

親水性高分子をマトリクスとするポリヨウ素イオン I_n^{m-} と金属イオンとの塩形成 [IX]; ポリヨウ素イオンの「動的両親媒性」と連鎖構造 (1)

(京大複合研¹⁾) ○川口 昭夫¹

Composite Structure by Polyiodides, I_n^{m-} , within Hydrophilic Polymer [IX]; “Dynamic Amphiphilicity” and Linkage as Pseudo-polymer Introduced by Polyiodide Ions. (1) (¹*Inst. Integrated Rad. And Nucl. Sci., Kyoto Univ.*) ○Akio Kawaguchi¹

Interaction between hydrophilic polymers and polyiodide ions (PolyIod), I_n^{m-} , is well known as “iodine-starch complex”, for example. While such construction might be regarded as process in solution, diffusion of PolyIod’s advances rapidly in matrices system of hydrophilic polymers without their melting nor solving; occasionally, diffusion into crystallite region or modification of chain orientation are also observed for some polymers through diffusion of PolyIod’s, “iodine doping”. In addition, preceding existence of PolyIod’s activates interaction with other ions or moisture; inner precipitation of hardly solved salts prepared by “secondary doping” applied with preceding PolyIod’s can also introduce hybrid composite within various matrices including non-plasticized polymers. Furthermore, these actions are qualitatively expanded within hydrophobic matrices with aqueous solutions of PolyIod’s; diffusion with PolyIod’s is activated by aqueous solvents. These results can introduce a view of polymeric matrices applied with “PolyIod” as diffusion medium. And, such behaviors can be interpreted as “dynamic amphiphilicity” of PolyIod’s which is generalized by charge distribution and shearing among PolyIod’s linked by halogen bonds; hypothesized model is explained by modified charge distribution and by dynamic modulation in symmetry of PolyIod molecules. It suggests charge propagation within ordered system constructed with polymer chains under hierarchic structure.

Keywords : Iodine; Hierarchic Structure; Amphiphilicity; Ionic Diffusion; Self-organization.

親水性高分子とヨウ素（ポリヨウ素イオン I_n^{m-} 、PolyIod と略）との相互作用は「ヨウ素デンプン反応」として知られる水溶性高分子系に限らず、常温常圧下でも繊維・フィルムなどのバルク試料や分子鎖配向領域などにも容易に拡散する¹⁻³⁾。時には結晶相での包接構造形成、拡散方向や延伸に依存した配向転換も認められることから、通常の無秩序な溶媒空間内での拡散ではなく、自己組織化も視野に入れた「構造化空間内での拡散・構造変調」として捉えるべき過程である⁴⁾。また調製溶液中のヨウ素種とは異なる構造の PolyIod が包接構造に関与するだけでなく、構造形成後にも環境中の湿度応答や事後的なイオン拡散（2次ドーブ）が進行することから、動的な構造変調が示唆される⁵⁾。更に一連の反応は「疎水性マトリクスに対する PolyIod 水溶液処理」によっても定性的な拡張が認められることは、両親媒性を示している。その由来として PolyIod 間の連鎖（ハロゲン結合）と電荷移動（1分子上の分布対称性の揺らぎと分子間での交換）に伴って発現する「動的両親媒性（仮説）」が検討されている⁶⁾。これは直接的観測は容易ではないが、「ヨウ素デンプン反応」や PolyIod 水溶液の強力な殺菌力を説明すると同時に、構造化された空間内での電荷移動や領域選択的なイオン拡散を展望するものと考えらる。

1) R.E. Rundle, et.al., *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 554.; 2) H. Arimoto, *J. Polym. Sci., Pt. A* **1964**, 2, 2283.; 3) A. Kawaguchi, *Polymer*, **1994**, 35, 2665.; 4) A. Kawaguchi, *ibid.* **1994**, 35, 3797.; 5) A. Kawaguchi, et.al. *Polymer J.* **2011**, 43, 385.; 6) 川口, 第20回ヨウ素学会シンポジウム, **2017**, 104.