

N-イソプロピルアクリルアミド-マレイン酸交互共重合体に見られる特異的な酸・塩基解離挙動について(II):水素結合阻害剤の効果

筑波大生命環境科学研(院) ○坂本 裕美 筑波大生命環境科学研 國府田 悦男
日大生産工 神野 英毅・藤井 孝宜・山田 和典 日大総科研 平田 光男

【緒論】

マレイン酸-メチルビニルエーテル交互共重合体(poly(MA-*alt*-MVE))のような2つの隣接するカルボキシル基を持つ高分子電解質の電位差滴定曲線は二段解離挙動を示す^{1,2)}。従って、MA残基の2つのCOOHが独立に異なったpH領域で解離し、半中和点が認められる。一方、N-イソプロピルアクリルアミド-マレイン酸交互共重合体(poly(MA-*alt*-NIPA))は、温度とpHの両方に刺激応答する高分子ジカルボン酸として注目されているが、その解離挙動は未だ十分には解明されていない。そこで我々は、poly(MA-*alt*-NIPA)の解離挙動を明らかにすることを目的とし、電位差滴定、コロイド滴定、電気泳動実験を行った結果、二段解離挙動が認められず、その解離挙動はモノカルボン酸の様相を示すことが見出された¹⁾。また、1価のカチオンでも強い対イオン固定を示すという特異的現象が認められた。以上は、MA残基の2つ目のCOOHとNIPAのアミド基の間で水素結合を形成し、7員環または8員環型の非常に安定な構造を形成するためと考えられる。そこで、本報告ではその仮説を証明することを目的とし、COOHとNIPAのアミド基の間の水素結合形成を阻害するために、典型的な水素結合阻害剤(破断剤)として使用される、尿素及びグアニジン(Gu)を用いて実験を行った。Guは尿素に似た構造をしており、尿素と共に水素結合を破壊する働きがあると言われている^{3,4)}。従って、尿素やGuの存在下では、poly(MA-*alt*-NIPA)のCOOHとNIPAのアミド基の間の水素結合をブロックし、二段解離を示すと期待される。

【実験】

〈試料の合成〉 poly(MA-*alt*-NIPA)は、文献⁵⁾に従って無水マレイン酸(MAn)とNIPAのラジカル重合により合成・精製した。その後、高分子試料の元素分析とFTIRにより、poly(MAn-*alt*-NIPA)(酸無水物)であることを確認した。

〈コロイド滴定〉 高分子濃度が1.00 g/Lとなるよう

にpoly(MAn-*alt*-NIPA)を正確に採取し、10 mM (=mmol/L)のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)またはGuに溶解させ、室温で24時間攪拌して完全に加水分解させた。この加水分解試料溶液(塩無添加)を水で希釈し、TMAHまたはGuでpHを調節した後、50 mLを被滴定溶液として2.5 mM濃度のポリ(塩化ジアリルジメチルアンモニウム)(PDDA)で滴定した。また、尿素を用いた実験では、加水分解試料溶液と尿素溶液を混合し、被滴定溶液中の尿素の濃度が1.0 mol/Lとなるように調製した。

〈電気泳動実験〉コロイド滴定と同じ方法でpHを調節した試料溶液を用い、電気泳動光散乱(ELS)を行った。ただし、高分子濃度は5 g/Lとし、イオン強度を0.1となるように維持した。

【結果および考察】

コロイド滴定によって解離基密度のpH依存性を調べたところ、poly(MA-*alt*-MVE)は明らかに二段解離挙動を示したのに対し、poly(MA-*alt*-NIPA)は高分子モノカルボン酸の様相を示した。このことから、poly(MA-*alt*-NIPA)の2つ目のCOOHはイオン化していないと推測された。しかし、poly(MA-*alt*-MVE)及びpoly(MA-*alt*-NIPA)を計算量のNaOHで中和し、その水溶液を凍結乾燥した固体試料のFTIRスペクトルには遊離カルボン酸の吸収は認められず、両試料とも完全にCOONa塩が生成していた。従って、poly(MA-*alt*-NIPA)のNa塩は水に溶解するとMA残基における2つのCOONaの一方は直ちに加水分解し、“見かけ上COOHに転換する”と予想される。そこで、pHによるイオン化の変化を調べるために電気移動度(*U*)の測定を行った(Fig. 1)。ここではpH調節にNaOHとTMAHを使用した。poly(MA-*alt*-NIPA)(Fig. 1)

Unusual Dissociation Behavior of Poly(maleic acid-*alt*-N-isopropyl acrylamide) (II): Effect of hydrogen bond inhibitors

Hiroimi SAKAMOTO, Etsuo KOKUFUTA, Hideki KOHNO,
Takayoshi FUJII, Kazunori YAMADA and Mitsuo HIRATA

及び poly(MA-*alt*-MVE)(Fig. 2)の両者で塩基側 ($\alpha_d > 0.5$)ではNa⁺イオン固定の影響が見られた(破線)。しかし、poly(MA-*alt*-MVE)の場合はTMAHでpH調節すると明確な二段解離挙動が認められ、MAに結合する2つのCOOH基は異なるpH領域で独立に解離した。これに対して、poly(MA-*alt*-NIPA)は1個のCOOHのみがイオン化する特異的な解離挙動を示した。IR測定の結果を考慮すると、これは固体状態ではCOONaである2つのカルボキシレート的一方は水中でCOOHに変わり、その後に安定な構造形成が起こり、解離自由エネルギー(pK に比例)が増加することを意味する。従って、以上の事実はMA残基に隣接するモノマーの種類によって高分子ジカルボン酸の解離挙動が大きく異なることを示している。特に、MA残基にNIPA残基が隣接すると2つ目のCOOHとNIPAのアミド基が水素結合を形成し、7員環または8員環型の非常に安定な構造を形成すると考えられる。この仮説を証明するために、水素結合阻害剤である尿素とGuを用いて電気泳動実験を行った。特に、Guは水溶液中で強い一塩基として作用するので、共重合体の加水分解やpH調節剤を兼ねた。尿素の場合は、pHの異なる高分子試料溶液中の全濃度が1.0 mol/Lとなるように調製し、実験に供した。Fig. 3に尿素とGuを用いたpoly(MA-*alt*-NIPA)の電気泳動実験の結果を示した。このように、尿素の存在下では、pHの調節にTMAHを用いた実験(Fig. 1 実線)と同様に酸性側では、pHの上昇に伴ってpoly(MA-*alt*-NIPA)の U も増加しているが、pH7付近からは一定の値となるのがわかる。しかし、Guを用いて調製した試料では、高塩基側においても U が増加し、pH12付近で値が一定となり、二段解離を示した。これは、Guの水素結合阻害効果によってMA残基の2つ目のCOOHとNIPA残基のアミド基の間で水素結合の形成が抑制され、MA残基の2つ目のCOOHもCOO⁻になったためと考えられる。

以上の結果は、水溶液中でpoly(MA-*alt*-NIPA)のMA残基のCOOHとNIPA残基のアミド基の間で形成される水素結合を阻害するために、Guが有効であることを示している。従って、poly(MA-*alt*-NIPA)のNa塩を水に溶解するとMAに結合する2つのCOONaの一方は直ちに加水分解するが、もう一方のCOOH基は隣接するNIPA残基のアミド基と水素結合を形成との仮説が示唆された。今後は、NMR等の分析機器を用いてCOOH基とアミド基間の構造を解析し、さらに分子論的な検討を進める予定である。

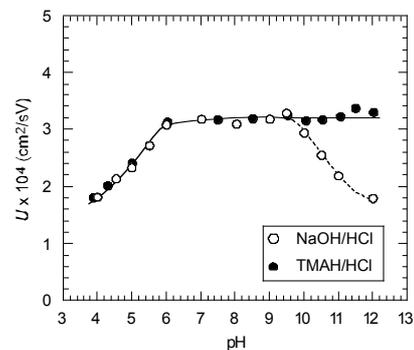


Fig. 1 Change of electrophoretic mobility (U) with pH for poly(MA-*alt*-NIPA) at ionic strength 0.1 (NaCl or TMAH/HCl) and at 25°C. The pH was adjusted with the acid/base systems shown in the figure.

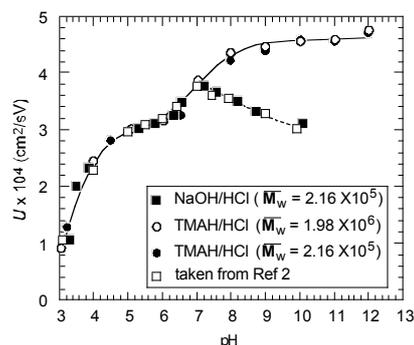


Fig. 2 Change of U with pH for two poly(MA-*alt*-MVE) samples having different molar masses (\bar{M}_w) at ionic strength 0.1 (NaCl or TMAH/HCl) and at 25°C. The acid/base systems used for the pH adjustment as well as \bar{M}_w are shown in the figure.

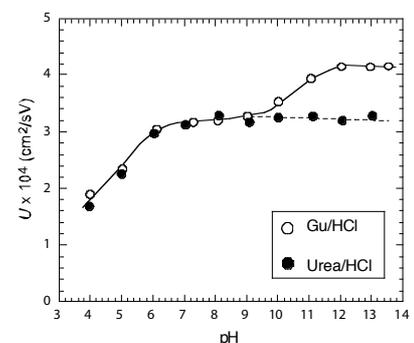


Fig. 3 Change of U with pH for poly(MA-*alt*-NIPA) in the presence of two hydrogen bond inhibitors (○: Gu and ●: Urea) at ionic strength 0.1 (TMAH/HCl) and at 25°C. The pH was adjusted with Gu/HCl (○), as well as with TMAH/HCl (●) in the presence of 1.0 M urea.

【参考文献】

- (1) 坂本裕美, 第43回日本大学生産工学部学術講演会講演概要 **2010**, 5-82, 171-172.
- (2) Kokufuta, E. *Polymer* **1980**, 21, 177-182
- (3) Francesco, V.; Bhupinder, M.; Kim, S. *J. Amer. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10748-10753
- (4) Lim, W. K.; Rosgen, J.; Englander, S. W. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, 106, 2595-2600
- (5) Dincer, S.; Koseli, V.; Kesim, H.; Rzaev, Z. M.; Piskin, E. *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 2143.