Cu²⁺-ポリ(ビニルアルコール)錯体の熱分析と 磁化率測定によるキャラクタリゼーション

(1988年9月12日受理)

横井 弘*・川合真二・門脇昭秀・生駒修治

緑色の Cu²⁺-PVA 錯体のキャラクタリゼーションを目的にして、おもに、粉末試料の熱分析と、粉末および溶液試料についての磁化率測定を行ない、別個に単離した Cu(OH)₂ についての結果と比較検討した。その結果、この PVA 錯体は 160°C で Cu(OH)₂ から CuO への脱水反応と思われる吸熱的転移を起こし、また、単離した Cu(OH)₂ と同様に、通常より低い値の有効磁気モーメントをもつことなどが判明した。これらの事実は、この錯体が PVA-Cu(OH)₂ 複合体であるという著者らの従来の説を支持し、その直接的証拠ともなっている。さらに、この錯体中の Cu(OH)₂ は無定形の超微粒子として存在することを推定した。

1 緒 言

PVA は pH>8 の水溶液中で Cu²⁺ イオンと反応して、可溶性の緑色錯体を生成する。この緑色錯体の構造に関して、Kuhn らは、Cu²⁺ イオンが単核的に PVA の脱プロトンしたヒドロキシル基に直接配位するモデルを提案し、これがこれまでの定説となってきた¹⁾。これに対し、最近、著者らはこの構造モデルが正しくないことを報告し、この錯体は多核オール化合物の Cu(OH)₂ が PVA によって疎水的に包接される結果であると結論した²⁾。しかしながら、この包接錯体構造の詳細については依然として不明であり、この錯体がなぜ緑色を呈するかという基本的な問題に対してさえも、まだ満足できる解答は得られていない。そこで、本研究では、この緑色錯体の構造を少しでも明確にすべく、おもに熱分析と磁化率測定により、別個に単離した Cu(OH)₂ 結晶粉末との比較検討を重視しながら、この錯体のキャラクタリゼーションを試みた。なお、ここでは、錯体試料は水溶液と粉末の両状態で取り扱った。

2 実 験

2.1 試薬と試料合成

使用した PVA は Aldrich 社製 (平均分子量 14000; けん化度 100%) のものであり、他の試薬は市販品特級をそのまま用いた。Cu²⁺-PVA 錯体の水溶液試料は、 $R=[\text{PVA ポリマー残基}]/[\text{Cu}^{2+}]$ が 20 になるように調製した。ここで、[PVA ポリマー

残基] とは、PVA 濃度をモノマー単位濃度で表わしたものである。なお、上記溶液試料は、18.5 mM の Cu²⁺ イオンと 0.20 M の NaClO₄ を含み (1 M=1 mol·dm⁻³)、pH は緩衝剤を使用せずに 6.5 または 9.0 に調節したものである。一方、Cu²⁺-PVA 錯体は、粉末試料としても単離した。単離方法は、 $R=10$ と 20 について、NaClO₄ だけは添加せずに、pH 8.0 の緑色溶液を調製し、それをアセトン中に注入し、生じた沈殿を集めて数回アセトンで洗浄するものである。この粉末試料は 9.0% の吸着水を含み、元素分析結果は、C 39.6%, H 7.5%, Cu 6.0% であった。ここで、Cu は原子吸光分析法で決定した。元素分析の結果は、予想値以上の灰分量を示し、これは Cu イオン源として CuSO₄·5H₂O を使用する場合には、錯体試料中に容易に Na₂SO₄ が取り込まれるためであることが判明した。ただし、これについての詳細は、追って報告する⁴⁾。このような二次的な無機塩の取り込みを考慮し、 $R=20$ の PVA-Cu(OH)₂ 錯体に対して (C₂H₄O)₁₈·Cu(OH)₂·0.9 Na₂SO₄·3.5 H₂O のような組成式を予想すると、元素分析の計算値は C 40.0%, H 7.6%, Cu 5.9% となって実験値とほぼ一致する。

Cu(OH)₂ 自身の結晶粉末試料は、Böttger の方法⁵⁾と Weiser らの方法⁶⁾にしたがい調製した。両方法で得られた試料とも、粉末 X 線回折、熱分析および IR 法で注意深く同定した。ただし、前者の Cu(OH)₂ 結晶粉末のみは、100°C 付近で脱離する 2.7 wt% の吸着水を含むことが明らかになった。なお、両試料とも 175°C で Cu(OH)₂ から CuO への脱水にともなう吸熱的反応が化学量論的に生じ、生じた黒色化合物は X 線回折法により CuO であることが確認できた。さらに、これら以外の磁化率測定用試料として、pH 8 の水溶液中で生成した Cu(OH)₂ 沈殿を素早く集め、母液でぬれたままのスラリー状のものを調製した。

4) H. Yokoi, T. Hayakawa, 論文作成中。

5) R. Böttger, *Jahrsberichte*, 1858, 198.6) H. B. Weiser, W. O. Milligan, E. L. Cook, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 503(1942).

静岡大学工学部応用化学科, 432 浜松市城北

1) W. Kuhn, I. Toth, *Naturforsch.*, 18 A, 112(1963); W. Kuhn, I. Toth, H. J. Kuhn, *Makromol. Chem.*, 60, 77(1963).2) 北条舒正, 白井汪芳, 阪田一彦, 福田雅彦, 工化, 73, 130 (1970); N. Hojo, H. Shirai, S. Hayashi, *J. Polym. Sci.*, C-47, 299(1973).3) H. Yokoi, S. Kawata, M. Iwaizumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 3358(1986).

以後, この試料をスラリー状 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 試料と呼ぶことにする。
なお, 磁化率測定用試料管に詰めたスラリー状試料中の全 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 量は, それをすべて塩酸で溶解させ, それについての原子吸光分析法で決定した。

2.2 磁化率, 熱分析などの物理化学的測定

磁化率は室温で, Gouy 法により測定した。磁化率測定時ごとに室温を正確に読み取り, それを有効磁気モーメントの算出に用いた。本研究での磁化率測定は, 水溶液, 粉体, スラリー状試料について行なった。水溶液の磁化率決定では, French と Trew の下式を適用した⁷⁾。

$$\chi_{\text{soln}} = \left(\chi_{\text{soln}} - \frac{k_{\text{air}}}{d_{\text{soln}}} \right) \left(\frac{d_{\text{soln}} \cdot F_{\text{soln}}}{d_{\text{soln}} \cdot F_{\text{soln}}} \right) + \frac{k_{\text{air}}}{d_{\text{soln}}}$$

ここで, χ はグラム磁化率であり, k_{air} は空気の容積磁化率 (0.0294×10^{-6}), d は密度, $F(\text{mg})$ は磁場の作用で生じた力, 添字の soln と solv は, おのおの, 溶液と溶媒を意味する。溶液試料の磁化率測定には, パイレックスガラス製の種々の大きさの試料管を用意した。スラリー状試料についての測定はこれまでほとんど報告例がないが, 本研究ではかなり有効な磁化率測定方法として利用した。この方法の信頼度の高さは, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 結晶粉末と蒸留水から調製したスラリー状の標準試料について, その磁化率が結晶粉末の結果をほぼ再現できた事実から裏付けられる。

$R=10$ および 20 の Cu^{2+} -PVA 錯体の粉末試料と $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の結晶粉末試料について, アルバック社製 TGD-1500 型示差熱てんびんを用いて, 窒素気流下で, 示差熱および熱重量分析を行なった。昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。また, これらの試料について, Nujol 法と KBr 錠剤法の両方で, 赤外吸収スペクトルを日本分光社製 IRA-1 型赤外吸収分光計で測定した。さらに, 粉末 X 線回折測定には, 理学電機社製 D-3 F 型 X 線回折装置を使用した。

3 結果と考察

緒言でも述べたように, Cu^{2+} -PVA 錯体は多核オール化合物である $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の PVA による包接錯体であることを, 著者らは報告した⁹⁾。しかし, この結論は種々の実験事実からの推論に基づくものであり, 直接的な実験的証拠によるものではない。したがって, 錯体中の $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の存在状態の詳細についてはまったく不明であり, それを少しでも明らかにする意味でも, 錯体内の $\text{Cu}(\text{OH})_2$ と単離した $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 結晶との相違を十分に検討することは重要である。

図 1, 2 に Cu^{2+} -PVA 錯体粉末と単離した $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 結晶粉末の熱分析結果の一部を示した。これらの図から, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 結晶粉末試料では, 175°C で $\text{Cu}(\text{OH})_2$ から CuO への脱水にともなう吸熱的反応が化学量論的に進行することがわかる。一方, 窒素気流下の Cu^{2+} -PVA 錯体では, 100°C 以下で吸着水の脱離が起こり, 235°C に重量減少をともなう比較的鋭い吸熱ピークがあり, PVA の融解に加え, アルコール性 OH 基が関与する脱水反応が推定される⁹⁾。さらに, 410°C 付近では, PVA の分解反応が予想される。以上のほかに, 160 と 200°C に微弱な吸熱ピークが

Fig. 1 Differential thermal analysis curves for (A) Cu^{2+} -PVA complex powder (prepared at $R=10$) and (B) isolated $\text{Cu}(\text{OH})_2$ polycrystalline powder

The arrow denotes the endothermic dehydration of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ to CuO in the complex

Fig. 2 Thermogravimetric analysis curves of the same samples as in Fig. 1

The arrow denotes the weight loss corresponding to the same dehydration as in Fig. 1

あり, 其中, 矢印で示した前者のものには重量変化がともなっている。一方, 後者の吸熱反応は, PVA 自身の粉末について認められるものと一致した。なお, 前者の重量変化と吸熱ピークの大きさは R 値に依存し, $R=20$ では図 1, 2 の変化量の半分程度に減少した。以上の事実から, Cu^{2+} -PVA 錯体粉末の 160°C の吸熱にともなう重量減少は, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ からの脱水反応によると結論できる。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 結晶では, 同じ脱水反応が 175°C でおきたのに, PVA 錯体では約 15°C 低い温度で起き, その分だけ錯体中の $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が不安定であることを意味する。これには, 後に述べるように, この $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 粒子がオール化錯体としては小さく, 共役効果などによる安定化が小さいこと, また, この粒子が疎水の雰囲気下にあるため, 水和現象や結晶内分子配列に見られるよ

7) C. M. French, V. C. G. Trew, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 439(1945).

8) R. L. Martin, A. Whitley, *J. Chem. Soc.*, 1958, 1394.

9) K. Maruyama, M. Take, N. Fujii, Y. Tanizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 13(1986); M. Z. Gavrilov, *Dokl. Akad. Nauk B. SSR*, **30**, 1099(1986).

Table 1 Effective magnetic moments (μ_{eff})^{a)}

Sample	Form	μ_{eff} /B. M. ^{b)}
Cu ²⁺ -PVA Complex	Aqueous solution at pH 6.5	1.46±0.02(12) ^{c)}
	Aqueous solution at pH 9.0	1.47±0.02(12)
	Powder	1.49±0.01 (4)
Cu(OH) ₂	Crystalline powder (prepared by the method of Ref. 5)	1.64±0.01 (4)
	Crystalline powder (prepared by the method of Ref. 6)	1.66±0.00 (4)
	Slurry ^{d)}	1.67±0.04(12)

a) Measured at room temperature.

b) Error = $\pm \sigma/\sqrt{n}$ (σ , standard deviation; n , number of measurements).

c) The number in parenthesis expresses n .

d) See text as to details of the sample form.

うな電荷の局在を効果的に安定化できないことなどの理由が考えられる。Cu(OH)₂ 結晶は上に述べた脱水反応によって CuO を生成し、黒化する。X線回折パターンも明瞭にそれを反映する。一方、Cu²⁺-PVA 錯体も 160°C の加熱で黒化し、CuO の生成を視覚的に裏付けている。しかし、この錯体粉末の X線回折測定では、加熱前の Cu(OH)₂ も、加熱後の CuO についても、回折線はまったく観測されず、いずれも無定形か、または、結晶性を持ち得ないほどの小さな微粒子であることを予想させる。ここで、もしこの Cu(OH)₂ が比較的大きな粒子であれば、その脱水過程で CuO の微結晶が一般的に生成するはずであるから、この点からも Cu(OH)₂ の超微粒子性が推定される。これは、Cu²⁺-PVA 錯体溶液のキャスト膜の透過型電子顕微鏡観察の結果からも支持されており、ここでの Cu(OH)₂ の粒子径は 15 Å 以下とされている¹⁰⁾。なお、赤外吸収スペクトルでは、Cu(OH)₂ 結晶は 3555 cm⁻¹ に ν_{OH} による特徴的な鋭い吸収線が観測されるが、PVA 錯体ではこの吸収線はまったく認められなかった。これは、Cu(OH)₂ 結晶と PVA 錯体中の Cu(OH)₂ との構造上の相違を反映しているかも知れない。結局、上に述べたほとんどすべての事実は、元素分析結果も踏まえて、Cu²⁺-PVA 錯体中の Cu²⁺ イオンは Cu(OH)₂ の形で存在していることをあらためて明示するものとなり、著者らの従来からの結論を支持するかなり具体的な証拠と考えられる。しかも、その Cu(OH)₂ は無定形の超微粒子として存在することが明確になってきた。

X線回折法による Cu(OH)₂ の結晶構造は、不完全なものではあるが、報告されている¹¹⁾。しかし、著者らの知るかぎりでは、このように正しく調製された Cu(OH)₂ についての磁化率測定例はない。この意味からも、本研究での磁化率測定結果は、室温だけのものではあるが、興味深い。

表 1 には、Cu²⁺-PVA 錯体系の水溶液、粉末試料についての磁化率測定結果を、別個に単離した Cu(OH)₂ 系の結果とともに、

集録した。この表を見ると、単離した Cu(OH)₂ の有効磁気モーメント (μ_{eff} /B. M.; 単位は以下、省略する) は 1.66 となり、Cu²⁺ イオンとしては通常値よりも低い値であり、Cu²⁺ イオン間にかなり強い反強磁性相互作用の存在を示している¹²⁾。一方、緑色の Cu²⁺-PVA 錯体系の μ_{eff} は 1.47 程度であり、単離の Cu(OH)₂ よりさらに低い値となっている。したがって、この錯体でも、Cu²⁺ イオン間に強い反強磁性相互作用をもち、その大きさは Cu(OH)₂ 結晶よりも少し大きい。反強磁性相互作用の大きさ (J 値) と μ_{eff} の関係は、Bleaney-Bowers の式から予想される¹²⁾。一方、 J 値と錯体構造の関連については、複核銅(II)のオール錯体でよく研究されており、 J 値は Cu-O-Cu の角度 ϕ に依存する¹³⁾。 μ_{eff} が 1.66 と 1.47 の相違が ϕ のどの程度の変化に対応するかは興味深く、概算した結果、後者が約 1.3° だけ大きくなることがわかった。この ϕ の 1.3° の相違は、構造的にはそれほど大きい変化とは考えにくく、Cu(OH)₂ の存在状態に依存する可能性も十分考えられる。したがって、結晶状態と無定形の超微粒子では、この程度の構造変化があっても不思議ではないと思われる。Cu²⁺ イオンのアビカル位の配位の仕方と ϕ とに相関性があると仮定すれば、PVA 中で疎水の環境下にある無定形超微粒子の Cu(OH)₂ では、アビカル配位が結晶性 Cu(OH)₂ より弱いと一般的には考えられるので、d-d 吸収は短波長側にシフトし (λ_{max} で 670 nm から 625 nm への変化)、その結果、Cu²⁺-PVA 錯体が緑色を呈するという仮説もたてられる。しかし、いずれにしても、この仮説の真偽とこの錯体構造の詳細は、今後の興味深い研究課題である。しかしながら、以上の磁化率研究結果も、Cu²⁺-PVA 錯体が PVA-Cu(OH)₂ 複合体であることを支持する点では、本研究は首尾一貫している。

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金重点領域研究「高分子錯体 (No. 62612001)」の助成による。

10) 小野勝道, 私信.

11) Von H. Jaggi, H. R. Oswald, *Acta Crystallogr.*, **14**, 1041(1961).

12) M. Kato, H. B. Jonassen, J. C. Fanning, *Chem. Rev.*, **64**, 99(1964).

13) C. J. Cairns, D. H. Busch, *Coord. Chem. Rev.*, **69**, 1 (1986).

Characterization of the Complex of Cu^{2+} with Poly(vinyl alcohol)
by Thermal Analyses and Magnetic Susceptibility Measurements

Hiroshi YOKOI*, Shinji KAWAI, Akihide KADOWAKI and Shuji IKOMA

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Shizuoka University;
Hamamatsu-shi 432 Japan.*

The green Cu^{2+} -PVA complex has been characterized mainly by thermal analyses and magnetic susceptibility measurements, together with isolated $\text{Cu}(\text{OH})_2$ as a reference compound. An endothermic reaction due probably to dehydration of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ to CuO was found to occur at 160°C , and the complex showed a subnormal effective magnetic moment like the isolated polynuclear compound of $\text{Cu}(\text{OH})_2$. These and other related observations present further evidence in support of our previous conclusion that the complex is a PVA complex of $\text{Cu}(\text{OH})_2$. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in the complex is probably in the form of amorphous ultrafine particles.

~~~~~