

9404 ポリエーテルの協同的溶媒和による無機塩の溶解度制御

助成研究者：大野 弘幸 (東京農工大学 工学部)

共同研究者：河原 夏江 (東京農工大学 工学部)

伊藤 香織 (東京農工大学 工学部)

クラウンエーテル環の特異的なカチオン認識能から容易に類推できるように、直鎖ポリエーテルもカチオンと相互作用し、錯体を形成する。本研究は、比較的短鎖のポリエーテルを各種無機塩の溶媒として用い、協同的な溶媒和を利用した塩の溶解度制御を検討することを研究目的としている。

ポリエチレンオキシド (PEO) は代表的なポリエーテルであるが、多くの無機塩を高濃度で溶解させることができる。分子量が1000以下のPEOオリゴマーを用いて塩を溶解させた溶液を昇温させると、塩の結晶が析出してくることを我々は見いだした(図1)。

昇温により溶解度が低下するような塩は特定の溶媒中で観測されているが、図1に示すような多くの塩を析出させるような溶媒は全く無かった。多くの無機塩について解析した結果、このような興味深い挙動を示す塩は、格子エネルギーが高く、カチオン半径の大きな塩であることを明らかにした。昇温により析出する塩はPEOと錯体を形成しない塩であることを認め、主鎖中のエーテル酸素の他に末端ヒドロキシル基がカチオンの安定化に大きく関与していることを明らかにした。さらに、協同的な溶媒和に必要なポリエーテルの臨界鎖長を決定した。興味深いことに、この臨界鎖長は対象となる塩種のカチオンサイズに依存しており、カリウムイオンでは重合度2、セシウムイオンでは3と決定され、カチオンの半径増大に従って、必要な臨界鎖長も大きくなることを認めた。このことは、ポリエーテルがカチオンに対し協同的に溶媒和することを示している。

次に、ポリエーテルの極性を変化させることにより、昇温による結晶化を示す塩の格子エネルギーの下限をシフトさせることができることを、各種分子量のポリプロピレンオキシドを用いて具体的に示した。このことにより、PEO中では昇温により結晶化できない塩であっても、高分子溶媒の極性を制御することにより結晶化できた。

こうした特性は溶媒として用いたポリエーテルの構造に起因すると考えられる。即ち、複数のエーテル酸素がカチオンに対し協同的に作用して塩を溶解させるが、昇温により連鎖の運動性が増し、末端のヒドロキシル基が溶媒和圏からはずれると、塩の溶解度が著しく低下するものと考えられる。従って、高分子溶媒には、低分子溶媒にはないエントロピ的に有利な特性があることを確認できた。

これまでに得られた知見は、塩の従来にない精製法につながる可能性がある。

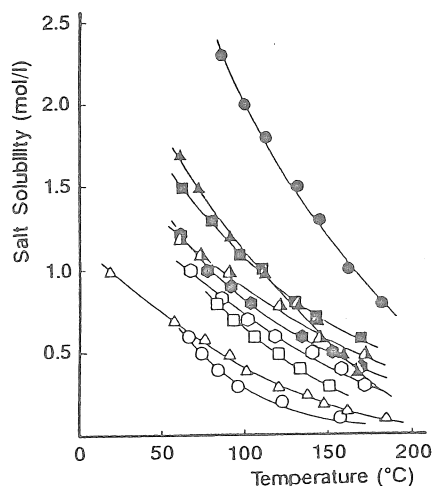


図1 分子量200のPEO中の各種無機塩の溶解度

○, NaCl; △, KCl; □, RbCl; ◇, CsCl
●, NaBr; ▲, KBr; ■, RbBr; ◆, CsBr; △, KNO₃

9404 ポリエーテルの協同的溶媒和による無機塩の溶解度制御

助成研究者：大野 弘幸 (東京農工大学 工学部)

共同研究者：河原 夏江 (東京農工大学 工学部)

伊藤 香織 (東京農工大学 工学部)

1. 研究目的

従来にない全く新しい機能を持った溶媒としてポリエーテルに注目し、各種無機塩の溶解度を制御し、新しい塩の精製・分離法につなげることを研究目的としている。ポリエーテル系オリゴマーはエーテル酸素に大きな双極子モーメントを持つために、他の低分量溶媒を加えることなしに多種の無機塩を多量に溶解できる^{1, 2)}。さらに、ポリエーテルはその主鎖構造が柔軟であるために、系内で解離したイオンは比較的速く移動することができる。ポリエーテル中における無機塩の溶存状態の解析を行った結果、分子量が1000以下のポリエーテル(ポリエチレンオキシド: PEO, ポリプロピレンオキシド: PPO)オリゴマー中では、塩化ナトリウム(NaCl)をはじめとする種々の無機塩の溶解度が温度の上昇に伴い減少する傾向があることを見いだした^{3, 4)}。水をはじめとする従来の低分子量溶媒中では、溶質の溶解度は温度とともに増加することが良く知られている。ある特定の溶質と溶媒の組合せ系において、溶解度の負の温度依存性が認められているが、このポリエーテルのように多種類の塩に対し、特異的な溶解能力を示す溶媒はない。昇温により塩が析出する現象は、従来知られている塩の溶解挙動と全く異なり、エネルギーコスト的にも有利であるため、新しい塩の精製・分離法への応用が期待される。さらに、これまでに精製が困難であった塩や各種有機塩の結晶作成も期待できる。本年度は、このようなポリエーテルオリゴマー中における塩の溶解、析出過程とそのメカニズムを詳細に検討したので報告する。

2. 研究方法

試薬類

平均分子量が200, 300及び400のポリエチレンオキシド(PEO)オリゴマーは、日本油脂(株)より購入した。これらのPEOオリゴマーは全て60°Cで2日間真空乾燥し、水分を除去した。エチレングリコール(EG)、ジエチレングリコール(DEG)、及びトリエチレングリコール(TEG)は関東化学(株)より特級品を購入した。これらの試薬に関しては室温で真空乾燥し、水分の除去を行った。また、平均分子量が400~4000のポリプロピレンオキシド(PPO)オリゴマーは日本油脂(株)より購入したものを60°Cで2日間真空乾燥した後使用した。本研究において用いた無機塩類はチオシアン酸リチウム(LiSCN·H₂O)以外

は無水物特級品を関東化学（株）より購入し、60°Cで3日間真空乾燥した後、実験に用いた。

測定方法

種々の無機塩をポリエーテルオリゴマーに対して所定量加え、室温において数日間攪拌し、異なる濃度の無機塩を含むポリエーテルオリゴマーを調製した。試料の秤量は、全て窒素雰囲気下で行い、完全に容器を密閉して室温で攪拌し、溶液を調製した。比較的高濃度の溶液を調製する場合、試料の溶解度が低温側で向上するような系においては溶液の攪拌を0°Cで行った。

ポリエーテル（PEO, PPO）オリゴマー中の無機塩類の溶解度測定は以下に記す方法によって行った。異なる濃度に調整した無機塩のポリエーテルオリゴマー溶液を室温より200°Cまで昇温し、結晶が析出して来る温度を測定した。試料溶液は攪拌しながら加熱し、昇温速度は1°C/minとした。試料溶液の温度は、溶液中に挿入した熱電対によって測定した。異なる濃度の試料溶液から結晶が析出し始める温度より、溶解度曲線を作成した。溶液より析出した結晶は、放冷しながら攪拌すると再溶解することから、この現象が可逆的であることも確認した。また、200°Cまでの温度制御が可能な透明加熱プレート上に試料溶液を滴下し、これを顕微鏡（Olympus, BO71）ステージ上に設置し、塩の結晶化及び再溶解の過程を解析した。これらによって、溶液中の塩濃度と結晶の析出温度との相関を従来より、精度高く求められることが明らかとなった。光学顕微鏡観察により析出した塩の結晶系の解析も行った。さらに溶液より結晶が析出している状態で溶液を遠心分離し、析出した結晶を採取し、X線回折法（RIGAKU, Rad-C）による回折強度測定より結晶構造を同定した。

3. 結果及び考察

協同的な相互作用発現に必要なポリエーテル臨界鎖長の決定

平均分子量200のPEOオリゴマー中においては多くの無機塩の溶解度が昇温とともに低下する。図1にアルカリ金属塩の代表として、ナトリウム塩とカリウム塩の一部の塩の溶解度曲線を示す。図1中に示されている塩以外にも、多くの無機塩の溶解度がPEO中においては負の温度依存性を持つことを既に明らかにしている^{4, 5)}。溶解度曲線の傾きは非常に大きく、加熱により大量の塩が析出することが認められている。析出した結晶がはじめに溶解させた無機塩と相違ないことは、顕微鏡観察による結晶系の解析及びX線結晶回折より求められる格子間距離の一致から確認した。一般的な有機溶媒中における無機塩の溶解度は、温度増加とともに上昇する。これに対し多くの無機塩の溶解度がこのような挙動を示すことは、高分子溶媒として用いたPEOに特有の性質であると考えられる。これらの相違は溶媒和能力を持ったエーテル基が連続して結合しているエントロピー

的に有利な構造に起因している。即ち、一般の低分子溶媒は溶媒和することにより、系全体のエントロピーが低下するのに対し、ポリエーテルでは既に低いエントロピーを持った鎖が溶媒和する点が大きく異なる。

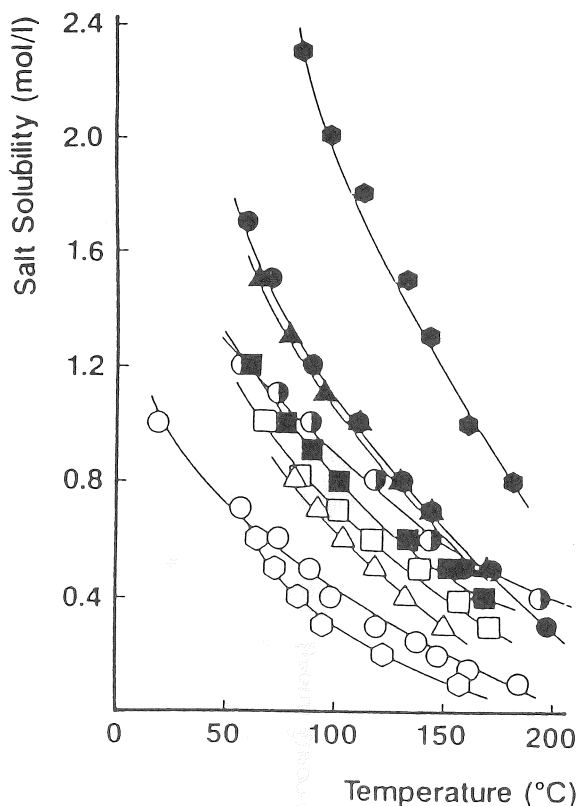


Fig. 1 Effect of temperature on the solubility of a series of alkali metal salts in PEO₂₀₀.
 (○) NaCl, (△) KCl, (□) RbCl, (●) CsCl, (▲) NaBr, (●) KBr, (▲) RbBr, (■) CsBr,
 and (⊙) KNO₃.

そこで、このような高分子溶媒としての特性を発現させるために必要な分子量を解析する目的で、分子量200以下のポリエーテルとして、エチレングリコール(EG,分子量:62.07)、ジエチレングリコール(DEG,分子量:106.12)、及びトリエチレングリコール(TEG,分子量:150.17)を用いて、塩化ナトリウム(NaCl)、塩化カリウム(KCl)、塩化セシウム(CsCl)の溶解度を解析した。図2~4にそれぞれの塩のEG, DEG, TEG及びPEO200中における溶解度曲線を示す。これらの無機塩の溶解度挙動を比較すると、異なる分子量のポリエーテル中の塩の溶解度に及ぼす温度の効果は異なり、それぞれの塩について無機塩の溶解度が負の温度依存性を示し始める臨界鎖長が存在することが示された。

つまり、図2においてNaClの溶解度はEGをはじめとする全てのポリエーテル中で負の温度依存性を示すことが明らかであるが、溶解させる塩化物塩のカチオン半径が増大するのに伴い(Na(図2)→K(図3))、EG中の溶解度の温度依存性は正の傾きを示すようになることが分かる。つまり、溶解度が負の温度依存性を示し始める溶媒の分子量は、カチオン半径の増大とともに高分子量側にシフトすることが明らかとなった。この結果はポリエーテルとカチオンが形成する溶媒和状態と大きな相関があると考えられる。

これまでに高分子量PEO中と無機塩より形成されたコンプレックスの構造解析が行われ、PEOは解離したカチオンを取りまくようにヘリックスを形成することが知られている。つまりポリエーテル鎖中のエーテル酸素はカチオンに対して協同的に配位する。これと同様に本研究で用いている低分子量のPEO中でも解離したカチオンに対してPEO鎖が協同的に作用していると考えられる。このような協同的な溶媒和状態を形成するためには、カチオンに対してある程度のポリエーテル鎖長が必要になると考えられる。ポリエーテルとカチオンにより形成されている協同的な溶媒和状態は、昇温に伴うポリエーテル分子の熱運動の増加に伴い崩れるためにカチオンが放出さ

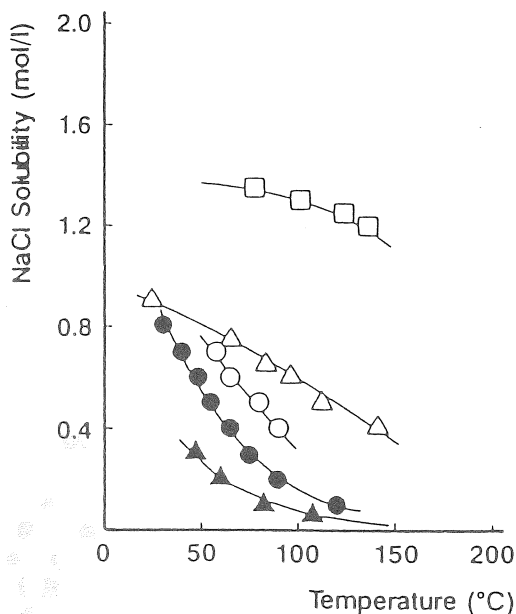


Fig. 2 Effect of temperature on the solubility of NaCl in PEO oligomers: (□) EG, (△) DEG, (○) TEG, (●) PEO₂₀₀, and (▲) PEO₃₀₀.

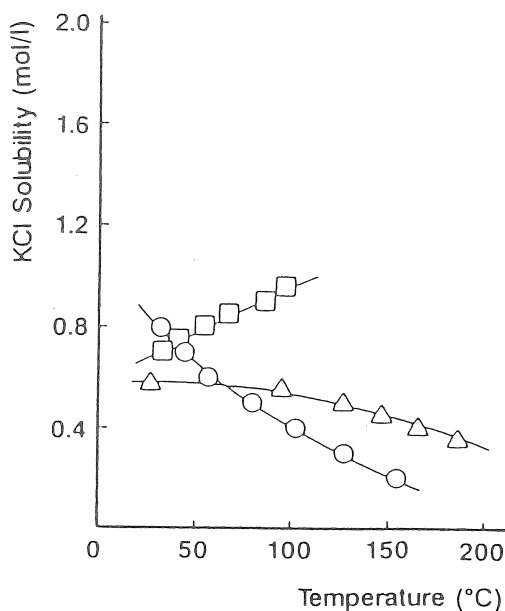


Fig. 3 Effect of temperature on the solubility of KCl in EG (□), DEG (△), and TEG (○).

れ、結晶として析出すると考察される。このため、昇温に伴い塩として結晶が析出し、溶解度が負の温度依存性を示すものと思われる。これに対し、比較的分子量の少ないポリエーテルは、相対的に大きなカチオンに対しては協同的な溶媒和状態を形成することができない。つまり、水分子や一般の有機溶媒とカチオンが形成しているような、極性基をカチオンに対して配向させるような構造を形成しており、協同性の影響が少ない状態であると考えられる。従って、溶解度の負の温度依存性はポリエーテル鎖と溶存するカチオンとの間に形成される、高分子溶媒特有の協同的な溶媒和状態が昇温に伴い崩れるために起こるものと考察された。

この説明を支持する結果も得られている。PEO オリゴマー中で溶解度の負の温度依存性を示す塩はPEOと安定なコンプレックスを形成できない塩であることを我々は明らかにした⁴⁾。さらに、これらの塩の溶解度に及ぼすPEOオリゴマーの分子量依存性を解析した。図5に塩化カリウム(KCl)のPEO中の溶解度を整理した結果を示した。分子量増大に伴い溶解度は減少し、1000を越える分子量のPEOには溶解しないことが分かった。この結果はPEOとコンプレックスを形成することができない塩の溶解にはPEO末端のヒドロキシル基

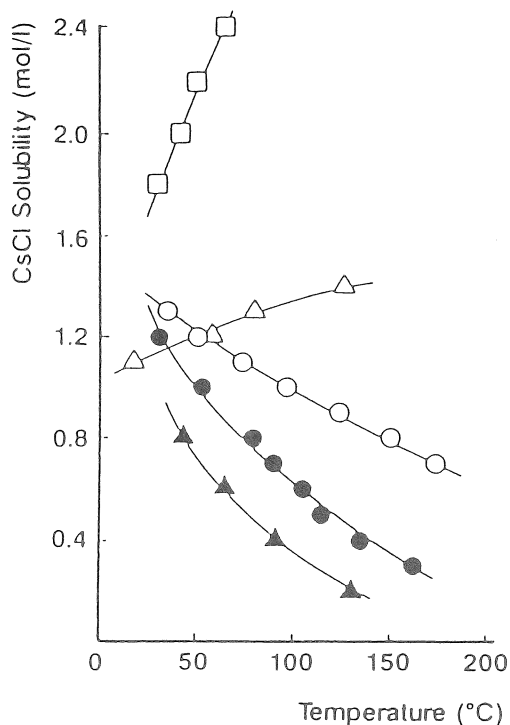


Fig. 4 Effect of temperature on the solubility of CsCl in PEO oligomers. Captions are the same as for Fig. 2.

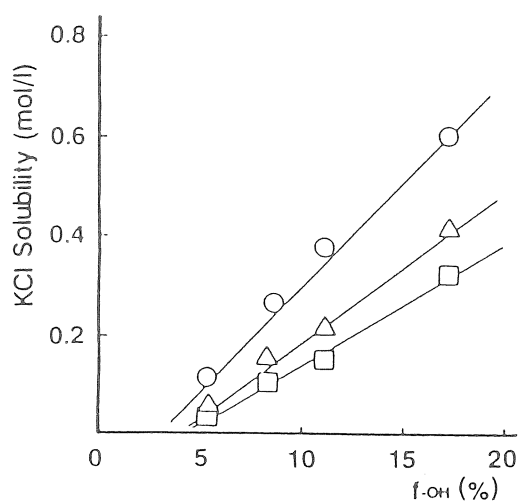


Fig. 5 Solubility of KCl in PEO as a function of terminal hydroxyl group fraction (f_{OH}) of the PEOs at 70 (○), 100 (△), and 120°C (□), respectively.

が重要であることを強く示している。従って、これらの塩を溶解した系では、昇温に伴い PEO 鎖の熱運動が向上すると、エントロピー的に有利なはずの溶媒和構造が乱れ（それは特に末端で顕著であるため）、溶解度が低下するものと考えている。

ポリプロピレンオキシドによる臨界値のシフト

ポリエーテルオリゴマー中において認められる無機塩の昇温に伴う溶解度の減少は、ポリエーテル鎖とカチオンの間に形成される溶媒和構造が乱れるためであることが明らかになってきた。ポリエーテルとカチオンの間の協同的な作用力は、ポリエーテル鎖の極性に大きく影響を受ける。つまり、溶媒として用いるポリエーテルの極性を変化させることで、ポリエーテルとカチオン間に働く相互作用力を制御できるものと期待された。

これまでに平均分子量 200 の PEO 中から加熱により析出する塩種は、そのカチオン半径と塩の格子エネルギーによって明らかに区別され、格子エネルギーに閾値が存在することが明らかとなっている (図 6)。

カチオン半径の増加に伴い表面電荷密度は低下するため、ポリエーテルとの相互作用力が弱くなることが知られている。さらに、格子エネルギーの高い塩はポリエーテル中において溶解度が低く、高分子量 PEO とコンプレックスを形成しないことが明らかとなっている。これらを考慮すると、図 6 に示した加熱により析出する一群の塩種は、比較的 PEO との相互作用力が弱い塩であることが分かる。また、カチオン半径が小さく、格子エネルギーの低い塩種はポリエーテル鎖と強く相互作用するために安定なコンプレックスを形成し、溶媒和状態も安定であるために、昇温に伴うカチオンの放出が生起しないものと考えされた。

そこで、ポリエーテルとの相互作用力を変化させるために、PEO よりもエーテル酸素上の極性が弱いポリプロピレンオキシド (PPO) オリゴ

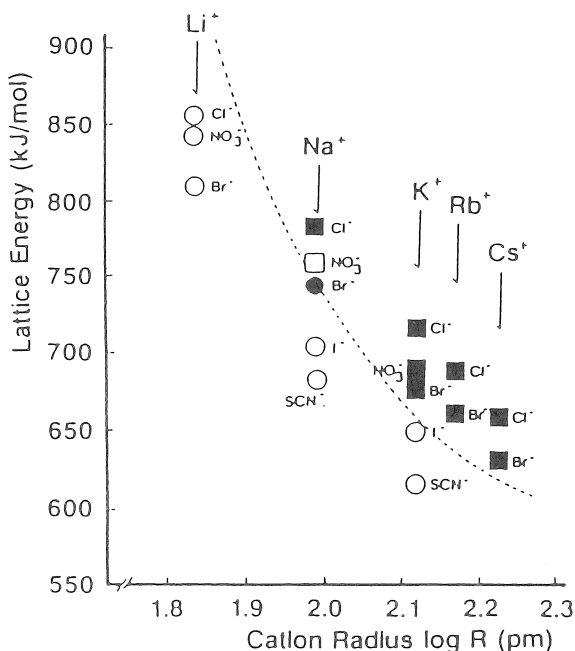


Fig. 6 Relation between lattice energy and cation radius of a series of inorganic salts in PEO₂₀₀.

Closed plots: salts crystallized by heating in PEO₂₀₀. Open plots: salts not phase-separated from PEO₂₀₀ by heating. Circle: forms complex with PEO, square: forms no complex with PEO.

マーを用いて、加熱による析出挙動を解析した⁶⁾。

平均分子量400のPPO中において昇温に伴う塩の析出の有無を図7にまとめた。PEO中において析出の認められた塩種と比較して、加熱による析出を示す塩の格子エネルギーの閾値がいずれのカチオンにおいても低格子エネルギー側にシフトしていることが明らかとなった。

PPO中において、加熱による析出が認められる塩種のほとんどはPPOとコンプレックス形成能を示さないものであった。この結果も上述の機構を支持している。より極性の低い高分子溶媒を用いることで、カチオンとポリエーテル鎖間に働く相互作用力を弱めたために、PEO中では強い相互作用力のために析出させることができなかつた塩種を析出させることが可能となった。

低分子量のポリエーテルオリゴマーの極性は末端基の効果を大きく受けるので、無機塩の溶解度は溶媒の分子量の増大とともに大きく低下することが知られている。つまり、ポリエーテルオリゴマーの末端の水酸基はその極性が非常に大きく、塩の溶解にも大きく寄与するために、無機塩の溶解度は分子量の増大（即ち、末端水酸基含率の減少）に伴い低下する傾向を示す（図5参照）。また、ポリエーテル分子量の増大に伴い、系の極性も低下することが予測される。そこで、さらに系の極性を低下

させ、析出する塩の格子エネルギーの閾値を下げるために、PPOの分子量を変化させて加熱により析出する塩種を検討した。その結果、平均分子量700のPPOを用いた場合、分子量400のPPO中からは析出させることができなかったLiBrが析出し、より格子エネルギーの低い塩種が析出することが明らかとなった（図8）。さらに高分子量（1200, 4000）のPPOオリゴマーを用いると、加熱により析出する塩種の格子エネルギーの閾値はさらに低下し、NaSCNまで析出させることができた（図9）。

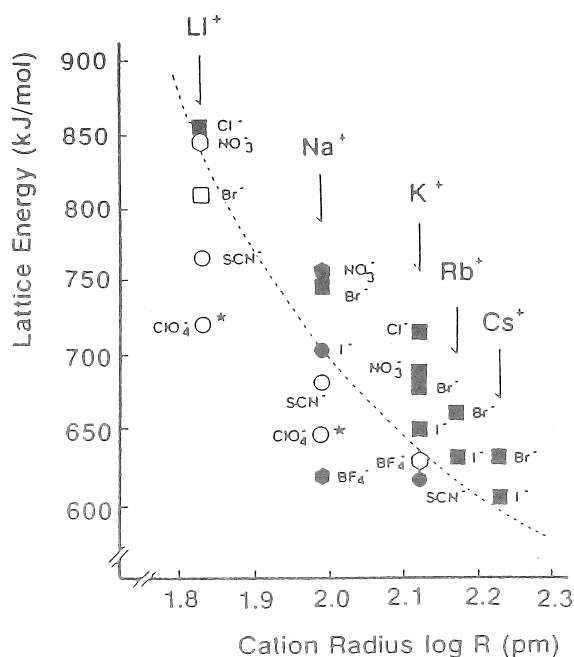


Fig. 7 Relation between lattice energy and cation radius of a series of inorganic salts in PPO₄₀₀.

Closed plots: salts crystallized by heating in PPO₄₀₀. Open plots: salts not phase-separated from PPO₄₀₀ by heating. Circle: forms complex with PPO, square: forms no complex with PPO. (O*) Heating experiments were however not carried out for these because of explosive characteristics.

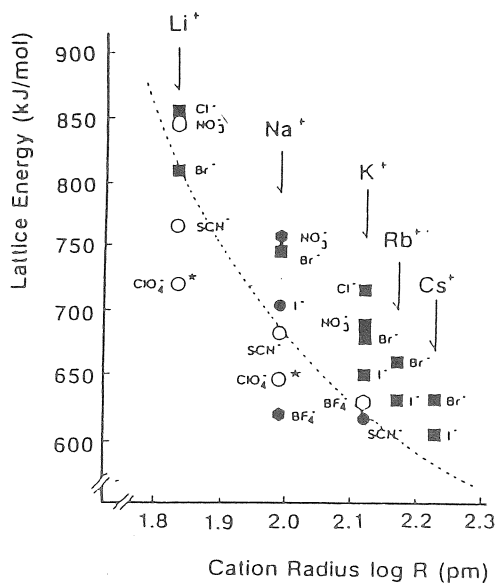


Fig. 8 Relation between lattice energy and cation radius of a series of inorganic salts in PPO₇₀₀.

Closed plots: salts crystallized by heating in PPO₇₀₀. Open plots: salts not phase-separated from PPO₇₀₀ by heating.

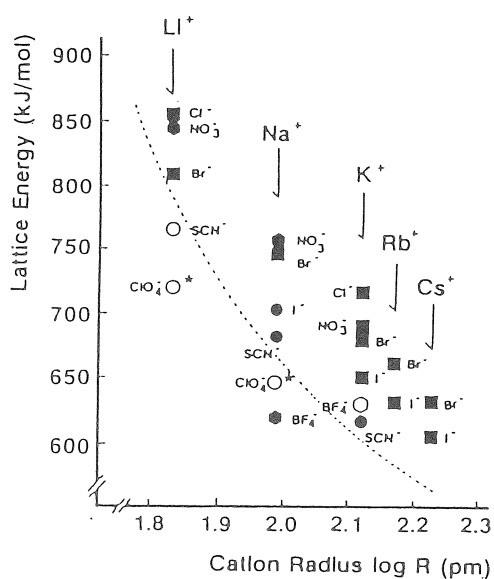


Fig. 9 Relation between lattice energy and cation radius of a series of inorganic salts in PPO₁₂₀₀ and PPO₄₀₀₀.

Closed plots: salts crystallized by heating in PPO₁₂₀₀ and PPO₄₀₀₀. Open plots: salts not phase-separated from PPO oligomers by heating.

以上のことにより、溶媒として用いるポリエーテルの分子構造や、その分子量を変化させ、系の極性を制御することで加熱により析出する塩種を制御できることが明らかとなった。今後は、高分子溶媒の特性を活かす研究も進め、従来にない機能化を達成したい。次年度以降では、共存する塩種分離、生成や塩の結晶作成の可能性をポリエーテルを用いて検討する。

今後の課題

ポリエーテル類は特異的な塩の溶解挙動を示す機能性溶媒であることが明らかにされてきた。今後は、これらポリエーテルの極性の定量的評価を精度高く行い、塩の溶解能との相関を詳細に検討する。さらに塩混合系において、優先的な溶媒状態を介する選択的結晶化の可能性を研究する。これらの研究を通じ、新しい塩の精製法を確立していくことを今後の課題とする。

参考文献

- 1) 大野、王、日本化学会誌、1588 (1991)
- 2) 大野、王、日本化学会誌、552 (1992)
- 3) 大野、松本、伊藤、日本化学会誌、301 (1993)
- 4) H. Ohno and K. Ito. *Polymer*, 34, 4171 (1993)
- 5) K. Ito, M. Dodo, and H. Ohno, *Solid State Ionics*, 68, 117 (1994)
- 6) H. Ohno, K. Ito, and H. Ikeda, *Solid State Ionics*, 68, 227 (1994)

Solubility Control of Inorganic Salts by the Cooperative Solvation of Polyethers

Hiroyuki Ohno, Natsue Kawahara, and Kaori Ito

Department of Biotechnology,
Tokyo University of Agriculture and Technology

Summary

The purpose of this study is to control the solubility of a series of inorganic salts by the unique cooperative solvation force of polyethers.

Polyethers, represented by the poly(ethylene oxide) (PEO), can solubilize a lot of inorganic salts without the aid of low-molecular-weight solvents. It has been found by us that some salts were crystallized by heating the corresponding salt/PEO solution. This negative temperature dependence in the salt solubility was observed only when a specific couple of solute and solvent. There is no solvent which shows negative temperature dependence in solubility of such a lot of different salts since then. This unique crystallization was found only when the salts have high lattice energy and larger cation. Such salts are analyzed not to form a complex with PEO. The terminal hydroxyl groups of the PEO was therefore revealed to have an important role to solubilize the salts through strong ion-dipole interaction force. This unique behavior of polyethers is comprehensible as the entropic effect. The cooperative coordination of the terminal hydroxyl groups to the cation was weakened by heating through the thermal motion of the chains, and the cation turned less soluble because of weaker interaction of the terminal hydroxyl groups. This weakened entropic coordination may be the reason of the negative temperature dependence in salt solubility in PEO. The threshold of the lattice energy for the crystallization by heating was determined for salts having different alkali metal cations. This threshold was revealed to be controllable by the polarity of the applied polyethers.

The minimum degree of polymerization of polyethers for the negative temperature dependence of the solubility of some alkali metal salts was analyzed to depend on the cation radius. Longer PEO oligomer chain was required for the salt having larger cation radius.

These new results are hoped to lead a new method of salt purification. energy was crystallized from the mixture.