銅のカルボン酸塩を添加したチタン酸重合物の ESR 吸収と光触媒活性

(1989 年 10 月 24 日 受理)

上 田 寿

安定な常磁性種ラジカルである無機高分子物質と Cu^{2+} のような常磁性イオンの相互作用あるいはカップリングがどうなっているかを知る目的で研究を行った。酢酸からペヘン酸にいたる間の 6 種の炭素直鎖脂肪族カルボン酸の銅塩を選び、1 atom% 銅/チタンとなるようにチタン酸ブチルに加えたが、実際には、0.2% 程度しか入らなかった。得られた重合物の光応答性を可視光照射 ESR 吸収法で調べ、また、銅塩添加による磁化率の変化も測定した。また、重合物を触媒として 1:1 メタノール/水系の光分解による水素の発生速度と 1-ブタノールの光分解による水素発生速度の測定および液相における生成物の分析を行った。1-ブタノールの酸化生成物はブチロインであることがわかった。銅塩の効果を比較して見ると、酢酸塩およびヘキサ酸塩の効果と、それより鎖長の長い銅塩の効果とではかなりの差があり、光触媒活性は炭素原子数が少ないものの方が相対的に低く長いものの方が高い。磁化率に対する寄与も鎖長が C_{10} 程度のところで Cu^{2+} あたりの寄与が最大になる。以上の結果はカルボン酸の鎖長が長くなると銅イオンを含んだチタン酸重合体から光励起によって電子が出やすくなるためとして説明した。

1 緒 言

無機ポリマーの機能性高分子としての特性については既に総説が出ている¹⁾。本著者も同じ観点からアルコキシド系ポリマーの特性について ESR 吸収スペクトルと光触媒活性によって研究して来た^{2)~5)}。そこで得られた二、三の結論としては、 TiO_2 のような半導体⁶⁾とはまったく違う構造でありながら、可視光域で光触媒活性があること、可視光の照射で新しく現われる ESR 吸収はかなり長寿命でありこれが励起ラジカルによるものとする⁷⁾、安定化した炭化水素ラジカルの場合とはかなり事情が違うということ、また、可視光を照射しない場合にも常磁性であり“無機安定化ラジカル高分子”といった側面を有していること、などがあげられる。

安定化した無機ラジカルと遷移金属イオンとの相互作用についてはこれまであまり知見が得られていないが、著者はマンガンイオンがチタン酸ポリマーと相互作用をもって光応答性を示すことについて既に報告した²⁾。マンガンイオンの場合には光によって ESR 吸収強度が減少するが、可視光を照射した場合でもそれが

熱に変われば試料が加熱されることになるので、照射した可視光についてその加熱効果を検討する必要がある。本報告ではその点について若干の検討を行った。遊離基と遷移金属イオンとのカップリングの様式については、再結合的カップリングと多重項生成的カップリングとあることが予想される。前者ではラジカルのスピンと遷移金属イオンのスピンとが打ち消し合うのに対して、後者では両スピンが保存されて別の原子軌道に入るような場合が考えられる。そこで銅イオンの場合にも、常磁性なチタン酸ポリマーとのカップリングがどうなるか、また、その場合の光応答性はどうかを知ることを目的として研究を行ってみた。

銅イオンとの相互作用を知ることによって、チタン酸ポリマーの性質がより明らかになることももちろんであるが、同時に、触媒系として色々な有用性のある銅イオン系における、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Cu^{3+} イオンの間の相互の関連についての知識が得られることも期待される。

2 実 験

カルボン酸を含むポリマーの調製：銅のカルボン酸塩の添加量は、加えるチタン酸ブチル中のチタンの原子数に対して銅の原子数が 1% になるようにした。両者をベンゼンに溶かし、100 メッシュ以下に粉碎したシリカゲルを加えて蛍光灯の光を照射しながら重合させた。酢酸銅（関東化学(株)特級試薬）、ステアリン酸銅（関東化学(株)試薬）は購入したものをそのまま使用した。炭素原子数が 6, 10, 14, 22 のヘキサ酸、デカン酸、ミリスチン酸、ペヘン酸の銅塩は、これらのカルボン酸塩（いずれも東京化成(株)試薬）と、酢酸銅から調製して使用した。また、 $\text{Cu}(\text{OC}_2\cdot$

化学技術研究所, 305 つくば市東

- 1) H. R. Allcock, *Chem. Eng. News*, **63**, 22(1985).
- 2) 関根忠雄, 米村道子, 上田 寿, 日化, 1985, 605.
- 3) 上田 寿, 貝瀬正紘, 日化, 1988, 253.
- 4) 上田 寿, 日化, 1988, 1194.
- 5) H. Ueda, M. Kaise, *Can. J. Chem.*, **66**, 1931(1988).
- 6) 日本化学会編, 坂田忠良, “化学総説 No. 39 無機光化学”, 学会出版センター (1983) p. 124.
- 7) H. Ueda, *J. Polym. Sci., Part A*, **27**, 263(1989).

H_2O_2 とチタン酸ブチルのモル比 1:100 の混合物をエチレングリコール中で混合し、上記と同様の方法で重合して、 Cu^{2+} 含有のチタン酸ポリマーを得た。これを $Cu(OEt)_2/Ti$ ポリマーと呼ぶこととする。ポリマー中の Cu^{2+} の存在量は ESR 法によって測定した。 Cu^{2+} の濃度標準として、電解銅粉をチタン酸ブチルに完全に溶解して調製した Cu^{2+} /チタン酸ポリマー系を使用して、ESR 吸収強度から Cu^{2+} の濃度を算出した。

ポリマー-ヒドロキシル基の銅イオンによる置換：銅塩を加えないで調製したポリマーを 1:1 水/メタノール溶液で洗浄してゆくとメトキシル基が取れて OH 基に変わってゆく。洗浄中の 270 nm の吸光度がほとんどなくなるまで洗浄したものに、酢酸銅のメタノール/水溶液を加えると Cu^{2+} がポリマー中のヒドロキシル基に置き換わってゆく。このようにして得たポリマー 0.5 g を酢酸銅(II) (5.4 mg/10 ml) の溶液に 6 日間浸しておいたものは $3.3 \times 10^{19} Cu^{2+}/g$ の割合で Cu^{2+} を含む。これを Cu^{2+} 後置換ポリマーと呼ぶこととする。

光触媒活性の測定：既報³⁾に記した方法と同じ方法で水素の生成速度を測定した。また、水素が 1:1 水/メタノールの還元生成物であるので、それに対応する酸化生成物が反応液中に存在する。生成物の吸光度のピークは 1:1 水/メタノール中において、205, 230, 280 nm あたりにあるので、その吸光度を島津 240 型 UV-VIS 分光器により 10 mm セルを用いて測定した。また、反応基質を 1-ブタノールとして光触媒活性を測定した。この場合には溶液中に 1-ブタノールの脱水素生成物が残存するので、それをガスクロマトグラフ (大倉 701 型, ポーラパック Q, 130°C) で分析した。また、生成物がヒドロキノンであるので、フェニルヒドラジンを加えてフェニルオサゾンとして確認⁸⁾を行った。

ポリマーの拡散反射スペクトル：島津 240 型分光器に (180/190) 型積分球付属装置を併用して測定した。

IR 吸収スペクトル：ポリマー中に存在する官能基の分析の目的で IR スペクトルを日本分光製 A-102 型分光器により測定した。KBr 錠剤法により 1 mg/150 mg KBr の割合で希釈して測定

した。

ESR 吸収スペクトルの測定：ESR 吸収は日本電子(株) JES-ME3X 型分光器により測定した。マイクロ波周波数 9.440 GHz, 磁場変調周波数 100 kHz, マイクロ波入力 5 mW を使用した。試料管はキャビティー内に固定したすり合わせ活栓付きのもので、活栓を通して、真空ポンプによる排気およびメタノール蒸気の導入が可能になっている。ESR 試料管の可視光による照射には岩崎電気のハロゲンランプ JCR 100 V 150 W を用い、発生する光を住田光学(株)のライトガイド SLS-150 でキャビティー中へ導いて行った。照射される光は 400 nm から 700 nm の間の波長の光を含んでいる。

磁化率の測定：振動試料型磁力計(玉川製作所製, VSM-15 kOe 型)を使用して、0~0.1 T の範囲で測定した。

3 結 果

図 1 に銅塩を含んだチタン酸ポリマーの拡散反射スペクトルを示す。銅塩を含まないものも参考のために記入してある。銅塩を加えなくても存在する可視部の吸収に、銅塩が加わったために生じた長波長部の吸収 (600 nm 以上) が重なっていることがわかる。図 2 には銅塩含有チタン酸ポリマーから得られた 1402, 1460, 1550, 1630, 3410 cm^{-1} に現われる IR 吸収スペクトルの強度 (KBr 法, 試料 1 mg あたりの吸光度を縦軸にプロットしたもの) の相対的な変化を使用したカルボン酸の炭素原子数 (n) に対してプロットしてある。この図から、1460 cm^{-1} や 1402 cm^{-1} の $C-CH_3$ に起因する吸収は n によらず一定であるのに対して、1630, 1550 cm^{-1} に出るチタン酸ブチルのテトラマー類似の構造に起因する吸収が n の増加にともなって増加してゆくことが見られる。また、OH 基による 3414 cm^{-1} の吸収も n が増すほど強くなる。図 3 には同じく銅塩含有ポリマーの振動試料型磁力計による磁化率の測定結果を示す。結果は、ESR 法で測定した Cu^{2+} イオンの個数あたりに磁化率を割り付けてある。炭素原子数が 10 のあたりに Cu^{2+} イオンあたりの磁化率値のピークが存在する結果となっている。図 4 に銅塩含有ポリマーの ESR 吸収

Fig. 1 Reflectance spectra of copper-butyl titanate polymers

Fig. 2 The variation of several IR absorption intensities depending upon the carbon numbers of carboxylates used

Fig. 3 The variation of the magnetization of copper-butyl titanate polymers (divided by the number of Cu^{2+} ions added) on the carbon numbers of carboxylates used

スペクトルを示す。例として、ベヘン酸銅を添加した試料の結果を示してある。Lは可視光照射時のスペクトル、Dは照射しない場合のスペクトルである。DとLとでは、 $g=2.04$ あたりの吸収強度が異なり、Dの方が強い結果となっている。図の中央部の左側を拡大したのが図5である。 $g=3.46$ 付近の吸収は雰囲気および光の照射の有無によってかなり変化するので、メタノールが配位しかつ光により酸化還元を行って生じた常磁性種であろうと考えられる。 Cu^{2+} 後置換ポリマーではこの吸収は見いだされなかった。不対電子の $s=+1/2$, $s=-1/2$ のレベルへの分布は Boltzmann 分布であるから、温度が変化すると分布が変化して ESR 吸収強度に変化を生ずる。本実験のように可視光のみを照射した場合にも、光のエネルギーが熱に転化する部分があればどうしても温度変化は避けられない。そこでこの点を明らかにする目的で、酢酸銅を添加して重合したチタン酸ブチル (Cu^{2+} in polymer

と表示する) およびこのポリマーに活性炭の粉末を添加したものを測定してみた。後者の試料では $\text{C}\cdot$ (活性炭中の炭素のもつ不対電子) の信号と Cu^{2+} の信号との両方が観測されるので、両者の光照射開始時からの時間に対する強度をプロットしたものが図6である。この図から見るかぎりでは試料の光による加熱は多少はあるが、熱平衡に達する時間はかなり短くて1分程度であり、それ以後の強度変化は光の加熱作用によるものではなくて、光の光量子としての作用に基づくものであると結論できる。

Cu^{2+} 後置換ポリマーでは、光照射によって ESR 吸収強度が増加する。これを示すのが図7である。図7のAが Cu^{2+} 後置換ポリマー中の Cu^{2+} の ESR 吸収で、実線が暗時、点線が可視光照射時のものである。Bは $\text{Cu}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ と $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ の共重合物の ESR 吸収であるが、この場合には光照射により ESR 吸収強度の減少が見いだされる。

Fig. 4 ESR spectra of copper-butyl titanate polymer

G signifies the relative amplification factors
 D signifies the measurements in darkness
 L signifies the measurements under illumination

Fig. 5 ESR spectra of copper-butyl titanate polymer

Low field part

VD signifies vacuum and darkness, VL signifies vacuum and light illumination, MD signifies methanol atmosphere and darkness, and ML signifies methanol atmosphere and light illumination

Fig. 6 ESR intensities of copper(II)/butyl titanate polymer and active carbon/(copper(II)-butyl titanate polymer)

Active carbon was mechanically mixed

Fig. 7 Two different photoresponsiveness of the ESR spectra of copper containing butyl titanate polymers

A : Cu^{2+} substitution was made after polymerization of $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ which was then washed with $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$
 B : A copolymer of $\text{Cu}(\text{OEt})_2$ and $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ in ethylene glycol

メタノール雰囲気の効果を見たのが図8である。十分排気した銅含有ポリマーにメタノールを導入すると、 $g=2.17\sim 2.04$ の吸収はすぐに1/2程度に減少するが、これを排気してゆくと図8の

ように少しずつ ESR 吸収強度が上がってゆく。このことは、メタノールが Cu^{2+} と反応してそれを別のものに変えるが、メタノールを排気してゆくとまた元の Cu^{2+} に戻ってゆくことを意味していると考えられる。これに対してメタノールの導入時の変化を見たのが図9である。この図にはメタノールのガス圧の時間変化を記入してある。メタノールがポリマーと反応して圧が低下してゆくとつれて ESR 吸収も強くなってゆくことが見られる。すなわち、 Cu^{2+} 以外のイオンからメタノールによって Cu^{2+} が生成してゆく過程がこの図に現われているものと考えられる。

Cu^{2+} の ESR 吸収強度を y とすると、照射した場合における y の減衰速度は、一次反応速度定数を k_1 、 y の初期値を y_0 とした場合には、 $y=y_0 \exp(-k_1 t)$ という式で表される。一定時間

Table 1 The decay rate of the light-excited polymer- Cu^{2+} species and the generation rate of hydrogen

Acid group Cu/Ti ^(h) decay rate ^{a)}	k_1 , ESR grow rate ^{b)}	k_2 , ESR	H ₂ rate-1 ^{c)}	H ₂ rate-2 ^{f)}	
Acetic	0.18	0.22 ^{c)}	0.23 ^{c)}	3.6 ^{d)}	3.0 ^{d)}
Hexanoic	0.18	0.34	0.27	3.7	3.0
Decanoic	0.15	0.53	0.35	4.3	3.0
Myristic	0.18	0.58	0.31	5.0	2.8
Stearic	0.21	0.62	0.42	5.2	2.9
Behenic	0.27	0.63	0.42	5.4	3.2
none	0.00	—	—	3.4	3.1
Cu ²⁺ R. P. ^{g)}	0.43	—	—	3.4	3.1
Cu(OEt) ₂ /Ti 0.58	—	—	—	5.6	3.4

a) In methanol.

b) The ground state gives this signal, then $(dy/dt) = k_2(y_0 - y)$ where $y = \text{ESR intensity}$.

c) min^{-1} .

d) $\mu \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^{-3}$.

e) for $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$.

f) For 1-butanol.

g) Cu^{2+} replaced polymer.

h) Cu/Ti number ratio in %.

Fig. 8 ESR spectra of copper-butyl titanate polymer when methanol vapor was introduced and then it was evacuated

DW signifies the time when diffusion pump began to work

Fig. 9 ESR spectra of copper-butyl titanate polymer when methanol vapor was introduced

光照射して吸収強度が飽和したところで光を切った場合の Cu^{2+} の ESR 吸収強度の増加を観測して見ると、その場合の式は $y = y_0 (1 - \exp(-k_2 t))$ となる。この k_2 の値を表 1 に示してある。 k_2 は Cu^{2+} の励起状態に関しては減衰速度であるが、ESR 吸収強度に関しては増加速度を示している。表 1 にはそのほかに光触媒反応による水素の生成速度を示してある。 H_2 rate-1 は 1:1 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 系の光分解による水素生成速度であり、 H_2 rate-2 は 1-ブタノールからの水素生成速度である。また、 Cu^{2+}/Ti のモル比を ESR 法で測定した値も記入してある。

図 10 は 1-ブタノールの光分解後の液相部分（触媒はベン酸銅添加ポリマー）を 1-ブタノールで 1/20 に薄めた場合の近紫外吸収スペクトル（点線）を示している。実線はブチロイン（東京化成(株)試薬）を 1-ブタノールで 1.386 mM/l に薄めた溶液の

吸収スペクトルである。図 11 は、ブチロイン（実線）および図 10 の測定に使用した反応液にフェニルヒドラジンと酢酸ナトリウムを加え、60°C に加温して 1 時間放置して生成したフェニルオサゾン⁸⁾の吸収スペクトル（点線）である。エタノールで希釈して測定している。またさらに確認するためにフェニルオサゾンの IR 吸収スペクトルも測定して比較したが、試料からのものとブチロインからのものとよい一致が見られた。

4 考 察

4.1 銅イオンの存在状態

4.1.1 Cu^{2+} の ESR が光により強くなるようなタイプの存在状態：銅塩を添加しないで調製したチタン酸ブチルのポリマーを 1:1 のメタノール/水溶液で長時間洗ったものは IR 吸収で見る

Fig. 10 The absorption spectra of the liquid-phase portion of the photolyzed 1-butanol and a solution of butyrolin

Fig. 11 The absorption spectra of the phenylosazone, dissolved in ethanol, of the liquid-phase portion used in Fig. 10 and of a ethanol solution of the phenylosazone of butyrolone

と OH 基の量が数倍になっている。このポリマーを酢酸銅の溶液に浸けておくと、銅イオンの液中濃度が減少して、Ti の原子数に対して約 0.43% の数の銅イオンがポリマー中に取り込まれる。これを Cu^{2+} 後置換ポリマーと名付けた。この Cu^{2+} 後置換ポリマーでは Cu^{2+} の ESR 吸収は可視光照射によって増大することが見いだされる (図 7)。これは Cu^{2+} の一部が Cu^+ として存在していて、それが光により励起されて Cu^{2+} になるからとして説明されるであろう。そこで銅イオンの存在状態を推定すると図 12 の上の図のようになる。

4.1.2 Cu^{2+} の ESR 吸収が光によって弱くなるようなタイプの存在状態: $\text{Cu}(\text{OEt})_2$ と $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ をエチレングリコール中で共重合させて得られるポリマーおよび Cu^{2+} のカルボン酸塩を加えて重合させたチタン酸ブチルのポリマーでは、 Cu^{2+} の ESR 吸収は可視光照射によって減少する (図 7)。この場合には、 Cu^{2+} はチタン-酸素からなるメインフレームに取り込まれているものと考えられる。そこで Cu^{2+} のポリマーへの取り込まれ方を図示すると図 12 の下の図のようになる。 Cu^{2+} の ESR 吸収が光照射で強くなる場合としては、図 12 の上の図に示すように Cu^+ が分子内光酸化を受ける場合が考えられる。これに対して、 Cu^{2+} の ESR 吸収が光によって減少する場合としては、図 12 の下に示すように、 Cu^{2+} の分子内光酸化の形式が考えられる。 $\text{Cu}(\text{OEt})_2$ と $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ の共重合に際しては、 $\text{Cu}(\text{OEt})_2$ を Ti の原子数に対して 1% 程度加えたが、実際に入っている量は、ESR 法で測定した結果によると、0.53% であった。したがって、図 12 の下に示す Cu^{2+} を取り込んだ部分の占める割合は Ti 原子 200 個に対して 1 個の割合になる。また図 5 に示すような ESR 吸収は、 Cu^{2+} をメインフレームに取り込んだ型の試料からしか見いだされない。

4.1.3 チタン酸ポリマーの構造と銅イオンの関係: 銅イオンがポリマー中のどの位置にどのような形で入っているかを記述するためには、ポリマーの構造自体が正確に記述されていなければならない。ポリマーの構造のうちで最も基本的なものは分子量であるが、その測定は容易ではない。チタン酸のポリマーは一度固

Fig. 12 Two different modes of the photoresponsiveness of the Cu^{2+} ion which is bonded to the titanate polymer either by recombination type coupling or by multi-spin system type coupling

In the upper figure Cu is bonded to the side chain as Cu^+ and in the lower figure it is bonded in the main chain as Cu^{2+}

化してしまうと、分解する以外の形式では溶媒に溶けないからである。したがって、末端基法のような方法で、一定重量中の分子数を数えることが最も実際的な手段であると考えられる。1 mol% の Cu が入ったために完全にポリマーの物性が変わった事から推定すると、重合度は 100 以上である。また、ポリマー中に残存するブトキシ基がすべて分子の末端にあって、それが一分子あたり 2 個ずつであるとし、かつそれがメタノール/水中で加水分解されてから Cu^{2+} イオンと置き換わったと考えると、ESR で得た Cu^{2+} 濃度 $3.3 \times 10^{19}/\text{g}$ の値より重合度として 456 が得られる。

4.2 チタン酸ポリマーの触媒作用に対する銅イオンの寄与

4.2.1 メタノール/水系の場合: この場合には 1-ブタノールの場合のように生成物をまだ特定できていない。内藤⁹⁾はメタノールからギ酸メチルとジメトキシメタンの生成を報告しているが、これは反応基質が気相であり、紫外光と Pd や Rh を担持した酸化チタンとの組み合わせで光分解した場合の生成物である。本研究ではこの両物質とも検出されなかった。本研究に於いては、表 1 に見られるように、添加した銅のカルボン酸塩のカルボン酸の鎖長の効果が認められる。磁化率に対する銅塩の効果を見ると、カルボン酸の鎖長が C_{10} のところ (デカン酸, $C_9H_{19}COOH$) で Cu^{2+} イオン 1 個あたりの寄与が最大になる。このことはこのあたりで Cu^{2+} イオン中の不対電子の密度が最大になるためと理解される。したがって、 C_{10} のあたりからメタノール/水系の光分解活性が上がり始めることは磁化率の測定値からも理解される現象である。図 1 においてもデカン酸銅を加えてつくったポリマーが一番光の吸収領域が広いし、図 2 においても OH 基の IR 吸収およびチタン酸ブチルのテトラマー類似の構造による IR 吸収 ($1550, 1630\text{ cm}^{-1}$) が強くなるのもデカン酸塩を添加してつくったポリマーのあたりから炭素原子の大きいほうである。

4.2.2 1-ブタノールの場合: 1-ブタノールの光分解生成物は、図 10, 11 および表 1 からブチロインと水素であると結論される。ブチロインの生成量の測定値は、 H_2 の生成量の約 1/4 で、水素から予測される値の約半分である。この差がなんらかの誤差によるものと考えれば、 $2C_3H_7CH_2OH \rightarrow C_3H_7COCHOHC_3H_7 + 2H_2$ という反応で分解しているといえる。メタノール/水系の場合と異なり銅塩の種類による活性の差が少ないのは、メタノール/水系の場合とくらべて水素生成の律速段階がポリマー触媒分子内の電荷移動過程以外のところにあるためとして理解される。

4.3 暗時のメタノールとの反応の ESR 吸収による測定

図 8 や 9 に見られるように、光をあてない状態でメタノール蒸気を導入するときに見られる ESR 吸収の変化は、 Cu^{2+} の ESR 吸収強度がまず減少してから増加に転ずることである。このことは $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$ の変化がまず起こりそれに続いて、 $Cu^{3+} \rightarrow Cu^{2+}$ という変化が起こっていることを示していると考えることができる。したがって、

という二つの反応が異なる時間領域において進行するものと思われる。上の二つの式のうちの上の式の反応が速い原因としては活性化エネルギーの小さいことが挙げられよう。その理由は図 8 に示すように CH_3OH の導入で減少した Cu^{2+} が排気によって復活すること、とくに図中で DW (拡散ポンプ作動開始) と示したところで急激に増大することから、 Cu^{2+} に対する CH_3OH の吸着過程と酸化還元反応が比較的容易に起こっているようであるからである。

以上から、

という状態変化がチタン酸ポリマーの酸化還元反応に組み合わさっている事が推論される。

4.4 光を照射している場合の ESR 吸収スペクトルの変化

銅のカルボン酸はチタン酸のポリマー中に取り込まれており、水やエタノールで洗っても溶出ししない。それゆえ、図 12 に示すような形で結合しているものと想像される。しかしながら、 Cu^{2+} の ESR 吸収の増減の現象を取りだして考察する場合には、チタンのポリマー部分を無視して、

と書くことができるであろう。ここで $RCOO^-$ の電気陰性度が小さければ不対電子は Cu^{2+} によりルーズに束縛されていることになり k_1 が大きくなるものと思われる。 k_1 には光の入射強度の項が含まれている。カルボン酸の鎖長が長ければそれだけ $RCOO^-$ の電気陰性度が小さくなり Cu^{2+} から電子がでやすくなって、 $e^- + H^+ \rightarrow H_2$ の反応も進みやすくなるであろう。表 1 において k_1 と $(H_2 \text{ rate}-1)$ の値が同じ傾向を示すことも、このようにして理解される。

9) S. Naito, *Can. J. Chem.*, **64**, 1795(1986).

The Catalytic Activity and ESR Spectra of the Butyl Titanate Polymers Containing Copper Carboxylate

Hisashi UEDA

National Chemical Laboratory for Industry, Tsukuba Research Center ;
Tsukuba-shi 305 Japan

The copper salt of acetic acid, hexanoic acid, decanoic acid, myristic acid, stearic acid, or behenic acid was added to polymerize butyl titanate in the presence of crushed silica gel. It has photocatalytic property. Each of the resulting polymers, when studied by IR spectra and magnetization measurement, has different structure depending upon the chain length of carboxylic acid used. The rate of hydrogen generation from 1:1 water/methanol mixture when the copper-butyl titanate polymer is used as catalyst, has shown that the polymer

with the copper(II) salt of longer chain carboxylate yields more hydrogen per second. The rate of (light-excited polymer→ground state polymer) observed by ESR method is faster when the chain of carboxylic acid is longer. These results suggest that when copper carboxylate of longer chain is added to the titanate polymer, the rate of electron transfer from copper(II)-titanate system to the substrate molecule is faster.