l+ Cu(NO ₃)2 (ml)b)	1 × 10 ⁻² mol/l• KOH (ml)	рН
10.0	2.0	0	6.20
10.0	2.0	0.2	6.50
10.0	2.0	0.4	6.60
10.0	2.0	0.6	6.68
10.0	2.0	0.8	6.75
10.0	2.0	1.0	
10.0	2.0	1.2	7.10
10.0	2.0	1.6	9.50
10.0	2.0	2.0	10.83
10.0	2.0	2.4	11.19
10.0	2.0	3.2	11.60
10.0	2.0	4.0	11.90
a) 上記試業を	混合後, イオン強度 /	u=0.1 となるよう	⊂ 2 mol/l+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 時間静量する。

P) Cu/OH は 1/8 に相当する。

-9-

る。そのさい,系のイオン強度が 0.1となるように中性塩, KNO₃を加えておく。これらを100 $m\ell$ の密栓つ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(I) 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. $T_{Cu^{2+}}/T_{HI}$ 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_{Cu}^{2+}/T_{HL} を変化させると、高 分子錯体が析出する場合が多い。こゝでは T_{Cu}^{2+}/T_{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_{Cu}^{2+}/T_{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Cu(NO3)₂ ・3 H₂ O水溶液を T_{Cu}^{2+}/T_{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。

0.2mol/l PVA aqueous solution (ml)	$\begin{array}{c} \text{O. This} r\\ \text{Cu} (\text{NO}_3)_2 \\ \text{3 H}_2 \text{O} \\ \text{aqueous} \\ \text{solution} \\ (ml) \end{array}$	$T_{\rm Cu^{2+}}/T_{\rm HL}$ (OH : Cu ²⁺)	0. 5 N KOH (ml)	H2O (m <i>l</i>)	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. 3 3
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 /	(-0.1)(KNO)	`		

表1-2 PVA-Cu(II)錯体水溶液の組成^a)

 T_{0u}^{2+}/T_{HL} 比が 0.1 2 5 ~ 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 5 0 0 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 w₀ との比 $W/W_0 \times 100$ (%) 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(I)錯体粉末とフイルムの生成 2.2.1および 2.2.2. で生成した銅(I)錯体水溶液をメタノール, アセトン混合溶媒中に注ぎ,

-10-

析出した錯体をグラスフイルターで口別する。水ーアセトンー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)錯体のフイ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テイング法にて30℃でフイルムとし五酸化 りんデシケーター中で約1週間真空乾燥した。

2.3. p H 測定

2.1 で調製した試料は東亜電波株式会社製HM - 5 A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(I)錯体水溶液 (T_{ou}^{2+}/T_{HL} 0.1)の電子スペクトルを日本分光株式会 社製, ORD – UV 5 型自記旋光分散計にて700~200 nm まで測定した。またフイルム 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 Y anaco C H N コーダーM T - 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(I) 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 $650~200 \text{ cm}^{-1}$ 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 $T_{6u^{2+}}/T_{HL}$ 比 1.25×1 $\overline{0}^{1}$ に相当する銅(I)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 pH 6.2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pH 7.5 まで続 きα=0.3で終了する。 pH 7.3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Cu²⁺オン1原子に対して約2コに相当している。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。

 $4 \text{HL} + Cu^{2+} = (1.1)^{2}$ $CuL_{2}(\text{HL})_{2} + 2 \text{H}^{+} = (1.1)^{2}$ $HL: -CH(OH)CH_{2} =$ $L: -CH(O^{-})CH_{2} =$

S. Saito、 岡村らの提示したPVAー 銅(Ⅱ)錯体の配位構造では、田の放出に 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(NO₃)₂·3H₂O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

O,O

shift し pH 6.8 0 (e) では約635~ 640 n m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Cu²⁺イオン1モルにつき log ε が約 1.5に達する。それ以上 pHを上げてもこ の吸収の入 max, Dmax 値は変化しない。 図1-3(a)に pH と Dmaxの関係を示 した。さらに、この吸収帯の変化に対応し て入 max, 360、入 max 260 n m にもそれぞれ新吸収帯が生ずる。

λmax 360 nmのDmax 値と系の pHとの関係を図1-3(b)にλmax 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 1-2 PVA-Cu(II)系の吸収スペクチル 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. $\mu = (KC1)$



中和度α

図 1-1 PVA-Cu(II) 系の p H滴定曲線 (a): 2×10^{-3} mol/2 PVA, (b): 1×10^{-4} mol/2 Cu(NO₃)₂, (c)::(a)+(b), $\mu = 0.1$ (KNO₃),25℃

-12-

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(I)錯体の T_{Cu}^{2+} T_{HL} 比と,それぞれ3つの吸収帯の Dm a x 値の関係を図1 - 4に示した。系に加えられた銅(I) イオン濃度と Dm a x 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。



3.2. T_{O2+} T_{HL} と PVA - 銅印 緒体の析出挙動

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D₆₄₀, 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

-13-

べるが、 PVA 分子鎖が銅(I) 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_{ou} 2+/ T_{HL} 比 はOH 7残基に対し銅(I)イオン1 コに相当する領域であった。

3.3 銅(1) 錯体の配位構造の推定

図1-6にPVA-銅(I)錯体木 容液の電子スペクトルを示した。15.7 kK附近にloge1.5,30kKにlog e3.0,38kKにloge3.5の3つの 吸収帯が観察される。λmaxから 15.7kK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。



図1-5 PVA - 銅(1) 錯体系における $T_{Cu}^{2+/T}_{HL}$ 比とW/W₀, 沪液のD₅₀₀ (濁度), D₆₂₀の関係 (a): D₅₀₀, (b): D₆₂₀, (c)W/W₀ pH 10.5

これは多くの銅(Ⅱ)錯体の場合と良い対応を示している。電荷移動スペクトルについて運移金 属錯体の場合系統的に考察された例はまだ少なく,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(I) 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 >くの銅(I) 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、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 B jerrum 法 15 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



電子ス ペクトル

い。 $Cu(H_2O)_6$ (ClQ)₂ 錯体のd-d吸収帯は12 kK に $\varepsilon = 11$, f ~ 2.3×10 が得られ、次のように帰属されている。

 ${}^{2}T_{2g} \longrightarrow {}^{2}E_{g}$ 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 Dg=12000 cm⁻¹が $46n_{a}^{16}$ (18) 得られる。これと比較し、 PVA - 銅(I) 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(I) 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 alg 軌道まで電子は充満し、さらにalg軌道に電子が1個入っている。その基底項は $^{2}B_{1g}$ である。 alg 電子1個を blg 軌道に励起すると、 $^{2}A_{1g}$ 項が生ずる。 PVA - 銅(I) 錯体の場 合と比較のため典型的な、CuO4 平面 正方形型錯体 Cu(ucac)2 錯体(個体)について



$$d \begin{cases} \frac{b_{1g}(d_{xy})}{a_{1g}(d_{x})} \\ \frac{e_{g}(d_{xy}, d_{yz})}{b_{2g}(d_{x'-y'})} \\ (b) \end{cases}$$

 $\boxtimes 1 - 7$

(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、d-d吸収帯は15 kK (ε 38. f~6×10⁻⁴) と18 kK (ε 53 f~1×10⁻³)に存在し、この2つの吸収帯は

 $A^2_{1g} \longleftrightarrow ^2_{B_{1g}} (a^2_{1g} \cdot b_{1g} \longrightarrow a^2_{1g} b^2_{1g})$ -15 ${}^{2}Eg \leftarrow {}^{2}B_{1g}$ (eg⁴ . $a_{1g}^{2} b_{1g}^{1} \rightarrow eg^{3}, a_{1g}^{2} b_{1g}^{3}$) 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 (I) 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 -×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 - Cu²⁺ 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B jerrum 法による生成曲線からも 銅(I)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。



銅(I) 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。

 $T_{Ou}^{2+/T_{HL}}$ 比が約1.25 × 10⁻¹の銅(I)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(I)イオン1個に対し

$F \text{ound}_{\bullet}$	С	46.13	Н	7.01	Cu	15.50
Calcd.	C	46.45	Н	7.25	Сu	15.36

表1-3 PVA-Cu(I) 錯体の元素分析

計算値は C_{16} H_{30} O_8 Cu 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フイルム(a)銅(I)錯体 T_{cv}^{2+}/T_{HI} 0.0624(b),0.1(c), 0.125(d)の4000~300 cm⁻¹のIRスペクトルである。1440,1326,1393, 849 cm^{-1} に生ずる。C-O結合にもとずく吸収は T_{cv}^{2+}/T_{HL} の増加につれてわずかに減少する。また605cm⁻¹に生ずる新しい吸収帯はシユウ酸銅(I)錯体O541 cm⁻¹,アセチルアセトン-銅(I)錯体O684,612 cm⁻¹ にみられる Cu-O Chelate 環のdeformation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 ~ 300 cm⁻¹に生ずることが多くの低分子の銅(I) 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 、 - CH₂- に 関 する吸収はあまり変化しなかった。³⁰⁾



図1-8 PVA およびその銅印)錯体フィルムの赤外吸収スペクトル

(a); FVA, PVA-copper (II) complex films, $T_{Cu^{24}}/T_{HL}$, (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_{ou} 2+/ T_{HL} 比が 1.25 × 10⁻¹のPVA - 銅(I)系の粘度変化である。(a)で





(a) 14×10-2 mol//.PVA, (b) 14×10-2 mol//.PVA+5×10-2 mol//.Cu(NO₂), -17**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 下降している。錯生成により生ずる640 nmの吸光度 D₆₄₀、および D₂₆₀ と 7sp/C は 6~7のpH 範囲で直線を示す。これは PVA 一銅(I)系における PVA分子と銅(I)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 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ポリーαーアミノ酸の銅(I) ²⁶⁾ ²⁹⁾ 錯体の場合と同様であった。 3-2で示したように T_{ou} 2+ T_{HL} 比が 0.142 以上で、わずかに銅 銅(I) 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_{ou} 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(I)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_{ou} 2+ $(T_{HL}$ 比 すなわちOH 残基7コに銅(I)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(I)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、沈でん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Tcus+/THL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(【) 錯体の還元粘度 η_{sp}/c) CuL₂と高分子配子のみ(η_{sp}/c) HLの比HとT_{ou}2+/T_{IL} 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_{ou} 2+/ T_{HL} 比 3.1×10^{-2} までは変化はしないが、それ以上

で急激に日の下降が観察される。しかもポリマー濃度を0.84g/deにしても日は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も、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_{Ou}^{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(I)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(I)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, 860 nm, 260 nm にそれぞれ新しい吸収帯を生じ、この吸収帯のDmax 値 は錯生成量を定量的に示し、系に加えられた銅(I)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 よりわずかづ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(I) 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(I) 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(I) 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 法によりフイルムとした。 銅 (I) 錯体フイ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(I) 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、保たれていることが予想できる。 IRスペクトルから-CH---CH₂-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_{OU}²+/T_{HL}比の 増加にともなって減少する。

605 cm⁻¹ に 生ずる新らしい吸収は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。

 $P \nabla A - 銅(II) 系の水溶液中の系の p H と還元粘度との関係は錯生成とともに粘度は著しく$ $下降して、この変化は<math>D_{640}$ 、 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_{Ou}^{2+}/T_{HL} 比と Hとの関係は、OH 残基 32 コに銅(I)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(I)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、

1)	S. Saito, H. Okuyama; Kolloid Z, <u>139</u> 150 (1954).
2)	B. Duncalf; J. Appl. Polym. Sc i., 8, 1963 (1964).
3)	田中啓一,藤井悦男; 工化, <u>69.</u> 1347 (1966).
4)	A. Y. Gelfman, E. F. KryatoKovskaya, R. G. Luzan, B. S. Skorobo-
	gatov; Vyso komole kule Soedin, 5, 1534 (1963).
5)	岡村誠三;日本化学繊維研究所講演集. <u>16</u> , 51 (1959).
6)	W. Kuhn, I. Toth; Z. Naturforsh, <u>18 A</u> , 112 (1963).
7)	松本昌一;高分子化学. <u>18</u> , 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. Lutinger, E. M. Loebl; J. Phys. Chem, 59
	34 (1955).
16)	Bjerrum J, Ballhauzen, C. J, Jøngensen, C. K; Acta Chem. Scand
	<u>8</u> , 1275 (1954).
17)	H. Franherz, 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.,
	<u>12,</u> 227 (1966).
21)	田所宏行. 関集三. 仁田勇; 日化, <u>78</u> , 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., <u>36</u> , 324,
	331 (1962).
24)	M. Miyake, I. Nakagawa. T. Shimanouchi; Spectrochim. Acta., 23 A,
	1037 (1967).
25)	P. D. Teyssie, M. T. Teyssie; Mak romol, Chem., 84, 51 (1965).
26)	T. Murakami, T. Nozawa, M. Hatano; J. Amer. Chem. Soc., 84. 51 (1965).
27)	深津和彦: 信州大学修土論文 (1969)

-20-

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 configration 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ぜ、銅回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ツク PAAの 1.5 倍の大きさをもち,活性化エネルギーは 6 ± 1 。 7 ±1 K cal/moj という結果を得,アイソタツクチクな PAA の 方がシンジオタクチツク 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 ではアタクテイツク PVA を 用いて, 系の PH を変化させた銅(II)錯体フイルム, T_{~1}2+/T₁₁ 比を 変化させた同様フイ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 ー 銅(II)イオン系の錯生成では T_{cn} 2+/ T_{rr} 比が 0.143 以上からわずかずつ銅(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(1)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。このフイルムの IRスペフ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ティング法にて30℃でフィルムとした。このフィルム中の銅(1)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

-22-

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T₀₀2+/T_{IL}比 0.083のものについても作成した。

2.2.2. 系の T_{cu}²⁺/T_{IL}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/1のEDTA 5 m1 加え銅(II)イオンを P V A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イルムとした。

2.2.4. シンジオタクト度(diad %)の決定

2.2.1~2.2.3 で作製したフイ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 オタクティシティー diad (%)を求めた。

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

なお、測定はフイルムの異なった部位で5回づつ測定してその平均値をとった。 2.3. P V A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_{IL}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、 3500r.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ー銅(II)錯体を除去する。透析後のPVA水溶液は 2.2.と同様にフイルムとした。このフイルムの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フイルムの融点

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℃/min の昇温速度でDSC曲線を測定して、これからTm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 g/100 ml, 測定温度 30 ± 0.1 ℃で 水との相対粘度 7_{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 (%)の相対的変化

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)錯体フイ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

-23-

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



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_{ou}^{2+}/T_{HL} 値を 1.25×10⁻¹.25×10²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 di ad%と T_{ou}^{2+}/T_{HL} 値の関係を図示したものである。 この結果も T_{ou}^{2+}/T_{HL} 値 1.0×10⁻¹ 6.25×10²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 di ad % 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(1)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



-24-

ト度 diad %と 錯生成時の T_{ou}^{2+}/T_{HL} 値の関係を図示したものである。これから T_{ou}^{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(四)イオン濃度の低い領域で($T_{ou}^{2+}/T_{HL} < 0.086$)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(四)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_{ou}^{2+}/T_{HL} 比0.1以上では余剰の Cu (四)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(Tm 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

Fraction NO.	Syndiotactic (diad%)	a) 融 点 (℃)	相対粘度 (η ⁄ _{η。})	
1	52.8	251.4		
2	49.2	250.0	<u> </u>	
3	46.2	247.7	1.08	
4	4 5.6	_	1.09	
5	44.0	244.6	1.07	
6	43.2	238.2	1.06	
7	40.9	234.5	1.05	

表2-1	銅(11)錯体の生成によ	り分別し	た PVA	の粘度と	と融点
------	--------------	------	-------	------	-----

a) DSC, 昇温速度 10℃/min in vacuo

-25-

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ゝ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。





第2章のまとめ

PVA - 銅(I)イオン系の錯生成反応において、 $T_{ou}^2 + T_{HI}$ 値が0.15 以上からわずかずつ沈でんが析出する。この沈殿の生成量は T_{ou}^{2+}/T_{HL} 値が大きくなるほど増加する。本章では $T_{ou}^2 + T_{HL}$ 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、 $T_{ou}^2 + T_{HL}$ 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 やゴーシユ位のOH 基と優先的に銅(II)イオンは配位し、 $T_{ou}^2 + T_{HL}$ 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な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., <u>A-2</u>, 2327 (1964).
第3章 ポリビニルアルコールー銅()))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 ルアルコールー銅(1)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M and el_{s}^{3}) Tevssie⁴, 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((1)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Bjer rum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Bjerr um 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 P=435~1400 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ゝ用いた。 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 1×10^{-2} mol/l(以下計算の便宜上本章および次章では 2 残基を 1 molとしてある)の P V A 水溶液 10 m l 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 1×10^{-2} N の カセイカリ

-28-

ウム水溶液をミクロビユーレツトから滴下して 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/1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 mi), 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_{ou}^{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P H滴定曲線を図 3 - 2に示した。これから、 P H 6.3 付近より水素イオンが放出しはじめ、 p H 7.0 付近まで緩衡領域が続く、 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

-29-



図3-2 PVA PVA-銅印系のpH滴定曲線 (a): PVA 2×10⁻²mol/1 (c):(a)+(b) (b): 10×10⁴nol/1 Cu(NO₃) P 1170,^μ= 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こり色調 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

Katchalsky ら⁷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

$$pH = pk_a - n\log \frac{1-\alpha}{\alpha}$$
 (3.1)

に従うことが確かめられている。





と n を求めるため図 3-2の曲線(a)から変形 Henderson – Hasselbal ch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

ÓН

-30-

PVAの pkg

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 ℃ μ =0.1 (KNO₈) での pka 10.67, n = 0.779 が得られる。従って PV A 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,ポリアクロレインオキシム⁶)場合と近い。

3.3. 生成定数算出の理論

ÓĦ

1) 生成定数はGregor 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。

ÓН



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。

$$\operatorname{HL} \xrightarrow{\longrightarrow} \operatorname{L}^{-} + \operatorname{H}^{+} \tag{3.3}$$

したがって平衡定数は

$$Ka = \frac{\left[L^{-} \right] \left[H^{+} \right]}{\left(HL \right)}$$
(3.4)

こゝでKa は式(3.2)の酸解離定数である。銅(1)イオンとの間には次の平衡式が成立つ

$$HL + Cu^{2+} \xrightarrow{} CuL^{+} + H^{+} \qquad (3.5)$$

$$HL + CuL^{+} \xrightarrow{} CuL_{2} + H^{+} \qquad (3.6)$$

それぞれの平衡定数をb₁ b₂ とすると

$$b_{1} = \frac{[C_{u}L^{+}] (H^{+})}{[C_{u}^{2+}] (HL]}$$
(3.7)

$$b_{2} = \frac{[C_{u}L_{2}] (H^{+})}{[C_{u}L^{+}] (HL)}$$
(3.8)

式(3.7)(3.8)から全平衡定数をBとすると

$$2HL + Cu2+ \longrightarrow CuL2 + 2H+$$
(3.9)

$$B = b_1 \times b_2 = \frac{[CuL^+] [H^+]^2}{[Cu^{2+}] [HL]^2}$$
(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。 B_{jerrum} の生成関数 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。

加えた鍋(II)イオンの全濃度をT_{ou}²⁺とすると

$$\overline{n} = \frac{[CuL^+] + 2[CuL_2]}{[T_{cu}^{2+}]} = \frac{[CuL^+] + 2[CuL_2]}{[Cu^{2+}] + [CuL^+] + [CuL_2]}$$
(3.11)

$$(3.7) \sim (3.11) b^{3} b^{5}$$

$$\overline{n} = \frac{b_{1} \left(\frac{[\text{HL}]}{[\text{H}^{+}]} \right) + 2B \left(\frac{[\text{HL}]}{[\text{H}^{+}]} \right)}{1 + b_{1} \left(\frac{[\text{HL}]}{[\text{H}^{+}]} \right) + B \left(\frac{[\text{HL}]}{[\text{H}^{+}]} \right)^{2}} \qquad (3.12)$$

溶液内の電気的中性の原理、質量作用の法則から

-31-

こゝで,X⁻ は銅(1)イオンのアニオン,こゝではNO $_3$,C1⁻,SO $_4^2$ を示し, $\left(K^+ \right)$,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}- , 全配位子濃度 T_{HL} は

$$\mathbf{T}_{\mathbf{C}\mathbf{u}}^{2+} = \left(\mathbf{C}\mathbf{u}^{2+}\right) + \left(\mathbf{C}\mathbf{u}\mathbf{L}^{+}\right) + \left(\mathbf{C}\mathbf{u}\mathbf{L}_{2}\right)$$
(3.14)

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

$$(3.4), (3.13) \sim (3.15) \neq 0$$

$$(Cu I^{+}) + 2 (Cu L_{2}] = [K^{+}] + [H^{+}] + [OH^{-}] - (Ka / (H^{+}))(T_{HL})$$

$$- (OH^{-}) - [K^{+}] - [H^{+}]) \qquad (3.16)$$

式(3.16)において銅(II)イオン系で測定領域では $H^+ \ge 10^{-6}$ グラムイオン/1であるか G[OH] = 0 3.2から $Ka \le 10$, したがって $Ka \simeq O$ と考えられ式(3.16)は

$$\left(\operatorname{CuL}^{+}\right) + 2\left(\operatorname{CuL}_{2}\right) \simeq \left(\mathrm{K}^{+}\right) + \left(\mathrm{H}^{+}\right)$$
 (3.17)

さらに次式が成立する。

$$\left(\mathrm{HL}\right) = \mathrm{THL} \left(1-\alpha\right) + \left(\mathrm{H}^{+}\right) \qquad (3.18)$$

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 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 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 n=0.5の p([HL]/[H⁺])値が log b₁, n = 1.0のそれが log B₂/2 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^{2)~9)}

通常用いられる遂次安定度定数 $\log k_1$, $\log k_2$, 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 Ka	$\log K = 2 p k a$	$+ \log B_2$	(3.19)
b1 =	k ₁ Ka	$\log k_1 = \log b_1$	– log Ka	(3.20)
$b_2 =$	k ₂ Ka	$\log k_2 = \log b_2$	– log Ka	(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。

-32-

3.4. PVA - 銅(II)錯体の生成曲線と平均配位数

図3-5はP=1170, 4=0.1(KNO3), 25CでのPVA-Cu(NO3)2系の変形 B jerrum plotsにおよぼすT_{cu}2+/T_{HL} 比の影響を、図3-6は T_{cu} 2+/ T_{HL} 0.1, $\mu = 0.1 (\text{KNO}_3) 25\text{C}$, PVA-Cu(NO₃)₂系の変形 B jerrum plots をリガンドの重合度をP=435~1400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P=1170, T_{cu}2+/T_{HI} 0.1, #= 0.1, 25℃ で銅 (II)イオンのアニオンをNO $_{3}^{-}$, Cl⁻, SO $_{4}^{-}$ とした場合の修正Bjerrum Plots を示 した。いずれの曲線でも nは2に収れん 🗵 する。さらに系のイオン強度系の温度を X 変化させても、すべてnは2に収れんし $T_{Cu^{2+}}$ 銅(1)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 均ほゞ4であることが判明した。

比の影響

3-5の生成曲線は T_{cu}^{2+}/T_{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 [HL] / [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 logb1, logb2, log B とー log 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 logb1_log b2, log B はいずれも急増する。これは - log TCu2+/THI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。



2.0 1.0 5.0 4.03.0 2.01.0 -log ([HL]/[H+])

_: 0.1 2 5, __: 0.2



-33--

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

 $\mu = 0.1$, $T_{CU}^2 + T_{HL} = 0.1$, $\overline{p} = 1, 170$, 25°C, -: NO3, -: C1, -: SO₄²⁻



図 3-8 P V A - Cu(II)系の生成定数と $T_{Cu}^{2} + / T_{HL}$ の関係 $X = NO_{3}, \mu = 0.1 (KNO_{3}),$ $\overline{p} = 1.170, 25 °C, \bigcirc : logb_{1},$ ①: logb₂, ●: log B に存在する弱い分子間相互作用に変化が 起こる。銅(1)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(目)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 Tou2+/THL比が0.0625付近から折り曲 げられ、銅(1)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。籏野らはポリアクリルヒドロ キサマトー銅(1)錯体の生成において, T_{0,2+}/T_H 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い出し、こ れは $T_{2u^{2+}}/T_{HL}$ 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んの生 成をともなうことおよび水酸化第2銅の 析出p日領域であることなどから簱野ら 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 $P = 435 \sim 1400$ 間 では全て B jerrum 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

-34--

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 ルでも見い出された。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うるかということは興味深い問題であろう。

3.7. 銅(1)錯体の生成におよばすアニオンの影響

図 3 - 7 の生成曲線から求めた各種対イオンの銅(1)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、 $Cl^- \ge NO_3^- 4$ 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(11)錯体の生成定数

х	$\log b_1$	$\log k_1$	$\log b_2$	$\log k_2$	$\log B$	$\log K$	$\log b_1/{\log b_2}$
NO3-	-2.60	8.65	-2. 81	7.86	-5. 40	15. 93	0. 92
CI-	-2.60	8.65	-2.84	7.83		15.89	0. 91
\$0.2-	2 89	7 78	-3 11	7 56	-6.00	15, 33	0.93

b) X; X of $Cu(II)X_2$.

c) $b_1 = k_1 K_a$, $b_2 = k_2 K_a$, $B = K K_a$, log $K_a = 10.67$ (acid disociation constant of PVA).

SO3 イオンはkuk2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、とゝでも系に加えられた銅(①)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k2 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 pKa 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Oに補外し て対めた熱力的な pKaは1 0.8 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B jerrum 法 により求めた生成定数 b₁, b₂,



図5-8 PVA $O \log K_a \geq \sqrt{\mu}$ の関係 25 C

-35-

Bをイオン強度 0.05~1.0 で求め た。図 $3-9 \text{ tr}_{Cu}^{2+}/T_{\text{IL}}=0.1$ $\overline{P}=1170, 25 \text{C}$ での PVA - 銅 (II)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 13) る。これから R ingbom の方法を 適用してイオン強度 Oへの補外値 $b_1^0, b_2^0, B^{\bullet}$ 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

 $\wedge G^{\circ} = -RT lnK^{\circ}$



および△H°の温度変化を無視してVant Hoff の関係から

dlnK°	$\triangle H^{\circ}$	(3.2.3)
d T –	RT^2	

また

 $\triangle G^{\circ} = \triangle H^{\circ} - T \triangle S^{\circ}$ (3.24)

を用いて銅(1)錯体生成の標準生成自由エネルギー変化 $\triangle G^{\circ}$,標準生成エンタルピー変化 $\triangle H^{\circ}$ 標準生成エントロピー変化 $\triangle S^{\circ}$ を決定した。

図 3 - 10は PVA - 銅(II)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 $\Delta H_1^{\circ}, \Delta H_2^{\circ}, \Delta H^{\circ}$ 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(1) 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(1) 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。斉藤らは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(1) 錯体の場合,一 ΔG° , $-\Delta H^{\circ}, \Delta S^{\circ}$ ともに約4倍の大きさをもち,従ってPVA と 銅(1)イオンとの結合はホウ酸との結合に比較し強いことを示している。

-36-



図 5 - 10 PVA - 銅(II)錯体の熱力 学的生成定数と 1 / Tの関係 $\bigcirc : - \log k_1, \bigcirc : - \log k_2,$ $\bigcirc : - \log K$

表5-2 PVA - 銅印) 錯体の熱力学的諸定数

•		(1)				(2)				(1)+(2)	
$\log k_1^{\circ}$	$-\Delta H_1^0$ (kcal/mol)	$-\Delta G_1^0$ (kcal/mol)	$\overset{\varDelta S_1^{0}}{(e. u.)}$	$\log k_2^0$	$\overbrace{-\varDelta H_2^0}_{\text{(kcal/mol)}}$	$-\Delta G_2^0$ (kcal/mol)	$\underbrace{\Delta S_2^0}_{(e. u.)}$	log K ⁰	$-\Delta H^0$ kcal/mol)	$-\Delta G^0$ (kcal/mol)	ΔS ⁰ (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
a) X b) H H	$= NO_{3}^{-}, C$ $L + Cu^{2+}$ $L + CuL^{+}$	$ \begin{array}{c} T_{\mathrm{Cu}^{2+}}/T_{\mathrm{HL}} = \\ \underset{(1)}{\overset{(1)}{\underset{(2)}{\overset{(2)}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}$	0. 1, $P = + H^+$ + H ⁺	1170, 2	25°C, μ=0						

第3章のまとめ

PVA - 銅(II) 錯体の生成定数をGregor らの修正B jerrum 法 に より求め、平均配位数、生成 $_***におよぼす種々の効果について考察した。$

PVA - 銅(1)錯体では本実験で行なったあらゆる条件において nはすべて 2に収れんし、銅(1)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。

☆ 銅⑪ 錯体の生成定数 b₁, b₂, B はT_{Cu2+}/T_{HL} 比が 0.0625 付近までは余り変化しないが,

それた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)オオン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すいポリマー鎖の形態が形成されるためと考えられる。

(□) og x1, log k2, log K はアニオンの種類により異なり,

 $NO_{3}^{-} > C1^{-} > SO_{4}^{2-}$

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) P=400~1400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(11)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(11)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 $\triangle G^{\circ}$, $\triangle \Pi^{\circ}$ はすべて負、 $\triangle S^{\circ}$ は正で $\triangle S^{\circ}_{1} > \triangle S^{\circ}_{2}$ 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倍の大きさをもち銅(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

擜

1) H. P. Gregor, L. B. Lutinger, E. M. Loebel; J. Phys. Chem., <u>59</u>, 34 (1955),

2) H. P. Gregor, L. B. Lutinger, E. M. Loebel, ibid <u>59</u>, 990 (1955)

- 3) M. Mandel, J. C. Leyte; J. Polymer, Sci., A-2, 2883 (1964).
- 4) M. T. Teyssie, P. Teyssie; J. Polymer, Sci., <u>10</u>, 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., <u>63</u>, 206 (1959).
- 9) J. M. Melaren, J. D. Watts, A. Gilbert; J. Polymer, Sci., G 16, 1903 (1969).
- 10) J. B jerrum; "Messar Ammine Formation in Ajueous Solution," Hasse and Son.

-38-

Copenhagen (1957)

- 11) Kielland, J; J, Amer. Chem. Soc., <u>59</u>, 1675 (1937).
- 12) F. Basolo, R. G. Peason; "Mechanisms of Inorganic Reactions "Johon wiley and Sons. Inc. New York, N.Y. (1967) P 430.
- A. Ringbom; "Complexation in Analytical Chemistry," Interscience, pub. Inc., New. York (1963) P 24.
- 14) L. E. Örger; "An Introduction to Transition-Metal Chemistry, Metheu, 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ー銅 (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)、ニツケル(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 6^{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 μ = 0.1 (KNO3)、25℃でのPVA-M²⁺ (NO3)2・nH2O 系のpH滴定曲線を



図4-1 2×10⁻³mol/ ℓ PVA-1.0×10⁻⁴ mol/ ℓ M(II) (NO₃) 2系の pH 滴定曲線 μ =0.1, 25 ℃, \bar{p} =1170

(a):Co(II), (b):Ni(II), (c):Cu(II), (d):Zn(II),

-40-

示してある。図からpHの緩衝領域は,Co(II)>Ni(II)>Cu(II)>Zn(I)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。

8.2. 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 PV Aの基本残基をHL で示すと

 $HL + M^{2+} \stackrel{\longrightarrow}{\longleftarrow} ML_2 + H^+ \qquad (4.1)$

$$\mathbf{b}_{j} = \frac{[\mathbf{ML}_{j}][\mathbf{H}^{+}]}{[\mathbf{ML}_{j-1}][\mathbf{HL}]}$$
(4.3)

また
$$\mathbf{b}_{j} = \mathbf{K} \mathbf{a} \cdot \mathbf{k}_{j}$$
 (4.4)

とゝでKa は高分子配位子の適当な解離定数である。さらに、

$$\mathbf{B}_{j} = \prod_{j=1}^{N} \mathbf{b}_{j} \tag{4.5}$$

$$\overline{n} = \frac{\sum_{j=1}^{N} i B_j \left(\frac{(HL)}{(H+j)}\right)^3}{1 + \sum_{j=1}^{N} B_j \left(\frac{(HL)}{(H+j)}\right)^3}$$
(4.6)

こゝで n に対するp([HL]/[H+]) をプロットすると Bjerrum の生成曲線が得られる。また別に

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

こゝでαは中和度を示す。また

$$K_{a} = K_{0} \exp \left(\triangle Fe / RT \right)$$
 (4.8)

$$K_{a} = \frac{(H^{+})(L^{-})}{(HL)} \left(\frac{(L)}{(L)_{+} - (L)} \right)^{n-1}$$
(4.9)

したがって, 滴定曲線の対数ブロットから直線的にKaとnが決定される。 このようにして求めた〔L-〕から次式により n が求まる。

$$\overline{n} = \{ [L^{-}]_{t} - [HL] - [L^{-}] \} / [M^{2+}]_{t}$$
(4.10)

 $n \ge -\log \{ [HL]/[H^+] \}$ のブロットにおいて n が 0.5, 1.5 の点における $-\log \{ [HL]/[H^+] \}$ 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~ 85℃ で求め, Ringbom

-41--

の方法³⁾ で熱力学的諸定数 $\triangle G^\circ$, $\triangle H^\circ$, $\triangle S^\circ$ 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 μ = 0.1 (KNO₃), 25 ℃ での PVA - M² + (NO₃)₂ · n H₂O 系の生成で

ある。これから銅(11), 亜鉛(11)で は n 値ほ > 2 に収れんするが コバルト(II)、ニツケル(II)では2 以上である。Bjerrumの定 義から 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(11),亜鉛(11)ではほゞ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(11),コバルト(11)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 $X = NO_3^{-}$, $\mu = 0.1 (KNO_3)$, $\overline{P} = 1170, 25C$

(a): $C_0(II)$, (b): Ni(II), (c): $C_u(II)$, (d): $Z_n(II)$

亜鉛(1)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 6^{4} のポリアクリル酸、武藤 6^{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 Cu(m) > Zn(m) > Ni(m) > Co(m) の順に - log ([HL]/[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 b1, b2, B, k1, k2, Kの値を示し た。これからいずれの金属イオンでも k1 >k2 であり、金属イオンの種類によっては Co (11) < Ni(m) < Cu(m) > Zn(m)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, Irving - Williams⁷⁾の序列に一致している。 しかし銅(11)錯体の安定度は他と比較しかなり大きく、しかも水溶性の錯体を与えるのは銅(11)イオ ンのみで特異的である。

		•	,			
М (П)	log b _{1.}	logk1	logb 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)	$X = NO_3^{-1}$	T_{M}^{2+}/T_{T}	$\mu = 0.1, \mu =$	=0.1. 25°C		

表 4-1 PVA-2価遷移金属錯体の生成定数

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(凹の $\Delta H1^{\circ}$, $\Delta H2^{\circ}$ を除いて他はすべて負で発熱反応である。銅(凹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 $\Delta H1^{\circ}$, $\Delta H2^{\circ}$, ΔH° ともに

Co(m < Ni(m) < Cu(m) > Zn(m)の序列となった。またいずれの錯体でも $\Delta S_1^o > \Delta S_2^o$, ΔS_1^o , ΔS_2^o , ΔS は金 属イオンの種数によって $-\Delta H_1^o$, $-\Delta H_2^o$, $-\Delta H^o$ 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 一項 T ΔS 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 Δ Hを使わず Δ G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^o , ΔG_2^o , ΔG^o を d電子の数に対してブロットして図4 - 8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

		(1)			(2)				(1)+(2)			
M(Ⅱ)	$\log k_1$	$\overline{-\Delta H_1^{\circ}}_{(\text{kcal})}$	4G1º /mol)	ΔS ₁ ⁰ (e. u.)	$\log k_2$	$\overline{-\varDelta H_2^0}_{(\mathrm{kcal})}$		<i>∆S</i> ₂ ⁰ (e. u.)	$\log K$	- <u></u> <i>AH</i> ^o (kcal/	<i>— ∆G</i> ⁰ 'mol)	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 =	= NO ₃ -, 7	$T_{\rm Cu^{2+}}/T_{\rm HL} =$	0.1, $\mu = 0$, 25°C,	P=1170	1 11+						

b) $HL + M^{2+} \xrightarrow{(1)} ML^{+} + H^{+}, HL + ML^{+} \xrightarrow{(2)} ML_{2} + H^{+}$



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 反応 $[M^{2+}(H_2O)_6]^{2++m}$ (PVA) $unit \stackrel{\rightarrow}{=} M^{2+} [{(PVA)}_{unit}] + m \cdot (H_2O)_{6-2m}] + 2m$ H₂O (m=1,2,3) 〇: m=1, ④: m=2, ④: total

-4 3--

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、ここ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(凹イオンとの 錯体、ポリアセトニルー銅(凹、ウラン酸(凹 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 n の収れん値は Cu(ID, Zn(ID) ではほ ≤ 21, Ni(ID), Co(ID)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k1,k2,K(μ=0.1,25℃)は金属イオンの種類によって Co(Ⅲ<Ni(Ⅲ)<Cu(Ⅲ)>Zn(Ⅲ)

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 $\triangle H^{\circ}$ は Co \square の $\triangle H_1^{\circ}$, $\triangle H_2^{\circ}$ 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 $\triangle S_1^{\circ} > \triangle S_2^{\circ}$, $\triangle G^{\circ}$, $-\triangle H^{\circ}$, $\triangle S^{\circ}$ はいずれも

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

文

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。

献

- H. P. Gregor, L. B. Lutinger, E.M. Loeber ; J. Phys. Chem., 59, 34, 990 (1955).
- J.Bjerrum; "Metal. Ammine Formation in Aqueous Solution," Hasse and Son Copenhagen (1957).
- 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).

-44-

- 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, <u>159</u>, 370 (1947)., ibid, 161, 436 (1948).
- 7) Irving, H., Williams, R.J.P; J.Chem. Soc., <u>1958</u> 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. Örger ; "An Introduction to Transition-Metal Chemistry," Metheu, London. (2版) (1966) p50.

10) 箍野昌弘,野沢庸則;日化,92,185(1971).

- 11) E.M.Loebel, L.B.Luttinger, H.P.Gregor; J.Phys. Chem., <u>59</u>, 559 (1955).
- 12) G.K.Hoeschele, J.B.Andelman, H.P.Gregor; ibid., <u>72</u>, 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ー銅(Ⅱ)錯体フィルムの性質

第1節緒 言

第1章でPVA-銅(凹イオン錯生成系のpH緩衡領域が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ティッグする ととによってPVA -銅1 錯体フィルムが得られ、フィルム内の銅(凹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 を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(凹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、とゝで用いた試薬はすべて市販の特級品を用いた。

2.2. 銅(耳錯体水溶液の生成

表1-2の錯体溶液を調製し,セロフアンチユーブで透析,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ご同じになる よりに工夫した。

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ご同様である。

2.4.2. X線 ディフラクトメーター

ニッケルはくで 河過した銅(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。とのようなフィルム試料の透過法による回折

-46-

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 $0.5 \, mm$ のスリットを捜入して測定した。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 C.P.S.(counts per secod) 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^{8) 4)} などがあり厳密 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¹では一応結晶化度の尺度として便宜的に (101)(10 T)の結晶ピークのすそをなめらかな線で結び,空気による散乱をさし引いて Hermans. Weidinger の方法⁵⁾⁶⁾ によって $結晶化度(<math>^{x}c$)を求めた。

すなわち

$$x_{c} = (1 + \frac{q I_{a}}{p I_{c}})^{-1}$$
 (5-1)

 $z \lor c^{x} c = p I c$, $x_{c} = q I a$

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。。銅⑪錯体フィルムの(101)(10 T) の反射にこれを適用してみた。すなわち Scherror の式によった。

$$\beta = \mathbf{B} - \mathbf{b} \tag{5.2}$$

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$
 (Å) (5.3)

こゝで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/クロムーカーボン2段レブリカ法によった。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段のレブリカをつくり,さらにその転写面上に第2段のレブ 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

2.4.8 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 (D₁₁₄₁ / D₁₄₂₈) - 18 (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 ($D // D_{\perp}$) 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 1141 を使用し、すべて透過法で吸収曲線は $80 \sim 20\%$ 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℃/min で真空中で測定した。そのさい、試料は3×3mm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 50 mg を島準示差熱分析装置 DT -10型 で空気中 10 C / min の昇温速度で 600 C までの TG A 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(1)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) (101)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(1)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(101)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°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 $T_{0u^{2+}}/T_{HL}$ 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 が増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下) の反射が強く認められるが、この分



図 5-1 FVA 第1 0そ 0銅曲 銀本 $7 + 1 \times 20$ X線回折強度 曲線 (a) PVA, PVA-Cu(II)錯体 T_{Cu}^{2+}/T_{HL} (b) : 0.0136 (c) : 0.0833,

(d) : 0.125

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_{Cu}^{2+}/T_{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増大して行くことが観察される。

-48-



;

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 で銅田錯体の生成で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(xc)_{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} ×+/ 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⑪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⑪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(11)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 Cu²⁺ / T HL 比が低 いと微結晶の大きさは $40 \sim$ 45 Å, 0.5 以上では $25 \sim$ 30 Å と幾分小さくなる。また その大きさは銅(I)錯体含量とは 必ずしも一定関係にはなか え。



図 5-4 PVA -銅(D 錯体フィルムのT_{Cu²⁺}/T_{HL} と微結晶の大きさの関係

3.1.4. 銅(田)錯体フィルムの結晶部分の延伸による配列挙動

鋼(ID錯体フイルムの約2倍に延伸したときの赤外二色比($D / / D_{\perp}$)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



-51-

果が原因しているためと考えられる。

3.2. 銅(1)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(11)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 C付近に吸熱ビークと330 C付近に第2の吸熱ビークを示す。230 C付近の吸熱ビークはPVAの融点を示すものと思われるが、銅D錯体の場合、このビークは $T_{Cu^{2+}}$



(e):0.125

度と密接に関係している。図 5-8は PVAの融点 (T_m)HL と銅印錯体の融点 (T_m)CuL₂の差すなわち

(d):0.05,

10 °C/min

 $\Delta T_m = (T_m)_{HL} - (T_m)_{CuL_2}$ (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 ΔTm 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 ℃ に生ずる吸熱ビークの面積の減少の他に 238 ℃付近に発熱ビークが観察 される。しかも T_{Cu}^{2+} / T_{HL} 比 0.1 以上では吸熱ビークが見られなくなり発熱ビークだけ となって現われる。これは PVA一銅D錯体の分解を示唆しているものと考えられる。









図 5-9 PVAおよびその銅 (11) 錯体の TGA 曲線 (a): PVA PVA-Cu (11) , T_{Cu} 2+ /T_{HL}

 (b): 0.0125, (c): 0.0321,

 (d): 0.50, (e): 0.1

 \neg
 \neg
 \square
 \square

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(凹 錯体 (b)~(e) のTGA曲線を示したものである。これ から銅(凹 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、すなわち滅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)の主分解ビークは小さくなり、そのかわり分解ビークは錯 生成により低温側に移動する。しかし 160 ~170 ℃ 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は増し熱分解反応は複雑にな ってくる。しかも銅(凹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⁾ Ozawa¹⁸⁾ 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

$$\frac{dw}{dt} = K (1-w)^{n}$$
(5.6)
$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$
(5.7)

-53-





熱分解反応のアレニウスプロット

○: PVA PVA-Cu(II) $T_{Cu^{2*}}/T_{HL}$ ○: 0.0125, \bigcirc : 0.0321, \bigcirc : 0.05, \bigcirc : 0.1

表 5-2 PVA-銅(1) 錯体フィルムの熱分解反応

$T_{ m Cu^{2+}}/T_{ m HL}$	分解開始 温 度	主 分 解 温 度	残存量	分解速度	分解終了 温 度	残存
	(°C)	(°C)	(%)	(%/min)	(°C)	(%)
0	170	210 270 330	94. 0 70. 0 12. 0	$ \begin{array}{c} 1.9\\ 14.0\\ 4.6 \end{array} $	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	$ \begin{array}{c} 4.9\\ 7.0\\ 12.4\\ 4.9 \end{array} \right\} $	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.)

a) 10° C/min, in air.

b) 非晶部分の T_{Cu2+}/T_{HL}

から導かれた

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

より活性化エネルギーEを求めた。こゝで、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(⑪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(⑪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。

	の店住化 エネルギー		
T_{Cu}^{2+}/T_{HL}	lst (kcal∕mol)	2 nd (kcal∕mol)	3rd (kcal/mol)
0	2.1 (190~240) ^a)		56.0 (250~270)
(0.0125) $(0.0284)^{\circ}$	4.6 (140~160)	· · · · · ·	3.2 (230~250)
0.0250	2.0	7.1	2.7
(0.0568) 0.0312	$(160 \sim 170)$ 4.7	$(180 \sim 220)$ 6.4	(230~250) 3.2
(0.0678)	(150~160)	(210-230)	(230~250)
0.0500	3.2 (150~160)	5.3 (200~210)	8.0 (220~250)
0.0624	5.9	4.5	4.0
0.1000	8.6	4.1	8.5
(0.1280)	(140~150)	(180~210)	(220~230)
a) 分解温度	(°C)		

表 5-3	PVA 一銅(II) 錯体フィ	ルムの熱分解反応
	の活性化 エネルギー	

b) 10°C/min, in air.

c) 非晶部分の T_{Cu} 24 / T_{HL}

これからE1は銅伽錯体含量とは相関性が見い出されないが、180~230 ℃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 ℃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(凹イオン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.Schneider 6^{15} 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。E8 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、銅仰錯体を形成させた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離反応応は影響される。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高

接に関係したが, この場合, その他に銅DD 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(凹錯体を水溶液中で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(凹錯体フィルムは第 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_{HE}比 0.0125~0.125 で得られた銅(田錯体フィル ムではPVAにみられる(101)(10T)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_{0} 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) Scherror の式から求めた徴結晶の大きさは T_{Cu2+} / T_{HL} が 0.05 以上では PVAおよびそれ以下の T_{Cu2+} / T_{HL} 比の錯体 フィルムより10 ~20 A 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⑪イオンを含む錯体フィルムでは銅⑪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⑪錯体フィルムのDSCサーモ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 ℃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 ℃の主分解ピークは銅⑪ 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 ℃ 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E1, E2, E3 からも銅⑪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) 北条舒正, 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) 角戶正夫, 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).
- P. H. Hermans, A. Weidinger; J. Polymer. Sci., <u>4</u>, 135 (1949).
- 7) 望月隆仁;日化., 81, 39 (1960)
- 8) 長井栄一;桜田一郎編 "ポリピニルアルコール" 高分子学会(1957) p245.
- 9) J.F.Kenny.G.Willcockson; J.Polymer, Sci., A-1, <u>4</u>, 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).
- 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(凹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 プロビルアセタール化PVA(PV-n-Pr - PVA)、n-ブチルアセタール化PVA(PV-n-But - PVA)イソプチルアセタール化PVA(PV-iso-But - PVA)を畔柳らの方法⁵⁾で合成してその銅(1) 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ープロピルアルデヒド,nープチルアルデヒデ,イソプチルアルデヒド,触媒の濃 H₂SO4, 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

PVA259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の四ツロセパラプルフラスコに入れ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

-58-

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

銅(Ⅱ)錯体の生成

	FF 12-	740-					
試 料	及尼時間	ノモター ル化率	第19	及収帯	第29	吸収帯	備 考
	(min)	(mol%)	λ _{max}	emax	2 _{max}	^e 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-2b)	30	11.12	620	78.28	256	5407	PVAA-PVA
P-4°)	120	13.11	620	75.86	258	5246	PVPr-PVA
<i>n</i> -B-1d)	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 25g/l PVA, 0.459 mol/l H₂SO₂, 1.415 mol/l HCHO, 反応温度 30℃.

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

c) PVPr-PVA, 反応組成は 25g/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 25g/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 25g/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(11) 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。

$$\begin{bmatrix} H - CH_2 \\ C \\ HO \\ HO \\ X \\ \end{bmatrix}_{X} \begin{bmatrix} CH - CH_2 - CH - CH_2 - \\ | \\ O \\ C \\ R \\ \end{bmatrix}_{y}$$
(I)

-59-

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⑪ 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⑪ 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。

	0.2 N水酸化カ リウム (<i>ml</i>)	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

表 6-2 PVF-PVA 銅(1) 錯体生成の溶液組成a)

 a) 4×10⁻²mol/ℓ PVF-PVA 10 mℓ に 4×10⁻²mol/ℓ CuCl₂・ 2H₂O 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, 2mol/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 一銅(11) 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。なか 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-UV5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±0.01℃の恒温槽中で粘度を測定し、その還元粘度 η_{sp}/c (C=0.18g/100 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 D₆₂₀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

8.1. 錯(田)錯体の生成

図6-1はホルマール化率13.1モル%のPVF-PVA(a) およびその銅(1) 混合系(b) (T_{Cu}2+/T_{HL}比0.1で銅(1) 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 pH7.25 までは銅10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 pH7.50付近より起こる。pH5.53~7.25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落液となる。図6-2はその電子スペクトルである。PVF-PVA(a) PVF-PVA- 銅(1) 混合系(b) pH5.74では、可視部には吸収は見られないが,(c)では λ max 620nm, 258nm にそれぞれ ε max log ε 0.9 および 3.7の新しい吸収帯を生 ずる。pH7.85(d)では ε max をさらに増大して λ max 620 が log ε 0.95. λ max

258 nm の ε_{max} は $\log \varepsilon$ 3.75 に達し,以下p Hを上げても(12.82 まで)これらの λ max. ε_{max} は変 化しない。これは PVA一銅印混合系で 見られた 640 nm ($\log \varepsilon$ 1.5)260 nm ($\log \varepsilon = 3.5$)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。

α 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
α = <u>系のアルカリの全モル数</u> = <u>0.2×0.836×a</u> 系のリガンドの全モル数 = <u>0.04×1.202×10</u>







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準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 Emax 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 放出量は銅缸)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-PVA7.25 とわずかにPVF-PVAが 高い。図6-4はホルマール 化率13.1mol%のPVF - PVAをリガンドとして,



図 6 - 8 PVF-PVA 系 (ホルムアセタール化率 13.1 mol%), PVF-PVA 銅 (Ⅱ) 混合系の ε₆₂₀, ε₂₅₈ と pH の関係 (a) ε₆₂₀ (b) ε₂₅₈ T_{Cu}/T_L=0.1

 T_{Ou}^{2+}/T_{HL} を 1.65×10⁻¹ (銅団イオン対リガンドが 1

-62-

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 D₆₂₀(a), D₂₅₈ (b)とT_{Cu2+}/T_{HL}比の 関係を示したものである。と れから D 620, D 258 は系の 銅(川)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



図 6 - 4 PVF-PVA 銅(Ⅱ)混合系における銅(Ⅱ)イオン 濃度と D₆₂₀, D₂₈₈, 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) D₆₂₀ (セルの長さ 5.0 cm) (b) D₂₅₈ (セルの長さ 0.1 cm) (c) η_{sp}/c

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(I)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(I)による沈でんは見られず銅(I)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[I]も生じているものと 考えられ る。



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(凹混合系(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
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うでも観察される。 しかし図6-4(c)で示したように粘度と T $_{Cu2t}$ /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 糸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(U)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(1)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





(b) PVF-PVA 佣(II) 混合系 T_{Cu}/T_L=0.1

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(1)錯体の電子スペクトルの λ_{max_1} , λ_{max_2} , ε_{max_1} , f_{max_2} を示した。これからホルマール化率が 21.13 mol% 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, 32.92 mol% と急激に減ずる。しかも 32.42 mol% のリガンドでは第 2吸収帯は 255 nm 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 びコーシュ位の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 少し糸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 D620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



記合系の D₆₂₀ 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%, (c) 31.25 mol%

-64-

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 cu²⁺/T HL 1.25×10⁻¹ 系の pH 10.5 における銅(凹錯体水溶液の電子スペクト ルの $\lambda \max_{1}, \varepsilon \max_{2}, \lambda \max_{1}, \varepsilon \max_{2}$ を示した。これからほゞ同一アセタール化率 をもつ PVAでは構造[II]のR基が H \rightarrow Me > Pr > i so \rightarrow 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(凹イオンの配位が阻害されるためと 思われる。また銅(凹錯体の溶解度は n - But > i so - But > n - Pr \rightarrow 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(ID 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

 $F > P.r \simeq A$ 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 D₆₂₀ 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(13.33mol% (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(D)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(D)錯体の生成と系のpH との関係を明らかにした。PVF – PVA と銅(D) イオンの錯体生成はpH 7.25 付近より脱プロトン化を伴なって起こる。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

-65-

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と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) 松田尚久,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). p488 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→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 \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(1)アンミン錯体水溶液中で特異 的に銅虹)イオンを配位することを見い出し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ティング 法により40℃で厚さ0.04 mmのフィルムを作成した。と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(11) 錯体の生成

2.2.1. 反応溶液の調製

(a) 種々のpHの銅(II) 錯体水溶液

銅(凹アンミン錯体水溶液中の銅凹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(Cu(NO₃)2・3H₂O)を用いて,系のイオン 濃度 22×10^{-2} mol/ ℓ となるように保ち,アンモニア水にて系のpHを銅(凹アンミン錯体が 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 (KNO₃)に保った。

-67--

(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 $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol}/\ell$ で p H 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

 $2 \times 10^{-2} \text{ mol}/\ell$ の Cu(NO₈)2・3 H₂O 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 CuCl₂・2 H₂O, CuSO₄・5 H₂Oを含む銅(D)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 ℃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,新ら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,これをプ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5mgを精秤して,25cmの中型試験管に入れ,分析用特級濃硫酸 10~15滴を加え、ミ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(凹イオンを定量した。

2.4. 銅(町)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(血)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(血)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。

-68-

2.9. PVAおよび銅(II)錯体フィルムの耐水性

銅(11)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

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

銅伽 錯体フィルムの場合の $S_w \varepsilon$ (Sw)CuL₂,溶解度を(Sol)CuL₂ としそれらのプ ランクフィルムに対する値を(S_w)HL, (Sol)HL とすると(S_w)CuL₂/(S_w)HL, (Sol)CuL₂/(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(四) イオンの錯生成反応

3.1.1. 吸着举動

図1-1は系の銅(m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。とれから系の錯体濃度が 2×10^{-2} 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 挙動であって錯生反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。



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(()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⑪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

NO₈^{->} Cl⁻> SO₄²⁻ 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(III),Zn(III) 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(III)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(III)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(1)(イオンの配 位位置,一配位構造の推定

図1-3には銅(n)イオンを吸着した PV Aフィルムの700~500nmの電子ス ベクトルを示した。 λ max は 620~ 640nm 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; 2×10⁻² mol/ℓ, 25℃, μ=0.1(KNO₃) X=NO₈



図1--3 銅(1)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 (%)

-70-

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 $605cm^{-1}$ の ν 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。



3.2. 銅(田)錯体フィルムの高分子構造

8.2.1. 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 PV Aおよび銅(凹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)(101))の示すビ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°30'に見い出される。しかも銅(凹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(1)イォン を最大限に吸着させても、まったく 非晶のPVA-銅(1)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(D) 錯体フィルムのX線干 渉強度曲線 (a): PVA, (b): PVA-Cu(D) 錯体フィ ルム,吸着量,7.18%

-71-

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

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(I)イオンの吸着率と(101)(10 \overline{I})のピークの半価巾から Scherror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(I)イオンを吸着しない場合約50 Åであるが銅(I)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(I)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(I)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また結晶同志の集まりを破かいするものと考えられる。





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) の表面レブリカの電子顕微 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ボリマー鎖を乱して行くことが明らかになった。これは P VA分子のOH と銅III 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に思われる。



図1-8 PVA およびその銅(U) 錯体フィルムの電子顕微鏡写真 (a) PVA、銅(U) 錯体フィルム 欧着量係)(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(Ω)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







よるものと考えられる。しかし銅(①) 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。しかし多量の銅印 イオンの配位は非晶部分で分子がま る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PV A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(I)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 P VAでは(a)よりわずかに 320 C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(山)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

-74-

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にはプ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凹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。これは銅凹イオンが親水基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 〇:(Sol)_{CuL}/(Sol)_L 〇:(Sw)_{CuL}/(Sw)_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(凹アンミン錯体水溶液による銅(凹)イオンの吸着率は錯体濃度 2×10^{-2} 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(凹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

-75-

思われる。

(3) X線回折から(101)(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(1)イオンの配位部分は非晶部であり、しかも銅(1)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(凹 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), P97.
- 3) 北条舒正, 白井汪芳, 亀山義夫; 工化, <u>74</u>, 269 (1971).
- 4) J.F.Kenny, G.W.Willcockson; J.Polymer, Sci., A-1, <u>4</u> 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(11)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(1) 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 C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。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。そのまゝ緊張下で,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mアンミン錯イオンとの間の配位子交換反応では 2×10⁻² 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⑪錯体フィルムの配向度は赤道線 上の干渉点をDebye 環(2 θ =19°40'で一定,とれは(101)(10 $\overline{1}$)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価巾に対する角度 θ から呉,久保の式 によって配向度を求めた。すなわち

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

8.1. 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. 吸着举動

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(0)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(0)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(1)イオンの配位が認められ た。







①:熱処理PVA銅(II)錯体の結晶化率

図2-1(③) は熱処理温度とその銅ω 踏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ω/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ω/オンを配

-78-

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 P V A 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 $\mathfrak{g}(\mathbf{n})$ イオンの配位を許さないこ とを示している。

3.2. 銅(四錯体の生成におよぼす
 PVAフィルムの延伸効果

3.2.1. 吸着举動

図 2-3 (1)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(1)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(〇)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



延 伸 率

 図 2-3 PVAフィルムへの銅(Ⅲ 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(Ⅲ)の吸着率
 ●:延伸PVA -銅(Ⅲ)錯体の結晶化率

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UDイオンの 吸着量は結晶化度の増加にともなって低下する。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(□)イオン配位吸着フィルムの結晶化度と銅(□)イオン処理前の延伸率の関係

を示したものである。こゝでも銅町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んにかゝ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(〇)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10Å大きくなり約120%の延伸で

一定となる。また銅(1) 錯体の場合 (○) 著しく低下して吸着量のいかん にかゝわらず,ほとんど45 Å となり,銅(1) 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(1) 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(1) 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 (1) イオンのこのような効果ではこ



図 2-4 PVAフィルムの延伸率と微結晶の大きさ D([°]_A)([°]), およびその銅(1) 錯体のD([°]_A) ([®])

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(車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(ロイオン 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 何様の試料の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(ロイオンの配位によ 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。



●:PVAの配向度

●:延伸PVAフィルムの銅(回)錯体の配向度

○:延伸 PVA フィルムへの銅(I)イオンの吸着度



-81-

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章と同様に銅川イオンの吸着量,吸着による結晶化 度、微結晶の大きさ,配向度の変化,および鈷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 ンドの結晶化度が増加するにつれ,吸着量は低くなり190℃以上では約26%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 か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%延伸ぐらいで銅山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(血)イオンの配位吸着によっ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)(101)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血/イオンの配位により約45Åになり熱処理の場合と異なった。従って熱処理,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) ドマA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(4)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(4)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(3)イオンを配位吸着するにもから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(4)イオンの配位によっ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、銅山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 に配位した銅山イオンの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っ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(L)」(化学 同人) 1972, p196, など
- 2) 北条舒正; 高分子加工, 17, 768 (1968)
- 3) 具祐吉,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([])錯体生成反応の進み方

第1節緒言

低分子錯イオンの水容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かしい 多くの問題を含む,と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,関戶,松井ら のフィルム巻層法を応用して銅(I)イオンが配位吸着する場合と銅(I)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 ルム内部への染料の拡散定数 $(D_{(c)})$ を求める方法として古くから知られているが,こ いて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 $D_{(c)}$ と錯成成との関係がどう なるかを知ることだけを目的とした。従ってここでは $D'_{(c)}$ とした。その結果,錯作成しやす い反応系における $D'_{(c)}$ 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 PVA71NA

PVAは日本合成化学株式会社製^{NM}-11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化にうすめて、ポリス チレン板上でキャスティング法にて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℃で2時間乾燥処理を施し、60×200mm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い用いた。 2・3 反応溶液

(1) pHの異なった銅(1)アンミン錯体水溶液

第1章 2.2.1とまったく同様にpH10.8からpH11.5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

(3) 外圏イオンの異なった銅(1)アンミン錯体水溶液

(1)(2)と同様に、 $pH_{10.8}$, $2 \times 10^{-2} mol / \ell o NO_3^-$, Cl^- , SO_4^- の外圏イオンを含む銅印) アンミン錯体水溶液を作成した。 (4) 銅川アコ錯体水溶液

 $2 \times 1 0^{-2} m_0 1/\ell$ の Cu (NU3) 2·3H2O, CuCl2·2H2O, CuSO4·5H2O 水溶液を調製した。

2.4 銅工)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10mmのガラス棒に巻きつけた PVA 巻層をつくり、50 meの2.3の反応溶液で満たした外径4cmの試験管に入れ、30℃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妨ぐため、うすいポリエチレ ンフィルムでおい固定した。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 m9 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 D₆₄₀ 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 700~206 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/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、2×10⁻²nio1/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 で示した各層のフイルムとD₆₄₀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,D₆₄₀ 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社PVA中のUH基と銅II)イオンの配位結合にもとずく,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UH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, ν_{Cu-O} からも同様のことが見い出された。

-84-





図 3-4は $2 \times 10-2$ mol/ ℓ の濃度の Cu (NO3)₂ 3 H₂O水溶液での吸着挙動を示したものであ)))))))))) -1, 図 3-2 比 較して銅(1) オン吸着量は最外層で約 10 分の 1,第2層以下は 0.05 多と 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 3) いる。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。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mathcal{D}_{c} \frac{\partial C}{\partial x} \right), \qquad (3. 1)$$

-85-

初期条件、境界条件として半無限固体の場合には・

t = 0, C = 0 x > 0t > 0, C = C_s, x = 0 (3.2)

Boltzman 変換して

これから

$$D_{(C_1)} = 2 \left(\frac{d \eta}{dC} \right)_{C = C_1} \int_0^C \eta dC$$

とゝで $D'_{(c)}$ 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_{ab} と 平衡吸着の飽和濃度 (Cs) との比である。こゝでは拡散係数 $D'_{(c)}$ は P V A基質フィルム内部 への錯生成反応の進行度を示す尺度 $D'_{(c)}$ として求めた。図 3-1, 3-2 の値から C - η の関係 を求め, この図から d n/d c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 3) Z_{c} と濃度 C の関係を図 3-5, 図 3-6 に例示し,反応条件と $D'_{(c)}$ の関係を表 3-1 に示し た。これから外醫イオンNU3 を用いた場合,反応裕液の錯体濃度を変化させると 2×10⁻² m U で $D'_{(c)}$ は最大値を与える。

(3.4)



 $0:5 \times 10 \text{ mol}/\ell$

-86-

表 3-1 PVA基質と銅(I)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 $D'_{(c)}(cm^{-1} + min^{-1}) \times 10^{-7}$

銅(1)イオン 濃!	痩 (mo l/ℓ)	$_{\rm pH}$	$\frac{D_{(c)}}{\min^{-1}} \times 10^{-7}$
Cu(NO ₃) ₂ •3 H ₂ O	5. 0×10 ⁻³	10.8	0.8
	7.5×10 ⁻³	10.8	1.9
	2. 0×10^{-2}	10.8	2.1
	2.5×10 ⁻²	10, 8	1.9
	2. 0×10^{-2}	11.0	1.5
	2. 0×10^{-2}	11.5	0.5
CuCl ₂ •2 H ₂ O	2. 0×10^{-2}	10.8	1.0
$CuSO_1 \cdot 5 H_2O$	2. 0×10^{-2}	10.8	1.3
a) $\mu = 0.1, 25^{\circ}$	С.		

この結果は平衡吸着法による P V A - 鋼U)錯体の結合鋼U)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, P V A中の O H 基に 配位 しない 低 pH での鋼(U)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って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,鋼U)アンミン錯体と P V A中の, O H 基との配位子交換平衡反応に基ずくものと思われ, $D'_{(c)}$ 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 O H 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 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 B jerrumにより示された[Cu(NH₃) 印 X₂ の n の増大による結体の安定化によるものと思われる。銅(U)アンミン錯体の外陸 7 = オンが7 イ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裕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(U)イオンとの axial 置換の反応性, こ 、で得 られた $D'_{(c)}$ は 7 = オンの種類によって

 $C_1 - \langle S \cup A^2 - \langle N \cup A^2 \rangle$

となり(1)こりむしろ(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(1)アンミン錯体とPVA 分子中の UH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,十分活用できる有役な方法であるものと思われる。

-87-

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次の結果が得られた。

(1) 表面吸着量の高い錯生成しやすい反応系ほど銅U/イオンはフィルム内部まで高濃度で進入する。PVA中の UB 疾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) 関戶実,松井健一;繊学誌 20,778(1964)

2) 北条舒正,白井汪芳;日化,1972,1316.

3) C. Matano; J. Physics <u>8</u> 109(1932)

4) 北条舒正,白井汪芳,阪田一彦,福田雅修;工化, 7.3, 1862(1970).

5) 白井汪芳, 北条舒正; 日化, 1972, 2223.

6) C。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 Annine Complex Formation in Agueous Solution, Haase, Copenhagen (1941) p97.
- 9) K.Fajans, Naturwissenshaften, <u>11</u>, 165 (1923)

10) R.Tsuchida; Bull Chem, Soc, Jap, <u>13</u>, 388, 436 (1938)

第 4 章 ポリビニルアルコールフィルムー銅([]) 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森い問題である。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 1)-3) 残こす重要な分野である。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。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。PVAフィルムを酢酸ソーダ緩衡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Cu(II) 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、Cd²⁺(II)イオンがPVA中 のUH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い出した。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 7) ケン化して, 水ーアセトンにより再沈でんして精製した。その他用いた試入は市販特級品を用 いた。

2.2 フィルムの製法

2.1の PVA約0.9 多水溶液をクロム板上でキャスティング法により常温でフィルムとなし, これを恒温槽中 80 ℃で2時間乾熱処理をした。これを4×30×0.03 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、一定の長さに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 mg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±01℃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 $2 \times 10^{-2} \text{mol} \ell \mathcal{O}$ 銅(II)アンミン溶液、 EDTA 溶液を用いて行なった。

- 89 -

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。



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 3 3.5 %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, 1オン強度 $\mu = 0.1 \text{ mol}/\ell(K_2SQ_4)$ で銅II)錯体濃度を $5 \times 10^{-1} \text{ mol}/\ell$ まで変化させた溶液中で収縮させ たフ1 ルムの平衡時の収縮率およ び吸着された銅II)含量と系のイオ 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 $2 \times 10^{-2} \text{ mol}/\ell$ 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 μ=0.1 mol (K₂SO₄)), CuSO₄ -90-

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, p日10.8 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NU \bar{a} >Cl > SO $_{4}^{2-}$ の 順となる。



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):鋼(Ⅱ)イオンの吸着量 (イオン強度 $\mu=0.1 \text{ mol/l}$ (K₂SO₄)), CuSO₄

3.1.4 イオン強度の影響





硝酸第2銅アンミン錯体水溶液,イオン強度2×10⁻²mol/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

 $2 \times 10^{-2} \text{mol}/\ell$ の銅II)アンミン錯体の硫酸塩中,pH 10.8,イオン強度 $\mu = 0.1 \text{mol}/\ell$ (K₂SU₄) 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 $\overline{P} = 1500 \sim 2000$ 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印/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 108 の吸着率が最も高くしだい 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

νCu-u, 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 UH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 (1)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 UH 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[1]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4-6PVA 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





 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- μ=0.1mol/l(K₂SO₄), CuSO₄

これは第1編第5章第6章で述べたように銅印結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ずくことからも説明できるように思われ 8) る。

PVA-銅(I)アンミンーEDTA系でのメカノケミカルサイクル 3.4

図 4-9 は PVA フィルムを反応装置につるし、これに銅(m)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 参考にとゝでも 3.3から同様な図 4ー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 UH基との配位子置換で Cu²⁺による橋かけ(A)が起こり収縮する(B)。さらに反応液を E DTA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とれらの反応は(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と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。



水溶液中で収縮させた PVAフィルムの銅(1) イオンの吸着量と収縮率 の関係



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 C 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) 儲体を生成させやすい系に ど収縮率は高く, 速度も速い。これは PVA分子中の UH基と銅II / オンが安定を分子内橋かけ キレート錯体を特異的に生成するためと考えられる。 PVA ー 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。

液 女

- 1) 浅井博;"生体高分子シンポジウム講演要旨集"(1970) P1.
- 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., <u>35</u> (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, <u>6</u> 419 (1949)
- 8) 北条舒正, 白井汪芳; 日化 1972

-94-

第 5 章 リン酸化ポリビニルでアルコールスルムの 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(1)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税製NM-14を常法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

2.1の PVA 20 9 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 9 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

 $1.4 \times 10^{-1} \text{mol}/\ell$ のリン酸化 PVA 50 $m\ell \approx 0.1 \text{ N} \text{ o} \text{ KOH}$ で満定して pH滴定曲線の第1 新離点から、また分解後モリブデン酸法によって決定した。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 溶液をボリエチレンフィルム でキャスティング法によって フィルムを作成した。このフ ィルムを5×20×0.01 m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HC1 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 (%)	5×10 ⁻² mol/l の 硝酸銅(Ⅱ)水溶液 中での収縮率(%)
I	72	2.5	28,4
п	120	3.3,	34.5
Ш	168	3.4	36.2
IV	360	3.9	42.1

-95-

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 m9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 エチレンシアミン四酢酸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 HC1-NaOH系についても求めた。

2.6 反応溶液の調製

Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 水溶液を用いて、イオン強度 (0, 0.1mol/ ℓ KNO₃) pH1.0~5.0 間,系のイオン濃度 5×10⁻¹ ~ 1×10⁻³ mol/ ℓ までの溶液を、また 5×10²mol/ ℓ , $\mu = 0.1$ (KNO₃)Cu (II) Co (II), Cd (II), Zn(II), Ca (II), Ba (II), Pb (II), A1 (II), 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 80 秒で約 80 %収縮し一分間でほど平衡に達し,これは PVA 一銅(II)アンミン系と比較して著しく速い。





イオン水溶液 中での収縮挙動

(a):0.1mol/l KNO3 水溶液、(b):0.2mol/l KNO3 水溶液
 (c):5×10⁻² mol/l Cu(NO3)2 水溶液、μ=0.1mol/l KNO3
 (リン酸化率 3.40%) pH 3.40



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 μ=0.1 mol/l (KNO₃)
 (b):2×10⁻² mol/l Cu(NO₃)2 水溶液中 μ=0(以ン酸化率3.40%)

3・1・2 pHの影響

図 5-2 は 2×10⁻² no l/ℓ まよび 5×10⁻² no l/ℓ の Cu (NO₃) 2 イオン系, $\mu = 0$ $\mu = 0.1 \text{ mo } 1/ℓ$ (KNO₃) 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、 $\mu = 0.1 \text{ mo } 1/ℓ$ (KNO₃) 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 $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ mol}/\ell$ 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- $\log[M^{2+}]$ との関係を示したものである。この場合も PVA – 銅(II)アンミン錯体系と同様にある濃度範囲, $5 \times 10^{-2} \text{ mol}/\ell$ 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(I)イオン間の錯生成による平衡 による ためと考えられる。

3.1.4 対イオンの影響

図 5-4 は系の銅(II)イオン濃度 5×10⁻²mol/ 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。

 $NU_{3}^{-}(a) > C1^{-}(b) > CH_{3}CUU^{-}(c) > SU_{4}^{2^{-}}(d)$ これは銅(D)アコ錯体の外菌イオンを含めた構造が異な $b^{(5)}$ これが錯体の生成や腹中への拡散挙動に差異を生ぜせ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

(リン酸化度 3.40%, pH 3.40, µ=0.1 mol/l (KNO3))



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およぼすアニオンの影響

系のイオン濃度 5×10⁻² mol/l, μ=0.1 mol/l (a):NO₃⁻, (b):Cl⁻, (c):SO₄⁻⁻, (d):CH₃COO⁻ (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 2×10⁻²m ol/ 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(11) 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(1)アンミン錯体溶液 中における場合とは大部異な 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 銷が凝集するが銅(II)イオンが 存在するとリン酸基への Cu (エ)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):ブランク(洞イオンの存在しない系),(b):╗(Ⅱ)イオン 2×10-2 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(1)イオン水浴液中での収縮挙動におよぼすリン酸化率 影響

 $5 \times 10^{-2} \text{mol} / \ell$ の硝酸第2 銅水溶液中, $\mu = 0.1 \text{mol} / \ell$ (KNU₈) 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 μ /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 5×10⁻²mol/ ℓ , μ =0.1mol/ 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 イオン義度 5×10⁻² mol/l, μ=0.1 mol/l (KNO₃) リン酸化率 3.90%, pH 3.40

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 イオン設度 5×10⁻² mol/l, μ=0.1 mol/l (KNO₃) 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Cu²⁺では図 5-1 に示したように収縮率は Cu²⁺ Na⁺ である。Strauss たよる と、Li⁺ > Na⁺ > K⁺ > 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Cu²⁺, Na⁺ の安定度 は、Cu²⁺ Na⁺ であり、これからCu²⁺ X⁺ で配位力はCu²⁺が大きい。



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(I)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 ν p =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





3・4 リン酸化 PVAフィルムの銅II)アコ錯イオンーEDTAー2 Na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 EDT A-2Na の水溶液中の メカノケミカル挙動(a)と HCI-NaOH 系の

アル学動はこれに下下なの日本の 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(I)イオンーED TA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

-100-

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裕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

 $Cu (II) > Cd (II) > Co (II) Ca (II) > Zn (II) > Ba (II) \gg K$ 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ーアルカリ系よりレ 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,桜田一郎; 高分子化学 : 6, 419 (1949).
- 2) R.E. Ferrel, H.S. Olcott, H. Fraenkel-Conrat; J. Amer. Chem. Soc., <u>70</u>, 2101 (1948)
- 3) 池田長生;日化, <u>72</u>, 23, 549 (1951). 武藤義一;["]比色分析法." 共立全書 (1955) P168.
- 4) 北条舒正, 白井沿芳 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.
- U.P.Strauss, S. Bluestone; J. Amer. Chem. Soc., <u>81</u>, 5292 (1959).
- 8) Monk; J. Chem. Soc., 1949, 473.
- 9) Y.Murakaml, T.Taka; Bull. Chem. Soc. Jap., <u>39</u>, 471 (1958).
- 10) 北条舒正, 白井汪芳他; 日化誌, 1974 投稿中,

第 3 編

割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-銅(1)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, 核酸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を配位構造については錯塩化学で古くから 興味がもたれすぐれた多くの研究が行なわれてきた。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る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,手に入りやすい綿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 化学的な研究は北条によってはじめられ,繊維の強度,耐薬品性などの向上に寄与している。 その後,林,小出のスズ(M)錯体,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、絹ブィブロイン水溶液中での銅川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2.4×54のマユを温湯中でほぐして, ビーカー にとり無水量の25%に相当する純マルセルセッケンを無水量の50倍に相当する蒸留水に溶解 して加え,沸騰湯煎中に浸清して間接に40分間加熱精練する。さらに一回同一濃度の新らしい セッ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。乾 燥した純フィブロイン約2.4 gを9.3 Mの臭化リチウム150 ml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,0.02 mol/ ℓ (タンパク質濃度0.25%)に注意深く うすめた。その他とゝで用いた試薬はすべて市販特級品を用いた。

2・2 フィブロインと銅印イオンの反応

例えば 0.02mol/ℓ のフィブロイン水溶液 40 mℓに 0.02mol/ℓCu (NU3)2・3H2U 水

-102-

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。フィブロイン溶液が,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KNO₃ 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してアルカリの濃度のみを変化させた溶液,銅I)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,絹フィブロインの基本残基と銅(I)イオンのモル比を,TCu²⁺/T比 0.1~00125 に変化させた試料,銅II塩をCuCl2・2日20 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, p H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。

衣	[-]	 7	1	ブ	р	v	お	よ	び	そ	Ø	銅	錯	体	溶	液	Ø	生	成	

成した 試料	Ť	試料 No.	0.02 mol フィブロイン水 ※迹 (ml)	2.0 mol KNO ₃	0.02 mol 硝酸銅水溶 茨 (m/)	0.1 N KOH	H₂O (m/)
産せしめた後,	-			(1117)	10 (1111)	(1117)	(111,)
	-	01	40	4	0	0	36
HMー5A型		02	"	"	"	0.4	56.6
		03	"	"	"	0.8	35.2
した。測定は、		04	"	"	"	1.2	34.8
		05	"	"	"	2.4	33.6
pHの範囲内		06	"	"	"	4.0	32.0
**		11	11	"	3	0	33.0
r o Ro		12	"	"	"	0.4	32.6
* # 1 + // 3 80		13	"	"	3	0.8	32.2
ヘットルの頃		. 14	"	.11	"	1.2	31.8
		15		"	"	2.4	30.6
		16	"	"	"	4.0	29.0
その方記様本		21	"	"	4	.0	32.0
		22	"	"	11	0.4	31.6
Onn の波長		23	"	"	"	0.8	31.2
		24	"	"	"	1.2	31.8
即定した。		25	"	"	"	2.4	29.6
		26	"	"	"	4.0	28.0

第3節 結果と考察

3.1 フィブロイ ンと銅(II)イオンの反応における pH効果

図 1-1 はフィブロイン(a),フィブロイン対銅(II)イオンのモル比 TC^{2+/}THL比 0.1 で混合 した溶液(b)の系の pHとフィブロインに対する中和度(O)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p³Hの下降が起こり銅(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ロインが析 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。

-103-



 (a):0.02 mol フィプロイン水溶液 10 ml
 (b):0.02 mol フィプロイン水溶液 10 ml に 0.02 mol Cu(NO₃)₂ 水溶液 1 ml 加えたもの α = 0.05×α a: mえたアルカリの ml 数 α: 中和度 水溶液中の電子スペクトル $T_{Cu^2+}/T_{HL} = 0.1$ $\mu = 0.1$ (KNO₃) p H: - 8.1 4 --- 9.1 3 --- -1.148

第1段pH7.5以下の裕液は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 ^emax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pH100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(山イオン1原子あたりの分子吸光系数1og^eは2.2 でこれは 銅(山) 留体の配位子場吸収帯 d-d 遷移による吸収と考えられる。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pH8 ~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。すなわち273 nmの吸収はpHの増大につれて ε max を減少しわずかづつ長波長測への移動をする。そしてこの解離が終るpH10.8 では273 nm に達する。

しかし銅(I)イオンが存在するとこの変化は明瞭には見られず $e_{max} を増大して行く のみで$ $ある。厳密にみると 540 nmの吸収に対応して 270 nm,240 nm に <math>e_{max}$ loge 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p H依存性,図 1-5 は, $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ に対してプロットしたものである。これはp H第2 緩衝領域で生成する錯体生 成のp H依存性と $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比の関係であり,特に $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 比に対する直線性から、 絹フィブロインに結合した銅(I)イオンおよび、銅(I)緒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 [Cu (N₄)] 構造を示すものでありこの吸収帯

-104-



図1-3 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Dmaxの関係 T_{Ou}²⁺/T_{HL} =0.1(KCl) ○:270,●:240,●:540,●:結 合Cu²⁺ イオン濃度
 - Path length 270,240 (0.1cm) 540 (5cm)



図1-5 フィフロイン-CuWののT_{Cu}2+/T_{HL} とDmaxの関係 ○:54nm Passlength 5.0 ●:270nm(0.1), ●:240(0.1) -105-

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_{Cu2+}/T_{HI}比0.1における 錯体の粘度を示 してある。(a)では p H 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pd領域は図1-1,図1-3で示したようにチョシン残基の解離p出領域にほゞ一致して この変化はチロシン()日の()~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()~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、p日5.8~6.3では若干下がる傾向にありさらに 6.3~8.0 間ではゲル化が起と 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 銅印系の場合と同様に 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。この低下は D540の 傾向と一致す る。またさらに p日が 10 付近から幾分粘度は上昇するが、このp日領域も D540 のレッドシフ ト,D270, D240 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(11)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_{Cu2+}/T_{HL}比が高くなると粘度はかなり急激に低下して行くと とから,この粘度低下はこのp日領域が,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係 とな のpHと還元粘度の関係, $\mu =$ $\mu = 0.1(KC1) 25 \ <math>\gamma_{1}$ ブロイン, $(\gamma_{1} - Cu(II)) = -106 -$



図1-7 フィブロイン-Cu 但深の T_{cu²+}/T_H と η_{sp} / C^の関係 μ=0.1(KCl), pH:12.0 タンパク濃度:2×10⁻²mol/ℓ

第1章のまとめ

家蚕フィブロインと銅(1)イオンの反応を水溶液中で行なうと、系の 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 λ 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 λ 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。 λ max 540 nm emax が log ⁶2.0 でこれは pH滴定曲線からも > NH基の水素イオンが 放出 されることが観察され、 > N: 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 - 銅田端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。

揄

文

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; 藏学誌, 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; 繊学誌, 27, 486 (1971), 28 129 (1972).

8) 清水滉, 会田源作, 繊学誌; 26, 316, (1970), 27, 182 (1971).

9) S.Akaburi, S.Sakarai, Y.Izumi, Y. Fujii: Nature.

<u>178</u> 323 (1956).

10) 清水正徳,福田紀文;「蛋白質化学 5」共立出版(1959) P347.

 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, 梁津和彦, 早川忠男; 日化, 90, 823 (1969).

-107-

第2章 家蚕フィブロイン-銅(1)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U)イオンは水溶液で錯体を形成し、しかもpH8以下とそれ以上で銅(U)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(U)イオンは家蚕フィブロイン溶液と反応して700 nmに入maxをもち、ふりまぜや放置によって銅(U)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入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、 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \ell$ (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(11)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_{Cu2+}/T_{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URD-UV5型,自記旋光分散計にて 700~200 nm領域の吸収スペクトル 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。透析後溶液を約り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 ムグラスフィルターでロ別して,純 水でくり返し洗ってそのま ムフィルムとする。

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4000~400 cm⁻¹までの吸収スペクトル を測定した。また24でフィルム化する前の溶液およひゲルをPoly(vinyl alcohol) 水溶液と混合してそのまゝ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。 CuKα 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図から満定曲線の初期でも pHの低下が起こること,電子スペクトルで700 nmに入 maxが存在しこれが銅(II)アコイオンの入 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4000~400 cm¹の IRスペクトルでは>C=O基との配位はコンホーメーションの変化により明らかではないが ν 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) 錨体では C=O-Cu 結合を含む配位構造が呈示されていることからもあわせて,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 仏波長側に移動する。 pH 10 では 540 nm に達し log ε = 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 = ン, オリゴベブチド においても観察されペブチド結合のブロトンを脱離した> 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範囲) 錯体の詳しい研究から, [Cu (N₄)]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。従って pH 8.0 位から落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) 8], [Cu (N₂) (OH) 2], [Cu (N₄ への変化によるものと思われる。 最近 J.F Blountらはベンタグリシンー銅⑪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。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+}/T_{HL}比が低いところで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ーL, DL, ーアラニン, ポリグリシン銅⑪錯体についても 同様に認 められた。図 2-3 にはフィブロインー銅⑪赤色錯体水溶液中での可視部のORD, CDスペクト

-109-



(a)

(b)

図2-1 ペンタグリシンー銅(11)錯体の結晶構造

ルを示した。 $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ 0.1 pH 8.4 (a)では 520 nm に正の山をもつCuffun 対果が生じ、pH 11.48 (b)では 500 nm に移動して[m] - 1.1 に達する。同様に CD スペクトルでは、440 nm に負の山をもつ吸収が生じこれは $[\theta]$ が増大するのみである。(c)、(d)



図2-3 フィブロイン-Cu(Ⅱ)錆体水溶液のORDとCD :ORD :CD,pH(a)(d):8.4 (b)(e):11.5,(c)(f)12.0(5:1) T_{cu}⁺²/T_{HL}=0.1(K cl)

このURDのCutton効果、CDの吸収は明らかにdーd 吸収体によるものであり、銅印 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ずく隣 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印 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。しかしp日によるCutton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 p日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、URDスペクトル

を示したものである。とゝでも複 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 10) 果によるものと思われる。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 除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 スペクトルはポリーαアミノ酸ー 5)~7) 銅[1])鉛体テトラアラニンー銅(1))鉛 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, G1y-Ala残基を中心とした ポリペプチド 鎖の>NH基と(Cu(N4))配位 構造を有しているものと予想された。 8.2 家蚕のフィブロイン一銅(1)

錯体の水溶液内二次構造





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 12) メーションをとっていることが明らかになっている。銅(1)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 イブロインの同じに単純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-Cu²⁺ 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

-111-

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ロインー銅 (1)錯体の 350 nm ~ 400 nm での Moffit 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Moffit 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、溶液内ではフィブロイン分 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 ブロインのみと比較する 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構造が牛成 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(1) イオンの働きは低pH 解 離基のCOOH等および 主鎖ペプチド>C=Oに 弱い相互作用して、13)β化



図 2 - 5 銅(11)イオンの存在下でのフイブ ロイン水溶液の粘度変化 TC u²⁺/T_{HL}=0.1 (a): pH 6.3 (b): pH 6.5

 $T_{Cu}^{2/2}T_{HL} = 0.08(c)$: pH 6.3 (d): pH 6.8 $\mu = 0.1$, 25 C



図 2 - 6 フィブロインー銅団水溶液のMoffit 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 構造の生成こ関する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N H基のプロ トンを遊離させ>N:Cu を結合を生成し, (Cu (N₄))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 250 nm の負 のOR Dの山が 観察されるが β 構造では, 226 nm , ランダムでは 205 nm 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 I R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

17500mを高くなるが、これからも明白では ないが、おそらくこれもランタムコイルにも とづくものであろうと思われる。以上から、 pH 8.0 以下で銅(1)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(1) 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。

8.8 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I,ア ミドII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 で生成した録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1か,

-113-



図2-7 フィブロインー銅(II)水溶液の-a_o とpHの関係

 $T C u^{2+} / T_{HL} = 0.1$, $\mu = 0.1$ (KNO₃), 25 °C



図2~8 フィブロインおよびその銅(1)錯体の重 水溶液の1Rスペクトル (a) フィブロイン(pD7.0) (b) 銅(1)錯体

(pD6.8) (c) pD9.0



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



図2-10 フイブロインおよび銅(1)錯 体の遠赤外吸収スペクトル (a) フィブロイン (b):フイブロイン洞(l) 靖体 I (高 p H) (c):フィブロイン 銅(1)錯体 I (低 p H)





表2-1フィブロインおよび銅錯体の二次構造

	IR >	ペクトル の	>結果	IP Z ~ Z / h	又線向	
	7 ₹ F I (cm ⁻¹)	7 ₹ FII (cm ⁻¹)	7 ₹ FV (cm ⁻¹)	ルからの判定	折結果	
フィブロイン	1665(1)	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(1)	690	逆平行₿構造	β型	
フィプロイン 銅錯体 Ⅱ	1665(-)	1545(-)	640	ランダム	ランダム	

-114-



(a) フィブロイン, (b) 銅(ID)錯体 (pH 8.0 以下で生成), (c) 銅(ID)錯体 (pH 8.5 以上で生成)

1660 cm⁻¹でランダム構造又は網フィブロインのQ型構造と予測され、b)は1680 cm⁻¹ 構造であることが明らかである¹⁵⁾ アミドI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 でこれからも(a)は、ラン ダム又はQ型構造(b)は β型構造であり(c)はランダム又はQ型構造ではないかと思われる。網フィ 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Iの赤外二色性を示した。 これから(a)は1665(L) 1585(// (b)では1690(/)、1630(/)、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Q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Q型の写真と一致し、(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) フイブロイーン銅(II)錯体の配位構造

フィブロイーン銅(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 >C=O基との間で起こり、pH8以上から主鎖ペプチドの>NHのブロトンを脱離して>N-Cu 結 合の生成が起こる。さらにpH10以上では電子スペクトル、ORD. CDスペクトルなどから [Cu(N4)] 四配位、平面正方形型配位構造を有するものと思われる。

(2) フイブロイン鋼(II)錯体の二次構造

フイブロインCuCl₂ 系の pH 8 以下の水溶液中の粘度変化OR Dのー a_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。 とのゲルの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 以上におけるフイブロイン一銅(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イルムの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, 283 (1960).

-116-

- 3) A.C. Jennigs; Australian, J.Chem., 16, 1006(1963).
- 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).
- A.E.Martel.M.Calvin; "Chemistry of the Metal Chelate Compounds" prentce Hall, Inc., Englewood Cliffs. N.J. (1952).
- 9) H.C.Freeman; "Biochemistry of Copper" p77~113, Academic Press, Inc., New York (1966).
- P. Crabbe, "ORD and CD in Biochemistry" Academic Press, Inc., New York (1972). p129.
- 11) 河合惠;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. Martel; J. Amer. Chem. Soc., 88, 914(1966).
- 14) 清水正德; 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-18.
 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 >C=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⁵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(III)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のリチウムブロマイド水溶液に溶解後透 析して2×10⁻² 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 フィブロインー 銅川錯体の生成

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ん5C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800~400 cm⁻¹ まで測定した。 β 構造にもとずく吸収は690 cm⁻¹ に生じ、 β の含量の変化はD690/D640 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 粘度测定

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=0.098/1009)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町イオンをモル比で 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 pH 6.5 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 pH 6.0 になって落ちつく。しかし pH 6.0 以下でも120 時間(e)では濁り を生じ出し pH 6.0 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(町) 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 pH 6.0 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(町/1 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町/ オン 濃度によっては影響をうけない。図 3-2は銅町/ 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(町/1 オンを添加した系と比較し



-119-

て低い。したがって、図3-1で観察さ れた pH6.0 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 D400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。



HNO3 存在下でフィブロイン水溶液 $\boxtimes 3 - 2$ のD400 とpHとの関係

: 1:25

	100		
(a):	3 h r	(ь):	26hr
(c):	53hr	(d):	76hr
(e):	120 h r	(f):	120 h r



3.2 ゲルの二次構造

図 3-4はフィブロイン対銅印オオン 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(三)イオンを脱離したゲルの800~ $400 \, \text{cm}^{-1} \text{OIR} \text{X}^{2} \text{V}^{1} \text{V}^{1}$ また表3-1にはIRスペクトルから β 構造にもとずく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(11)イオン化した フィルムのX線ディフラクトメーターに

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。 9.3° に 観察されるβ構造にもとずく強度にはほ



図3-4 銅(II)イオンの存在、不存在下でのフ ィプ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, pH6.3

c): 1:10 $_{\rm p}$ H 7.2	(d):1:5	pH 6.2
---------------------------	---------	--------

フィブロイン		D660/D640				
とCu(皿)イオ	рH	フィブロイン	Cu(II)イオン			
ンのモル比		Cu (II) ゲル	を除いたゲル			
	5.8	3.5	3.5			
$25 \cdot 1$	6.2	3.5	3.4			
20.1	7.1	8.5	3.2			
	7. 2	3.5	3.5			
	4.6	3.4				
	4.1	3.5	3.5			
10.1	6.3	3.5	3.5			
10.1	6.5	8.5	3.5			
	6.6	3.4	3.5			
	7. 2	3.5	3.5			
	4.4	3.4				
	6.3	3.4	3.5			
5.1	9. 3	3.4	_			
	6.4		3.5			

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}

とんど変化が見られず I R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 ED TAを加え銅(切イオンを除いて 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(切イ

オンの濃度によっても変らず銅 (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

- 121 -

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(凹イオンの存在、不存 在下でのフィブロイン水溶液から ゲル化したゲルフィルムのX線干 渉強度曲線

(a):1:25, pH7.2, (b):1:25
 pH6.2, (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ロイン溶液の粘度変化とゲル化機構

図 3 -6はフィブロイン対銅(凹イオンを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(凹イオン混合系の 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 はグル化を生じやすい系、すなわち銅(凹 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、絹フィブロ インの 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 Cu²⁺ の存在下でのフィ ブロイン水溶液の粘度の経時変化 [Cu²⁺]/[SF]1:10 pH 6.3(a), 6.5 (b), 1:13 pH 6.3 (c) pH 6.8(d)

-122-

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 含むフィブロイ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(凹イオンを含まないフィブロインの 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はフィブロイン(a),(b),(c)、フ ィブロイン対銅(ゴイオンが10対1の混 合系(d),(e),(f)の低 p H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、フィブロインのみの曲線、(a)~(c) と比較して、銅(ゴイオン混合系(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(ゴイオ ンはフィブロイン分子と分子間の橋かけを形 形成する可能性は極めて少ないものと考え





られる。既報に述べたよりに pH滴定曲線から pH 8.0 以下のゲル生成領域でも銅(エ)イオンによるプロトンの放出促進効果が見られるととから、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などと 銅エ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(エ)イオンは pH 8.0 以下の領域 でフィブロイン分子のランダム→ β 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

鋼団イオンの存在によるフィブロイン水溶液からのゲル化を系の pH、銅(凹イオン濃度を変え て観察した。その結果、一定銅(凹イオン濃度では pH 6.5 付近でゲル化が最も起こりやすく、銅 (凹 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ご同様のことが 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(凹イオン化をしても 変化は見られなかった。フィブロイン一銅(凹イオン混合溶液の 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

-123-

後角構造を含む、フィブロイ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)イオンはフィブロイン分子のランダム→ β 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。

献

1)林舒勝哉;日化,78,1485(1957).

文

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凹イオンとの反応から、 pHによって銅凹イオンの作用は酸、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、これと銅凹イオンと 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凹イオンとの反応となった。この銅凹錯体の生成 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

シナ作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 0.78 9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い用いた。

2.2 柞蚕フィブロイン一銅(II)錯体水溶液の調製

2.1で調製した作蚕フィブロイン水溶液は、銅(I)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、2×10⁻²mol/Lの作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× 10⁻²Nの水酸化カリウムを0~3.0mlまで15区分して加えた。それぞれには全量を10mlと したときに、イオン強度が0.1となるように2mol/LのKNO3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Cu(NO₃)2・3H₂O溶液を加え全量を純水で10ml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。

-125-

2.5×10 ⁻² mo 1/2 柞蚕フィロイン (m2)	2mol/L 硝酸カリウム (mL)	5×10 ⁻² N 水酸カリウム(me	2×10 mol/L)硝酸銅(I)(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	0.85	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

表4-1 柞蚕フィブロインー銅(Ⅱ)錯体溶液の組成

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、濃縮しク 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ロ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

8.1 柞蚕フィブロインの水溶液と銅(11)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一銅(凹 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(凹 イオン混合系では第1プレイクの pH 8.3 まではゲルを生ずる。銅(凹 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

-126-

している。 pH 8.3 以上の第 2 プレ 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)、 (b)、フィブロイン一銅(凹イオン混合 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 ロイン一銅(凹混合系では pH 8.4 (c) ではえmax 550 nm 付近に l og ε 1.05の新らしい吸収帯が現われ る。これは pH 9.7 (d)でえmax 540 nm にレッドシフトし ε max もわずかに増大して l og ε , 1.06 となる。それ以後は pHによってこ



b: 柞蚕フィプロイン-銅(I)イオン混合系 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: 柞蚕フィプロイン:銅(I)イオン=10:1





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 Cu²⁺の配位>N:Cu により生ずるd ー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 €,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 よびフィブロインー 銅(II) イオン系の 紫外部吸収を示した。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 基ずく吸収が生じ PH 9.7 付近(b)か ら293nmにシフトしてEmax.を 増大して pH 10.3 付近でほぼ 一定

-127 -

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 e_{\max} は家蚕フィブロ インと同様である。銅凹イオン 混合系(d)~(g)では波形は変化し て e_{\max} はいちじるしく増大 する。 pHが高くなるにつれ、 さらに e_{\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。



図4ー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は柞蚕フィプロイン(a)、(b)、 (c)および柞蚕フィブロインー銅(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 x_β を求めると 約45%となる。pH10.3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いてランダム構 造が増加していることが予測される。



-128-

pH 9.7の銅(田混合系の**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 リームーアラニン、ポリー**DL** ーアラニン、オリゴアラニン、家蚕フィプロイン-銅(田高 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、 $\alpha \sim 0 = 0$, $\alpha < 0 = 0$, α

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(1)錯体 f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(1)、1630 cm⁻¹(1)、1540 cm⁻¹ (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) pH7以下で生成したゲル(b) はいずれも β 構 造を示す。

a: 柞蚕フィプロイン

- b: 柞蚕フィブロイン-銅(I)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(I) 錯体 図4-5 柞蚕フィブロイン, 柞蚕フィブロイン-銅(I) 錯体の IR スペクトル



1700

1600

波数 (cm-1)

1500

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

-129-





(a)

(b)

図4-7 柞蚕フィブロインおよび銅(1)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 λ_{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、ボリー L ーアラニン、等のモデ ル化合物の銅(D 錯体と一致し、主鎖タンパクの不整性と銅D 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 λ_{max} は家蚕より ε_{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(D) 錯体のつくるランダム構造を形成しやすいためと思われる。

文

1) 近藤慶之、平林 潔、飯塚英策、呉 祐吉; 繊学誌、 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).

献

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章で述べたように親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。 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

 $2 \times 10^{-2} \text{ mol}/\ell$ の Cu (NO₈) $2 \cdot 3H_2O$ 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 [Cu(NH₈)n]²⁺ X₂のX₂ が異なることが知られている。このようなX₂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5×10⁻² mol/ ℓ の Cu(NO₃)₂·3 H₂O, CnSO₄·5 H₂O, CnCl₂ -2 H₂O Cu(CH₃COO)₂·H₂O 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 $60 m\ell$ 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、05 mol / ℓ の金属硝酸塩、Ni (NO₃)₂・6 H₂O. Zn (NO₃)₂・6 H₂O Cu (NO₃)₂・3 H₂O_.Ag NO₃の水溶液を4 ml、別々の 100 mlの三角フラスコに入れ、 KNO₃, IN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× 10⁻³mol に相当する)を浸せきし良く振りまぜ、25 C、40 C 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か検出されな 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 C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 4000~600 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線ディフラットメーターで繊維のX線回渉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

2.8 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。

- 132 -

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気中 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× 10^{-2} 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ずく 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

pH10.6 , 48hr 処理、25℃, $\mu = 0.1$

体溶液 かよび金属アコ 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 114 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 [Cu (NH₈)4]²⁺の生成で安定化され⁵⁾フィブロイン中の>N H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 からも明らかなように、ペプチド>NH の脱ブロトン化により次のような配位が考えられる。

 $>N^{\ominus} \rightarrow Cu$

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(Cu(N4))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 Cu (NO₈)₂・3H₂O, [Cu (NH₈)₄]X₂ 錯体水溶液中種 $\circ 0$ 条件下でのフィブロイン繊維への 銅(II) イオンの吸着量

金 属 塩	浴中の金属濃度	рH	処理温度	絹への吸 着 率
	(M)	•	(°)	(%)
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3$	1.34×10^{-4}	10.6	25	0.25
H ₂ O	1.16 × 10 ⁻³	"		1.20
	1.24×10^{-3}	Π	//	1.85
	6.50×10^{-3}	17	//	3,15
	1.16×10^{-2}	. //	"	6.05
	3.40×10^{-2}	II	"	6.85
	6.50×10^{-2}	"	"	7.00
	1.40×10^{-1}	"	//	7.00
·	1.10×10^{-1}	11	"	6.60
	3.34×10^{-2}	10.0	"	5.26
	<i>1</i> 7	10.5	n	5.26
	"	10.6	"	6.85
	17	10.9	11	5.14
	"	11.4	"	3.91
	11	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
	π	10.3	.″	5.51
	"	10.7	"	4.39
$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	"	10.2	25	4.39
CuCl ₂ •3H ₂ O	"	"	"	4.15
$Cu(CH_3COO)_2$ •H ₂ O	"			4.89

表 5-2 M^{2+} (NO₃)₂·3H₂O. M^{2+} (NH₃)₄X₂

金	属	塩	浴中の 1 ォ ン 濃度 (M)	処理 pH	処理 (℃)	絹フィブロイ ンへの吸着量 (%)
Ni(N	NO_3);	2 • 6	3.34×10^{-2}	4.7	25	0.64
H_2O		-	",	11.5	"	3.44
Zn (N	(0_3)	2•6	//	5.5	"	0.95
H ₂ O			17	11.3	//	3.27
AgNO	D_8		"	3.8	"	0.24
0	0		11	11.4	"	3.91
Cu (N	NO_3) ₂	2 •	17	8.7	"	0.24
3H ₂ C)	-	9	11.4	fi	3.91
			,			

水溶液中でのフィブロイン繊維へのM²⁺イオンの吸着量



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時間処理ではめだった変化はないが

 $NO_{\overline{3}} > CH_{3}COO^{-} > C 1^{-} > SO^{2}_{\overline{4}}$ の序列となり、金属の種類を変えてもほご同一となる。すなわち低pH領域では

Zn(I)>Ni(I)>Cu(I) ≃Ag(I) 高pH領域で

 $Cu(\mathbb{I})\cong Ag(\mathbb{I}) \ge Ni(\mathbb{I}) > Zn(\mathbb{I})$

となった。これは主鎖ペブチド>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ロイン繊維の結晶化度の変化

図 5-2 (A) は未処理、フィブロイン (a). pH 10.7 のアンモニア水溶液で処理したフィブロイ 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と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。とれから銅(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) イォ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。とれはフィブロインが銅(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ロイン一銅(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)

-185-



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)





銀(I) 錯体フィブロイン繊維の結晶性は Cu(II)>Ag(I) < Zn(I) \sim Ni(I) 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 主鎖ベブチド結合との配位は>N $^{\ominus}$ -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。⁸⁾ 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 $_{o}(a) \sim (c)$ 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 pH11.5 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。



波数 (cm⁻¹)

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) Cu(NO3)2・3H2OでpH
 3.8で48hr 処理(吸着量 0.24%)
- (d) [Cu(NH₃)₄]X₂水溶液 pH
 10.5 で処理(吸着量5.26%)

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一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。



-138 -



(d): 銅(II) アンミン錯体水溶液処理 pH 10.7 吸着量 5.26% (断面×1000) (c): 硝酸銅(II) 水溶液処理 (b): アンモニア水溶液処理 pH 10.7 48時間 25℃, pH 3.8 (吸着量 0.24%), (a):フィブロイン:



(%) 度

- 図5-5 Stress-Strain 曲線
- (a): pH 10.7 48 hr アンモニア水処理フィプロイン繊維
- (b) : pH 10.7 [Cu(NH₃)₄]X₂ 水溶液で処理 吸着量 0.23%
- (c) : 1.20% (c):6.96%

表 58	種々の条件下の $[Cu(NH_3)_4]X_2$	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 (9)	伸 度 (%)
untreating	7. 0	13.0
pH 10.0, 25°C	5.9	21.0
pH 10.7	6.7	17.7
pH 11.9	5.7	15.3
pH 10.0, 40°C	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 8.2 で述べた結晶化度の結果とも一致し、銅(II) イオン のペ

-140-

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、主鎖ペブチドの >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、

		$CH_3COO^- >$	C 1'-	$> NO_3^{}$	$> SO_4^-$
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、

Ag(I)	> Zn(I)	> Ni (I)	>	Cu(II)
-------	---------	----------	---	--------

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

残在率

0H

となった。 Zn(I), Ni(I) 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℃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



温度(C)

- 図 5-6 アンモニア水、Cu(NO₃)₂・3H₂O [Cu(NH₃)₄] X₂ 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℃でアンモニア水処理 (----)
- (c):Cu(NO₃)₂·3H₂O 処理 pH 3.8 吸着量 0.24% (-----)
- (d): [Cu(NH₃)₄]X₂ 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[⊖]→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 るととが明らかである。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

大きいためであろう。 $\boxtimes 5 - 81$ 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、

 $Cu(II) \simeq Zn(II) > Ni(II)$ >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 (NH3)4]X2 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(%)____,

>N ーCu 結合の住成で、フィブロインの分解を開始する>NH 基の保護をする効果がはるかに



図 5-8 種々のM+m(NO3)n·XH2O 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 48hr 25°C

	Cu(Ⅱ)	(0.24%)
	Ni(I)	(0.26%)
	Zn(I)	(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

Ag(I)>Cu(I)>

Ni(II)>Zn(II) となり金属吸着量の序列と一致し N-M²⁺結合の強さが関係してい るものと思われる。さらに360 C以上では

Ag(I) > Zn(I) >

 $Ni(\mathbb{I}) > Cu(\mathbb{I})$

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。また絹フィプロイン繊 維のDTA曲線から100℃前

後にフィブロインに付加した水



9 5-9 種々の〔M····(NH3)_n」XX 野本水裕被で処 理したフィブロイン繊維のTGA曲線、pH 11.3~ 11.5 48hr 25℃

Cu(I)	(6.96%)
Ni (Ⅱ)	(3.44%)
Zn(∏)	(3.27%)
Ag(I)	(3.90%)

による吸熱 ビーク¹¹⁾ および309~310℃に吸熱ビークが観察される。 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℃前後の吸熱ビークは 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。

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 スプクトル、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(I) 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ブチ ド結合>NHと >N-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1×10⁻²mol/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、

 $NO_{\bar{3}} > CH_{3}COO^{-} > Cl^{-} > SO_{4}^{2-}$

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

 $Cu(I) \simeq Ag(I) > Ni(I) > Zn(I)$

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200~300℃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>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。これはベプチドの熱分解が>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; 繊学誌、13, 106 (1957).
- 2) 清水 滉、会田源作; 繊学誌、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 Fomation in Aqueous solution", Haas^e Copenhagen. (1941) p97.
- 6) 加藤、小室、曾根、日化、76,1034 (1955)
- 7) M.K.Kim, AEMartel, J. Amer. Chem. Soc., <u>89</u>, 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).
- 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; 繊学誌、 9,, 425 (1968).

括

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。

鋼 (II) イオンと配位基のモル比 T_{cu2+}/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、lmax 640, 360, 260, in m 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_{ou2+}/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ー銅 (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 ど 18 kK である。 赤外領域では 6 05 cm⁻¹ に $\nu cu = o \epsilon 生ずる。 また - CH_2 - CH - は変化しないが OH, ·$ $C-O は <math>T_{ou2+}/T_{HL}$ 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 Cu²⁺ 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-Cu²⁺ 錯体の水溶液中での配位構造は PVAの OH 4 コと Cu²⁺ が四配位平面を形成し、そのとき 2 つの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 Cu²⁺ 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-Cu²⁺ 系の.pH, T_{Ou2+}/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 Cu²⁺ の配位が、主としてPV A鎖の分子内で4配位を満足させているものと思われる。Cu²⁺ イォン1コに7 OH かられで んがわずかずつ生じ、この T_{Ou}^{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 Cu²⁺ 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ると考え、 8 残基からなる at act ic: cポリオール鎖に1コの Cu²⁺ 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。

 $T_{Ou}^{2+1} / T_{HL} 0.15$ 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+} イォンは 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

-145-

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 EDT A で脱離し P V A を単離しフィルムとし IR スペクトルからシンジオタクト度 diad %を求めるとわずかながら T_{Ou}^{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-Cu²⁺ 錯体の生成定数を求 めた。遂次生成定数b1, b2. 全生成定数 Bは $T_{cu^{2+}} T_{HL}$ で変化し、OH 32 コに対 し Cu²⁺ 1 コから異常に増大する。系の粘度は同じ $T_{c1^{2+}} T_{HL}$ で大きく下降して、ポリ マー鎖がどんどんコンバクトに捲縮する。このように Cu²⁺ 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 Cu²⁺ イオンを異常に取り込みやすくすることが わか る。Cu²⁺ アコ錯体の外圏イオンの種類により、k2 は変化して、ClO₄ > NO₃ > Cl⁻ > SO ²⁻ となり、Cu²⁺ 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、1,8 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、b1 b2 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-Cu²⁺ 錯体の安定性を高める理由と 考えると、 n が 7 ~8必要であり、 $T_{ou^{2+}} T_{HL} C1$ 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 Cu²⁺ 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 $Co^{2+} < Ni^{2+} \ll Cu^{2+} > Zn^{2+}$ 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 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ボリ 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-Cu²⁺ 錯体水溶液から種々の T_{0u}^{2+}/T_{HL} 比の錯体フィルムを作成した。との フィルムのX線回折から T_{0u}^{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)(10T)の最大角度は Cu²⁺ イオンを配位しても変化せず、 T_{0u}^{2+}/T_{HL} 比 が増せば非晶部分が増加することから Cu²⁺ 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-Cu²⁺ 錯体の熱的性質に影響を与え T_{0u}^{2+}/T_{HL} が高くなるとキレート構造は安定比されるが、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 −Cu²⁺ 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 Cu²⁺ 錯体の生成に対して得られた。錯生成 は Rの種類で

-146 -

PVA > A > n-Pr > iso - But > n But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 Cu²⁺ イオンの配位吸着量は系の錯体 濃度、アンモニア濃度(pH)、アンミン錯体の外層アニオンによって支配され、 2×10^{-2} mol/ℓ, pH 10.8 で最大となる。これは Cu²⁺ アンミン錯体 〔Cu (NH₃)_n]X₂ 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 Cu²⁺ が配位した 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 Cu²⁺ イオン量が 増 加すると、結晶化度が低下して、Cu²⁺ 近傍は非晶部分を形成する。微結晶の大きさは(101) (101.)で Cu²⁺ 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、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。

この反応におよぼす 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+} イオンが吸着し難か。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)(101)から求めた徴結晶の大きさD(A)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。またこの場合徴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。 $[Cu(NH_3)_n]X_2$, (a) と $[Cu(H_2O)_4]X_2(b)$ と比較する 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 $[Cu(NH_3)_n]X_2$ 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とらない。

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

-147-

ンの種類によって

 $Cu^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Ca^{2+} > Zn^{2+} > Ba^{2+} > K^+$ 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 M^{n+} 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 Cu²⁺ イオンの 反応を各pHで行な 9とpH 8.5 を境に異なった 挙動が観察された。pH8 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、オリゴペブチドやボリーαーアミノ酸の銅(II) 錯体と比較して Cu²⁺ イオンは低pH 解離基やペブ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、Cu²⁺ は C=O や低pH の解離基との相互作用でランダム → β 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 ε 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 Cu²⁺ が反応して >N: Cu 結合が生成し、高いpH で[Cu (N₄)] 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 OR D, C D, 粘度および溶液から得られたフィルムのX線回折、I R 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 → β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、グ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、再び上昇しついにはゲル化する。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い出した。

β構造を40%含む作蚕フィブロインと 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 8.8 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ブチド 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、金属の種類の関係を明らかにした。いずれも溶液内錯体と 比較して金属イオンは主鋭ペプチドNHと>N: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

- 148 -

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 が載フィブロイ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、>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 の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 型錯本の化学反応 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 上もない幸せ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わ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統一講師,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 賜わ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,納谷留三技宮に感謝の意を表します。

1974年4月

	:	誤	正
3頁 18頁 18頁 20頁 38頁 44頁	24行 3行 6行 4行 3行 16行	2 価遷 <u>位</u> 直線的に <u>下</u> 引きつけ分 <u>子</u> Kryato <u>K</u> ovskaya におよぼす Zn(I)ではほぼ <u>21</u>	2 価遷 <u>移</u> 直線的に 引きつけ分 K ryato <u>k</u> ovskaya <u>定数</u> におよぼす Zn (I) ではほぼ <u>2</u>
50頁 58頁 92頁 94頁 109頁 110頁 119頁	16行 18行 下8行 下1行 14行 2行 5行	低下したす n-ブチルアルデヒ <u>デ</u> イオンは特異的であり 日化 <u>1972</u> , ν Coffon 対果 オストワル度	低下しだす $n - ブチルアルデヒド イオンビ特異的であり 日化 1972,1316. \nu_{c=0}Cotton効果オストワルド$
123頁 132頁 145頁 149頁	19行 1行 18行 16行 24行 2行	振かけを <u>形</u> K ₂ SO ₄ , <u>KNO₃</u> atactic <u>:</u> c Ringpon ice•ber <u>k</u> 繊フィブロイン	橋かけを K ₂ SO ₄ , KCl atactic R ingbom ice · berg 絹フィ ブロイン

誤

表

īE