

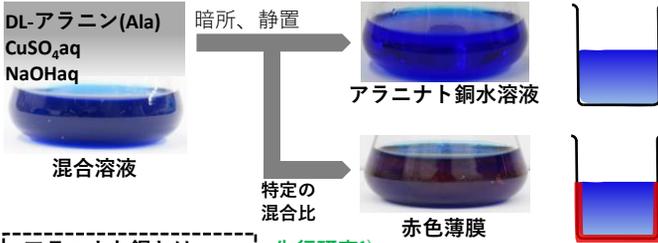
アラニナト銅水溶液中に生じた赤色薄膜の物質同定と生成過程の解明



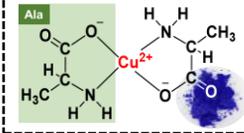
福島県立会津学鳳高等学校 SSH探求部
穴澤優獅 大河原大翔 七海篤史 高橋幸嗣

背景と目的

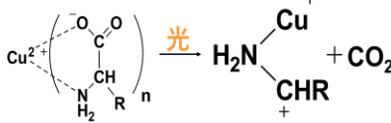
アミノ酸を配位子とする銅(II)イオンCu²⁺錯体の合成実験で、以下の溶液を様々な比で混合し暗所で静置した所、容器壁面に赤色物質が薄膜状に析出するものがあった。



アラニナト銅とは
Cu²⁺にアラニン(Ala)が2分子配位してできた青色の錯体。



先行研究¹⁾
アミノ酸Cu²⁺錯体が光化学反応でCu⁺に還元される報告はあるが、本研究のように光が遮断された場合の報告はない。



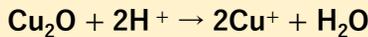
目的：赤色物質の特定と生成過程の解明

赤色薄膜が銅Cuや酸化銅(I)Cu₂Oならば、強熱などの操作なしでCu²⁺を還元できるため、有用性が高い。

検証1 赤色析出物の特定

仮説

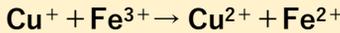
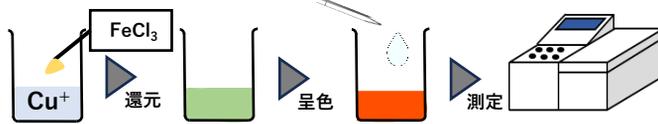
赤色物質は塩酸に溶解した。銅は塩酸に不溶のため赤色物質はCu₂Oである。



【1】吸収スペクトルによる赤色物質の同定

実験

赤色物質にFeCl₃を加えてFe²⁺へ還元し、呈色液を加えて吸収スペクトルを測定した。比較に、Cu₂O試薬、FeCl₂溶液も測定した。



呈色液にはα-フェナントロリンを用いた。対照としてFe²⁺の吸収スペクトルも測定した。

結果

赤色物質はCu₂O、塩化鉄(II)FeCl₂の吸収スペクトルと波形が酷似し、吸収極大波長(ピーク)λがいずれもほぼ510 nmと一致した。

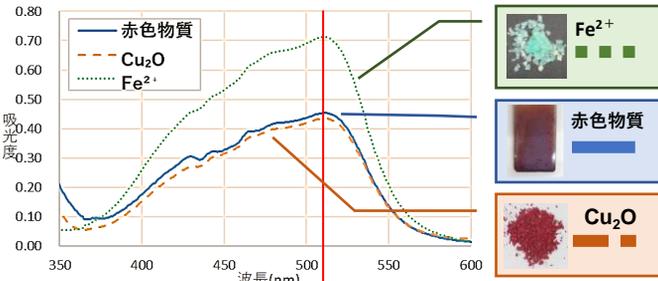


図1 赤色物質、Cu₂O、Fe²⁺の吸収スペクトル

考察

赤色物質、Cu₂O試薬、Fe²⁺で波形・λが一致した。赤色物質はFe³⁺をFe²⁺へ還元した。

析出物にはCu⁺が含まれるCu₂Oである。

【2】キレート滴定による赤色物質の純度検証

実験

純度を測定するため、キレート滴定を用いて、析出物に含まれるCuを定量した。

希釈した溶液75.0 mL 緩衝液(pH=4.67)10.0 mL
メタノール25.0 mL PAN指示薬 10 滴



結果

表2 キレート滴定によるCu物質質量

滴定で算出したCu	2.42
全てCu ₂ OのときのCu	2.43

滴定で算出されるCuと析出物が全てCu₂Oであると仮定したときに赤色物質の質量から算出したCuの物質質量の差は0.4%であった。

1.00 1.50 2.00 2.50 3.00 × 10⁻⁵mol

考察

キレート滴定の結果より、析出物が全てCu₂Oである場合との差は0.4%となった。

純度が非常に高いCu₂Oである。

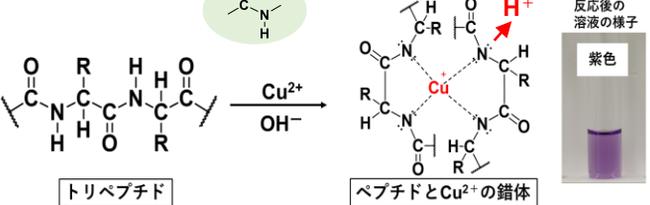
検証2 Cu₂Oの生成過程の解明

仮説

ビウレット反応と同様にアラニナト銅[Cu(Ala)₂]は水溶液中でCu⁺になり、陰イオン[Cu(Ala)₂]²⁻を形成しているのではないかと考えた。

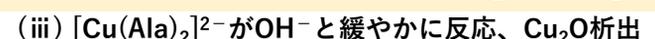
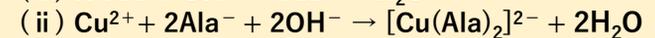
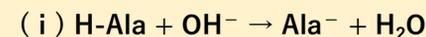
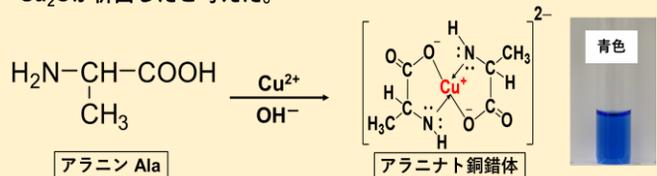
ビウレット反応とは²⁾

2つ以上のペプチド結合をもつペプチドがCu²⁺と塩基性下で錯体を作る際、水素イオンH⁺が脱離したN原子がCu²⁺へ電子e⁻を供給しCu⁺になる。



本研究で考えられる反応

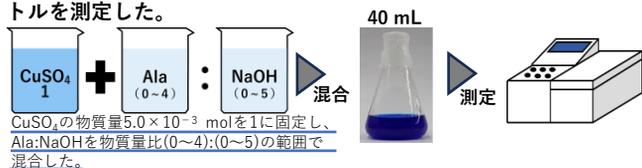
アラニナト銅[Cu(Ala)₂]も水溶液中でCu⁺になり、[Cu(Ala)₂]²⁻を形成していると考えた。また、混合後、数日経ってCu₂Oが見られたことから、[Cu(Ala)₂]²⁻形成後は緩やかにOH⁻と反応が進み、Cu₂Oが析出したと考えた。



[3] Cu₂Oの生成条件の解明

実験

生成条件の解明のため、各溶液の物質質量を変えて混合し、吸収スペクトルを測定した。



結果

NaOH : Ala = 2 : 1を除き、**NaOH/Ala > 1.0** でCu₂Oが析出した。
NaOH : Ala = 2 : 1のとき、青白色沈殿が生じた。
Alaに対して加えるNaOH量が大きいと黒色物質が析出した。

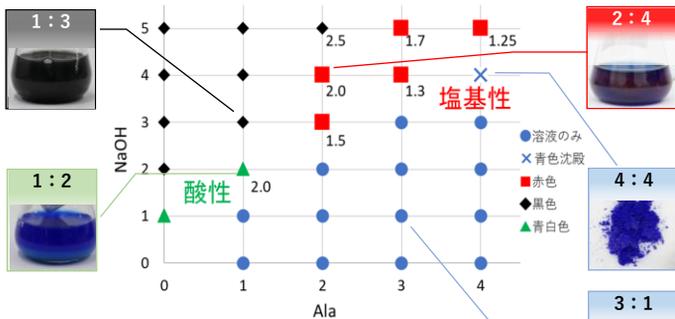


図2 NaOH・Alaの物質質量比に対する析出物の色
点近くに付した値は、(NaOHの物質質量)/(Alaの物質質量)を示している。

アラニナト銅、Ala:NaOHの物質質量比4:5と4:4の各水溶液の吸収スペクトルを測定したところ、波形が酷似し、吸収極大波長(ピーク)λは620~630 nmとほぼ一致した。

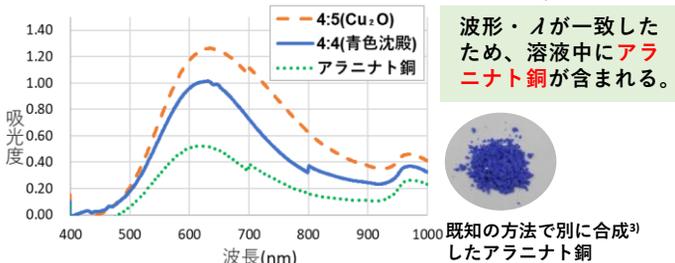


図3 混合溶液の上澄み液の吸収スペクトル

[4] [Cu(Ala)₂]²⁻生成の検証

実験

水溶液中に[Cu(Ala)₂]²⁻を含むか調べるため、アラニナト銅溶液を陰イオン交換樹脂に通し、交換液のpHとニンヒドリン反応を調べた。



結果

水溶液を陰イオン交換樹脂に通すと、樹脂が青色に変化し、樹脂を通した交換液のpHは上昇し、無色を示した。また、交換液はニンヒドリン反応を示さなかった。

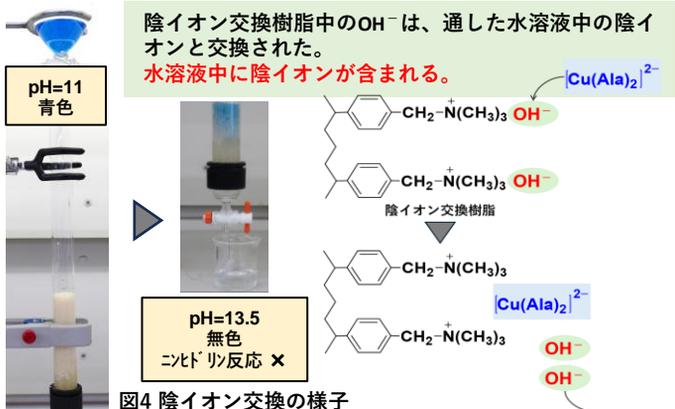
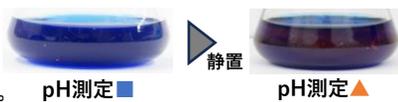


図4 陰イオン交換の様子

[5] Cu₂Oの生成過程の解明

実験

Cu₂Oが生じる混合比で混合直後■とCu₂O生成後▲のpHを比較し、Cu₂O生成へのOH⁻の関与を検証した。



結果

Cu₂Oが生成される水溶液は、すべての混合比でpHが減少した。

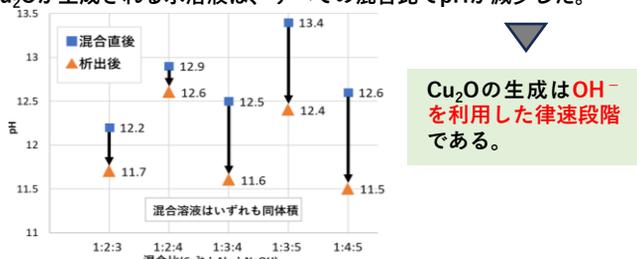
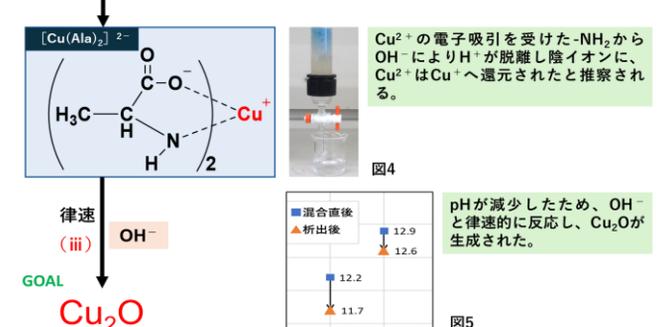
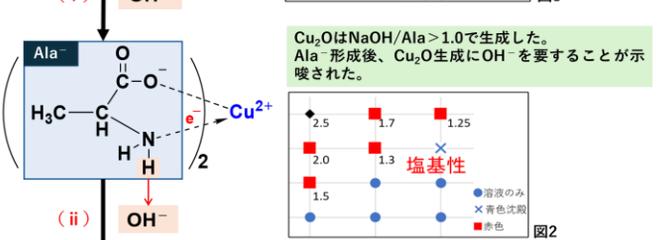
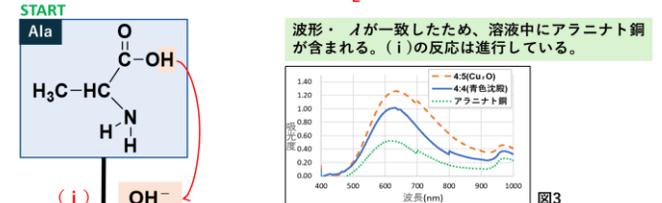


図5 溶液の混合直後■と析出後▲のpHの変化

考察

図3より溶液中にアラニナト銅が含まれていたことから、(i)が進行、AlaはCu²⁺と錯体を形成したことが分かる。図2より、NaOH/Ala > 1.0時にCu₂Oが生成した。Cu₂O生成にはアラニナト銅を形成する以上のOH⁻を要することが分かる。図4よりアラニナト銅は陰イオンを形成していた。OH⁻により(ii)が進行したと考えられる。最後に、図5よりOH⁻を利用して律速的にCu₂Oが生成したことが分かる。



- (i) H-Ala + OH⁻ → Ala⁻ + H₂O
- (ii) Cu²⁺ + 2Ala⁻ + 2OH⁻ → [Cu(Ala)₂]²⁻ + 2H₂O
- (iii) [Cu(Ala)₂]²⁻がOH⁻と緩やかに反応、Cu₂O析出

結論

NaOH/Ala > 1.0のCuSO₄、Ala、NaOH混合溶液は[Cu(Ala)₂]²⁻を生成した後、律速的にOH⁻と反応が進行、高純度Cu₂Oが生成する。

展望

特殊な溶媒や光化学反応を用いずに緻密な微結晶薄膜が形成された。抗菌剤や太陽光発電に活用したい。



図6 Cu₂O薄膜のSEM画像

参考文献

- 1) CJ Lin, Nonpolar Side Chains Affect the Photochemical Redox Reactions of Copper(II)-Amino Acid Complexes in Aqueous Solutions, ACS Omega, 2021, 6, 42, 28194-28202
- 2) 鈴木祥夫, 総タンパク質の定量法, ぶんせき, 2018 (1), pp.2-9
- 3) 日本化学会編, 実験講座第3版, 8巻, p.1524