

Poly(*N*-isopropylacrylamide)の溶媒誘起 コイル・グロビュール転移と局所構造変化

(広大院理・関学大理工・神戸大院自) ○勝本之晶・田中文幸・佐藤春実・尾崎幸洋

【序】 Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPA) 水溶液は、温度変化、溶媒変化、塩添加、pH など、さまざまな摂動によってコイル・グロビュール転移を起こす。我々は、赤外 (IR)・ラマン分光法を用いてその転移過程を調べた一連の研究⁽¹⁾⁽²⁾から、局所構造の変化が PNiPA の刺激応答性と深く関わっているのではないかという結論に至った。本報告では、水-メタノール混合溶媒系での研究結果を中心に、PNiPA の局所構造変化と転移の関連性について議論する。理論計算は密度汎関数 B3LYP を用い、6-31G(d)の基底関数系で各コンホマーの構造安定化と基準振動計算を行った。

【方法】 PNiPA は、*N*-isopropylacrylamide を Benzene-Acetone 混合溶媒中でラジカル重合して得た。IR スペクトル測定は、全反射吸収測定法を用い Nicolet 社製 760FTIR/NIR (検出器:MCT) にて行った。測定された IR スペクトルから溶媒のスペクトルを差し引いて PNiPA のスペクトルとした。

【結果】 Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPA) は水溶液中で、31°C 付近にコイル・グロビュール転移点を有し、低温側ではコイル状態にあった高分子鎖が高温側で収縮してグロビュール状態になる⁽³⁾。また、メタノールおよび転移点以下の水は PNiPA にとって良溶媒であるが、その混合溶媒では、メタノールのモル分率 x_{me} が約 0.15 以上 0.5 以下で難溶となり、リエントラントな相図を示すことが知られている⁽⁴⁾。これらの転移過程において測定された IR スペクトルを Fig.1 に示す。熱(23.8°C ~ 38.2°C 昇温)および溶媒(0.00 < x_{me} < 0.13 メタノール添加)によって誘発されたいずれの転移過程においても、PNiPA の IR スペクトルは、同様の変化を示し、転移に伴い 1651 cm⁻¹ に新たなバンドが出現した。一見このバンドの出現は、巨視的な高分子鎖の形態変化に連動しているように見える。しかし、PNiPA はメタノール中でコイル状態であるにもかかわらず、観測された IR スペクトルは水溶液中のものとはまったく異なっており、1651 cm⁻¹ のバンドと高分子鎖の巨視的な形態変化には直接的な関連がない

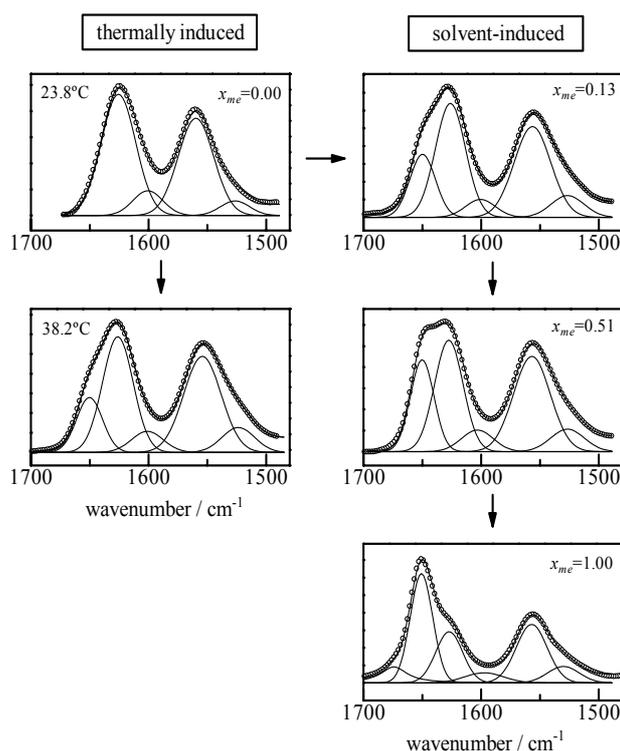


Fig.1. Summary of the changes in the amide I and II bands of PNiPA during thermally and solvent-induced coil-globule transition.

- (1). Katsumoto, Y.; Tanaka, T.; Sato, H.; Ozaki, Y. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 3429. (2). 勝本之晶・田中文幸・尾崎幸洋、高分子論文集 **2003**, 60(6), 256, (3). Kubota, K.; Fujishige, S.; Ando, I. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5154. (4). Zhang, G.; Wu, C.; *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 822

と考えられる。 $x_{me} > 0.51$ の領域では、メタノールの濃度が高くなるにつれ、PNiPA の混合溶液への再可溶化が起こり、グロビュール状態から膨潤してコイル状態になる⁽²⁾過程では、 1651cm^{-1} のバンド強度が増し、メタノール中では 1624cm^{-1} のバンドよりも強くなる。

コイル・グロビュール転移過程で PNiPA のアミド I バンドが変化するには、大きく分けて2つの要因が考えられる。1つはアミド基が溶媒分子と形成する $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 水素結合の変化、もう1つはアミド基間に形成される $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ 水素結合の変化である。アミド基の溶媒和に伴う IR スペクトルの変化を考察するために、類似化合物、*N,N*-dimethylacetamide (NdMA)、poly(*N,N*-dimethylacrylamide) (PNdMA)、*N*-methylacetamide (NMA) 3種の類似化合物を用意し、それぞれのアルコールおよび水溶液中の IR スペクトルを測定した (Fig.2)。NdMA および PNdMA は NH 基を有さないため、IR バンド変化の主な原因として、溶媒分子との $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 水素結合が考えられる。水溶液中では NdMA および PNdMA の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮バンドは、アルコール溶液中よりも $10\sim 20\text{cm}^{-1}$ 程度低波数に観測される。また、NMA は $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ 水素結合を介して会合体を形成する可能性もあるが、水溶液中で観測されたアミド I バンドは、アルコール中に比べて、 17cm^{-1} ほど低波数である。しかし、PNiPA の場合溶媒がメタノールから水に変わっても、低波数側に新たなアミド I バンドが現れることがない。したがって、PNiPA のコイル・グロビュール転移過程で観測された IR スペクトル変化は、溶媒輪の状態が大きく変化したことに起因するものではないと推測される。そこで、密度汎関数法を用いて PNiPA のダイマーモデルの構造と IR スペクトルの関連性について調べた結果、分子内 $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ 水素結合の変化と主鎖のコンホメーション変化によって、上述の実験結果が説明できることが示唆された⁽¹⁾⁽²⁾。また、溶媒分子をあらわに取り込む形で、ダイマーモデルの構造最適化を行い、IR スペクトルがどのように変化するかについて検討した (Figs.3 and 4)。

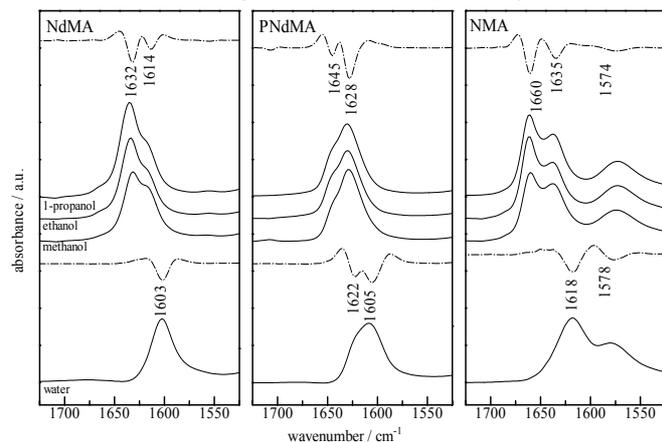


Fig.2. IR spectra of NdMA, PNdMA, and NMA for aqueous, methanol, ethanol, 1-propanol solutions.

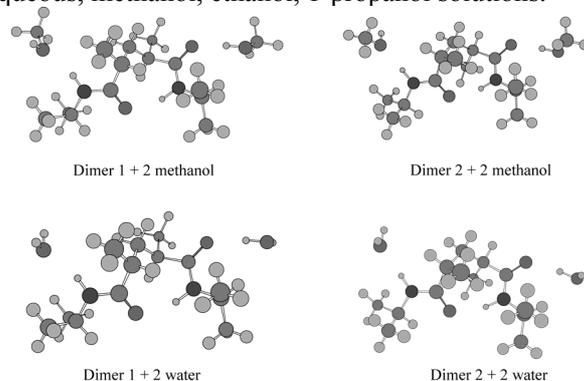


Fig.3. Conformations of dimer 1 and 2 models forming a hydrogen bond with water or methanol molecules optimized by DFT calculation at the B3LYP/6-31G(d) level.

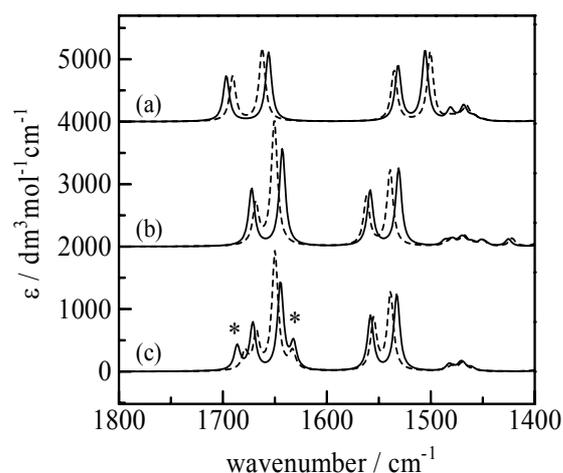


Fig.4. Simulated IR spectra for dimer 1 (solid line) and dimer 2 (dotted line) (a) without solvent molecule, (b) with 2 methanol, and (c) with 2 water.