

氏 名	よこ た と し お 横 田 十 志 男
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 乙 第 10 号
学位授与の日付	平成 5 年 11 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	Behaviors of Iodine Species in Aqueous Poly (vinyl alcohol)- Iodine Solution (ポリビニルアルコール-ヨウ素水溶液におけるヨウ素種の挙動)
審 査 委 員	(主査) 教 授 木 村 良 晴 教 授 荒 木 長 男 教 授 切 刀 滋

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ポリビニルアルコール (PVA) とヨウ素により形成される青色錯体水溶液中に存在するヨウ素種の挙動を詳細に解析し、発色機構を明らかにしたものである。この PVA-ヨウ素系の発色機構については古くから研究されてきたが、発色の主体となるヨウ素種の同定や、溶液中に存在する各ヨウ素種の挙動は解明されていなかった。申請者は、新しい化学的手法と分光学的手法を組み合わせて系統的に研究を行い、ヨウ素種の挙動と構造の解明に成功した。論文の構成は序論、1～5 章および結論よりなり、序論では研究の位置づけと全体の要約を行っている。

第 1 章では、完全ケン化の PVA 水溶液、ヨウ素溶液およびホウ酸水溶液を加えて $\text{PVA-I}_2\text{-H}_3\text{BO}_3$ 青色溶液を調製し、 5°C で長時間放置することにより、ヨウ素反応を平衡状態に到達させ、 $\lambda_{\text{max}} = 226\text{nm}(\text{A}), 290\text{nm}(\text{B}), 355\text{nm}(\text{C}), 650\text{nm}(\text{D})$ の吸収帯が一定の吸光度を示すことを確認した。そして、この溶液の温度変化により各吸収帯が相対的な吸光度変化を生じ、ヨウ素反応が温度依存性を示すことを見出した。特に、 $5\sim 15^\circ\text{C}$ の温度範囲では青色錯体の生成と分解は可逆的であり、等吸収点が 255nm 近辺に現れること、また、 15°C 以上では青色錯体の再生過程にヒステリシスが生ずることを見出した。そして、これらの結果に基づいて新しい発色機構を推定した。

第 2 章では、 $\text{PVA-I}_2\text{-H}_3\text{BO}_3$ 青色水溶液中に存在すると考えられる遊離のヨウ素を四塩化炭素で抽出することにより、青色錯体の大幅な減少を生ずることなく溶液系のヨウ素反応の平衡を乱し、ヨウ素種間の再平衡化過程を追跡した。その結果、青色錯体(吸収帯 D)は次第に分解し、吸収帯 A の増大すなわち I^- の生成を確認した。この結果から、PVA ホスト中に包接されていると考えられる青色錯体の分解および生成速度は非常に遅いこと、それに対して、 I^- 、 I_3^- 等の自由イオン種を含む溶液系でのヨウ素反応は速い反応であることを明らかにした。

第 3 章では、 $\text{PVA-I}_2\text{-H}_3\text{BO}_3$ 青色溶液を陰イオン交換樹脂 (IRA) と接触させて溶液内の速い反応に関与する自由イオン種を選択的に吸着分離し、PVA に包接された青色錯体だけを含む溶液の単離に成功した。この溶液の吸収スペクトルは、吸収帯 C、D のみを示す。また、IRA 処理した溶液をさらに四塩化炭素で抽出することにより、包接ヨウ素種から生成される I_2 を四塩化炭素層に、 I^- を水層にそれぞれ分離することにより、青色錯体が I_2 と I^- を構成成分とするポリヨウ化物イオンからなることを明らかにした。

第 4 章では、IRA 処理された $\text{PVA-I}_2\text{-H}_3\text{BO}_3$ 青色溶液をさらに四塩化炭素で抽出して得られる、 I_2 含有層および I^- 含有層を分光学的に定量分析して I_2 と I^- の存在比を化学量論的に求め、PVA に包接され

たヨウ素種の構成が $[I_2]/[I^-]=2$ であることを見出した。そして、既報の共鳴ラマンスペクトルの比較から、直鎖型の I_5^- を青色錯体として考え、その分子吸光係数($6.3 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)を決定した。

第5章では、前述の方法で処理した青色溶液を用いて、PVA ホストに包接された I_5^- の I_2 と I^- への分解過程をさらに詳しく検討し、 10°C 以下ではホスト内に I_2 を包接したまま I^- だけがホスト外に遊離されること、またそれより高温では両者ともホスト外に放出されることを見出した。さらに、低温では発色を保持したままヨウ素反応の平衡が回復されることを認め、 I_5^- の解離定数($K_d(5^\circ\text{C})=7.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $K_d(10^\circ\text{C})=2.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)を求めた。これらの結果から包接された2個の I_2 分子に I^- が結合してポリヨウ化物イオンが形成されるという発色機構を提案した。

そして結論では、PVA と他の有機マトリックス中で形成されるポリヨウ化物イオンとの比較を行い、PVA-ヨウ素系の特徴を明らかにし、今後の研究課題についても言及した。

論文審査の結果の要旨

ポリビニルアルコール (PVA) -ヨウ素水溶液系における青色錯体の生成機構は古くから論議されてきた高分子化学の課題である。本論文では、この課題に対して、独自の化学的手法を用いて新しい観点から検討を行い、発色の中心となるヨウ素種の構造ならびにその生成分解機構を明らかにしたものであり、本研究は学術的に極めて意義深いものがある。特に、青色錯体溶液に陰イオン交換樹脂を接触させて、PVA ホスト中に包接された青色錯体だけを含む溶液の分離に成功し、その化学量論的解析により包接ヨウ素種は2個の I_2 分子と I^- イオンが結合して形成されるポリヨウ化物イオンであることを証明した点は高く評価される。この手法は他の高分子-ヨウ素錯体の解析にも適用されるものであり、複雑でほとんど解明されていないヨウ素反応の解析に1つの指針を与えるものとなろう。

本論文の基礎となった内容は、5編の学術論文として国際的に著名な学術雑誌 (Die Makromolekulare Chemie) に掲載されており、申請者はいずれにおいても筆頭著者となっている。また、本論文の作成に寄与した参考論文12編 (学会誌等1、紀要11) のうち8編は単独名で公表されている。

以上の検討結果より、本論文の内容には十分な新規性と独創性ならびに高い学術的価値があり、学位論文として値するものと認める。