

イオン交換体に捕集された銅(II) イオンの ESR による研究

Studies on Electron Spin Resonance of Cupric Ion Retained on Ion Exchanger

—IV. 液状イオン交換体—

—IV. Liquid Ion Exchanger—

梅 沢 香代子*・山 辺 武 郎*

Kayoko UMEZAWA and Takeo YAMABE

はじめに

液状イオン交換体はイオン交換能を持つ粘度の高い液体で、非極性溶媒、たとえば、*n*-ヘキサン、クロロホルムに溶かして、溶媒抽出に用いられている。イオン抽出後の有機相には、抽出されたイオン、液状イオン交換体、溶媒のほか微量の水が存在する。この水が、抽出された有機相中でどのような挙動をしているか調べるため、液状カチオン交換体-銅を種々の有機溶媒に溶かし、水存在の有無による相違を ESR により測定した。

実 験

試料の調整: 液状カチオン交換体として、R. T. Vanderbilt Company 社のオクチルナフタレンスルホン酸を用いた。よく知られているように、不純物としてアルキルナフタレン、ナフタレン等を多く含んでいる。それで、1 N NaOH 水溶液に溶かした後、1 N HCl 水溶液で沈殿させる操作を数回くりかえし、これ以上の精製は行なわなかった。そのためモノスルホン酸、ジスルホン酸との分離は行なわれていない。硝酸銅水溶液から銅イオンを、液状カチオン交換体/*n*-ヘキサン溶液で抽出した。抽出後過剰の銅イオン、および硝酸イオンを水洗によりよく除いた。これを低圧下において、*n*-ヘキサン、水を除き、オクチルナフタレンスルホン酸銅(NAS-Cu と以後略記する)を得た。得られた NAS-Cu は粘度 50,000 cps 程度の粘稠な液体である。これを再び 0.8% V/V の *n*-ヘキサン溶液としたものを ESR 試料管に注入し、真空ラインにつなぎ、 10^{-3} mmHg, 24 時間脱気し、*n*-ヘキサン、水を除いて、真空ライン上で脱水、精製した溶媒を試料管に導入して封じきり試料とした。非脱水試料は、脱水試料に水を数 % 加えて得た。なお銅イオンの濃度は 1.5×10^{-4} mole/l である。

測定: ESR 測定は既報の通りである^{1)~4)}。

結果および考察

室温における ESR 線形(図 1)と、液体窒素温度における g - A -値(表 1)は、非脱水サンプル、脱水サンプルとでは異なっていた。脱水サンプルでは、ESR ス

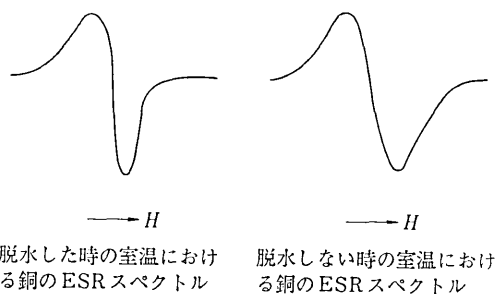


図 1

ペクトルは図 1 からわかるように、非対称な 1 本の線形を与える。これはスルホン酸型陽イオン交換樹脂 Dowex 50 W に捕集された銅イオンの ESR 線形と非常によく似ている¹⁾⁴⁾。

スルホン酸型陽イオン交換樹脂に吸着された場合は、対イオンであるスルホン酸基が固定されているために、銅イオンの運動がその近傍に固定され、運動が阻害されて、緩和時間 τ_c が長くなったためであると解釈される。

しかしながら、NAS-Cu/*n*-ヘキサンの場合は対イオンである NAS は、粘度が 0.35 cps と低いために、*n*-ヘキサン中で、自由に動きまわることができる。このことはむしろ次のように考えられる。

緩和時間 τ_c は

$$\tau_c = \frac{4\pi R^3 \eta}{3kT} \quad (1)$$

表 1

		$g_{ }$	g_{\perp}	$A_{ } (\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$
脱水した時	NAS-Cu	2.397	2.08	134
	/ <i>n</i> -ヘキサン	2.406	2.07	135
	/ベンゼン	2.400	2.08	134
	/シクロヘキサン	2.400	2.09	134
	/トルエン	2.364	2.08	149
水を加えた時	NAS-Cu	2.363	2.08	154
	/ <i>n</i> -ヘキサン	2.362	2.08	154
	/ベンゼン	2.394	2.09	134
	/シクロヘキサン	2.423	2.08	132
	/トルエン	2.350	2.08	156

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

と書かれる。ただし、 R は注目している分子の半径 (球形とした場合)、 η は溶液の粘度、 T は絶対温度である。式からわかるように、 τ_c には温度、粘度ばかりでなく、分子半径 R が大きな影響をもっている。銅イオンのアコ錯体水溶液の τ_c は約 10^{-11} sec のオーダー⁵⁾である。この場合、温度は室温、 η は 1、 R は約 3 \AA である。今の場合測定温度は同じく室温で、 η は 0.35 と水の粘度より低い。にもかかわらず τ_c は大きいから、分子半径が大きいことを示唆している。言いかえれば、脱水された NAS-Cu は、スルホン酸基が水分子を介さず、直接銅イオンに配位しているため、分子半径が大きくなっているであろう。試みに半径 R を、オクチル基がまっすぐ伸び、スルホン酸基がオクチル基から一番遠い位置にあるとして計算してみると約 30 \AA となる。すると τ_c は他のパラメーターが同じとして 10^{-8} sec のオーダーとなる。実際には、溶液中でオクチル基は糸まり状となっているであろうから R はもっと小さくなり、また、スルホン酸基は銅イオンに対し 2 個つくため、他の配位面には、溶媒または脱水しきれない水分子が配位して、その方向の半径は非常に小さい。したがって平均半径 R はより小さいであろう。しかし銅アコ錯体のそれよりは大きいことがうなずける。

一方非脱水試料中で銅イオンの ESR スペクトルが、対称な一本のシグナルを与えるのは、水を加えることにより、スルホン配基と銅イオンとの結合が切れて、水分子が銅イオンに配位するため、分子半径 R が銅アコ錯体と同程度になるためであろう。

表 1 から明らかのように、非脱水試料と脱水試料の g -および A -値が異なっており、銅の化学種が異なっていることを示唆している。シクロヘキサンを除いて、水を加えることにより、銅の g -値は減少し、 A -値は増大している。陽イオン交換樹脂 Dowex 50 W X-8 にイオン交換された銅イオンも同様の挙動を示し、配位水の相違によるものと結論された⁴⁾。また非脱水試料のうち NAS-Cu/ n -ヘキサン溶液は約 800 m μ に幅広い吸収がみられ、これは銅アコ錯体の可視部 $d-d$ 遷移の吸収極大と一致している。

ただ Dowex 50 W X-8 に捕集された銅イオンの g -および A -値は、銅アコ錯体/水-エチレングリコール中のそれらと比較的よく一致するのに対し、NAS-Cu においては g -値が小さく、 A -値が大きい値を取っている。これは NAS-Cu 単独の場合ばかりでなく、 n -ヘキサン、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサンを溶媒とした時と同じ傾向を示している。これはマトリックスとなる溶媒が主として水である系と、非水溶媒である系との相違によるものかもしれない。もしそうであるならば、銅の第二配位圏以上の溶媒が g -および A -値に影響を及ぼしていると考えるか、または、脱水試料中では銅イオンに配位する水分子の数が 4 以下になって、溶媒が直接イオンに影響を与えていると考えられる。しかしながら、用いた溶媒が非常に極性の低いものであり、妥当性が疑われる。むしろ matrix の溶媒により、銅イオンの分子構造が少し変わるためであろう。いずれにせよ、この点に関しては、さらに検討を要する。

結 論

液状イオン交換体であるオクチルナフタレンスルホン酸と銅イオンは水が存在しない時は、イオン対を作っている。そのため、 n -ヘキサン、ベンゼン等の非極性溶媒に溶かして粘度を下げて、半径 R が大きく、 τ_c が長くなり、ESR スペクトルは非対称な一本の吸収を与える。しかしながら水を加えることにより、このイオン対は切れて、アコ錯体となり ESR スペクトルは対称な一本の吸収を与える。

g -および A -値の変化もこのことを支持している。

(1971 年 8 月 16 日受理)

引 用 文 献

- 1) 崎岡香代子, 山辺武郎: 生産研究 21, 661 (1969)
- 2) 崎岡香代子, 山辺武郎: 生産研究 22, 112 (1970)
- 3) 梅沢香代子, 古賀博司, 山辺武郎: 生産研究 23, 36 (1971)
- 4) 梅沢香代子, 山辺武郎: Bull. Chem. Soc. Japan 印刷中
- 5) W. B. Lewis, M. Alei, Jr. and L. O. Morgan: J. Chem. Phys., 44, 2409 (1966)
W. B. Lewis, M. Alei, Jr. and L. O. Morgan: J. Chem. Phys., 45, 4003 (1966)