

氏名・(本籍)	あわのひろし 栗野宏
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 778 号
学位授与年月日	昭 和 57 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学第二専攻
学位論文題目	非水溶媒中におけるポリオキシエチレンとアルカリ金属塩との相互作用
論文審査委員	(主査) 教 授 村 上 謙 吉      教 授 斎 藤 一 夫 教 授 篠 野 昌 弘

## 論 文 目 次

- 第 1 章 序 論
- 第 2 章 1 次元格子模型にもとづく取扱い
- 第 3 章 ポリオキシエチレンへのアルカリ金属イオンの結合平衡
- 第 4 章 ポリオキシエチレン鎖上におけるイオン会合
- 第 5 章 結 論

# 論文内容要旨

## 第1章 序論

本論文は、種々の非水溶媒中で観測されるポリオキシエチレン (POE) とアルカリ金属イオンおよび対イオンとの相互作用の平衡論的な側面を系統的に論じたものである。

鎖状ポリエーテルである POE は、いくつかの有機溶媒中で多くの金属塩と錯体をつくることがよく知られている。しかし、この系には、1 個の POE 分子に多数のカチオンを結合することができ、そのサイトも不明確であり、そのうえ結合したカチオン間につけて無視しえない静電相互作用が存在する、といった複雑さがある。そのため、従来はこのカチオン間の相互作用を定量的に扱ってカチオンの結合挙動を論じた研究例はなかった。

このような背景をふまえ、著者は 1 次元格子模型にもとづいた取扱いを展開する。カチオン間相互作用を評価したうえで、物理的に意味の明確な平衡定数(結合定数)を求めるための具体的な手法を確立した。これにより、導電率測定によって評価される POE へのアルカリ金属イオンの結合挙動に、統一的な解釈を与えることが可能となった。さらに、POE 鎖上でイオン会合が起こるような複雑な系に対しても、同じ土台に立った取扱いが可能となった。

## 第2章 1次元格子模型にもとづく取扱い

一般に、1次元格子模型にもとづく方法は、結合した粒子間の相互作用を定量的に解釈できること、物理的に意味の明確な平衡定数を定義できること、の2点において低分子アナロジーにもとづく方法よりすぐれている。

1 個のサイトは POE 鎖上の連続するモノマー単位 4 個からなると考え、あらゆるカチオンを、連続する 4 個のエーテル酸素原子と結合しているものと、POE とまったく結合していないものとの 2 通りに割りふる。そのような前提に立って模型を構成する。

いま、N 個の格子点からなる 1 次元格子を考え、M 個の格子点が占有されているようなある微視的状态に対する系のハミルトニアンを次式で表わす。

$$\mathcal{H}(N, M) = \sum_{i=1}^N E \sigma_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N J_{ij} \sigma_i \sigma_j \quad (1)$$

(1)式の右辺第1項は格子点と粒子との固有の相互作用に関する項で、E を結合エネルギーとよぶ。第2項は格子点を占める粒子間の相互作用に関する項で、従来は 1 次元格子系ではこの項しか考慮されなかった。j-i=m のとき相互作用エネルギー  $J_{ij}$  を  $J_m$  と書く。(1)式における  $\sigma_i$  は i 番目の格子点が占有されているときは 1、占有されていないときには 0 の値をとる指標である。粒子の化学ポテンシャルを  $\mu$  とし、便宜のため

$$\xi \equiv \exp[(\mu - E)/RT] \quad (2)$$

で粒子の規格化活量とよばれる量を定義する。R は気体定数、T は絶対温度である。すると系の大分配関数は、 $J_m$  を含む  $\xi$  の関数として表わされる。相互作用のおよぶ範囲を k 番目の格子点までに限定すると ( $m \leq k$ )、 $\Xi$  は簡略化されて  $2^k$  次元の正方行列  $U$  の累乗を用いて表わされる。

POE の系では、通常の高分子電解質と異なり、鎖上電荷密度があまり大きくならないので、 $J_m$  は Debye-Hückel 近似を用いて与えることにする。結合カチオン間の距離  $r_m$  は、部分鎖の平均二乗末端間距離の平方根  $\langle R_m^2 \rangle_0^{1/2}$  に等しいと仮定した。その非摂動状態における値  $\langle R_m^2 \rangle_0^{1/2}$  は Maeda らの取り扱いにより stiff chain の近似を適用して求め、鎖の膨張因子  $\alpha(m) = \langle R_m^2 \rangle^{1/2} / \langle R_m^2 \rangle_0^{1/2}$  は 5 乗則に従うものとして実測の固有粘度から求めた。

$\Xi$  の表式がきまったら、これを  $\xi$  で偏微分することにより、結合度  $\theta$  が  $\xi$  の関数として計算される。一方、実験的には  $\theta$  は粒子の相対活量  $a_c$  の関数として求められる。そこで著者は

$$K_0 \equiv \exp[(\mu^\circ - E)/RT] \quad (3)$$

により結合定数を定義する ( $\mu^\circ$  は粒子の標準化学ポテンシャル), すると

$$\xi = K_0 a_c \quad (4)$$

となるので、 $\theta(\xi)$  と  $\theta(a_c)$  との fitting により  $K_0$  が求められる。 $K_0$  は、格子点を占める粒子間にはたらく相互作用を含まない量で、模型に即して定義される一種の平衡定数とみなすことができる。

### 第3章 ポリオキシエチレンへのアルカリ金属イオンの結合平衡

本章では、カチオンとアニオンとのあいだに Debye-Hückel 型の静電相互作用以外の相互作用が事実上存在しないような系に議論を限定する。POE 濃度(モノマーベース)  $C_p$  を増加したときの塩のモル導電率  $\Lambda$  の減少量から、POE へのカチオンの結合量を評価する。そのさい前提となる仮定は

- 1)  $C_p$  の増加にともなう  $\Lambda$  の減少は POE にカチオンが結合したためである。
- 2) POE に結合したカチオンは導電率にまったく寄与しない。
- 3) POE に結合していないあらゆるイオンは、POE の存在によってその移動度が影響されない。

の3点である。本章の実験条件のもとで、それらの妥当性が確かめられた。

メタノール、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、スルホラン、N, N-ジメチルホルモアミド、ジメチルスルホキシド、水を溶媒とする KSCN-POE 系で、KSCN の  $\Lambda$  と  $C_p$  との関係を測定したところ、前4者の溶媒系では  $\Lambda$  の減少が顕著であった。前章で述べた方法により  $K_0$  を求めると、 $\log K_0$  と、その溶媒におけるカリウムイオンの標準化学ポテンシャル  $\mu^\circ$  (文献値)

とのあいだにはほぼ直線関係が成立した。後3者の溶媒系では、 $C_p$ の増加にともなう $\Lambda$ の減少はごくわずかであって、 $K_0$ はかなり小さいものと考えられる。これはカリウムイオンがこれらの溶媒中でかなり小さな $\mu^0$ をもっているためと結論づけられる。粘度測定の結果もこれらの結論を裏づけており、前4者の溶媒系では高分子電解質に類似した挙動を示し、POE鎖が電荷をもつことを示唆している。なお、低分子アナロジーにもとづく方法では合理的な解釈が困難であることがわかった。

KI-POE-アセトニトリル系およびプロピレンカーボネート系について結合定数 $K_0$ に対する温度の影響を検討したところ、POEへのカチオンの結合が発熱過程であるという結果が得られた。熱量測定の結果もこれを支持している。また、それらの系についてイオン強度の影響を検討し、 $K_0$ のKI濃度依存性に対して現象論的説明を与えた。種々のカリウム塩-POE-プロピレンカーボネート系について $K_0$ を求めたところ、 $K_0$ はアニオンの種類にはほとんど依存しないことがわかった。また種々のアルカリ金属ヨウ化物-POE-プロピレンカーボネート系について $K_0$ を求め、メタノール中における結果と比較し、検討を加えた、以上の考察は1次元格子模型の特徴を生かしたものである。

#### 第4章 ポリオキシエチレン鎖上におけるイオン会合

本章では、カチオンとアニオンとのあいだに特異的な相互作用のある系を取り扱う。特異的な相互作用とは、バルクの溶媒中におけるイオン会合だけではなく、POE鎖上におけるイオン会合をも含むものである。前章で扱った系はその特殊な場合である。

KSCN-POE-エタノール系、KSCN-およびNaSCN-POE-ニトロメタン系では、 $C_p$ と $\Lambda$ との関係は単調減少ではなく、曲線には顕著な極小が現われる。この現象は、POE鎖上でカチオンとアニオンとが協同的に会合するという考えによって説明できる。これはある種の高分子効果とみなせる。

第2章で述べた1次元格子模型を拡張して、カチオンが結合しているサイト(格子点)にはアニオンも結合することができると仮定する、カチオンに関する結合定数

$$K_0^c \equiv \exp[(\mu_c^0 - E_c)/RT] \quad (5)$$

のほかに、アニオンに関する結合定数

$$K_0^a \equiv \exp[(\mu_a^0 - E_a)/RT] \quad (6)$$

も定義する。ここで、添字cおよびaはそれぞれカチオンおよびアニオンを表わす。バルクの溶媒中におけるイオン会合定数 $K_A$ はすでに与えられており、KSCN系については第3章における溶媒効果の考察により $K_0^c$ が推定される。そこで、 $K_0^a$ を適当にえらぶことにより、 $\Lambda-C_p$ 曲線の特徴をよく再現することができた。低分子アナロジーにもとづく方法では、 $\Lambda-C_p$ 曲線の顕

著な極小を再現することは不可能であった。

## 第5章 結 論

本研究の成果を総括し，研究の発展方向を展望した。

## 論文審査の結果の要旨

本研究は従来行われていなかった、種々の非水溶媒中で観測されるポリオキシエチレン(以後 POE と略称)とアルカリ金属イオン及び対イオンとの相互作用を平衡論的アプローチより系統的に論じたものである。

鎖状ポリエーテルである POE は、若干の有機溶媒中で多くの金属塩と錯体を形成するが、この系中には 1 個の POE 分子に多数のカチオンが結合し、そのサイトも不明確で、結合カチオン間には無視できない静電相互作用が存在するといった複雑さがある。この複雑さのため従来まではカチオン間の相互作用も考慮に入れたこの結合挙動を定量的に論じた研究例はない。このような現状にかんがみ、著者は一次元格子模型にもとづいた取扱いを展開した。

カチオン間相互作用を評価した上で物理的意味の明確な平衡定数(結合定数)を求めるための具体的手法を確立した。これにより導電率測定によって評価される POE へのアルカリ金属イオンの結合挙動に、統一的解釈を与えることが可能となった。更に本研究の結果、POE 鎖上でイオン会合が生ずるような複雑な系に対しても、定量的扱いが可能となった。

1 個のサイトは POE 鎖上の連続するモノマー単位 4 個からなると考え、あらゆるカチオンを連続する 4 個のエーテル酸素原子と結合しているものと、まったく結合していないものとの 2 通りに割りふる。いま、N 個の格子点からなる一次元格子を考え、N 個の格子点が占有されている微視的状态に対する系のハミルトニアンを次式で表わす。

$$\Phi(N, M) = \sum_{i=1}^N E\sigma_i + \sum_{i=1}^{N-1} \cdot \sum_{j=i+1}^N J_{ij}\sigma_i\sigma_j \quad (1)$$

(1)式の右辺第 1 項は格子点と粒子との固有相互作用に関する項で、E は結合エネルギー。第 2 項は格子点を占める粒子間の相互作用に関する項で従来は一次元格子系ではこの項しか考慮されなかった。(1)式における  $\sigma_i$  は i 番目の格子点が占有されている時には 1, 占有されていない時には 0 の値をとる。 $J_{ij}$  は  $\sigma_i = \sigma_j = 1$  の時、両格子点に作用する相互作用エネルギー。

$j-i=m$  の時、相互作用エネルギー  $J_{ij}$  を  $J_m$  と書く。

著者は POE へのアルカリ金属イオンの結合平衡並びに同じく POE 鎖上におけるイオン会合について、一次元格子模型に立脚した理論と導電率実測による実験結果との比較を行ない、良好な一致を見た。

以上著者は自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示しており、よって栗野宏提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。