

## 重金属-グリシジルホモポリマーの 触媒作用に関する研究

### I. コバルト-グリシジルホモポリマー による過酸化水素の分解

新井 義夫\*

伊藤 昌明\*\*

(昭和54年4月18日受理)

## Study on Catalytic Action of Heavy Metal- Glycidyl Homo Polymer

### I. Decomposition of Hydrogen Peroxide by Cobalt-Glycidyl Homo Polymer

by Yoshio ARAI and Masaaki ITO

The catalytic action of a metallic salt supported by glycidyl homo polymer (abbreviated as GHP), the polymerization product of epichlorohydrin with sodium hydroxide, was evaluated by the decomposition of hydrogen peroxide. These metallic salts used were: nitrate, sulfate, acetate, formate and chloride of chromium, manganese, cobalt, nickel, iron and copper.

A catalyst was prepared by the impregnation of a metallic salt into GHP. Preliminary experiments revealed that the catalytic action of following metallic salts supported by GHP were superior to those unsupported by GHP; chromium(III) chloride, manganese(II) nitrate, manganese(II) sulfate, manganese(II) chloride, cobalt(II) nitrate, cobalt(II) sulfate, cobalt(II) acetate, cobalt(II) chloride, nickel(II) nitrate and Nickel(II) chloride. A further research was made for cobalt salt-GHP. The catalytic action of cobalt(II) acetate-GHP was superior to that of the other cobalt salt-GHP and affected by the method of preparation.

### 1. 緒 言

合成高分子化合物をキレート担体とする金属錯体触媒研究の一環として、著者の一人である伊藤<sup>1)</sup>がさきに報告したグリシジルホモポリマー (以降 GHP と略記) を選び、種々の方法により何種類かの重金属を GHP に担持させ、過酸化水素の分解により触媒能力を評価した。

\* 北見工業大学工業化学科

\*\* 東日本学園大学教養部, 088-01 北海道白糠郡音別町

GHP はエピクロロヒドリンを水酸化ナトリウムで塊状重合させて得られる高分子化合物で、 $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}-\text{C}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  の種々の官能基を有し、多孔質で吸着性がある。従って重金属塩の吸着、または重金属のキレート化による触媒担体としての GHP の利用が期待される。

## 2. 実験方法

### 2.1 GHP の製法

伊藤ら<sup>1)</sup>の方法に従って GHP を製造した。製法により吸着性に多少の差異があることが認められるので、本実験ではエピクロロヒドリン 1 mol に対し水酸化ナトリウム 0.75 mol を加え、搅拌しながら  $80^{\circ}\text{C}$  で 2 時間反応させたものを使用した。

### 2.2 含浸法による重金属-GHP の調製

クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、鉄、銅などの硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、塩化物を含浸法<sup>2)</sup>に準じて付着させて、GHP の重金属塩担持物を調製した。代表的な操作法はつぎのとおりである。冷却器のついた反応容器に重金属塩 2 g, GHP 2 g, 水  $75\text{ cm}^3$  を入れ、油浴で  $80^{\circ}\text{C}$  に保ち、搅拌しながら 3 時間反応させた。その後、 $80^{\circ}\text{C}$  の湯浴上で水を蒸発させ乾固する。つぎに水洗液が無色になるまで水洗いし、再び  $80^{\circ}\text{C}$  の湯浴上で水を蒸発乾固したのち粉碎した。

### 2.3 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -GHP の調製

酢酸コバルトの GHP 含浸物は前項の調製法のほかに、処理方法を多少かえてつぎのとおりに調製した。a) SW 法：前記 2.2 項の調製法によるもの。b) SE 法：SW 法に準ずるが、最後の蒸発乾燥をアクメ型電気定温乾燥器で行なったもの。c) NW 法：酢酸コバルト 2 g と GHP 2 g に少量の水を加え、乳鉢で 30 分間混練して油状にしたのち、 $80^{\circ}\text{C}$  の湯浴上で乾固、水洗したのち、再び  $80^{\circ}\text{C}$  の湯浴上で乾燥する。d) NE 法：NW 法に準ずるが、最後の蒸発乾固を SE 法と同様に行なった。e) WW 法：酢酸コバルト 2 g を  $75\text{ cm}^3$  の水にとかし、GHP 2 g を加えたのち、 $80^{\circ}\text{C}$  の湯浴上で乾固、水洗したのち再び  $80^{\circ}\text{C}$  の湯浴上で乾固する。

### 2.4 過酸化水素分解速度の測定

過酸化水素溶液は常法により精製した。図-1 の反応装置を用い、7% 過酸化水素水溶液  $100\text{ cm}^3$  に触媒 0.1 g を加え、 $50^{\circ}\text{C}$  で反応を行なった。過酸化水素の分解により発生する酸素ガスをガス溜に受入れ、マンメーターが水平になるようにガス溜から抽出した水量を測定する。初期反応速度で触媒活性を評価する。ガス溜には飽和食塩水を使用した。

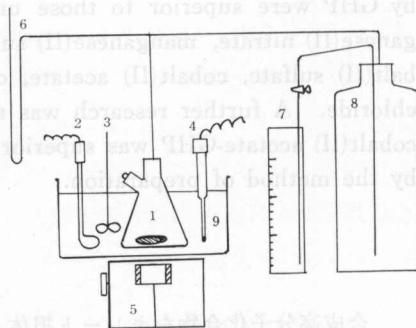


図-1 反応装置略図

1. 反応器, 2. 電熱器, 3. 攪拌器, 4. 温度調節器, 5. 電磁攪拌器, 6. マノメーター
7. メスシリンダー, 8. ガス溜, 9. 湯浴

### 2.5 その他の測定

重金属-GHP に含浸されている金属は、磁性ルツボに試料を入れて焼き、金属酸化物として求めた。反応溶液中に溶出した金属は日立製作所製 207 型原子吸光分光光度計を用いて測定した。重金属-GHP に付着した水分は京都電子工業株式会社製 MK-S 型カールフィッシャー水分計を使用した。赤外部吸収スペクトル測定は島津製作所製 IR-27G 型赤外分光光度計を使用した。

## 3. 結 果

### 3.1 予備実験

クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、鉄および銅の硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、ギ酸塩および塩化物それぞれ自身、およびそれらの GHP 含浸物による  $H_2O_2$  分解反応を行なった。その結果を表-1 に示す。GHP への含浸により  $H_2O_2$  分解能力が向上するものと、逆に低下するものがある。マンガン、コバルトの塩はすべて GHP 含浸により  $H_2O_2$  分解能力が向上するが、その程度は塩の種類によって異なる。またニッケルは塩の種類によって GHP 含浸効果のあらわれるものと、負の効果を示すものなどの興味のある結果が得られた。今回はこれらのうちコバルト-GHP 系についてさらに詳細な検討を行なった。

表-1 金属塩と GHP 担持金属塩との  $H_2O_2$  分解能力の比較  
触媒使用量: 0.1 g, 反応温度: 50°C,  $H_2O_2$  7% 水溶液: 100 cm<sup>3</sup>

	硝酸塩		硫酸塩		酢酸塩		ギ酸塩		塩化物	
	GHP 担持	非担持	GHP 担持	非担持	GHP 担持	非担持	GHP 担持	非担持	GHP 担持	非担持
Cr (III)		<		—		—		—		>
Mn (II)		»		>		—		—		»
Co (II)		>		>		»		—		>
Ni (II)		>		—		—		<		>
Fe (II)		—		—		—		—		«
Fe (III)		«		—		—		—		«
Cu (I)		—		—		—		—		<
Cu (II)		<		—		—		—		—

### 3.2 コバルト-GHP

コバルト塩として  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  および  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  を用いた。これらはいずれもコバルト塩そのものよりも GHP 含浸物の方が表-1 に示すとおり  $H_2O_2$  分解能力が大きい。これを改めて図-2 に示した。なお炭酸コバルトの  $H_2O_2$  分解能力がきわめて大きいことは周知されているので除いた。これらのコバルト塩のうちで、酢酸コバルトが GHP 含浸により  $H_2O_2$  分解能力が著しく向上するので、これについてさらに検討を加えた。

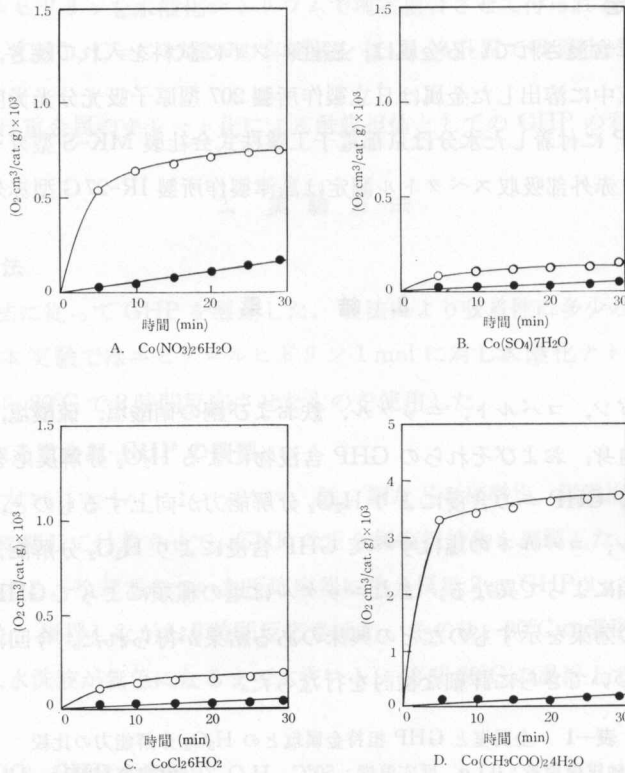


図-2 コバルト-GHPによるH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解

触媒使用量：0.1 g，反応温度：50°C，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>7%水溶液：100 cm<sup>3</sup>，  
 —○—：GHP担持コバルト塩，—●—：コバルト塩(非担持)

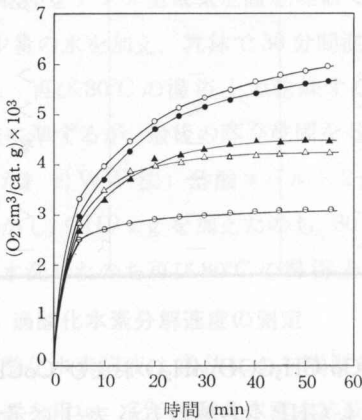


図-3 酢酸コバルト-GHPの調製法によるH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解能力の差異

—○—：WW法，—●—：SW法，—△—：NW法，—▲—：SE法，—■—：NE法，  
 触媒使用量：0.1 g，反応温度：50°C，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>7%水溶液：100 cm<sup>3</sup>

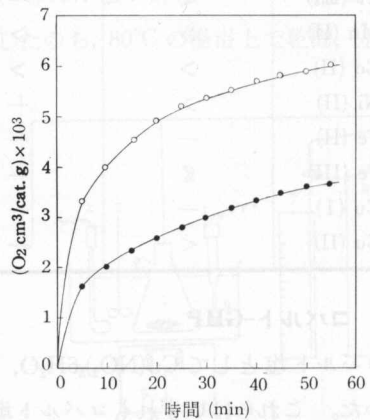


図-4 GHPのコバルト含量とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解速度の関係

触媒：WW法による酢酸コバルト-GHP，触媒使用量：0.1 g，反応温度：50°C，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>7%水溶液：100 cm<sup>3</sup>，  
 —○—：酢酸コバルト/GHP=1(重量比)，—●—：酢酸コバルト/GHP=0.5

Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-GHP の調製法による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解能力の差異を 図-3 に示す。WW 法により調製したものが最も大きい H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解能力を示している。類似の調製法でも最終の乾燥方法によっても活性に差異が現われ、電気定温乾燥器によるものよりも湯浴上で乾燥したものがやや大きい分解能を示した。

WW 法において酢酸コバルトの GHP への含浸量と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解速度の関係を 図-4 に示す。GHP に含浸されている酢酸コバルトの量が多いと H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解速度も大きくなる。しかしながら 図-2 に示した Co-GHP のコバルト塩の含浸量は Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 11.90 wt%, CoSO<sub>4</sub>: 12.56 wt%, Co(CH<sub>3</sub>OO)<sub>2</sub>: 13.78 wt%, CoCl<sub>2</sub>: 15.43 wt% であり、ほぼ等しい量のコバルトが GHP に付着しているとみなすことができる。従って H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解能力と GHP に付着しているコバルトの量との間に相関関係があるとは認め難い。

表-2 コバルト-GHP 中の含水量

	H <sub>2</sub> O 含有量 (wt %)	H <sub>2</sub> O/Co (モル比)
GHP	1.06	
Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	26.70	3.58
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	40.20	4.84
酢酸コバルト-GHP	6.33	1.38
塩化コバルト-GHP	6.57	1.30

カールフィッシャー法により Co-GHP に付着している水分を測定した。この結果より求めた GHP に付着しているコバルト 1 原子当りの水の分子数を表-2 に示す。コバルト塩を GHP に浸漬させることにより、コバルト塩がもっている結晶水の大部分が失われたと推定できる。このことはつぎの事実によ

っても裏付けできる。薄青色の CoCl<sub>2</sub>-GHP は、赤外部吸収スペクトル測定のために作った KBr 錠剤も薄青色である。比較のために桃色の CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O を真空乾燥により脱水して青色の CoCl<sub>2</sub> とし、直ちに KBr 錠剤を作ったが CeCl<sub>2</sub> は直ぐに吸湿して桃色となり、青色の錠剤は得ることができなかった。

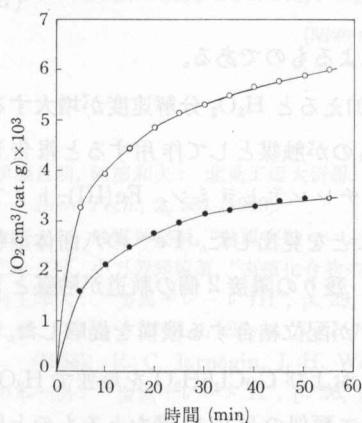


図-5 ピリジン吸着した酢酸コバルト-GHP (WW 法) による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解

触媒使用量: 0.1 g, 反応温度: 50°C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 7% 水溶液: 100 cm<sup>3</sup>, ○—: ピリジン未吸着のもの, ●—: ピリジン吸着したもの

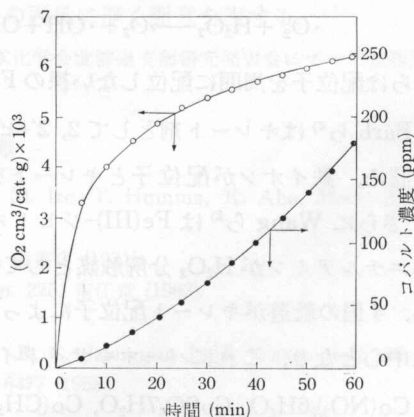


図-6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解反応における反応溶液のコバルト濃度の変化

触媒: WW 法の酢酸コバルト-GHP, 触媒使用量: 0.1 g, 反応温度: 50°C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 7% 水溶液: 100 cm<sup>3</sup>, ○—: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解速度, ●—: 反応溶液中のコバルト濃度

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-GHP}$  にピリジンを吸着させて  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解能力を測定した。20  $\text{cm}^3$  のピリジン液に  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-GHP}$  0.1 g を浸し、ドラフト中でピリジンを蒸発させたものを試料とした。図-5 に示すようにピリジン吸着物は  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解活性が低下する。

酢酸コバルト以外の  $\text{Co-GHP}$  が  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解能力の低いのは、GHP に含浸させたコバルト塩が  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液に投入すると水中に溶出するためと思われるので、活性の高い  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-GHP}$  が  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解反応の際に反応溶液中に溶出するコバルトの濃度を測定した。図-6 に示すように、溶液中のコバルト濃度の増加に反して  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解速度が低下している。

KBr 錠剤法により各  $\text{Co-GHP}$  の赤外部吸収スペクトルを測定した。どのコバルト塩を GHP に含浸させても担体の GHP の吸収スペクトルと異なる特異な吸収は見いだせなかった。

WW 法による  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-GHP}$  を用い反応温度 35°C, 40°C, 45°C, 50°C で  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解速度を測定し、初期反応速度からアレニウスプロットにより活性化エネルギーを求めたところ、2.14 kcal と求められた。

#### 4. 考 察

過酸化水素は  $\text{Fe}^{2+}$  および  $\text{Fe}^{3+}$  イオンのいずれによっても分解する。このうちフェントン試薬といわれる第 1 鉄塩による  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解に対してつぎの機構が提唱<sup>3)</sup> されている。



これらは配位子を周囲に配位しない裸の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンによるものである。

Barb ら<sup>4)</sup> はキレート剤として 2, 2'-ビピリジンを加えると  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解速度が増大することとを認め、鉄イオンが配位子とキレートを形成するものが触媒として作用すると報告している。さらに Wang ら<sup>5)</sup> は  $\text{Fe(III)}$ -ジヒドロキソトリエチレンテトラミン、 $\text{Fe(III)}$ -トリアミノトリエチルアミンが  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解触媒として有効であることを見出した。 $\text{Fe}^{3+}$  の八面体型軌道のうち、4 個の軌道がキレート配位子によって占められ、残りの隣接 2 個の軌道が触媒としての活性中心となり、これにパーオキサイドイオン ( $\text{O}_2\text{H}^-$ ) が配位結合する機構を提唱した。

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を単独で  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解の触媒に用いたときは、前記の第 1 鉄塩の機構 (1)~(5) に類似の反応機構をとるものと思われる。これらのコバルト塩の  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解活性は極めて低いが、これらを GHP に含浸させると活性が向上し、特に酢酸コバルトの場合に顕著であった。

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の構造は金属のまわりに 4 個の  $\text{H}_2\text{O}$  が正方形板状に配位し、この面

の上下に  $\text{CH}_3\text{COO}$  が1座配位しているが、無水物はキレート構造をとる可能性がある<sup>6)</sup>。表-2に示すとおり  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-GHP}$  では金属1個当りに1.3個の  $\text{H}_2\text{O}$  が付着していることから、GHP上の酢酸コバルトは殆んど脱水されて無水状態となり、コバルトには空の軌道が生じる。これらの空軌道に1座配位子の  $\text{CH}_3\text{COO}$  が2座配位のキレート構造となり、空軌道に配位して埋める可能性もある。しかしながらこれによっても埋めきれないで残っている空軌道があり、 $\text{H}_2\text{O}_2$  分解の活性点となることが予想される。和田ら<sup>6)</sup>は  $\text{Fe}(\text{III})$ -錯体に  $\text{O}_2\text{H}^-$  が1座配位した中間体を推定している。したがって  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-GHP}$  の活性点は、Wangら<sup>5)</sup>の唱える隣接2個の空軌道のほかに1個の空軌道の場合もありうる。ピリジンを吸着した  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-GHP}$  の  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解活性低下は、これらの活性点にピリジンが吸着したためと考えられる。

他のコバルト塩も GHP に含浸されることにより  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解活性が向上するのは同じ理由による。すなわちコバルト塩を GHP に含浸させてから乾燥すると、コバルト塩の結晶水が吸収性のある GHP により取去られてコバルトに空軌道が生じ、これが  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解の活性点になることが考えられる。酢酸コバルト以外のコバルト塩の GHP 含浸物は前者に比べて  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解活性が低かった。この理由は酢酸コバルトの  $\text{CH}_3\text{COO}$  がキレート構造をとることにより空軌道を長期に保持できるが、他のコバルト塩はキレート構造をとり得ないので、過酸化水素水溶液に投入されると直ちに再び水を配位するので  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解活性が劣ると推定される。

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-GHP}$  の調製法により  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解活性に差異が生じた。この理由は調製の最終過程における水分の蒸発乾固の操作が脱水後の  $\text{CH}_3\text{COO}$  のキレート構成に影響を与えるためと思われる。

終りに本実験に協力された見陣章彦、谷杉栄作の両氏に厚く謝意を表する。

(昭和44年8月、日本化学会北海道支部研究発表会にて一部講演)

## 文 献

- 1) 伊藤昌明, 阿部和夫: 北見工短大研報, **3**, 19 (1965). M. Ito, T. Homma, K. Abe, *Mem. Kitami Inst. Tech.*, **2**, 581 (1969).
- 2) たとえば, 触媒学会編, “触媒実験マニュアル”, p. 329, 槇書店 (1971).
- 3) たとえば, 小方芳郎編著, “有機化合物の酸化と還元”, p. 225, 南江堂 (1963).
- 4) 村上幸人: “金属キレート III”, p. 29, 南江堂 (1967).
- 5) J. H. Wang: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 822 (1955). R. C. Jarnagin, J. H. Wang, *ibid.*, **80**, 786 (1958). R. C. Jarnagin, J. H. Wang, *ibid.*, **80**, 6477 (1958).
- 6) 中本一男: “金属キレート II”, p. 26, 南江堂 (1966).

Part of this research was presented in preliminary form at the Meeting of Hokkaido Branch of the Chemical Society of Japan, Sapporo, Feb. 1971.

Department of Environmental Engineering, Kitami Institute of Technology.