

## ジアルデヒドセルロースを材料とするキレート性ポリマー

越 島 哲 夫\*

### Chelating Polymers Derived from Dialdehyde Cellulose

Tetsuo KOSHIIJIMA

#### 緒 言

セルロースはキチンと共に、地上で最も多量に存在する天然高分子であって、植物は年間1,000億トンのセルロースを生産するという。それは紙、パルプ、衣料繊維として古くから人間生活に密着し、特に紙の消費量は人類文化の進展の度合を示すメジャーとさえ言われる。

近年、機能性高分子の研究がさかんになってから天然高分子、とくにセルロースやキチンが新たに見直され、従来の用途のほかに特殊な性質をもつものが研究されはじめている。たとえば、セルロースにアクリロニトリルを反応させてえられるシアノエチル化セルロースが圧電効果<sup>1)</sup>、すなわち外力による応力に対して電位差を発現する性質をもつことから圧電素子としての性能が検討され、また殺菌力をもつセルロース誘導体<sup>2)</sup>、あるいはビールを通さない“ほうたい”<sup>3)</sup>など新しい用途の研究が進められている。

Barry, V. C.<sup>4)</sup> は過ヨウ素酸酸化をうけた多糖は定量的にチオセミカルバジドやイソニコチン酸ヒドラジドを結合することを見出し、そのチッソ（あるいはイオウ）含量から逆に、生成したジアルデヒドグループの量を知る方法を報告している。他方、チオセミカルバジドやイソニコチン酸ヒドラジドは金属と錯体を生成しやすい性質をもつため、セルロースにこれら官能基を導入したポリマーは官能基自体の性質にポリマーの特性が加わって、所謂キレート性ポリマーとして金属の選択をおこなうことが予想される。

キレート性ポリマーとは水溶液の金属イオンを選択的に結合するポリマーであって、すでに製品として市販されているものもある。これらにはポリスチレンにイミノ二酢酸基を導入した構造 (F) をもつものが多い。一般的にはこのような配位基をもつ高分子を合成するには先ず、モノマー段階で適当な官能基を導入し、これを単独または他のモノマーと共重合させて高分子化する。多くの場合、重合に際して予め官能基を保護しておき、ポリマー段階でふたたび保護グループを外す方法がとられるので導入できる配位基の数や種類に制限が生まれる。また高分子化後に、あとから官能基を導入するときは理論値の30~60%止まりとなる。ジアルデヒドセルロースを母体とする場合、かなり広い範囲にわたって種々の官能基を選ぶことができ、その多くは水系、常温で収率よく反応をおこなう利点がある。図1はジアルデヒドセルロースを出発原料とする誘導体の一例<sup>5)</sup>を示したものである。

#### (1) キレート性ポリマーの合成

ジアルデヒドセルロースを母体とするキレート性ポリマーの合成は極めて容易であってこれがこの方法の

\* 木材化学部門 (Division of Wood Chemistry)

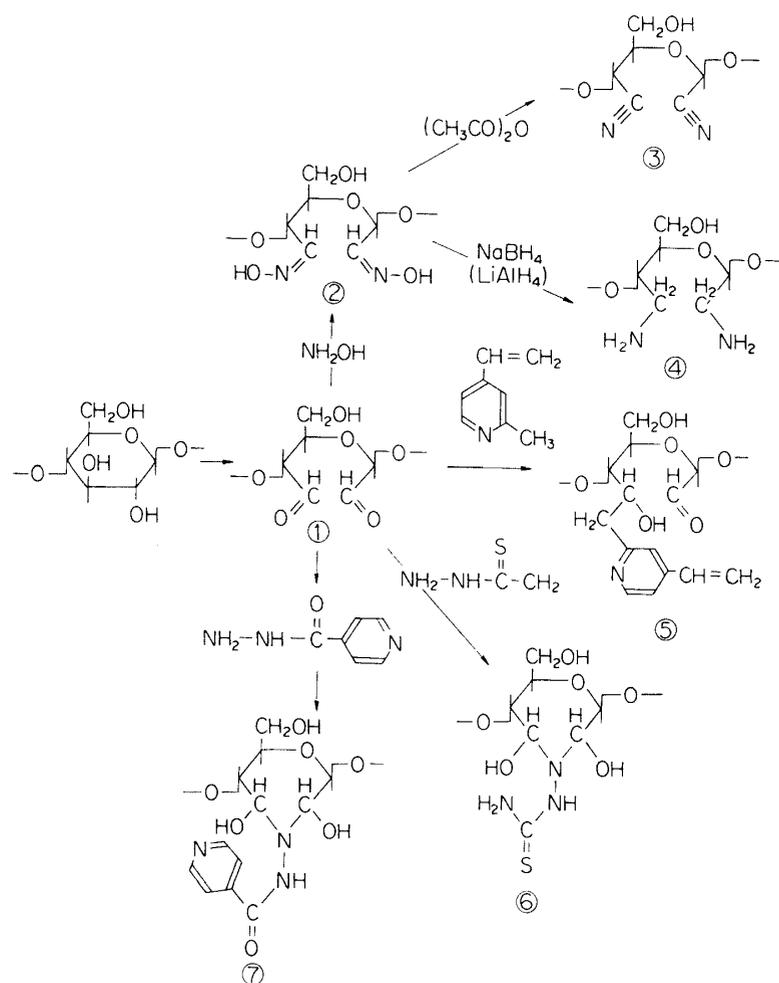


図1. ジアルデヒドセルロースよりえられる誘導体

一つの特徴といえる。ジアルデヒドセルロースはセルロース粉末を理論値の10%過剰のメタ過ヨウ素酸ナトリウムを含む水溶液中にけん濁させ、室温付近で振りまぜるだけで定量的にえられる。一例を挙げるとセルロース粉末 31 g を 0.203 M  $\text{NaIO}_4$  溶液 1 l と共に 21°C で 117 時間反応させたとき、 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  あたりの  $\text{IO}_4^-$  消費量は 0.905 M であった。このようにしてえられるジアルデヒドセルロースにチオセミカルバジド、イソニコチン酸ヒドラジド、ヒドロキシルアミン塩酸塩、セミカルバジド塩酸塩を作用させると、室温でそれぞれセルロース・チオセミカルバゾン (A)、セルロース・イソニコチン酸ヒドラゾン (B)、セルロース・ジオキシム (C)、セルロース・セミカルバゾン (D) がえられ<sup>6)</sup>、官能基導入率: (A) 90.5%, (B) 108.5%, (C) 75.6%, (D) 108.9% からわかるように C 以外の誘導体では構成単位 1 コあたり、ほとんどの官能基が導入されており、室温、水系で理論値に近い量が導入されることを示している。E は比較のために用いたキトサンである。

## (2) キレート性ポリマーの金属錯体

キレート性ポリマーの金属錯体はポリマーを金属イオンを含む水溶液と接触させるか、より効果的には水溶液と振とうすることによって容易にえられる。えられた金属錯体を湿式法で分解し、原子吸光分光分析または比色法で結合金属量を測定した結果を表 1 に示す。これらの値は次項で述べる。飽和金属結合量とは必

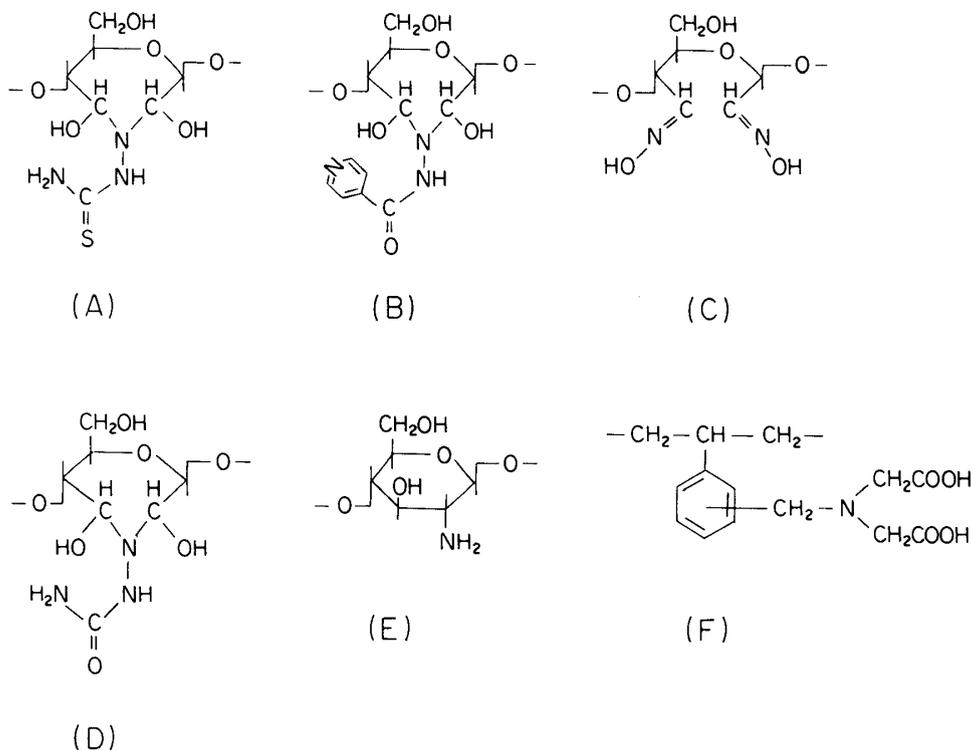


表1. ジアルデヒドセルロースを材料とするキレート性ポリマーおよびキトサンの金属錯体における金属含量\*

結合金属の種類	セルロース・チオセミカルバゾン (A)	セルロース・イソニコチン酸ヒドラゾン (B)	セルロース・ジオキシム (C)	キトサン (E)
Ag (I)	2.38	0.45	0.60	0.88
Hg (II)	3.12	0.89	0.51	2.55
Cu (II)	0.61	1.97	0.51	2.29
Cr (III)	0.0041	0.0083	0.0095	0.0026
Mn (II)	0.015	0.025	0.010	0.191
Fe (II)	0.069	0.313	0.381	1.28
Co (II)	0.051	0.146	0.050	0.033
Ni (II)	0.08	0.31	0.04	1.18
Pb (II)	0.57	0.34	0.17	0.088

\* ポリマー 1g あたり結合する金属のミリモル数で示した。

ずしも一致しないがキレート性ポリマーに対する金属イオン結合量の大小から親和性の傾向を知ることができる。表1より、A は Ag(I), Hg(II), Cu(II), Pb(II) に選択性があり、B は Hg(II), Cu(II), に、E は Ag(I), Hg(II), Cu(II), Cd(II), Fe(II), Ni(II) に親和性が大きい。C は何れの金属についても他より金属結合量は低いが、その中では、Ag(I), Hg(II), Cu(II) に関しては比較的高い値を示す。また、A, B, C, D, E はいずれも Co(II), Mn(II), Cr(III) に親和性が高い点は注目される (表2 参照)。

これら金属錯体の IR 吸収帯を、金属を結合しないキレート性ポリマーのそれと比較するといずれも長波長側へシフトしている。すなわち、Ag(I) を含む A では  $\text{-NH}_2$  に基づく  $1600\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯、および

$-\text{NH}_3^+$  による  $1520\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯はそれぞれ、 $1590$  および  $1495\text{ cm}^{-1}$  へシフトし、別に新たに  $1550\text{ cm}^{-1}$  に吸収がみられた。Cu(II)-B では  $\text{O}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{NHR}$  に基づく  $1670\text{ cm}^{-1}$  の吸収や  $-\text{NH}_3^+$  の  $1550\text{ cm}^{-1}$  の吸収はそれぞれ  $1640$  と  $1530\text{ cm}^{-1}$  にシフトし、Ni(II) や Co(II), Ag(I) を含むものにも同じようなシフトがみられる。 $1670\text{ cm}^{-1}$  におけるレッドシフトは  $>\text{C}=\text{O}$  や  $>\text{NH}$  基が金属イオンと密接な相互作用をもつことを示している。また、Cu(II)-E では  $1650 \rightarrow 1620\text{ cm}^{-1}$ ,  $1590 \rightarrow 1575\text{ cm}^{-1}$ ,  $1560 \rightarrow 1510\text{ cm}^{-1}$  のシフトがみられ、Hg(II)-E, Ni(II)-E では  $1650 \rightarrow 1725\text{ cm}^{-1}$  が観測される。これらの結果はキトサンでは  $-\text{NH}_2$  または  $-\text{NH}_3^+$  のみならず、残存する N-アセチル基も金属イオンまたは金属塩と相互作用をもつためであろう。IR 吸収帯のレッドシフトからこれらの多糖誘導体と金属イオンの間には配位結合が存在し、その強さは金属の種類によってかなり差があることが推測できる。

### (3) キレート性ポリマーの金属結合量とその選択性

これらのジアルデヒドセルロースを母体としたキレート性ポリマーがどのような金属を最大値としてどの位結合するかということはキレート性ポリマーの交換容量を知る上に重要である。ここではこの最大値を飽和結合量とよぶことにする。飽和結合量はつぎのようにして求めることができる。すなわち金属イオン濃度の異なる 10種の溶液をつくり、これに一定のキレート性ポリマーをけん濁し、 $30^\circ\text{C}$  で48時間振とうしたものにつき、試料上澄の金属イオン濃度を原子吸光分光光度計で測定する。固相と液相の間の金属イオン濃度は24時間以内に平衡に達するが A のみは48時間を要する。平衡に達した後の液相の金属イオン濃度に対し、固相へ結合した金属イオン量をプロットすると図2に示したような平衡曲線がえられる。金属イオン初濃度と平衡到達後の液相中の濃度との差から求められる。固相へ結合した金属イオン量はある濃度で定値に達するから、この値を以って飽和結合量とする。このようにして求めた値(表2, 3参照)は表1の値と必ずしも一致しないが、より正確な最大結合量の値を示すものと考えられる。金属塩として  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  を用いておこなった実験結果からジアルデヒドセルロースを母体とするキレート性ポリマーについてつぎのような性質が明らかになった。

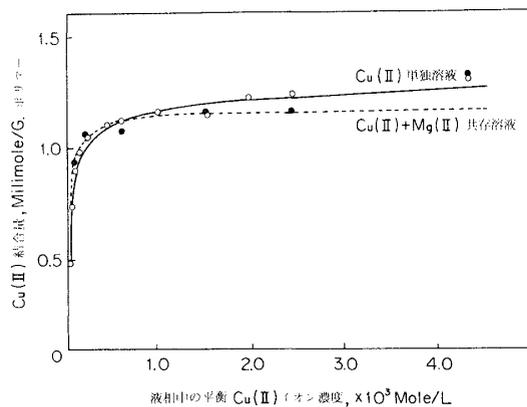


図2. セルロースチオセミカルバゾン Cu(II) 平衡曲線

ポリマー A~E の金属結合量を市販品 (F) と比較してみると、たとえば Cu(II) 結合量では A 1.23 millimole/g であるのに対し、F 1.50 millimole/g と大きい差はないが、Hg(II) では A 7.20 millimole/g に対して F 2.80 millimole/g であるから A は Hg(II) に対してはかなり高い交換容量をもつ。また、A, D は Ag(I), Au(III), Pt(IV) に対し異常に高い値を示す<sup>7)</sup> のが特徴である(表2参照)。これらの結果からキ

表2. ジアルデヒドセルロース系キレート性ポリマーによる特定金属の結合量比較

金属イオン	結合金属量 milimole/g ポリマー*		
	セルロース・チオセミカルバゾン	セルロース・セミカルバゾン	キ ト サ ン
Ag <sup>+</sup>	11.7	5.37	—
Hg <sup>2+</sup>	7.20	2.80	2.55
Au <sup>3+</sup>	13.0	7.70	—
Pt <sup>4+</sup>	6.00	2.65	—
Cr <sup>3+</sup>	0.004	—	0.003
Mn <sup>2+</sup>	0.015	—	0.19
Co <sup>2+</sup>	0.051	—	0.033
Ni <sup>2+</sup>	0.080	—	1.18
Cu <sup>2+</sup>	1.28	0.56	2.32**

\* pH 4.5, \*\* 緩衝液添加せず

表3. アルカリ土類金属共存下の Cu(II) 結合量

キレート性ポリマー	Cu <sup>2+</sup> 単独溶液よりの結合量		等モルの Mg <sup>2+</sup> 共存溶液よりの Cu <sup>2+</sup> 結合量		等モルの Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> 共存溶液よりの Cu <sup>2+</sup> 結合量	
	m mole/g	m mole/unit	m mole/g	Cu <sup>2+</sup> 回収率 %	m mole/g	Cu <sup>2+</sup> 回収率 %
セルロース・チオセミカルバゾン	1.23	0.31	1.02	83	1.28	104
セルロース・イソニコチン酸ヒドラゾン	1.38	0.41	1.20	87	—	—
セルロース・ジオキシム	0.46	0.088	0.46	100	—	—
セルロース・セミカルバゾン	0.56	0.13	—	—	0.67	119
キ ト サ ン	2.32*	0.37	2.30	99	1.10	92

\* 緩衝液添加せず

レート性ポリマー A, D はとくに銀, 水銀, 金, 白金系統に親和性が大きいことがわかる。

ポリマー A~E のつぎの特徴はアルカリ土類金属を共存させても全くこれらを結合しないことである。表3はこれらの結果<sup>6)</sup>を示したもので, 等モルの Mg<sup>2+</sup> と Ca<sup>2+</sup> を共存させた Cu<sup>2+</sup> 溶液から Cu(II) のみを選択的に結合する能力は Cu<sup>2+</sup> のみの単独溶液からえられる Cu(II) 結合量の83~100%である。さらに Cu<sup>2+</sup> と等モルの Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> が共存する溶液から Cu<sup>2+</sup> のみを選択する能力は A で104%, E で92%である。この結果から, 4倍量以上のアルカリ土類金属が共存しても上記キレート性ポリマーの Cu(II) 結合量に影響をおよぼさないことが知られる。

共存する金属イオンが遷移金属の場合, 表4のように金属の種類によって結合量にかなりの変化がみられる<sup>7)</sup>。すなわち, Cu<sup>2+</sup> を指標として Ni(II) や Pb(II) を共存させても Cu(II) 結合量に変化はないが, Ag(I) あるいは Hg(II) が共存すると, これらが結合金属の主体を占め Cu(II) イオンは排除されて結合し難くなる。これはポリマー A でも D でもみられる共通の現象である。これらの事実から A, D に結合

表4. 二種の遷移金属イオン共存水溶液からの金属結合量

溶液中に存在する 金属イオン	金属結合量, milimole/g	
	セルロース・チオ セミカルバゾン	セルロース・セミ カルバゾン
Cu <sup>2+</sup> +Ni <sup>2+</sup>	{ Cu <sup>2+</sup> 1.26 Ni 0	{ Cu <sup>2+</sup> 0 Ni <sup>2+</sup> 0
Cu <sup>2+</sup> +Pb <sup>2+</sup>	{ Cu <sup>2+</sup> 1.24 Pb <sup>2+</sup> 0.10	{ Cu <sup>2+</sup> 0.11 Pb <sup>2+</sup> 0.13
Cu <sup>2+</sup> +Hg <sup>2+</sup>	{ Cu <sup>2+</sup> 0.25 Hg <sup>2+</sup> 5.60	{ Cu <sup>2+</sup> 0.13 Hg <sup>2+</sup> 2.80
Cu <sup>2+</sup> +Ag <sup>+</sup>	{ Cu <sup>2+</sup> 0.30 Ag <sup>+</sup> 8.80	{ Cu <sup>2+</sup> 0 Ag <sup>+</sup> 2.37

する金属イオンの間には親和力に順序があり、その大きさは Au<sup>3+</sup>>Hg<sup>2+</sup>>Ag<sup>+</sup>>Cu<sup>2+</sup>>Ni<sup>2+</sup> の順であって所謂イオン化傾向、すなわち酸化還元電位の逆順となる。

#### (4) 官能基密度の効果

今までのキレート性ポリマーの金属交換能に関する研究は官能基導入率が高いほど、金属交換容量は大きくなることを当然の帰結と考え、これを前提としてきた。しかし、この前提は証明されたわけではなく、またキレート能をもつ官能基の量だけでキレート性ポリマーの性能が決定されるものではなく、ポリマー自体の特性、いわゆる高分子効果も同時に発現するにちがいないと考えられる。そこで官能基密度、すなわち官能基導入率を変えたばあい、金属交換能にどのような変化もたらされるかをしらべた。

官能基導入率を変える方法としては、セルロースをジアルデヒドセルロースへ酸化する割合を変えることにより、種々の官能基密度のキレート性ポリマーを調製することができる。導入する官能基はジアルデヒドグループとほぼ定量的に反応するので IO<sub>4</sub><sup>⊖</sup> 酸化率が理論値の 100, 80, 60, 40% のものをつくり、これに所定の化合物を反応させて、ほぼその割合の官能基密度をもつキレート性ポリマーをうることができる。図3は図中に示した官能基導入率をもつセルロース・チオセミカルバゾンの Cu(II) 飽和結合量を示したものである。奇異なことに最大の Cu(II) 結合量を示すものは導入率 57.5% のものであり、ついで 78.7% であって官能基を理論値の 100% 近く導入したものはさらに少い結合量となる。この結果は over-oxidation の

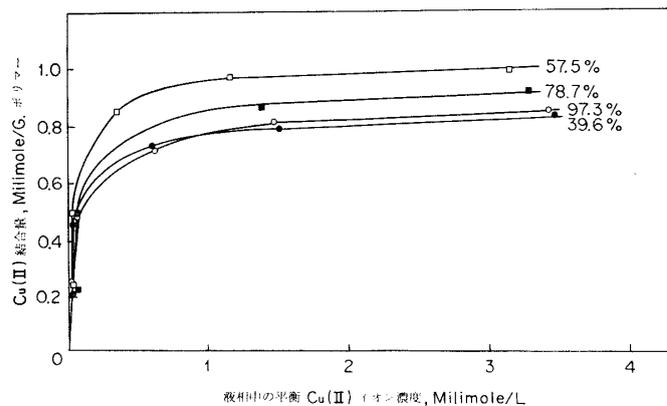


図3. 種々の官能基導入率をもつセルロースチオセミカルバゾンの Cu(II) 飽和結合量

表5. 過ヨウ素酸化率の異なるジアルデヒドセルロースのカルボキシルおよびカルボニル含量

NaIO <sub>4</sub> 酸化率* %	カルボキシル含量 miliequiv./100 g	カルボニル含量, miliequiv./g	
		実 測 値	計 算 値
未 処 理	0.55	0.087	—
98.7	2.60	10.8	12.4
79.6	1.33	9.03	9.95
59.1	1.27	6.77	7.39
39.8	1.08	4.28	4.97

\* C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> あたり IO<sub>4</sub><sup>⊖</sup> 消費量 1 モルのときを 100 とした値

ため錯体形成に 関与するべき 官能基量が 減少したためではないかという 疑いが 生じる。表5は生成した —COOH と >C=O 量を 定量した 結果である。IO<sub>4</sub><sup>⊖</sup> 酸化が 進むにつれ、カルボキシル量は 僅かながら 次第に 増加するが、それにしても 絶対量は 極めて 少く、Cu(II) 結合量を 逆転させるに 見合う量ではない。カルボニルは ほぼ 計算値に近い量が 生成しており、とくに 異常な点は 認められない。したがって、カルボキシル基やカルボニル基に 基く現象とは 考えられない。

他の 金属イオンについては どうか？ 同じようにして Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> について しらべた 結果を 図4および 表6に 示す。Hg<sup>2+</sup> および Pb<sup>2+</sup> では 共に 最高値は 導入率 78.7% 付近に あり、Cu<sup>2+</sup> とは 多少趣を 異にするが、他方 Ag<sup>+</sup> では 最も 導入率の高い (97.3%) キレート性ポリマーに 最もよく 結合している。すなわち、金属イオンにより 最大量の 結合値が えられる 官能基導入率が 異なることが わかる (表6 参照)。

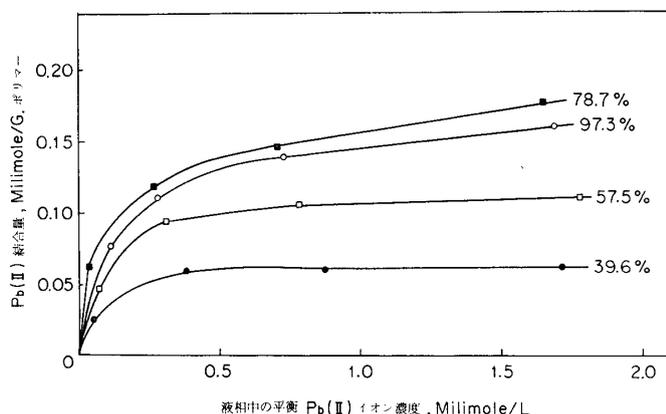


図4. 種々の官能基導入率をもつセルロース・チオセミカルバザンの Pb(II) 飽和結合量

表6. セルロースチオセミカルバザンの金属結合量に対する官能基密度の効果

官能基導入率* %	結合金属量, milimole/g			
	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>
97.3	0.86	0.16	2.48	10.1
78.7	0.94	0.18	6.10	9.85
57.5	1.03	0.11	4.87	8.93
39.6	0.85	0.06	3.31	6.68

\* C<sub>6</sub> あたり 1 コ導入されたときを 100% とした値

表7. 金属イオンの水中における有効イオン半径 (Lange's Handbook of Chemistry)

イオン	有効イオン半径* Å
Ag <sup>+</sup>	2.5
Pb <sup>2+</sup>	4.5
Hg <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup>	5.0
Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Li <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	6.0
Mg <sup>2+</sup>	8.0
Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	9.0
Sn <sup>4+</sup> , Ce <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup>	11.0

\* 25°C, 水中

表7は 25°C の水中における金属イオンの有効イオン半径を示したものである。この値と最大結合値を示す導入率を比較してみると有効イオン半径の大きい金属イオンほど導入率の少ない点に最大結合値をもつ。すなわち、金属の有効イオン半径の大きいものはポリマー中のキレート性官能基密度が疎である方が結合しやすく、イオン半径の小さいものほど官能基密度の大きい方が結合量が多くなる<sup>7)</sup>。このキレート性ポリマーの分子軸方向の官能基間平均距離を計算するとセロビオースの軸方向の長さ 10.3Å からグルコース単位の大きさは約 5Å であるから、各グルコース単位に1コのキレート性官能基が入るとすれば平均官能基間距離は大凡 5Å 前後となる。これに有効イオン径 12.0Å の Cu<sup>2+</sup> が配位するためには官能基がグルコース単位1コに1コづつ存在する必要がある。むしろ Cu<sup>2+</sup> がはまり込むのに最適な官能基間距離が必要なわけで、Cu(II) の配位数が4であるから、ポリマー分子鎖中の分子軸方向の隣接する2コの配位子間平均距離が 12.0Å あればよいことになる。この値から Cu<sup>2+</sup> のばあい、50~60%の官能基導入率が最も適当である事実が理解されるのである。これに対し、有効イオン径 5Å の Ag<sup>+</sup> では2コの配位子間平均距離は 5Å あればよく、このためには理論値に近い導入率が必要となると説明できる。

このような現象は高分子であることによって生まれるものであるから一種の高分子効果であり、実用的には同一種のキレート性ポリマーでもって官能基密度を調節することにより、異った金属イオンに対する選択性をもたせることができる点が注目される。ジアルデヒドセルロースを母体とすれば官能基密度は自由に調節できるから、この点もジアルデヒドセルロース系キレート性ポリマーの利点と言えよう。

### (5) 希薄溶液より金属イオンの除去

ここにえられたキレート性ポリマーが水中の金属イオン濃度をどの程度まで低下させることができるかをしらべた結果が表8に示されている。2~10 ppm の Cd(II), Cu(II) または Pb(II) 溶液にジアルデヒドセルロース系キレート性ポリマーならびにキチン、キトサンを6~17時間浸漬し、上澄液の金属イオン濃度を原子吸光分光光度計で測定した結果である。表8から、キトサンは Cu<sup>2+</sup> を容易に除去するが Cd<sup>2+</sup> や Pb<sup>2+</sup> に対してはその効果がみられない。一方、セルロース・チオセミカルバゾンでは Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> がよく除かれていることがわかる。また、N-アセチル基を保有するキチンの場合も Cu<sup>2+</sup> や Pb<sup>2+</sup> を或程度除き、1 ppm 以下に低下させる点は注目してよい。

### (6) キレート性ポリマー金属錯体より金属の脱離

セルロース・チオセミカルバゾン (A) およびセミカルバゾン (D) に結合した Cu<sup>2+</sup> を脱離させるためラムをつくり、その上端より 40°C, pH 2 の酢酸溶液で溶出させたところ、ポリマー D では結合した Cu<sup>2+</sup>

越島：キレート性ポリマー

表8. キレート性ポリマーで処理後の水溶液中に残存する金属イオン濃度 (PPM)

金属イオン	Cu <sup>2+</sup>		Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
金属イオン初濃度 ppm	10	10	2	10
試料重量/溶液量 g/ml	1/1000*	1/200**	1/1000**	1/1000**
セルロース・イソニコチン酸ヒドラゾン	5.9	0.1	0.7	1.0
セルロース・チオセミカルバゾン	3.4	0.1	0.1	0
セルロースジオキシム	2.9	0.1	0.2	0.3
キチン	7.1	0.9	1.6	0.6
キトサン	0.4	0	1.6	8

\* 室温6時間浸漬, \*\* 室温17時間浸漬

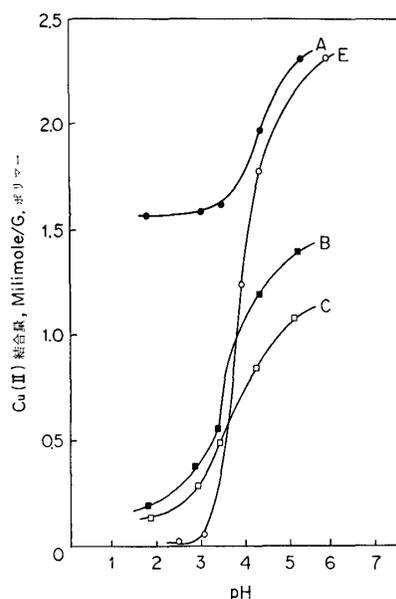


図5. キレート性ポリマーの Cu(II) イオン結合量に対する pH の影響  
 A: セルロース・チオセミカルバゾン  
 B: セルロース・イソニコチン酸ヒドラゾン

の100%が脱離したがキレート性ポリマーが酢酸塩となるため、部分的に可溶化する現象が認められた。ポリマー A の銅錯体からは pH 2 では結合 Cu<sup>2+</sup> の17%が脱離するにすぎず、残部はこの条件下では安定な結合をなしていると思われる。0.05 M EDTA で残存 Cu<sup>2+</sup> を除去後、新たに Cu<sup>2+</sup> を再結合させたところ最初の結合量の76%相当量の Cu<sup>2+</sup> を交換する能力を保有した。図5はキレート性ポリマー A, B, C, D, E の銅イオン結合量と pH の関係を示したもので何れも pH により大きい影響をうけ、また A を除きいづれも S 字型曲線をなす。このうち E は pH 2 では殆んど Cu<sup>2+</sup> を結合しないのに対し、A では特異的にかなりの量の Cu<sup>2+</sup> を保有することを示している。これは A が配位子のほかに金属と置換しうる水素原子をもつためであり、この結合は低 pH 領域でもかなり安定と考えられる。A が pH 2 で脱離し難い Cu<sup>2+</sup>

をもつのはこの理由によるものであろう。

以上の結果からみるに、ポリマー D では部分的可溶化がおこり、ポリマー A では交換容量としては非常に高い値を示すがポリマーと金属イオン間の結合がかなり強固である点が脱離に際して問題として残る。

しかしながら、金あるいは白金などの貴金属を結合させた場合ならば、錯体全体を焼却し、金属のみを回収することが、ジアルデヒドセルロース系キレート性ポリマーを交換体として用いるときは容易にできる。この点も挙げるべき特色の一つと考えられるのである。

## む す び

この研究は多糖を材料とした点に特色があり、えられたキレート性ポリマーはつぎのような特徴をもつものであった。

その1は多糖に対し定量的にすゝむ反応を利用し、キレート性官能基を構成単位1に対しはゝ1コの割合で導入したため、交換容量が他にくらべて高く、とくに Ag(I), Hg(II), Au(III), Pt(IV) イオンに対し顕著である点である。また、キレート性ポリマーを合成する反応は何れも室温、水系で進行する点も見逃しえない特徴の一つである。

その2は母体が多糖であるため、金属の脱離、回収に際し処理条件に自ら制約が生まれるが、もし必要ならばポリマー自体をたとえば焼却によって容易に分解・除去できる点である。回収すべき金属が高価なものであれば、この回収法は経済的にも成り立つものと思われる。

その3は同一種のキレート性ポリマーの官能基導入率のみを変化させることにより、イオン半径の異なる種々の金属イオンを選択的に結合させることができる点であって、ジアルデヒドセルロース系ポリマーでは官能基密度のコントロールが極めて容易にできる特徴があり、新しいタイプのキレート性ポリマーの開発を可能にするものと考えられる。

## 引用文献

- 1) 深田栄一：繊維と工業, 2, 718 (1969).
- 2) G. RAKHMANBERDIEV, S. H. MIRNIGMATOVA, T. G. GAFUROV and KH. U. USMANOV: Dokl. Akad. Nauk Uzb. S. S. R, 27, 36 (1970).
- 3) 竹本喜一：繊維と工業, 31, p. 105 (1975).
- 4) V. C. BARRY, J. E. McCORMICK and P. W. D. MITCHELL: J. Chem. Soc., 3692 (1954).
- 5) 越島哲夫, 杉原彦一, 浜田良三, 福山万治郎, 布施五郎：“基礎木材工学”, フタバ書店, p. 419 (1973).
- 6) T. KOSHIJIMA, R. TANAKA, E. MURAKI, A. YAMADA and F. YAKU: Cellulose Chem. Technol., 7, 197 (1973).
- 7) T. KOSHIJIMA, M. YONEDA, R. TANAKA and F. YAKU: Cellulose Chem. Technol., 投稿中.