

陰イオン交換樹脂としての高分子錯塩*

Highly Polymerized Complexes as Anion Exchange Resins

野々垣三郎**
Saburō Nonogaki

内 容 梗 概

不溶性高分子金属—アミン錯塩は特殊な陰イオン交換体となりうるであろうとの予想のもとに実験を行った。高分子アミンの金属錯塩を製造し、その陰イオン交換性を調べた。その結果高分子錯塩中の金属イオンは強塩基性の陰イオン交換基として働いていることがわかった。

1. 緒 言

金属錯塩は多くの人々によって研究されてきたが、研究者の興味は主として構造の判然とした低分子の錯塩に向けられていたようである。高分子化した錯塩は化学的にも物理的にも面白い物性を示すと思われるのであるが、高分子錯塩を主体とした研究は非常に少ない。そのような研究の一例としてここでは陰イオン交換能を持つ高分子錯塩を作ってその特性を調べた。

2. 陰イオン交換性高分子錯塩

錯塩の持っているイオン性はそれが高分子の状態になっても保存されているから、ある場合には、そのために高分子がイオン交換体となることができるはずである。金属のアミン錯塩のように金属イオンの陽電荷が配位子によって中和されていないものが高分子化して水に不溶になったとすると、金属イオンの電荷に対応するだけの陰イオンが高分子中に含まれなければならない。その陰イオンは外部の陰イオンと交換可能であろう。すなわちこの場合高分子錯塩は金属イオンを交換基とする陰イオン交換性を示すことになるであろう。これを図式的に説明すると第1図のようになる。

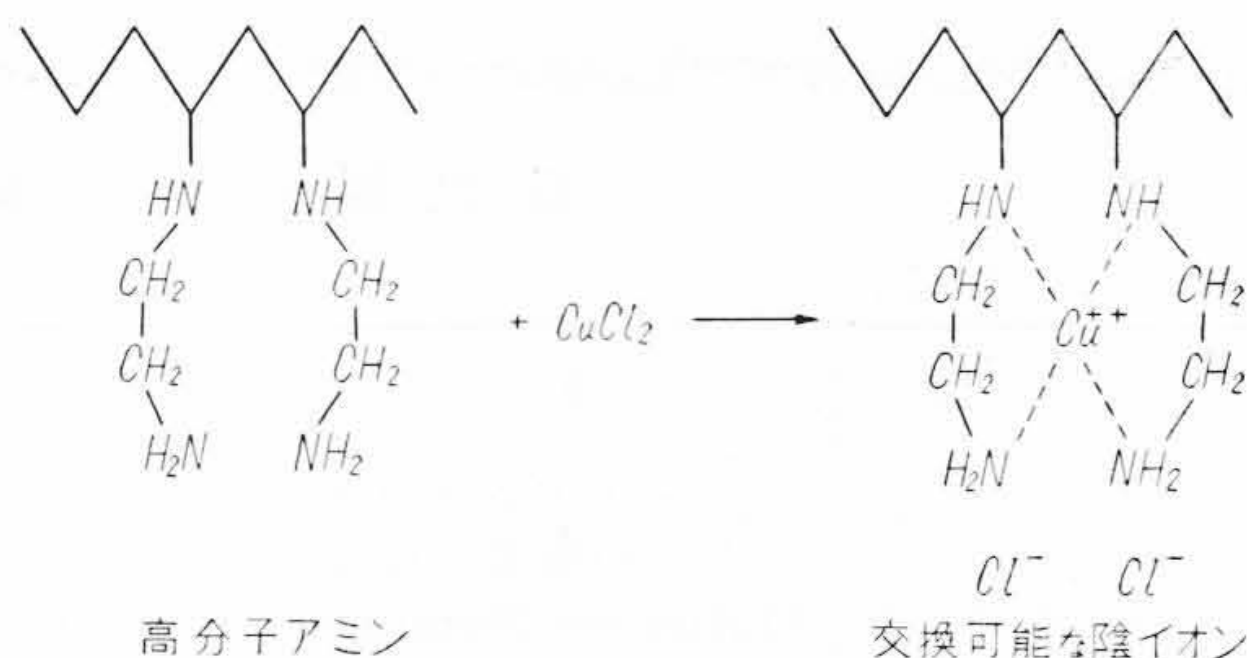
この図は高分子アミンがキレート環生成によって銅錯塩を作ったとき、銅イオンは2価の陰イオン交換基として働くことを示している。陰イオン交換樹脂において多価の交換基は現在までに知られていなかったが、ここにその存在の可能性が示されたことになる。

陰イオン交換性高分子錯塩を作る方法には次の三通りがある。

- (1) 高分子アミンのように金属と配位結合をする基を持つ高分子を作り、それと金属塩とから錯塩を作る。
- (2) 縮合性または重合性の基を持つ金属錯塩を作って、それを縮合または重合させる。
- (3) 低分子アミンと金属塩とから錯塩形成（配位結合）によって高分子錯塩を作る。

* 学位論文抄録

** 日立製作所中央研究所 東大工博



第1図 高分子アミンの銅錯塩形成

これらの方法に従って合成した高分子錯塩について以下に説明する。

3. 高分子アミンの銅錯塩

これは(1)の方法によって作られるものである。高分子アミンとしてはポリエチレンジアミン $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$ と塩化エチレン $Cl-CH_2-CH_2-Cl$ とを加熱縮合させたものを用いた。これはそれ自体弱塩基性の陰イオン交換樹脂である。

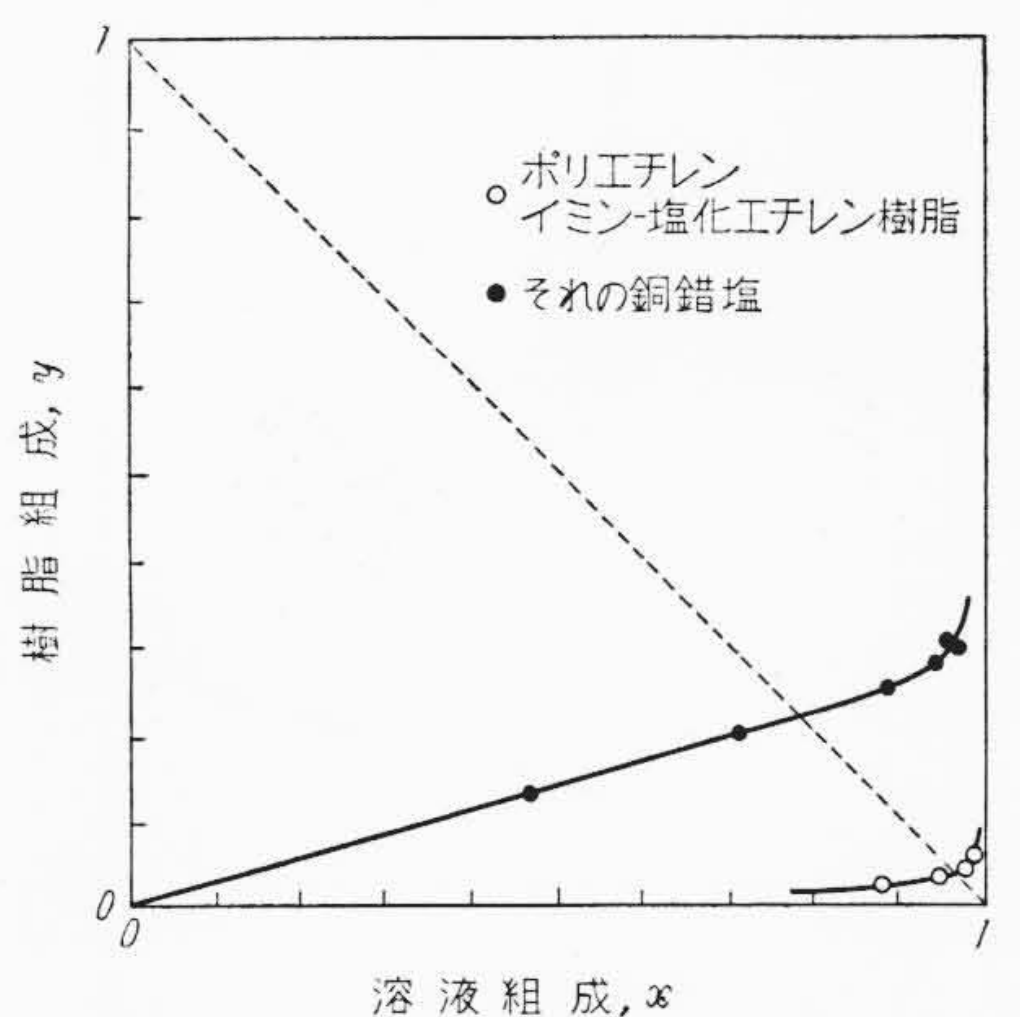
この樹脂を硫酸銅水溶液に浸漬すると樹脂は白色であったものが深青色となり、樹脂中に銅錯イオンが形成されたことがわかる。このようにして錯塩結合をした銅はほかの金属イオンによってはほとんど置換されないが、酸によっては容易に樹脂外に追い出されてしまう。

この酸による錯塩の分解は樹脂（高分子アミン）の $Cu^{++}-H^+$ 交換反応と考えられる。実際にその交換平衡を調べたところ、それは陽イオン交換樹脂の2価—1価イオン交換平衡によく似ていることがわかった⁽¹⁾。

ここで得られた銅錯塩中の銅錯イオンが予想どおりに陰イオン交換基として働いているかどうかを知るには、この錯塩樹脂の陰イオン交換平衡を調べるとよい。ここでは $OH^- - Cl^-$ 交換平衡



を利用した。実測の結果は第2図のようになった⁽¹⁾。この図において、平衡曲線が図の中央部にあるような樹脂は強塩基性であり、図の右下に近い所で平衡するような樹脂は弱塩基性であるといわれる。第2図から明らか



x, y はそれぞれ溶液中、樹脂中の塩素の当量分率。
溶液濃度 0.05 N, 温度 18°C

第2図 OH^- - Cl^- 交換平衡図

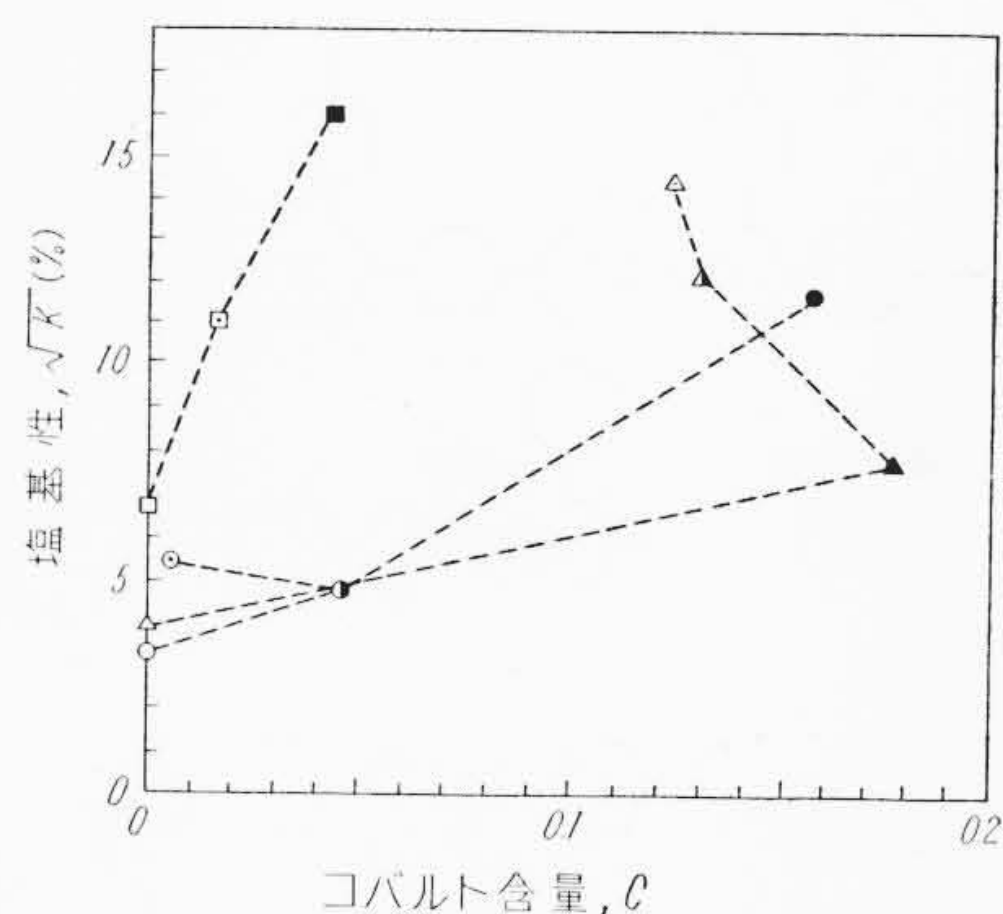
なように樹脂の塩基性は銅錯塩を作ることによって著しく増大している。この増大は樹脂中に固定された銅イオンが強塩基性の陰イオン交換基として働いているからにちがいない。このようにして高分子錯塩中の金属イオンが特殊な陰イオン交換基になりうるということが明確になったのである。

4. 高分子アミンのコバルト(Ⅲ)錯塩

前記の高分子銅錯塩は酸によって分解されてしまうので実用的陰イオン交換樹脂としては不適當である。もっと安定な錯塩をうるために銅をコバルトに換えてみた。高分子アミンとしては前と同じポリエチレンイミン塩化エチレン樹脂のほかに市販の弱塩基性陰イオン交換樹脂アンバーライト IR-4B およびアンバーライト XE-114 を用いた。

ここでも(1)の方法を用いるが水溶性単塩としてのコバルトは2価なので、これからコバルト(Ⅲ)錯塩を作るには酸化剤が必要となる。実際には上記の高分子アミンを塩化コバルト水溶液に浸して常圧の酸素ガスとともに長時間放置してコバルト(Ⅲ)錯塩を作った。ポリエチレンイミン塩化エチレン樹脂(白色)とアンバーライト XE-114(淡黄色)とはこのような処理によって濃赤色となり、アンバーライト IR-4B(褐色)は黒色となった。

このようにして作ったコバルト(Ⅲ)錯塩のコバルトには陰イオン(OH^- または Cl^-) が配位していることが考えられる。陰イオンが配位すると交換基として働く中心金属の正電荷がそれだけ中和され交換基の価数ならびに交換容量が減少してしまう。これは実用上望ましくないことなので、コバルトに配位している陰イオンが中性の配位子アンモニアまたはエチレンジアミンによって置換されることを期待して、上で得られた錯塩をアンモニア水またはエチレンジアミン水溶液とともに閉管中 100°C



□はポリエチレンイミン塩化エチレン樹脂, ○はアンバーライト XE-114, △はアンバーライト IR-4B を示す。ぬりつぶした点は塩化コバルト-酸素処理によって作ったコバルト(Ⅲ)錯塩, 半分ぬりつぶした点はアンモニア処理したもの。中に丸のある点はエチレンジアミン処理したものを示す。

第3図 コバルト(Ⅲ)錯塩のコバルト含有量と塩基性との関係

に加熱してみた。

こうして作ったいろいろな種類の高分子アミンコバルト(Ⅲ)錯塩について OH^- - Cl^- 交換平衡を測定し、陰イオン交換樹脂としての塩基性を求めてみた。その結果をコバルト含量と塩基性との関係としてまとめると第3図のようになる⁽²⁾。

K というのは OH^- - Cl^- 交換平衡図の平衡線が対角線(第2図の点線)と交る点において計算した見掛けの平衡恒数

$$\frac{[\text{RCI}][\text{OH}^-]}{[\text{ROH}][\text{Cl}^-]} \dots\dots\dots (2)$$

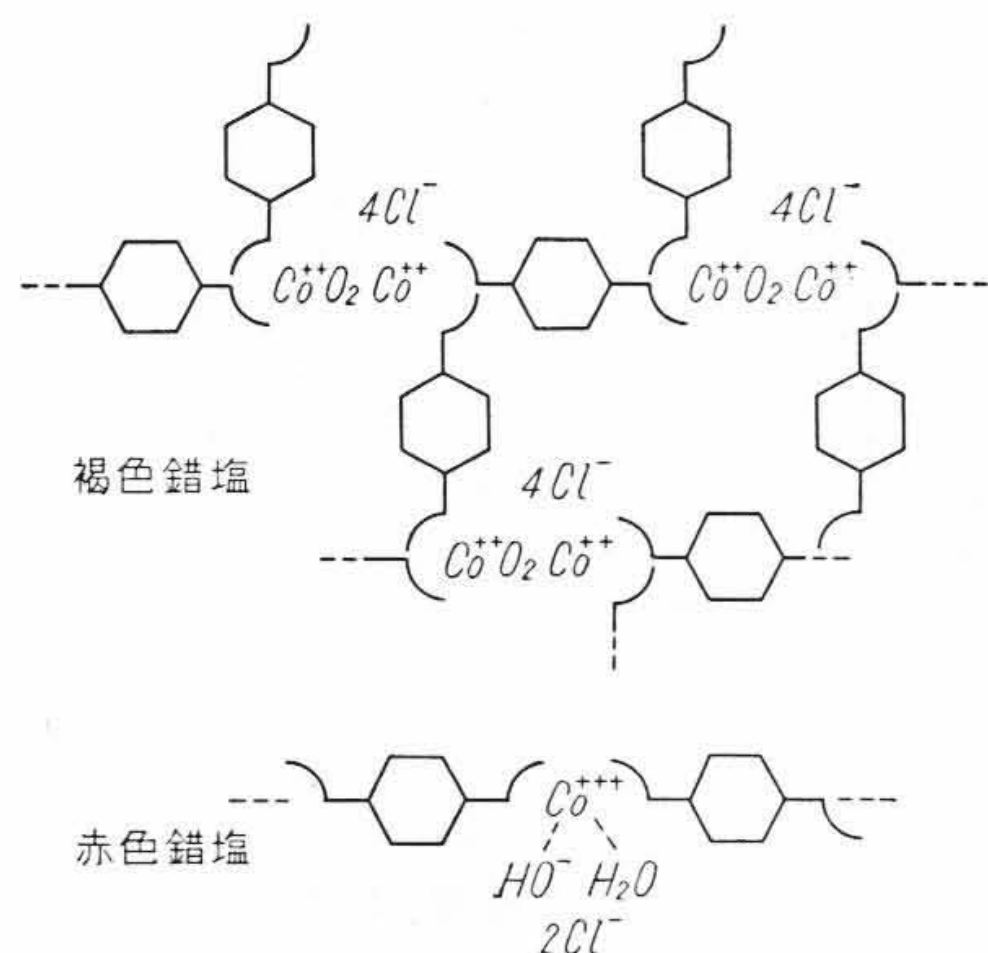
でありその平方根 $\sqrt{K}$ は近似的に中性塩分解能を表わす。第3図はこの $\sqrt{K}$ を縦軸としている。横軸のコバルト含量 C は、錯塩を作る前の樹脂の陰イオン交換容量1当量あたりに吸収されたコバルトのモル数として表わされている。

第3図を見ると各樹脂の塩基性は錯塩を作ることによって増大していることがわかる。錯塩樹脂中のコバルトが平均何価の強塩基性陰イオン交換基として働いているかを

$$\frac{K' - K}{C \sqrt{K'} (1 - K)} \dots\dots\dots (3)$$

なる式によって大体知ることができる。ここに K は錯塩を作る前の樹脂(高分子アミン)の塩基性で、 K' は錯塩を作った場合の樹脂の塩基性である。

ポリエチレンイミン塩化エチレン樹脂錯塩の場合にはこの式の値が2~3の範囲にあり、樹脂中のコバルトが確かに多価の強塩基性交換基として働いていることがわかる。しかしほかの2種の樹脂の錯塩については上式の値が0.2~0.5の範囲にあり、多価の交換基の存在はわ



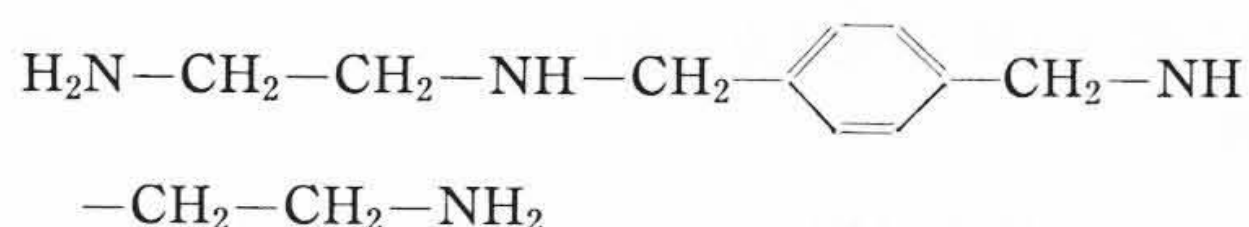
第4図 1,4-ビス(2-アミノエチルアミノメチル)ベンゼン(図中かぎつきのベンゼン核で示す)のコバルト錯塩の推定構造

からない。

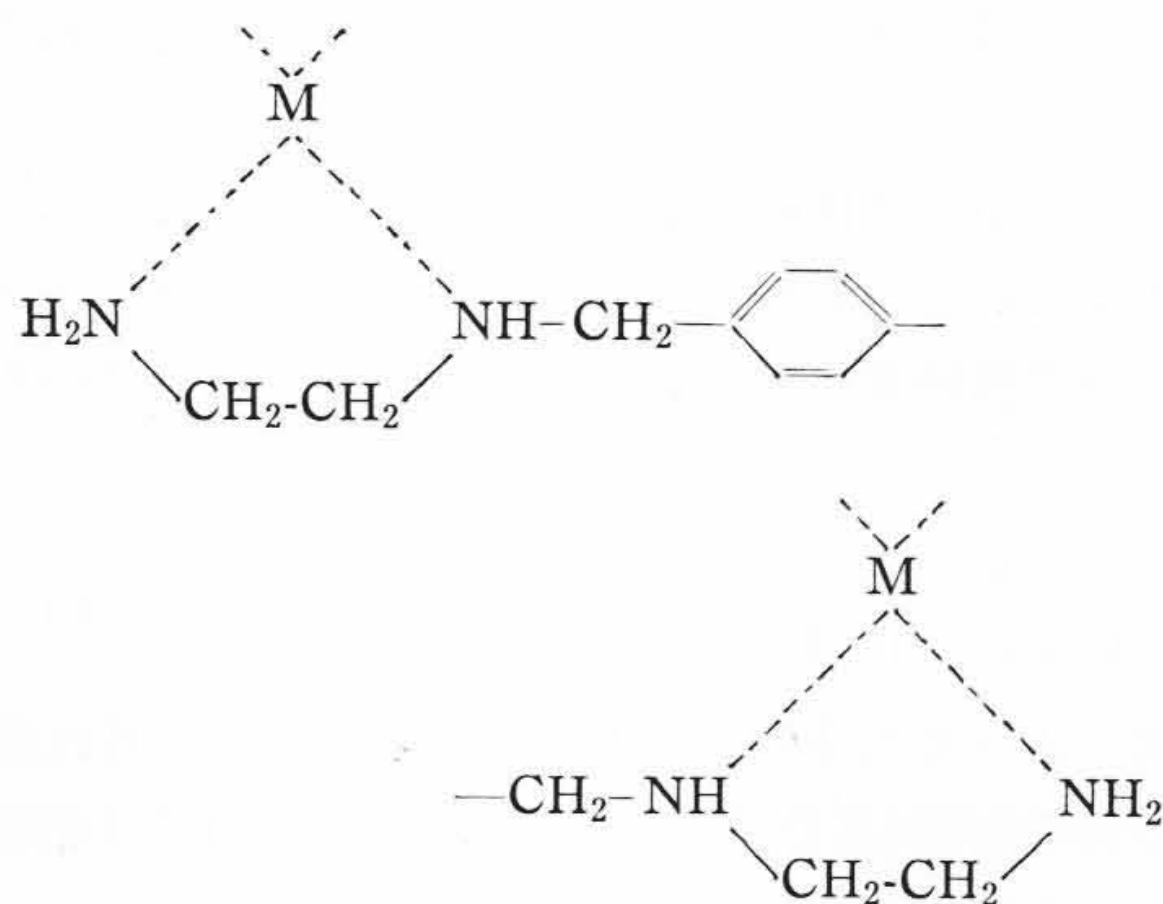
アンモニア処理およびエチレンジアミン処理はアンバーライト IR-4B の場合にのみ効果的であって、コバルト含量は減少したにもかかわらず塩基性は増大した。

5. 配位結合による高分子コバルト錯塩の生成

(3)の方法による高分子錯塩の製造の例として新物質 1,4-ビス(2-アミノエチルアミノメチル)ベンゼン

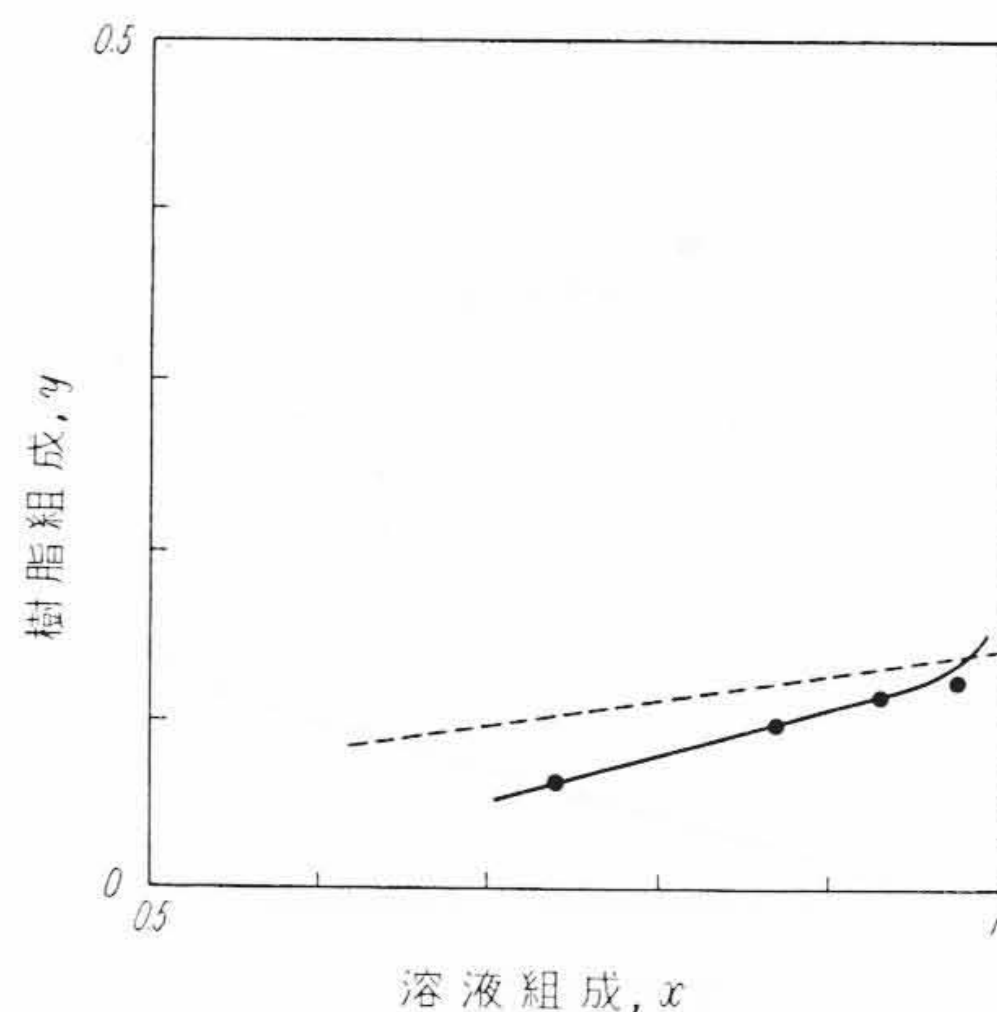


を合成してその錯塩形成の模様を調べた。このアミンはベンゼン核をはさんで二つのエチレンジアミン形構造を持っているので、それらがエチレンジアミンと同様の錯塩結合によって



のように二つの金属イオンMを結び付けることが予想される。したがってこのアミンが適当な割合で金属イオンと錯塩を作れば、錯塩結合(配位結合)による高分子生成が見られるはずである。

実際にこのアミン3モルに対し塩化コバルト2~3モ



溶液濃度 0.1 N, 温度 15°C。x, y はそれぞれ溶液中, 樹脂中の塩素の当量分率。

第5図 赤色錯塩-アクロレイン樹脂の OH⁻-Cl⁻ 交換平衡

ルを水溶液中で加え酸素ガスを通じると、加えられたコバルト1モルあたり正確に1/2モルの酸素が吸収され、濃褐色ゲル状のものができる。このようにして高分子錯塩が生成したことがわかるが、この褐色錯塩ゲルは不安定で加熱すると赤色の錯塩水溶液となってしまう。いろいろの解析によってこれらの錯塩の構造は第4図のようなものであろうと推定された⁽³⁾。

6. 縮合による高分子錯塩の生成

前節で得た赤色錯塩は鎖状の高分子コバルト(Ⅲ)錯塩と考えられるが水溶性である。その分子中にはコバルトに配位していないアミノ基, イミノ基が残っているため、それらがアルデヒドなどと縮合することにより高分子化が起る。実際赤色錯塩の濃厚水溶液にアクロレインを加えると水にほとんど不溶の樹脂状のものができる。これが高分子錯塩を作る(2)の方法の一例である。

第5図はこのようにして作った赤色錯塩樹脂の OH⁻-Cl⁻ 交換平衡図である⁽³⁾。図中の点線は樹脂中のコバルトが1価の強塩基性交換基として働いているとしたときの平衡を示している。実測平衡点はこの点線に割合近いからこの場合コバルト錯イオンは1価の強塩基性陰イオン交換基として働いていると考えられる。

7. 結 言

従来多価の陰イオン交換基というものは知られていなかったが、それが高分子金属-アミン錯塩によって実現されるはずであるとの着想を基にして高分子錯塩の研究を行った。

高分子アミンの銅およびコバルト錯塩を合成し、その陰イオン交換性を調べて高分子中の金属錯イオンが(ある場合には多価の)強塩基性陰イオン交換基として働い

ていることを確かめた。

配位結合による高分子化の一例として特殊な構造の低分子アミンを合成し、そのコバルト錯塩生成について研究した。ここで得られた錯塩をアクロレインで樹脂化したものはやはり強塩基性の陰イオン交換能を持つことがわかった。

こうして新しい形式の陰イオン交換体の製造の可能性

が示されたわけであるが、実用的問題も含めて、研究されねばならない多くの事がらが残されている。

参考文献

- (1) 野々垣・牧島・米田：工化誌 61, 457(1958)
- (2) 野々垣・牧島・米田：工化誌 61, 459(1958)
- (3) 野々垣・米田・牧島：日化誌 61, No. 4 に掲載の予定

日立製作所社員社外講演一覧表

(昭和33年12月受付分)

講演月日	主催者名	題名	所属	講演者
4. 2~ 6	日本化学会	サーミスタ半導体の研究(1) Li, Ca, Sr, Al, Zn, Sn, La, Mo, W, V, Ti, Tn, Pb を一成分とする材料	中央研究所	二木久夫
34. 1. 23	電気学会, 非線形磁気応用研究専門委員会	磁気論理要素「ヒタログ」について	日立研究所	前川敏明
34. 1. 13	原研, 日本学術会議, 原子力特別委員会, 日本原子力産業会議	M ₀ S ₂ 系およびプラステイループ型グリースに対するγ線の効果確認	日立研究所	茂庭喜弘
34. 4月中旬	熔接学会	AlおよびAl合金厚板のミグ熔接について	日立研究所	小野健二 渡辺倉重 根本良一 佐々木良敏 八重樫正一
"	熔接学会	21/4 Cr-Mo 鋼の熔接(第1報)	日立研究所	根本良一 佐々木良敏 八重樫正一
"	熔接学会	21/4 Cr-Mo 鋼の熔接(第2報) クリープ破断強度に及ぼす後熱条件の影響	日立研究所	根本良一 佐々木良敏 八重樫正一
34. 4月上旬	日本化学会	近赤外吸収スペクトルによる定量分析	日立研究所	酒井庭文 水赤松貫 赤松昌之
"	日本化学会	ナイロンの中濃度溶液粘度について	多賀工場 日立研究所	大牟田昌治 鈴木宏三
"	日本化学会	フリフリルアルコールの縮合物(第10報) フルフリルアルコールの中間体について	日立研究所	高野憲三
33. 12. 16	清和会	暖房器具の上手な選び方, 使い方	本社	寺沢俊平