3. 高分子・生物関連の分野より

3.1 中性子小角散乱コントラスト変調法による ポリビニルアルコール・ヨウ素錯体の構造研究

東京理科大学理学部応用化学科 矢島博文

Hirofumi YAJIMA: Small-Angle Neutron Scattering Study of Poly(vinyl alcohol)- Iodine Complex with Contrast Variation Method

The structural characteristics of the blue-colored poly(vinyl alcohol) (PVA)-iodine complex (PIC) in aqueous solution were studied by means of small-angle neutron scattering with contrast variation method, using various D_2O/H_2O . The concentrated PIC solutions were prepared by using PVA with the degree of polymerization of 15, containing excess KI and the color inducing agent $CuCl_2$. The results from the computer simulation for the measured Stuhmann plot with theoretical scattering functions suggested that the PIC forms a cylindrical aggregate composed of the complexed units of more than 4 (insert space) linear-chains of PVA surrounding triiodide dimer.

1. はじめに

ポリビニルアルコール(PVA)は結晶性の水溶性高分子としてすぐれた力学的性質や界面化学的性質を有しているため、極めて広範囲に利用されているとともに、ヨウ素と青色錯体を形成することがよく知られている。

PVAとヨウ素が呈色反応を起こすことは1927年にHerrmannとHaehnel¹⁾により発見され、現在に至るまでその性質について数多くの報告がなされてきた。PVA・ヨウ素錯体(PIC)の呈色能は、PVAの分子量、タクテイシティー、1,2-グリコール含量に影響される²⁾⁶⁾。すなわち、PVAの分子量が大きいほど、シンジオタクテイシティーが高いほど、また1,2-グリコール含量が小さいほど、錯体の呈色能は大きい。

PVAと同様、澱粉の直鎖状成分であるアミロースは、ヨウ素との反応で青色錯体(AIC)を形成することがよく知られている。PICとAICの両者の分光特性において、吸収および共鳴ラマンスペクトルの形状に類似性が見られる(これらの結果の詳細に

ついては後述する)が、以下のいくつかの点で異なった性質をもつ：①希薄な水溶液において、PVAはアミロースと異なり、単独ではヨウ素と呈色反応は起こさず、ホウ酸、リン酸、シュウ酸などのヒドロキシ酸や銅、チタン、コバルトなどの金属塩の存在下ではじめて呈色する。これらの添加はPVA溶液の粘性を増加させ、PVAの凝集あるいは架橋を化学的に促進させる効果がある^{7,8)}。；②アミロースにヨウ素を添加すると、瞬時に青色錯体を形成するが、PVAの場合は錯体形成速度が遅く、冷却することにより反応が促進される；③AICは最大吸収波長(λ_{max})近傍に円偏光二色性(CD)を示すが⁹⁾、PICはCD特性をもたない¹⁰⁾。このことから、Zwick¹¹⁾がPICの構造に対して提唱した説、すなわちAICの包接構造¹²⁾に類似して、PVAがらせん構造をとり、その中に多ヨウ素鎖が包接されているという説は否定された¹⁰⁾。最近、PICに関するChoiとMiyasaka⁵⁾の構造研究およびTakamiyaら⁶⁾の分光学的研究から、PICの構造に対して、多ヨウ素鎖の周囲に何本かのPVA鎖が凝集して錯体を形成している、包接凝集構造モデルが提案され

ている。しかしながら、その構造特性については未だ明確な知見は得られていない。

本稿では、水溶液中におけるPICの構造特性を明らかにするため、凝集剤として CuCl_2 を用いて調製したPICについて、溶媒の $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ の比の変化に基づくコントラスト変調法を適用し、中性子小角散乱(SANS)測定により構造解析をおこなった結果¹³⁾について述べる。

2. 実験方法

SANS測定用PVA試料には、SatoとOkayaの方法¹⁴⁾に従って合成した低分子量、重合度(DP)15のPVAを使用した。 D_2O 濃度(ϕ_{D})0~100(vol %)の水で調製した $1.0 \times 10^{-1} \text{ unit M}$ (モノマー当たりの濃度)のPVA、0.6Mの CuCl_2 、およびヨウ素溶液(I_2 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ /KI $2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$)の各stock溶液を等容積混合することにより、異なる $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ の比をもつ種々の錯体溶液を調製した。そして、調製後1週間程度5°Cで熟成した錯体溶液について、SANS測定をおこなった。

SANS測定は、高エネルギー物理化学研究所ブースター利用施設の熱中性子小角散乱装置(WIT)を用いて、室温でおこなった。散乱ベクトル Q の測定領域は $0.05 \leq Q \leq 0.20 \text{ \AA}^{-1}$ である。溶媒の $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ の比の変化に基づくコントラスト変調法を適用し、以下の手順に従い、中性子散乱強度を解析することにより、PICの構造特性を評価した¹⁵⁾。

1) 回転半径 R_g —各 ϕ_{D} におけるPICの R_g を次式のGuinier則により求める。

$$\ln I(Q) = \ln I(0) - \frac{R_g^2 Q^2}{3} = \ln (\bar{\rho} V)^2 - \frac{R_g^2 Q^2}{3} \quad (1)$$

ここで、 $I(Q)$ はある Q における中性子散乱強度を、 $\bar{\rho}$ は溶質と溶媒 $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ の平均散乱長密度の差、すなわちコントラストを表し、また V は1分子の体積である。 $\bar{\rho}$ は次式によって表される。

$$\bar{\rho} = \langle \rho \rangle - \rho_s \quad (2)$$

ここで、 $\langle \rho \rangle$ 、 ρ_s はそれぞれ溶質分子および溶媒の平均散乱長密度である。 ρ_s は ϕ_{D} に依存し、溶媒の D_2O の容積分率(χ)と次式のように関係づけられる。

$$\rho_s = (-0.00562 + 0.0697\chi) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ \AA}^{-3} \quad (3)$$

2) $\langle \rho \rangle$ の決定 — $Q=0$ における散乱強度 $I(0)$ と ϕ_{D} の関係($I(0)^{1/2} \sim \phi_{\text{D}}$)から、 $I(0) = 0$ 、すなわちコントラスト $\bar{\rho}=0$ に対応する ϕ_{D} (これをマッチングポイント、 ϕ_{M} と呼ぶ)を決定する。このとき、(2)式より $\langle \rho \rangle = \rho_s$ となる。この関係に従い、(3)式より、 ϕ_{M} に対応する ρ_s 、よって $\langle \rho \rangle$ が求められる。そして、(2)式より各 ϕ_{D} における $\bar{\rho}$ を決定する。

3) Stuhmannプロット — R_g^2 と $1/\bar{\rho}$ は次式によって関係づけられる^{16),17)}。

$$R_g^2 = R_{gc}^2 + \alpha(1/\bar{\rho}) - \beta(1/\bar{\rho})^2 \quad (4)$$

ここで、 R_{gc} 、 α 、 β は構造特性を表わすパラメーターであり、それぞれ、コントラスト無限大のときの回転半径、つまり分子の形状のみから決まる幾何学的回転半径、分子内部における散乱長密度分布のゆらぎの2次モーメント(溶質分子の外側の散乱長密度が内側に比べて相対的に大きい場合、 $\alpha > 0$ となり、その逆の場合は $\alpha < 0$ 、そして分布が一樣の場合は $\alpha = 0$ となる)、および形状から決まる幾何学的重心と散乱長密度分布の重心とのずれの大きさの指標を意味している。これら3種の構造パラメーターはコントラスト変調法により求められた R_g^2 を $1/\bar{\rho}$ に対してプロット(Stuhmannプロット)し、(4)式を用いてカーブfittingさせることにより評価される。

3. 実験結果

3.1 PICの分光特性

第1図に、PICの吸収スペクトルに与えるPVAの分子量効果を示す。なお、ここに用いたPVAはクラレ社提供のもの(DP 4~107)とAldrich社製(DP 300, 2500)のものである。 λ_{max} は分子量によらず550nm付近にあるが、 λ_{max} における吸収帯の強度は分子量の低下とともに減少する傾向がある。第1図の挿図は、低分子量領域のPVAに関して、PICの呈色能の分子量依存性をまとめたもので、PICの呈色に必要なPVAの最小DPは~13であることを示している。同様な結果は凝集剤としてホウ酸を用いた場合でも得られており、呈色能をもつPVAの最小DPは凝集剤によらない¹⁸⁾。

第2図に、異なる励起波長(λ_{exc})におけるPIC(DP 107)の共鳴ラマンスペクトルを示す。いずれの λ_{exc} (488と514.5nm)とも、基本線が162と111 cm^{-1} に観測され、またそれぞれの倍音に対応するラマン線

第1図 PICの吸収スペクトルの分子量依存性
DP: a, 2500; b, 300; c, 32。なお, d
は遊離 I_3^- のスペクトルである。濃度
: PVA, 3.3×10^{-2} unitM; I_2 , 3.3×10^{-4}
M; KI, 6.7×10^{-3} M; $CuCl_2$, 0.2M。
Inset: 最大吸収波長550nmにおける
吸光度のDP依存性。濃度: PVA, 3.3
 $\times 10^{-3}$ unitM; I_2 , KI, $CuCl_2$ の各濃度は
同じ。

第2図 励起波長(a) 514.5nmと(b) 488nmに
おけるPIC(DP107)の共鳴ラマンスペ
クトル
濃度: PVA, 3.3×10^{-3} unitM; I_2 , $3.3 \times$
 10^{-4} M; KI, 6.7×10^{-3} M; $CuCl_2$, 0.2M。

が 325 と 222cm^{-1} にみられる。さらに 162 と 111cm^{-1}
の結合音に対応するラマン線が 269cm^{-1} に観測され
る。 111cm^{-1} のラマン線に対する 162cm^{-1} のラマン
線の強度比は2つの λ_{exc} で同じであった。これらの
特性はPVAのDPに依存せず、またAICのそれに類
似している¹⁹⁾。

以上のPICの分光特性およびその解析から、本実

第3図 (a) 各 ϕ_D PIC(DP15)の系に対するGuinier
プロット
 ϕ_D (vol%): $\circ$, 0; $\triangle$, 20; $\square$, 40; $\blacktriangle$,
90; $\bullet$, 100。濃度: PVA, 3.3×10^{-3}
unitM; I_2 , 3.3×10^{-4} M; KI, 6.7×10^{-3} M
; $CuCl_2$, 0.2M。

験濃度条件(特に, $[KI]/[I_2]=20$)下で、結合ヨウ素
種は I_3^- であり、呈色はAICと同様、*triiodide dimer*
*exciton coupling*に基づくものと結論された^{9),18),19)}。

3.2 中性子小角散乱

第3図から第5図は、PIC(DP 15)溶液に対する
SANS測定の結果を、上記で述べた解析手段に従っ
て、それぞれGuinierプロット、 $I(0)^{1/2}$ vs ϕ_D プロ
ット、およびStuhrmannプロットとしてまとめたもの
である。なお、第4図、第5図には、対照として、
PVA単独の水溶液についての結果をあわせて示し
た。(4)式を用いて、Stuhrmannプロットに対する
カーブfittingにより決定された、PVA系およびPIC
系それぞれの各構造パラメーター R_{gc} 、 α 、 β の値を
第1表にまとめた。PVA系およびPIC系とも、 $\beta=0$
であり、いずれの系の分子も、対称性のある外部
形状をもつことが推察される。しかし、両者の間
で、大きく異なる点は α の符号が反対であり、特に
PICの α の負号は、複合体の内側の散乱長密度が外
側に比べて相対的に大きいことを意味している。
これら α 、 β の特性から、PIC分子は、構造において
散乱長密度がPVA鎖よりも大きい多ヨウ素鎖(これ
らの散乱長密度の大きさの評価については後述す
る)が内側に存在し、対称性のとれた包接構造をも
つものと示唆される。したがって、これらの結果
は、ChoiとMiyasaka⁵⁾およびTakamiyaら⁶⁾のPICの
構造に対する包接凝集モデルを支持している。

第4図 PIC(●)の系に対する $I(0)^{1/2}$ vs ϕ_D プロット

なお、PICの系に対する対照としてPVA(○)のみの系のプロットをあわせて載せた。この系におけるPVAの濃度は1.8unitMである。マッチングポイント ϕ_M はそれぞれ、PVA系で18.1vol%, PIC系で71.8%と求まっていた。

第5図 PVA(○)とPICの系に対するStuhrmannプロット

PVA単独系での R_{gc} (19.1Å)は、水溶液中での単一PVA鎖の末端間距離(r_0)に関するデータ、 $r_0/M^{1/2} \times 10^3 = 950 \pm 40 \text{ Å}$ (M は分子量)²⁰⁾を用いて、ランダムコイルとして計算して求められる回転半径 R_g の大きさ、約10Åに比べて約2倍ほど大きい。ここで、 $M \propto R_g^3$ とすると、実験濃度条件下でPVA鎖は水溶液中でおよそ8分子会合していることが示唆される。さらに $\alpha > 0$ から、その会合体の内側は外側に比べソフトな構造を形成していると推察される。

一方、PICの構造特性は、 $\beta = 0$ であること、および散乱スペクトルの形状(第3図(b))の解析から、

第1表 Stuhrmannプロットのカーブfittingにより決定された構造パラメーター
 R_{gc} , α , β

	R_{gc} (Å)	$\alpha \times 10^6$	β (Å ⁻²)
PVA	19.1	269.4	0
PIC	28.5	-71.1	0

球状あるいは回転楕円体よりも円柱に近い構造をもつと推察される。ChoiとMiyasaka⁵⁾は、PICの構造に対して、多ヨウ素鎖を中心にして最近接に直鎖状PVA鎖4本がそれを対称的に取り囲む、包接構造モデルを提出している。しかし、 I_3^- ダイマーをDP15のPVA鎖4本が取り囲んだ構造に対し、2層円柱構造に対する理論散乱関数式を適用し、 R_{gc} の計算をおこなった結果、実験値に比べて計算値は小さく、一致しなかった。なお、この計算において、PVAモノマーおよび I_3^- 分子それぞれの平均散乱長密度の大きさとして、第4図のプロットより求められたマッチングポイント(ϕ_m)および中性子散乱長のデータ²¹⁾から評価された値、 $\langle \rho_{PVA} \rangle = 0.007 \times 10^{-12} \text{ cm Å}^{-3}$ 、 $\langle \rho_{I_3} \rangle = 0.025 \times 10^{-12} \text{ cm Å}^{-3}$ を用いた。また、PICに対する化学量論的結果として、ヨウ素1原子当たりPVAモノマーunit数は約30との結果を得ているが¹⁸⁾、この結果についてもChoiとMiyasaka⁵⁾のPICに対する構造モデルは満足できない。

化学量論的結果を考慮し、PICの単位の包接構造として、第6図(a)に示したような、中心に位置する I_3^- ダイマーを、最近接4本のPVA鎖のほかに外側をさらに8本のPVA鎖が対称的に取り囲み、計12本のPVA鎖が凝集した複合体を提出する。さらにこの単位の複合体が、 CuCl_2 の凝集剤などの影響により、第6図(b)に示したような、対称的に縦横にいくつか会合した凝集体構造を形成するものと考えた。このモデル構造(構造パラメーター $\beta = 0$ をもつ)に対するStuhrmannプロットに基づき、上記のPVAモノマーおよび I_3^- 分子それぞれの平均散乱長密度の値を用いて、第5図の結果に対しコンピューターシミュレーションを試みた。その結果、実測値と計算値との間で、構造パラメーター α は同じ符号(負)をもち、また図中に示した幾何学的長さをもつとき、 R_{gc} の大きさはよい一致を見た。ただし、計算された α の絶対値は実測値よりも

第6図 (a) PICの単位包接構造モデル
中央の黒色部分は多ヨウ素鎖を、白
ぬきの丸はPVA鎖を表す。
(b) PIC凝集体の会合構造モデル。

小さく、現在モデルの改良、あるいは各散乱長密度の大きさについて検討中である。 R_{gc} の実測値と計算値の一致を重視して考えるならば、その幾何学的条件から、PICの会合体は、構造単位がおおよそ3単位縦状に連なり、さらにその凝集体が対称的に4つ会合し、全体として円柱状構造を形成しているものと推察される。

4. おわりに

PICは水溶液中において、多ヨウ素鎖を4本以上のPVA鎖が取り囲み、さらにはそれらが対称的に会合して、円柱状構造を形成するものと結論された。PICの構造特性をより明確にするため、今後、さらに広いQ領域での測定をおこなうとともに、PVAの濃度および分子量、 I_2/Γ の各濃度、あるいは凝集剤などの効果についても調べる予定である。本稿の研究に関して、ご教示いただいた日本原子力研究所先端基礎研究センターのグループリーダー新村信雄助教授、計算および実験に協力いただいた永岡真紀、川島直人、河村晃の3氏にお世話になった、ここに記して感謝の意を表わす。

文 献

- 1) W.O. Herrmann and W. Haehnel: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 1658 (1927).
- 2) K. Imai and M. Matsumoto: J. Polym. Sci., **55**, 335 (1961).
- 3) K. Kikukawa, S. Nozakura and S. Murahashi: Polym. J. **2**, 212 (1971).
- 4) Y. Morishima, K. Fujisawa and S. Nozakura: J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. **14**, 467

(1976).

- 5) Y.S. Choi and K. Miyasaka: J. Appl. Polym. Sci. **48**, 313 (1993), and references therein.
- 6) H. Takamiya, Y. Tanahashi, T. Matsuyama, T. Tanigami, K. Yamaura and S. Matsuzawa: J. Appl. Polym. Sci. **50**, 1807 (1993).
- 7) C. A. Finch: *Polyvinyl Alcohol: Properties and Application*, ed. C. A. Finch, Chap.9, p.183 John Wiley & Sons, London, (1973).
- 8) M. Shibayama, M. Sato, Y. Kimura, H. Fujiwara and S. Nomura: Polymer **29**, 336 (1988).
- 9) T. Handa and H. Yajima: Biopolymers **18**, 873 (1979).
- 10) M.K. Pal and P.K. Pal: Makromol. Chem. **188**, 1735 (1987).
- 11) M.M. Zwick: J. Appl. Polym. Sci. **9**, 2393 (1965); J. Polym. Sci. **4A**, 1642 (1966).
- 12) R.E. Rundle, J.F. Foster and R.R. Baldwin: J. Am. Chem. Soc. **66**, 2116 (1944).
- 13) H. Yajima, M. Nagaoka, A. Kawamura, R. Endo and N. Niimura: Bull. Chem. Soc. Jpn, to be submitted.
- 14) T. Sato and T. Okaya: Polym. J. **24**, 849 (1992).
- 15) L.A. Feigin and D.I. Svergun: *Structutre Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*, Chap.4, p.107 Plenum Press (1987).
- 16) H.B. Stuhmann and H. Fuess: Acta Cryst. **A32**, 67 (1976).
- 17) V. Luzzati, A. Tardieu, L. Mateu and H. B. Stuhmann: J. Mol. Biol. **101**, 115 (1976).
- 18) 大野公輝, 河村 晃, 矢島博文, 遠藤隆一, 岡谷卓司: 第42回高分子学会予稿集 **42**, 775 (1993).
- 19) T. Handa, H. Yajima and T. Kajiura: Biopolymers **19**, 1723 (1980).
- 20) M. Kurata, Y. Tsunashima, M. Iwama and K. Kamada: *Polymer Handbook* (2nd), J. Brandrup and E.H. Immergut (Eds.), IV-39, John Wiley & Sons, 1975.
- 21) 新村信雄: "中性子回折" in "回折" (飯島孝夫, 大橋裕二編集), 実験化学講座 **10**, 9章, p.481, 丸善, (1992).