

9505 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）

伊藤 香織（東京農工大学）

ポリエーテルは連鎖上のエーテル酸素の高極性により、極性分子と相互作用することができる。特に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、直鎖のポリエーテルもカチオンと相互作用し、イオン種を認識する。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。PEOオリゴマーに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既に見いだしている。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。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いた。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、複数の塩を含む系での優先的溶媒和を経由して、塩の単離を試みた。その結果、それぞれの塩の格子エネルギーとカチオン半径を考慮した優先的溶媒和系列に従って塩が析出することが確認された。興味深いことに、2種の塩の混合系では4種類の塩の組み合わせが考えられるが、これらの中で最も格子エネルギーとカチオン半径が大きな塩が析出することが結晶のX線回折測定から明らかとなった。これから、ポリエーテル中で塩の交換反応も生起することを認めた。ここで得られた知見は、従来にない無機塩の精製法につながる可能性を示した。

ポリエーテルはそれ自体高い極性を有しているが、無機塩を添加することによりその極性は増大する。この極性評価を溶解させた色素の吸収極大波長のシフトから解析した結果、シフト幅（エネルギー変化）と塩の格子エネルギーとの間に明瞭な相関を見いだした。これから、PEO中の塩の解離挙動に関する知見を得ることができた。

また、多価カチオンの代表例として、希土類塩に注目し、PEO中の溶存挙動を解析した。一連の希土類塩の溶解度の温度依存性は塩種によって異なっていた。特に溶解温度あるいは析出温度をイオン半径の順で整理すると、重希土イオンと軽希土イオンとで異なる傾向が観測された。また、析出した塩を解析すると、水和水が除かれていることがわかった。

9505 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)

伊藤 香織 (東京農工大学)

1. 研究目的

ポリエーテルを溶媒として利用し、各種無機塩の溶解度を制御して、塩の新しい精製法として利用できるシステムの構築を研究目的としている。

ポリエーテルは連鎖上のエーテル酸素の高極性により、極性分子と相互作用することができる。特に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、直鎖のポリエーテルもカチオンと相互作用し、イオン種を認識する。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。また、系内で解離したイオンは比較的速やかに移動できるので、これらの特性を利用してイオン伝導性高分子としての設計が盛んに行われている¹⁾。

PEOオリゴマーに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^{2, 3)}。このような溶解度の負の温度依存性を示す塩が多種にわたることから、この現象を塩の精製に利用することを試みた。本年度ではポリエーテル中の塩の溶解度の温度依存性、析出した塩の構造解析、さらにはポリエーテルの極性について詳細に解析したので報告する。

2. 研究方法

2.1. 試薬類

ポリエーテルとして、平均分子量が200から6000のポリエチレンオキシド (PEO) を日本油脂から購入した。PEOはすべて60°Cで2日間真空乾燥し、水分をできる限り除いた。PEOの低分子モデルとして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) を購入し、室温で真空乾燥してから使用した。

一連の無機塩は無水物特級品を購入し、60°Cで2日間真空乾燥してから使用した。

希土類塩は6水塩を購入し、そのまま使用した。

Reichardt 試薬 (2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenylpyridinio)phenolate) (以降、色素1と略す) は特級品を東京化成から購入し、そのまま使用した。

2.2. 測定方法

溶解度測定：所定濃度になるように種々の無機塩をポリエーテルに添加し、室温におい

て数日間攪拌した。一連の異なる濃度の溶液を調製した後、 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.の昇温速度で穏やかに加熱し、塩の析出挙動を観測した。溶液温度は溶液中に挿入した熱電対によってモニターした。塩が析出するときの温度と溶液の塩濃度の関係から該当する塩の溶解度を決定した。

選択結晶化：各種アルカリ金属塩の飽和溶液を室温において調整した後、この溶液に異なる種類のアルカリ金属塩を所定の濃度となるよう添加し、室温において2日間攪拌した。沈殿した塩を遠心分離により分取し、クロロホルムで洗浄し残存するPEOオリゴマーを除去した。得られた塩を水溶液とし 80°C で4時間乾燥し水分を除去し、X線回折測定用の試料とし、析出した塩種の同定を行った。

極性評価：一定濃度の無機塩を溶解させたPEOに $1\sim 50\times 10^{-4}\text{ mol/l}$ の最終濃度となるように色素1を溶解させ、電荷移動錯体に基づく吸収極大波長を可視スペクトル測定から解析した。極性の指標となる E_T 値は従来法⁴⁾に従い下記の式から決定した。これは、最大吸収波長をエネルギー換算したものとして理解できる。

$$E_T = h \cdot c \cdot \nu \cdot N_A = 28591 / \lambda_{\text{max}} \quad (1)$$

また、塩添加にともなう極性変化の指標 (ΔE_T) は、塩無添加系の E_T 値との差から算出した。

$$\Delta E_T = E_{T_{\text{w salt}}} - E_{T_{\text{no salt}}} \quad (2)$$

熱測定：析出した塩の水和水を確認するために、熱測定を行った。測定はセイコー電子社製熱分析測定装置を用いた。

X線回折測定：析出した結晶の同定の一環として、X線回折パターンを解析した。また、希土類塩については結晶構造解析も実施した。

3. 研究結果と考察

3.1. ポリエーテル中の無機塩の昇温結晶化

多くの無機塩についてPEO中の溶解度の温度依存性を解析した結果、昇温に伴い結晶化する塩を整理できた。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。結果の詳細は昨年度の研究報告書に譲るが、代表的な結果として、各種無機塩の格子エネルギーとカチオン半径の相関を図1に示す。閾値以下の塩では塩の解離度が高いため、ポリエーテルとコンプレックスを形成するので、昇温しても結晶として析出しない。このことはポリエーテルのエントロピー的な作用の程度が結晶析出に重要であることを示している。そこで、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いた。例えば、 K^+ では重合度2、 Cs^+ 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。しかも塩の結晶化が昇温にともなって生起することは、連鎖のエントロピー的な作用に基づくものであることを示唆している。これは、従来知られている溶解度の負の温度依存性を示す物質の組み合わせ系がエンタルピー支配であることと大きく異なる。

3.2 混合塩系からの選択結晶化

次に複数の塩を含む系での優先的溶媒和を経由して、塩の単離を試みた。その結果、それぞれの塩の格子エネルギーとカチオン半径を考慮した優先的溶媒和系列に従って塩が析出することが確認された⁵⁾。

臭化カリウム (KBr) の PEO₂₀₀飽和溶液 (1.8mol/l) にチオシアン酸カリウム (KSCN) を0.1mol/l以上加えて攪拌溶解させると、白色結晶の沈殿が認められた。沈殿した結晶を採取し、洗浄した後にX線回折により塩の同定を行うと、基準試料であるKBrとほぼ同じ回折ピークが得られ (図2)、はじめに溶解していたKBrが析出してきたことが明らかとなった。また、この結果は添加する塩の順番を変化させても同様の結果を示した。

KBrはPEOオリゴマー中において加熱により析出を示す塩であり、高分子量のPEOオリゴマーと錯形成をしないと報告されている塩 (N系塩と略記する) である。これに対し、後に添

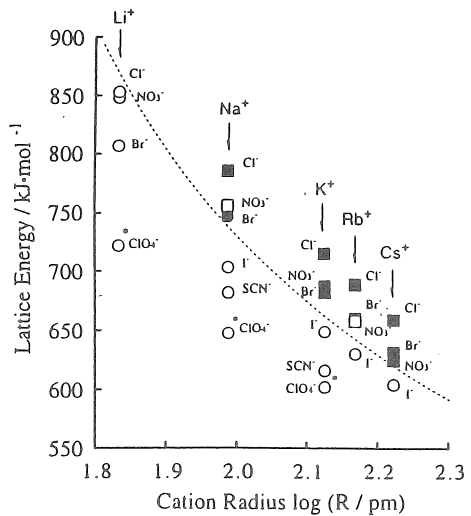


Fig. 1. Relation between lattice energy and cation radius of a series of inorganic salts. Closed plots: salts crystallized by heating in PEO₂₀₀. Open plots: salts not phase-separated from PEO₂₀₀ by heating. Circle: salts known to form complex with PEO. Square: salts known to form no complex with PEO. (*): perchlorate salts are known to form complex with PEO. Heating experiments were however not carried out because of explosive characteristics. Lattice energy (thermochemical cycle) was in kJ/mol

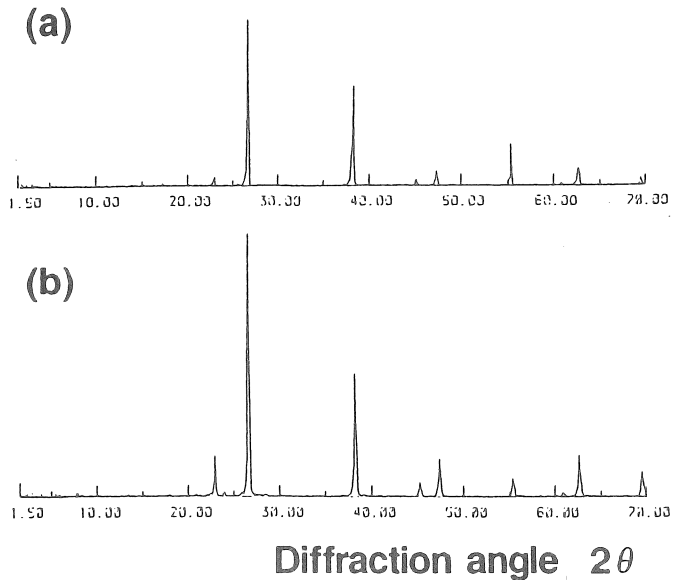


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for KBr crystals (a) and the crystals phase separated by the addition of KSCN to the KBr-saturated PEO₂₀₀ solution (b).

加したKSCNは加熱による析出を示さず、一般的にPEOオリゴマーとのコンプレックス形成が広く知られている塩である(C系塩)。双方の塩も低分子量のPEOオリゴマー中に溶解するが、それぞれの系列の塩に対してPEOオリゴマーとの相互作用力は異なっていると考えられる。これが塩の格子エネルギーとカチオン半径に依存する優先的溶媒和系列を形成する一因子であると考えられる。

そこで、この様なPEOオリゴマーと塩との相互作用力の違いを確認するため、各種アルカリ金属塩を混合した系の塩の選択結晶化を解析した。これら2系列の塩の混合系では3種類の塩の組合せ(N+C, C+C, N+N)が考えられる。そこで、まずPEOオリゴマーとの相互作用力の差が最も大きいことが予想されるN+C系塩の組合せについて検討を行った(表1)。

その結果、ほとんどの系において、はじめに溶解していたN系列の塩が析出することが明らかとなった。つまり、はじめに溶解していたN系列の塩よりも後に添加したC系列の塩の方がPEOオリゴマーとの相互作用力が大きいために、PEOオリゴマーがこれらの塩を選択的に溶解した結果、N系列の

塩が析出したものと考察された。さらに興味深いことに、塩化ナトリウム(NaCl)とKSCNを混合した系においては、塩化カリウム(KCl)が析出してくることが明らかとなった。KClは

N系列の塩であるが、添加したいずれの塩種とも異なるものである。つまり、塩を混合溶解したことにより、アニオン交換が行われた結果、析出してきたものと考察された。

そこで、さらにポリエーテル中における塩交換のメカニズムを解析するために他の塩種の組合せ(C+C, N+N)についても検討を行った。その結果、ポリエーテルに対して相互作用が強いことが予想されたC系列の塩を混合した系においても塩の交換反応が起こることが明らかとなった(表2)。

多くの系において、添加した塩と異なる塩種の析出が認められた。例えば、硝酸リチウム(LiNO₃)と臭化ナトリウム(NaBr)が共存する系においては、硝酸ナトリウム(NaNO₃)の析出が認められた。この系においては、ナトリウムは系内で最も大きなカチオンであり、PEOとの相互作用力が最も小さいカチオンであると考えられることができる。また、ナトリウムイオンを有する塩の中でも析出した塩であるNaNO₃の格子エネルギーは747kJ/molであり、

Table 1. The salts which were phase separated from PEO₂₀₀ in the case of N + C type salt mixture

First salts	The phase separated salts		
	Second salts		
	LiCl	NaSCN	KSCN
NaCl	NaCl	NaCl	KCl
KBr	KBr	KBr	KBr

Table 2. The salts which were phase separated from PEO₂₀₀ in the case of C + C type salt mixture

First salts	The phase separated salts						
	Second salts						
	LiCl	LiBr	LiNO ₃	NaI	NaSCN	KI	KSCN
LiCl					NaCl		KCl
LiBr							KBr
LiNO ₃				NaNO ₃		KNO ₃	KNO ₃
NaBr	NaCl		NaNO ₃			KBr	KBr
NaI	NaCl	NaBr					KI
NaSCN	NaCl	NaBr	NaNO ₃	NaI			
KI	KCl	KBr			KI		

* The blank means no experiment has been done.

添加した塩であるNaBrの756kJ/molと比較するとより高い格子エネルギー値を有する塩である。これ以外の系においても、析出した塩種をカチオン半径と塩の格子エネルギーで整理すると、系内で最も大きなカチオンを有する格子エネルギーの高い塩種が析出することが確認された。この傾向は、これまでのアルカリ金属塩の昇温による析出においても認められており、ポリエーテルとの相互作用力がより小さい塩であると考えることができる。つまり、ポリエーテルは複数種の塩が共存する系においてはより相互作用力の大きなカチオンを選択的に溶媒和し、このカチオンをより安定に系内に存在させるために、格子エネルギーの小さい塩となるアニオンを選択する。その結果としてカチオン半径の大きく格子エネルギーの高い塩が優先的に析出することが明らかとなった。

また、PEOオリゴマーと比較的相互作用力の小さいN系列の塩を混合した系においては、塩の交換反応は認められず、カチオン種およびアニオン種に関わらず後から添加した塩が析出することが明らかとなった(表3)。N系列はポリエーテルとの相互作用力が小さいために、先に塩が溶解している系に対して塩交換を引き起こすほどの大きな相互作用力を持たないためであると考察された。

以上のことにより、PEOオリゴマー中において多くの塩を組み合わせた系において塩の交換反応が生起することを認めた。また、この交換反応はPEOオリゴマーと塩との相互作用力の差異が引き金になることが明らかになった。

3.3. 含塩ポリエーテルの極性評価

ポリエーテルはそれ自体高い極性を有しているが、無機塩を添加することによりその極性は増大する。一定量の塩を添加した系で ΔE_f 値を比較すると、図3に示すようなポリエーテル分子量依存性が明確に観測された。平均分子量が小さいPEOは、主鎖のエーテル酸素より極性の大きな末端ヒドロキシル基含量が多いため、より高極性の場を与えられられるが、同量の塩を添加した系では逆の傾向がみられた。これは、PEOが協同的に塩解離を誘発していることを示すもので、臨界分子鎖長との相関もあり、効率的な塩解離に必要な(エントロピー的に有利な)鎖長が存在することを示している。

Table 3. The salts which were phase separated from PEO₂₀₀ in the case of N + N type salt mixture

The phase separated salts				
Second salts				
First salts	NaCl	RbBr	CsCl	CsBr
NaCl		RbBr	CsCl	CsBr
RbBr	RbBr			
CsBr	CsBr			

* The blank means no experiment has been done.

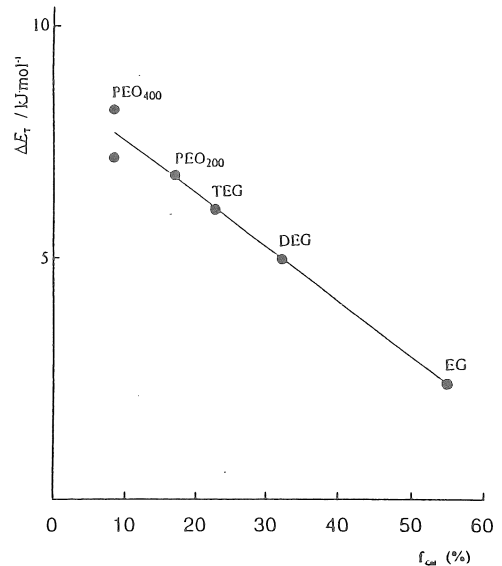


Fig. 3. Effect of f_{wt} on the ΔE_f value of PEO oligomers in the presence of 0.10 mol l⁻¹ NaI at 25°C.

系の極性増加は添加した塩が解離して生成したイオンの濃度増大によるものなので、 ΔE_T 値は添加塩濃度に深く関係するものと思われる。事実図4に示すようにPEO₂₀₀の極性は塩濃度の対数に比例した。解離度の大きな(格子エネルギーの小さい)塩と解離しにくい塩とは相関の傾きが異なっている。これからも、 ΔE_T 値が系の極性を反映していることが示唆される。

これらの結果から、 ΔE_T 値は系内の有効イオン濃度を反映するパラメータとして評価できることを認めた。一定量の塩を添加した系で比較することで塩の解離度に関する情報を得ることもできる。そこで、多くの系で得られた ΔE_T 値をそれぞれの塩の格子エネルギーに対してプロットすると、図5が得られた。塩を構成するカチオン種毎に良好な相関が得られ、可視スペクトルから得られる電荷移動バンドのシフトは塩の格子エネルギーを反映すること、及び、そのシフトはカチオンと電荷移動コンプレックスを形成することに基づくことを確認できた。

これらから、系の極性は塩種と格子エネルギーから評価できることを認めた。また、図5の結果から、PEO中に塩を溶解させ、可視スペクトルを測定するだけで、塩の格子エネルギーを推定できることも明らかになった⁶⁾。

3.4. 多価カチオンを含む塩の溶解度

一価のアルカリ金属塩についてのポリエーテル中での溶存状態については、詳細な検討を行い各種の新しい塩の精製法に結びつく知見を得ることができた。そこで、より広範囲の塩に対し、ポリエーテルの特異的な協同的溶媒和による溶解度制御を応用するために、対象とする塩種を遷移金属系の元素である多価カチオンを含む無機塩に拡張し溶解度の解析を行った。

まず、平均分子量が200, 300, 400, および600のPEOオリゴマーを用い塩化カドミウム

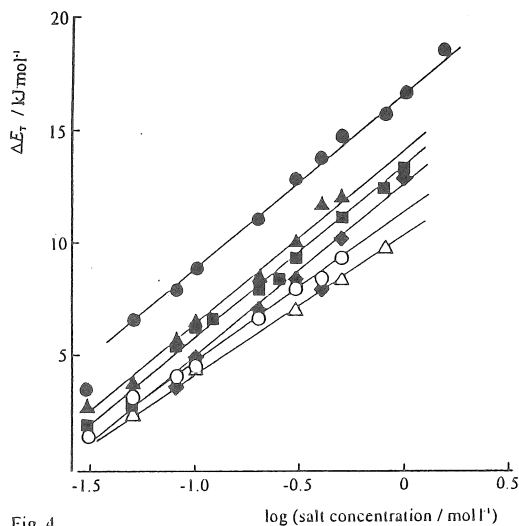


Fig. 4 Salt concentration dependence of ΔE_T value of PEO₂₀₀ at 25°C.

Closed plots: complex forming salts with PEOs,
Open plots: complex not-forming salts with PEOs.

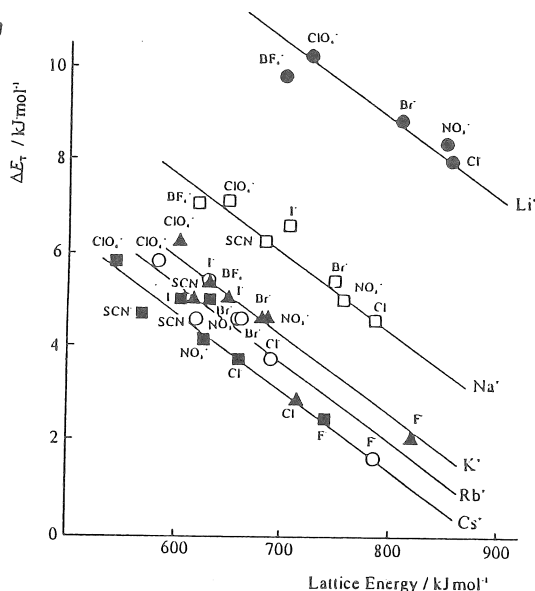


Fig. 5. Relation between lattice energy of salts and ΔE_T value of PEO₁₀₀ containing the corresponding salt at 25°C.

(CdCl_2)の室温における溶解度を求めた(図6)。その結果、 CdCl_2 の溶解度はPEOの分子量に大きく影響を受けることが明らかとなった。つまり、PEOオリゴマーの平均分子量が200であると CdCl_2 は0.05mol/l程しか溶解しないのに対し、平均分子量が400になるとその溶解度は極大値を示し、2.0mol/l程の高い溶解性を示すことが明らかとなった。一般的に一価のアルカリ金属塩の場合には、塩の溶解度はPEOの末端水酸基分率、つまりPEO分子量の増大に伴い減少することを既に報告している⁷⁾。これに対し、一定の分子量のPEOでの特異的な溶解度の増大は二価イオンに対してPEOオリゴマーが異なる溶媒和状態を形成している可能性がある。そこで、平均分子量が400のPEOオリゴマーにおいてこのような多価イオンに対する特異的な溶媒和状態が形成されていると考え、平均分子量400のPEOオリゴマー(PEO_{400})を用いて溶解度の温度依存性について検討した。 CdCl_2 を溶解した試料は昇温に伴い析出し、その溶解度は負の温度依存性を示すことが明らかとなった。さらに、塩濃度が1.0mol/l以上の時には塩が析出した後に、さらに昇温すると系がゲル状に硬化する現象が認められ、このゲル形成は可逆的であり、ゲル化した試料を室温で放置すると系は軟化して溶液状態に戻ることを確認した。また、再びこの溶液を昇温すると塩の析出した後にゲルを形成することも認められた。このようなゲル状化合物の形成は他のアルカリ金属塩では認められず、このゲル中および溶液中におけるカドミウムイオンの溶媒和状態と非常に密接な関係があると考えられる。カドミウムイオンの PEO_{400} 中での溶媒和状態についてはさらに詳細を現在解析中である。

また、他の多価イオンを含む無機塩の溶解度についても同様な検討を行った。 CdCl_2 に加えて塩化カルシウム(CaCl_2)、塩化鉄(FeCl_2)、塩化コバル

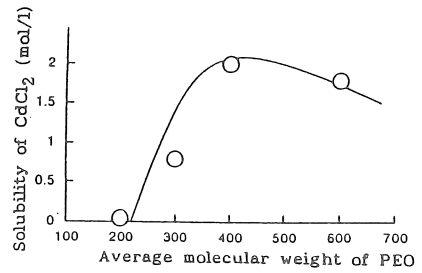


Fig. 6 Solubility of CdCl_2 in PEO with different Mw.

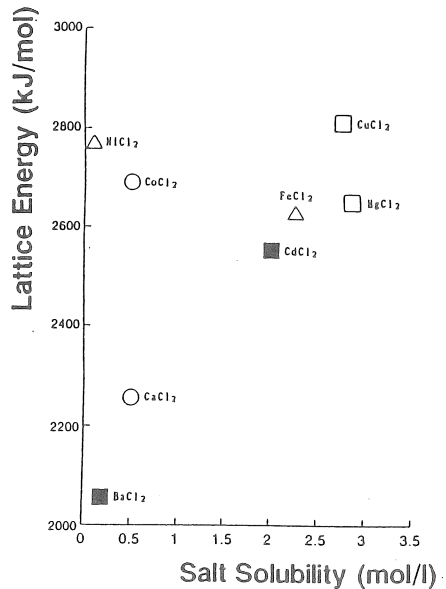


Fig. 7 Relation between solubility of a series of salts containing divalent cations in PEO_{400} and their Lattice energy.

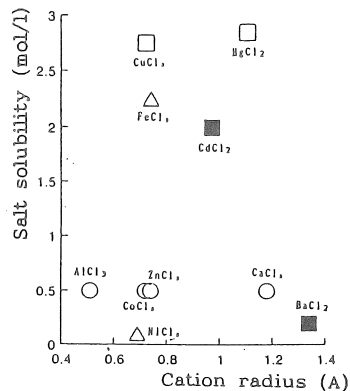


Fig. 8 Relation between solubility of a series of salts containing divalent cations in PEO_{400} and their cation radius.

ト (CoCl_2)、塩化ニッケル (NiCl_2)、塩化銅 (CuCl_2)、塩化亜鉛 (ZnCl_2)、塩化バリウム (BaCl_2)、及び塩化水銀 (HgCl_2) の PEO_{400} 飽和溶液を室温で作製し、これらの昇温に伴う析出挙動について検討を行った。塩種に応じて昇温に伴って析出が認められるものと認められない塩が存在したため、そこで、これらの塩の格子エネルギーとカチオン半径が塩の析出挙動に及ぼす影響および室温での溶解度との相関を検討したが、明瞭な相関は得られなかった (図7, 8)。これは、遷移金属系の多価カチオンがアニオン種および溶媒種に応じて異なる配位数をとることや多価カチオンとポリエーテル間の相互作用は一価のアルカリ金属塩に対して非常に大きくなること、また多価カチオンの解離状態が数種の会合イオン体を形成するために複雑になることに起因するものと考えられる。つまり、多価カチオンを含む無機塩のポリエーテル中での溶存状態には多くの因子が関与しており、これらはカチオン半径や格子エネルギーなどだけでは整理できないものと考えられた。

3.5. 希土類塩の結晶化と析出結晶の構造解析

希土類塩のほとんどは3価カチオンが最も安定である。f 電子軌道の関与によって、多くの有用な物理化学的な特性が発現されることは良く知られている。この希土類塩をPEOに溶解させ、その溶存挙動を解析した。

含水希土類塩 (6水塩) と無水希土類塩のPEOに対する溶解度は全く異なり、無水希土類塩は非常に溶解度が低く、5mM程度であった。一方、含水希土類塩のPEO中の溶解度は高く、塩種にもよるが1.0M以上の溶解度も見られている。これには水和水の寄与が考えられるが、水和水を50%程度除いた状態でも均一溶解しているので、PEOによる溶媒和が形成できればある程度の溶解度が確保できるようである。希土類塩の溶解にPEO末端のヒドロキシル基が塩の溶解に関与していることも明らかになっているが、溶媒として用いるPEOの分子量依存性は、一般のアルカリ金属塩の結果とは異なる。これは、末端のヒドロキシル基によるエントロピー的な相互作用よりも、主鎖上のエーテル酸素による協同的な配位の方が重要であるという結論が得られている。また、希土類塩のPEO溶液を昇温させると、一部の含水塩は析出し、PEO中の溶解度は負の温度依存性を示すことが見いだされた。また、その溶解度の温度依存性は希土類塩種によって異なっていた。例えば、溶解温度あるいは析出温度をイオン半径の順で整理すると、重希土イオンと軽希土イオンとで異なる傾向が観測された (図9)。

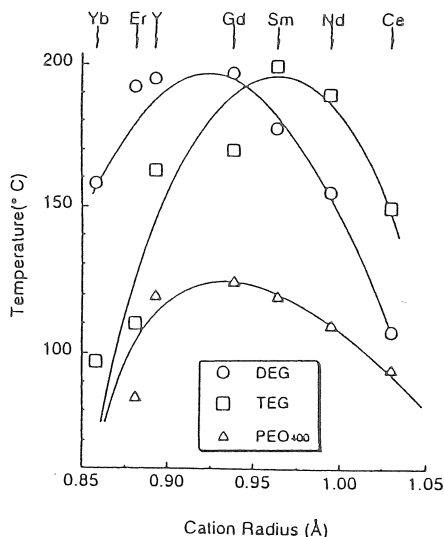


Fig. 9 Relationship between phase change Temperature and cation radius of a series of lanthanide salts

また、析出した塩を解析すると、水和水が除かれていることがわかった。含水塩に対して無水塩の溶解性が極めて低いことから、加熱により水分子が除かれ、無水塩が析出したものと考えられる。しかし、赤外スペクトル測定と熱分析から、析出した結晶の単位格子中にポリエーテルオリゴマーが含まれていることが示唆された。そこで、塩化ネオジミウム6水塩をジエチレングリコール (DEG) に溶解させた溶液から、昇温により析出した結晶のX線回折測定を行った結果、図10に示すように3分子のDEGがNd³⁺に溶媒和していることが明らかとなった。さらに、2分子の水分子も確認され、析出温度によって水分子数が影響されることが示唆された。従って、得られた析出塩は無水塩とは言えないが、ポリエーテルを改善し、結晶に取り込まれない工夫をすれば、無水塩を析出させることのできる可能性が強い。より高温側で析出する塩の結晶構造解析は今後の研究課題である。

本研究で得られた一連の知見は、物理化学的に新規な現象であるばかりでなく、従来にない無機塩の精製法につながる可能性が高いことを示している。

4. 引用文献

- 1) 大野弘幸、「電子機能材料」第4章：イオン伝導材料、pp123-174 (1992)
- 2) 大野、松本、伊藤、日本化学会誌、301 (1993)
- 3) H. Ohno and K. Ito, *Polymer*, 34, 4171 (1993)
- 4) C. Reichardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 18, 98 (1979)
- 5) K. Ito and H. Ohno, *Electrochimica Acta*, 40, 2365 (1995)
- 6) H. Ohno and H. Kawanabe, *Polym. Adv. Technol.*, in press
- 7) 大野、王、日本化学会誌、1588 (1991)

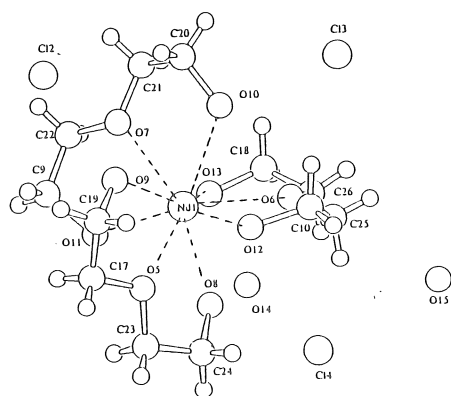


Fig. 10 Crystallographic data for NdCl₃ which was crystallized from DEG solution by heating.

No. 9505

Solubility Control of Inorganic Salts by the Cooperative Solvation of Polyethers

Hiroyuki Ohno, Natsue Y. Kawahara, and Kaori Ito
Department of Biotechnology,
Tokyo University of Agriculture and Technology

Summary

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

Polyether can solubilize a lot of inorganic salts, but most of these solubilized salts were crystallized by heating. The phase separated crystals were revealed to be the same as that of initially added salts. This negative temperature dependence on the solubility was suggested to be governed by the entropic characteristics. Such phase separated salts were revealed to have larger lattice energy and larger cation radius. There is a certain chain length for cooperative interaction, and that was depended on the cation radius. This selective solvation of polyether was applied to separate the purposed salt from the mixture. As expected salts having larger lattice energy and larger cation radius were predominantly phase separated from the polyether solution. All these were confirmed by the X-ray diffraction analysis.

Polarity of polyether is quite large as polymers. This was easily comprehended by the large dipole moment of ether oxygens on the main chain. The polarity further increased by the addition of inorganic salts. The polarity, detected as the maximum wavelength of dye molecule, showed excellent relation with the lattice energy of the added salts. Further, the polarity was the function of both cation radius and lattice energy. From these, dissociation behavior of a series of inorganic salts in polyethers was confirmed. Also, the lattice energy of unknown salt was easily be able to be estimated by simply measuring the absorption maximum in PEO oligomers.

Salts containing divalent and trivalent cations were also solubilized in polyethers and their solubility was studied to collect the basic knowledge on the isolation and purification of a series of inorganic salts.