

ヨウ素と高分子との相互作用と動的構造

(京大・原子炉) ○ 川口 昭夫

(E-mail: akawagch@rri.kyoto-u.ac.jp; tel: 072-451-2451)

我々はこれまでに親水性高分子の結晶相、具体的にはポリアミド6 (PA6)の α 相結晶へのポリヨウ素イオンの包接構造形成を発端に、「ヨウ素と高分子の(相互作用的)構造形成」「ヨウ素存在下での高分子マトリクスへの2次的イオン拡散」を報告してきた。そこでは巨視的形状や時にはホストマトリクスとして的高分子の配向秩序を維持したままで、イオン拡散の「疑似溶媒」として機能し、溶質としてのイオンやヨウ素(化合物)の拡散が進行する。同時に、イオン拡散過程がホストマトリクスの構造に大きく依存するだけでなく、拡散過程が新たな構造を生成・誘起する「拡散誘起配向」も確認されている。

高分子とヨウ素との構造形成として最も知られているのが「ヨウ素-デンプン反応」ではあるが、初期の報告から1世紀を経てもその包接挙動や構造には新たな報告がなされている。(ただしアミロースデンプンの場合には水溶化した高分子鎖とヨウ素との包接構造形成であり、ポリマー側を「マトリクス」と呼ぶことは必ずしも適切ではない。)ここでの「ヨウ素」は単体としての I_2 も構成の一部としては含むが、実体としては(特に高分子や有機物との構造形成において)主に「ポリヨウ素イオン I_n^{m-} ($n, m: \text{int.}$)」と記述される構造を持った荷電分子である。つまりポリヨウ素イオンは「(ヨウ素という)単一の元素種からなる荷電分子」ではあるが、酸化数の変化(+VII ~-I)に伴う酸化還元反応だけでなく分子それ自体やマトリクスの構造に応じた多様な挙動を示すために直接の挙動追跡を難しくしている。このようなポリヨウ素イオンの特殊性として、

- ・高アスペクト比の分子構造の元で電荷の偏在(対称 vs. 非対称)、
 - ・脱離や(再)結合が容易に進行するヨウ素原子間の結合(ハロゲン結合、またはヨウ素結合)、
 - ・ハロゲン結合または配位としての異方性(直線性・直交性)、
 - ・電荷(一般的には陰性)に対応したカウンターイオンの存在とその拡散移動、
- などがあるために、それらの構造や挙動を厳密に把握することは予想以上に困

難である。特に有機化合物や高分子系との相互作用や構造形成は、ポリヨウ素イオンだけでなくマトリクスの高次構造に由来する不確定性によって極めて複雑な過程として進行する。更に拡散場としてのマトリクスは親水性にとどまらず、疎水的化学組成であっても水溶液系からのポリヨウ素イオンの拡散や（同時に導入されるカウンターイオンの交換による）「2次ドーピング」も進行することから、マトリクスの親・疎水性を越えた挙動が認められる。

結果的に高分子マトリクスに対する初期のポリヨウ素イオンの拡散（ヨウ素ドーピング）は調製操作としての室温下の（水）溶液処理を通じて容易に進行する一方で、化学種同定・定量化・再現性・均一化の点で未だに精密さを欠いているのが現状である。これは PA6 マトリクスや「ヨウ素-デンプン反応」だけでなく、光学偏光子としての応用が図られることから研究例も多い PVA-ヨウ素錯体についても同様の不確定さがある。このような高分子とヨウ素との相互作用に基づいた構造や挙動を理解するためには、通常は静的・固定的・安定な概念である「結晶相」「包接・配位」「親・疎水性」等の構造や物性を、動的・多層的な概念として再検証する必要がある。そこからこのようなヨウ素（またはイオン移動を許容する「疑似溶媒」化した高分子マトリクス）の挙動や特殊性を説明する概念として、前回の本研究会で報告した「動的両親媒性（仮説）」が提案されている。

この仮説概念に基づく動的構造はこれまでに確認された一見奇妙な実験結果、「親水性マトリクス内部へのポリヨウ素イオンの急速な拡散」、「（とりあえず、PA6 マトリクスに見られる）拡散誘起配向」、「疎水性マトリクスに対する水溶液系からのイオン拡散・脱離（ヨウ素ドーブ、2次ドーブ）」、「（調製水溶液中ではマイナー成分の） I_5^- の、種々の高分子マトリクス内部での存在」などの実験結果に根拠を与えるものである。と同時に、「分子鎖配向や結晶相を利用したヨウ素の配列制御」を、「マトリクスの（配向）構造制御」や「（ヨウ素以外の）イオン伝導の促進空間」、またはヨウ素の配列構造そのものを電荷移動に利用する可能性を秘めている概念と考える。 (了)