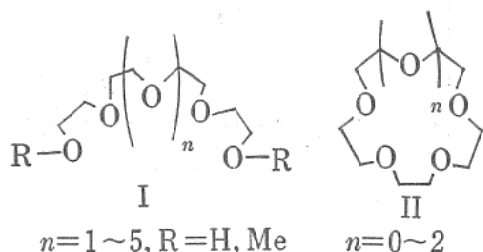




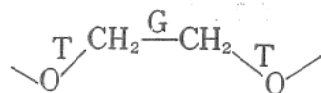
# 不溶化オリゴオキシエチレン 樹脂の物性

柳田 祥三\*

我々は以前から、非環状のオリゴオキシエチレン (POE) (I) のアルカリ、アルカリ土類金属カチオンとのイオン-双極子相互作用に関する研究を行ってきた。非環状 POE は環状の POE 誘導体であるクラウンエーテル (II) には及ばないものの金属カチオンとかなり顕著に相互作用しうることを明らかにしてきた。オ



キシエチレンは下式に示すように相互作用に都合のよいトランス (T), ゴーシ (G), トラン



ス (T) コンホメーションをエネルギー的に取りやすく、しかもその結合は柔軟性に富み、コンホメーションを自在に変化させて金属カチオンと相互作用する。非環状 POE もクラウンエーテル類と同様、再結晶が可能な金属塩錯体を与える。図 1 に 笠井研究室で明らかにされた  $Sr(SCN)_2$  とヘプタエチレングリコールの

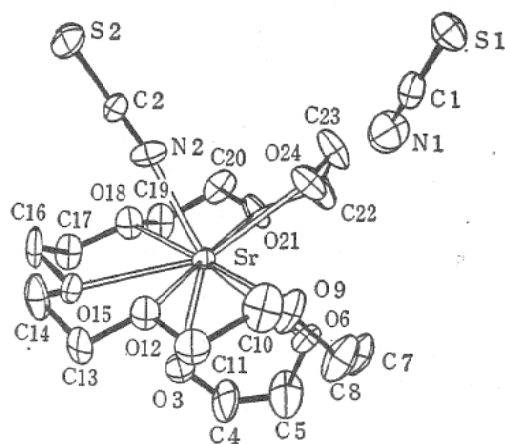
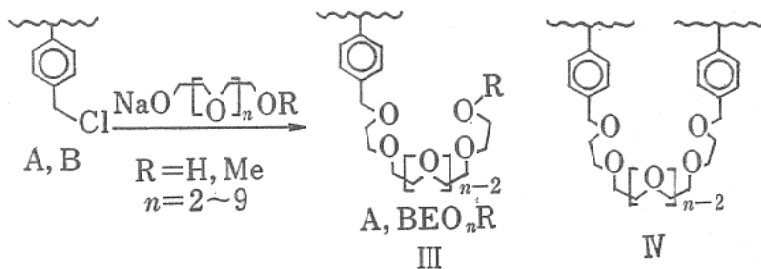


図 1  $Sr(SCN)_2 \cdot EO7$  の結晶構造

1 : 1 錯体の結晶構造を示した。クラウンエーテルに似た環状構造を取って相互作用していることがわかる。

我々はこのような POE の特性を利用すべく、オキシエチレン単位 3~10 個からなるグリコールモノメチル化物を、橋かけポリスチレン樹脂の約 95% クロロメチル化物 (A 樹脂) と 25% クロロメチル化物 (B 樹脂) にそれぞれ反応させて POE 樹脂 (A, B EOn Me) (III) を合成した。グリコール類を反応させて得られる樹脂 (A, B EOnH) では、高分子鎖内で反応した IV の構造のものも生成する。反応は長鎖のオリゴマーに対しても定量的に進行する。



\*柳田祥三 (Shozo YANAGIDA), 大阪大学, 工学部プロセス工学専攻, 助教授, 工学博士, 有機工業化学

表1 POE 樹脂のもつ KSCN および NaSCN の抽出力 (EA), 分配係数 (D) 及び分離因子 ( $\alpha$ ) (25°C)

POE 樹脂	アセトン 溶媒					メタノール 溶媒				
	EA, mmol/g-bead		D		$\alpha$	EA, mmol/g-bead		D		$\alpha$
	NaSCN	KSCN	NaSCN	KSCN		NaSCN	KSCN	NaSCN	KSCN	
BEO3Me	0.05	0.06	2.1	2.4	1.1	0	0.02	0	0.8	—
BEO4Me	0.16	0.18	6.7	7.9	1.2	0.01	0.05	0.4	1.9	4.6
BEO5Me	0.33	0.40	14.5	19.0	1.3	0.02	0.18	1.0	7.7	7.7
BEO7Me	0.50	0.70	24.1	36.5	1.5	0.10	0.56	4.0	28.7	7.1
BEO10Me	0.67	0.78	31.7	35.6	1.1	0.11	0.60	4.4	32.1	7.3
BEO7H	0.60	0.70	30.8	36.8	1.2	0.08	0.42	3.2	20.6	6.4
BEO10H	0.65	0.73	21.3	31.8	1.5	0.09	0.49	3.6	24.3	6.8
AEO8Me	0.70	0.88	38.6	53.5	1.4	0.11	0.43	4.6	21.0	4.6

合成が極めて容易なこれら POE 樹脂の金属塩の分離機能と触媒作用について紹介する。

### 1. 金属塩の分離機能

POE 樹脂がナトリウム, カリウム各塩をどの程度取り込むかについて, チオシアン塩酸のアセトン, またメタノール溶液 (0.025M) を用いてバッチ抽出法で調べた。樹脂のもつ抽力 (EA) と, その平衡溶液濃度との比から分配係数 (D), 各金属塩の分配係数の比から分離因子 ( $\alpha$ ) をそれぞれ求めた。その結果の一部を表1に示した。金属塩の抽出力と分配係数は, POE 鎖の長さ, 溶媒の種類によって異なるばかりでなく, 金属カチオンの違いによっても異なることが明らかとなった。言い換えると, 金属イオンの分離は分離因子を大きくする溶媒を用いることによって可能となることを示している。図2に示すように, BEO7Me 樹脂カラム (メタノール展開溶媒) の高速液体クロマトグラフィによって, 各塩が明瞭に分離できた。粒径の揃った微粒径の POE 樹脂を用いることによってカラムの有効理論段数を上げると, 各塩化物の分離も可能であった。

POE 樹脂をカラムとする液体クロマトグラフィにより, 対アニオンの異なるカリウム塩を種々調べた結果 (図3), 溶離順序が対アニオンによって変化することが見出された。これは分配係数からも予想されたことで, ナトリウム塩を用いた場合も同じ傾向が認められた。このことは, 同じ金属カチオンをもつ塩類が対アニ

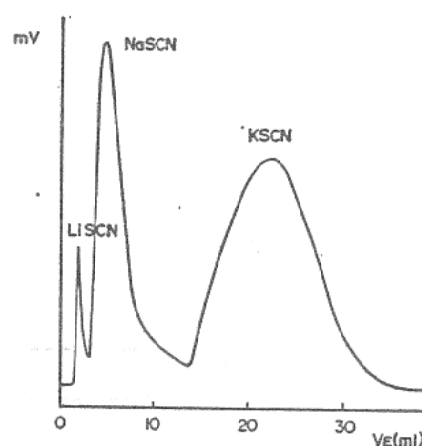


図2 BEO7Me カラム (0.3×70cm) によるチオシアン酸塩の分離クロマトグラム  
試料: LiSCN, NaSCH, KSCN (モル比 1 : 8 : 16)  
溶離液: メタノール, 流速 0.53 ml/min;  
圧力 8—9 kg/cm<sup>2</sup>, 分析時間: 0.8時間

オンの違いによって分離されることを示している。POE 樹脂によるアルカリ土類金属塩の分離も, 分配係数の比較から可能であると推定できた (図4)。

### 2. 有機合成反応触媒

有機合成反応にアルカリ金属塩を用いることが極めて多い。この場合, 相間移動触媒と呼ばれる第4アンモニウム塩や環状, 非環状 POE 誘導体を触媒として, 塩の水溶液, または微粉末状の塩を用いる不均一系での反応方法が最近開発された。特に触媒の回収と生成物の分離面で有利な不溶化相間移動触媒を用いる方法が注目されている。そこで不溶化 POE 樹脂の相間

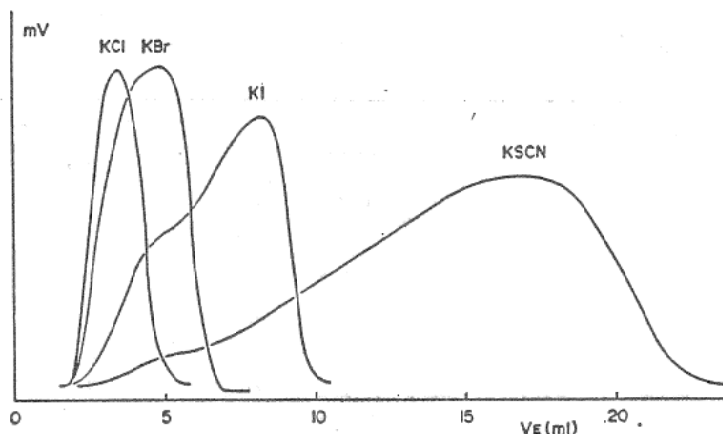


図3 BEO 7H カラム (0.3×70cm) によるカリウム塩の分離  
試料：個別に注入，溶離液：メタノール，0.22ml/min

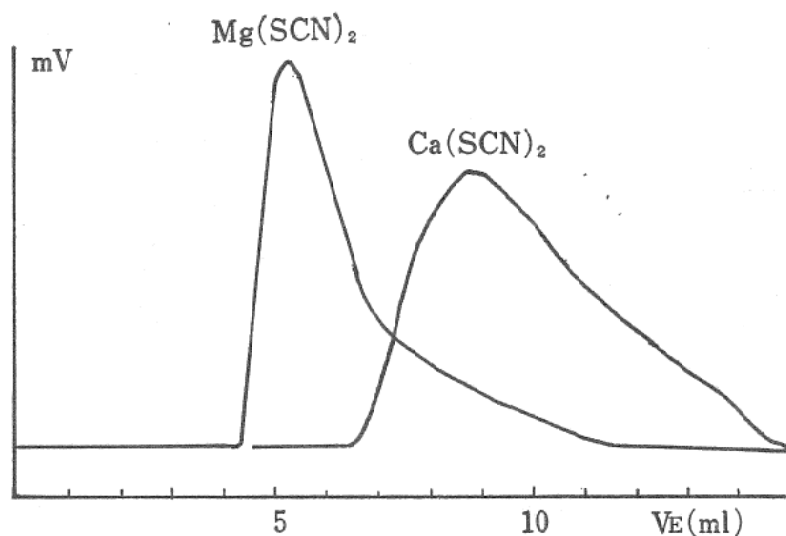


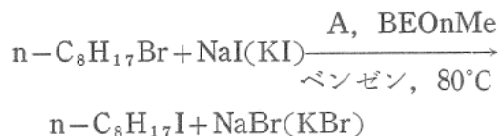
図4 BEO 10 Me カラム (0.3×70cm) による Mg(SCN)<sub>2</sub> と Ca(SCN)<sub>2</sub> 塩の分離  
試料：個別に注入，溶離液：1/6 (w/w) H<sub>2</sub>O-アセトン，0.091ml/min

表2 POE 樹脂を用いる 相間移動ハロゲン交換  
反応における擬一次反応速度定数  
(Kobs×10<sup>5</sup>(s<sup>-1</sup>))<sup>a</sup>

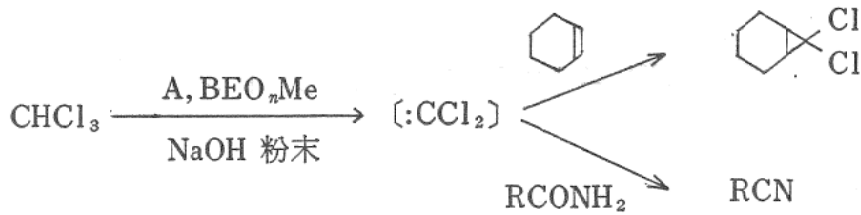
POE 樹脂	NaI (固体)	KI (固体)
AEO3Me	2.3	—
AEO6Me	25	0.18
AEO8Me	19	12
BEO3Me	1.8	0.02
BEO6Me	37	1.6
BEO8Me	44	4.2
12-Crown-4	7.9	—
15-Crown-5	5.7	—
18-Crown-6	130	37
Dicyclohexyl	—	100
18-Crown-6	—	100

<sup>a)</sup> 反応は，1-ブロモオクタン 1.6mmol，ヨウ化物 8mmol を 1ml のベンゼン中で POE 単位 5mol% の POE 樹脂存在下に 80°C で行った。

移動触媒作用を，臭化オクチルとヨウ化物とのハロゲン交換反応を用いて検討した。



溶媒にはベンゼンを用い，POE 鎖の非水系における強い金属イオン捕そく力を考慮し，ヨウ化物は水に溶解するかわりに微粉末状に粉碎して反応させた。反応は，POE 単位 5mol% の POE 樹脂の存在下にすみやかに起り，不均一系の反応ではあるが，臭化オクチルの濃度に依存した擬一次反応で進行した(表2)。一定鎖長以上の POE 樹脂は，18-クラウン-6 誘導体には劣るが，他のクラウンエーテル類よりも優れた触媒作用をもつ。反応速度は大旨 NaI



を用いた方が速いが、NaIのベンゼン溶媒への溶解度が大きいことによるものであろう。ヨウ化物を水溶液ととして用いた場合、NaIよりKIを用いた方が良い結果を示した。これは水の存在がPOE樹脂のNaIの取り込みを低下させるためである。

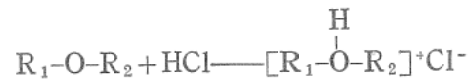
POE樹脂は、ニトリルや酢酸エステル臭化アルキルからの合成にも有効な触媒であった。さらに、粉碎したNaOH粉末をPOE樹脂と共に用いることによって、クロロホルムからジクロロカルベンの発生が効率よく起り、シクロプロパネーションやアミドの脱水ニトリル化が定量的に進行する(上式)。

以上の諸反応は固(触媒)固(塩)液(反応基質・溶媒)の三相間移動触媒反応と呼ぶことができるが、金属塩が、ある程度溶解する溶媒を用いる必要があることから、塩は一度溶解したのちPOE樹脂に吸収され、活性化するとと解される。金属塩のほか、反応基質の樹脂への吸収も反応の促進に大いに関係していることからPOE樹脂を固体溶媒とみることができる。

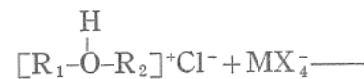
POE樹脂はクラウンエーテル樹脂と類似の機能をもつことが明らかとなった。キレート樹脂の一種であるPOE樹脂は、非イオン性の親水性をもち、捕そくした金属イオンの脱着が容易であることから、非イオン性のイオン交換樹脂と呼ぶことができる。

最近、POE樹脂が塩酸酸性中、 $\text{FeCl}_4^-$ や $\text{AuCl}_4^-$ 等の錯アニオンを吸収することが報告された。反応は次式で説明されている。

○プロトン化反応



○アニオン交換反応



従ってオリゴオキシエチレン鎖部を種々修飾することによって幅広い条件下でのイオン種交換樹脂としての用途が期待できる。