

磁気共鳴法を用いた特殊な場に存在する水の構造解析 (第3報)

Structural Analyses on the Water in Non-ambient Fields Using Magnetic Resonance Methods. III

山中 弘次¹、矢野 大作¹、永澤 明^{2*}
Koji Yamanaka¹, Daisaku Yano¹, Akira Nagasawa²

¹オルガノ株式会社 総合研究所
Central Research Laboratories, Organo Corporation
²埼玉大学 理学部基礎化学科
Department of Chemistry, Faculty of Science, Saitama University

水処理技術の最適化・高度化を目的として、その重要な要素技術である、イオン交換、膜分離、酸化分解について、核磁気共鳴法 (NMR) と電子常磁性共鳴法 (EPR) を用い、水の動的構造や酸化反応に伴うラジカルの生成挙動を定量的に解析している。^{1,2)}

1. イオン交換樹脂層内の水の状態

イオン選択性などイオン交換樹脂が示す諸物性の理解と、目的に合ったイオン交換樹脂の分子設計の基礎情報を得ることを目的として、イオン交換樹脂内の水の動的構造解析を¹⁷O NMRにより行った。架橋度 (ジビニルベンゼン含有量: DVB%) の異なる強酸性陽イオン交換樹脂 (H形) と強塩基性陰イオン交換樹脂 (OH形) (ロームアンドハース社調製) を調製し、純水浸漬状態 25 °Cで、¹⁷O 核のスピン-格子緩和時間 (T_1) をNMR (Bruker社製, ARX400) の反転回復法 (180°- δ -90°パルス法) により測定した。また、DVB%の近い陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂について、樹脂層内の水分 (±: 水/交換基モル比) を約47 (浸漬状態) から約6まで変化させて T_1 を測定した。さらに、イオン交換樹脂の3次元ポリマーの影響を排除して解離基のみの水和を観察するため、硫酸、ベンゼンスルホン酸 (BSA)、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH)、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム (BTMA) の水溶液についても、同様に T_1 を測定した。

¹⁷O NMRによって、樹脂層内部の束縛された水 (束縛水) と自由に運動できる水 (自由水) を独立に観察することができる。架橋度の異なる試料樹脂から得られた緩和速度 ($R_1 = 1/T_1$) は水分子の回転運動の速さに関連づけられるが、架橋度の増加に伴って束縛水の R_1 は増加し、樹脂ゲル中のマイクロポアが小さくなると、水分子の回転運動が遅くなることが分かった。また、水分を減少させた場合、水分平衡以下において束縛水の R_1 が急激に上昇し、束縛の状態が強まるか、または元々存在するいくつかの束縛状態の内の強い束縛状態が優勢となることが分かった。さらに、 R_1 の架橋度および水分との相関はいずれも陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂でほぼ同様であるのに対し、その解離基部分に相当する硫酸、BSAと、TMAH、BTMAの水溶液では R_1 に明かな相違があることから、イオン交換樹脂内部では解離基本来の水和特性よりも、スチレン-ジビニルベンゼンの疎水性母体による影響が優勢となっていることが示唆された。

2. アントラキノン銅(II)錯体の光照射励起状態

キノン類は不飽和の環状ジケトンで π 電子共役系を持つことから、酸化還元反応を媒介する物質として重要な役割を果たす。またその作用は金属イオンの共存により強まることが知られている。そこで太陽光エネルギーを用いた酸化分解処理への適用を視野に、アントラキノン銅(II)錯体の可視光励起状態について、レーザー光照射と同期させたパルス電子常磁性共鳴法 (Pulsed EPR) による解析を行った。1,8-ジヒドロキシアントラキノンと銅(II)との1:1錯体について、532 nmレーザー光照射直後のPulsed EPR測定を行ったところ、340 mT付近に有機ラジカル種と推定される新たなピークが出現することが判明した。また時間分解スペクトルの結果より、銅(II)が分子内金属-配位子間電子移動により酸化または還元され、常磁性から反磁性となる様子を確認することができた。

- 1) 山中弘次, 矢野大作, 永澤明, 埼玉大学地域共同研究センター共同研究成果報告書, 第6号, 10-12(2000).
- 2) 山中弘次, 矢野大作, 永澤明, 埼玉大学地域共同研究センター紀要, 創刊号, 57(2001).

〒338-8570 さいたま市下大久保 255 電話: 048-858-3386 FAX: 048-858-3700
E-mail: nagasawa@chem.saitama-u.ac.jp