

# カルボン酸の水和

## I. マレイン酸、フマル酸およびコハク酸

大野進通

Hydration of Carboxylic Acids.

I. Maleic, Fumaric, and Succinic Acids

Nobumichi Ohno

(昭和47年11月10日受理)

### 1. 緒言

ディラトメータ法による体積測定は、近年、高分子電解質溶液にも応用され、水溶液中における高分子電解質の側鎖-溶媒間の相互作用、さらには固定解離基間および固定解離基-隣接非解離側鎖間などの相互作用を知るうえで、有効な手段となっている。すでに天然蛋白や合成ポリペプチドに関しては、この方法を用いての研究がいくつか報告されており<sup>1)~3)</sup>、水溶液中における分子形態ならびに固定解離基の解離に伴う分子形態変化などについて論じられている。

著者らは、さきに pH 滴定挙動などからマレイン酸-スチレン交互共重合体の解離に伴う compact form から loose-coil form への分子形態変化について報告しており<sup>4)</sup>、さらに、このディラトメータ法を用いて体積変化の解離度依存性を測定し、これが pH 滴定や粘性挙動より得られた転移領域と同一の転移領域を示すこと、ならびに両形態間で電縮に基づく体積変化量に違いがあることなどを見いだしている<sup>5)</sup>。しかし、マレイン酸系低分子電解質の体積変化については、わずかに Kauzmann らによる報告<sup>6)</sup>があるだけで、基礎的データも少なく、マレイン酸-スチレン交互共重合体の両形態間の体積変化量の違いなどを、詳細に論ずるまでには至っていない。

本研究では、これらの不足している基礎的データを補う目的で、幾何異性体であるマレイン酸とフマル酸、さらにコハク酸の添塩系水溶液をとりあげ、電縮に基づく体積変化の解離度依存性を測定し、それぞれの体積変化量より隣接解離基の影響ならびに解離定数との関係などについて論じた。

### 2. 試料および実験方法

#### 2.1 試料

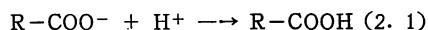
市販無水マレイン酸(和光純薬, 特級)をクロロホルム-石油エーテルで再結晶, 乾燥後, 約30gを脱イオン水270mlに溶解し, 60°Cで30時間加熱攪拌し加水分解したのち, 溶液を減圧濃縮し, アセトン-石油エーテルで再結晶させ精製マレイン酸とした (mp = 129.5 ~ 130°C)。フマル酸は, 市販品(東京化成, 特級)をジオキサソール-石油エーテルで再結晶後, 少量のアセトンで洗浄し, コハク酸は, 同じく市販品(和光, 特級)をエタノール-石油エーテルで再結晶し, 真空デシケータ中で乾燥させた。

#### 2.2 その他の試薬

エタノール, アセトン, クロロホルムならびに1, 4-ジオキサソールはすべて特級品を蒸留して精製したものを使用した。石油エーテルは bp = 33 ~ 48°Cの留分を使用した。実験に使用する水は, すべて蒸留水を混合ベッドイオン交換樹脂カラム (Amberlite CG-120, CG-4B)を用いて脱イオン後, 30分煮沸した。NaCl (和光, 特級)は, 真空下, 120°Cで乾燥したものを, そのまま使用した。ケロシン (和光)は, 活性炭で処理したのち濃硫酸と水で洗浄をくりかえし, 水を飽和させたものを使用した。滴定液は, 和光の標準液を使用し, 規定度は常法により決定した。

#### 2.3 体積変化

マレイン酸 (MA), フマル酸 (FA) およびコハク酸 (SA) のプロトン結合反応



に基づく体積変化 (以後, 電縮に基づく体積変化と称する。)を Carlsberg 型ディラトメータ<sup>7)</sup>を用いて, 一定イオン強度下, 30°Cで測定した。実験装置を, 図1

に示す。

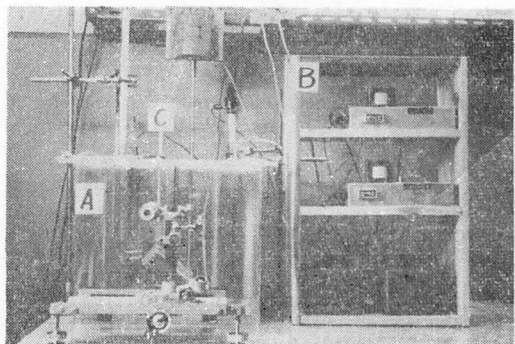


図1 実験装置(体積変化)

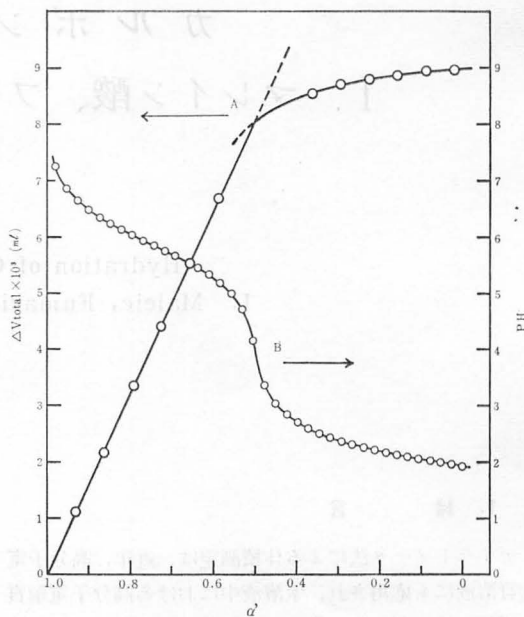
- A ; 二重恒温水槽
- B ; 温度制御部
- C ; Carlsberg 型ディラトメータ

Carlsberg 型ディラトメータ(図1, C)は、一本の毛細管と一個の逆V字管からなり、逆V字管の一方には、あらかじめ中和度  $\alpha' = 1$  に調整した一定 NaCl 濃度の試料液 15ml を入れ、他方には所定の HCl 量を含む溶媒 3ml を入れたのち、その上をケロシンでおおい、毛細管をさしこんでいる。この様にして準備されたディラトメータを二重恒温水槽(図1, A, 温度精度  $\pm 0.003^\circ\text{C}$ ) 中に浸漬し、温度平衡に達した後、反応前後の毛細管内のケロシンのメニスカス差を読取顕微鏡にて測定した。測定誤差は  $\pm 3 \times 10^{-5} \text{ ml}$  以下であり、これをこえる場合には、リークがあるものと考え実験をやり直した。反応後の試料液の pH は、堀場 UP-1 型 pH メータを用いて測定した。また、使用した毛細管の内径は、あらかじめ約 1 cm 長の水銀柱を移動することによって検定している。

#### 2.4 pH 滴定

pH 滴定は、0.100 mol/l 濃度の NaCl を含む試料水溶液 15ml を  $30^\circ\text{C}$  に保ち、pH = 6.85, 4.015 の標準緩衝液で校正した堀場 UP-1 型 pH メータを用いて窒素気流中、マイクロメータシリンジより 1N-NaOH を約 0.7ml まで加えて行なった。pH 誤差は 0.005 pH 単位以下である。電極はガラス電極と飽和カロメル電極を用い、比較電極側は高低抗のピンホールをもつ飽和 KCl 橋を使用している。試料濃度は第2解離の end-point より決定した。解離定数は、ブランクテストによって得られた水素イオンの活量係数の補正をしたのち、前報(4,5)と同様の方法で計算した。

#### 3. 実験結果



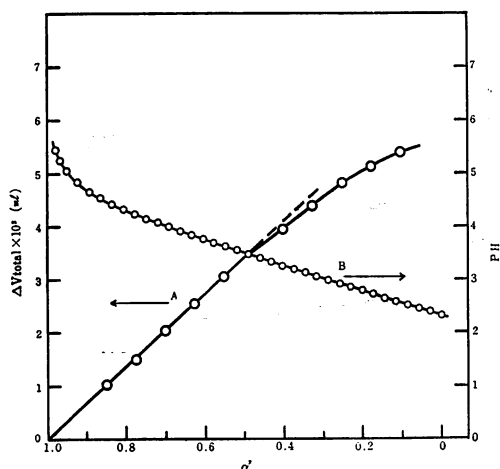
試料濃度 ;  $2.425 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$   
NaCl 濃度 ; 0.100 mol/l  
測定温度 ;  $30^\circ\text{C}$

図2 マレイン酸の体積変化(A)と滴定曲線(B)との関係

図2に、MA の 0.100 mol/l - NaCl 水溶液の電縮に基づく体積変化 ( $\Delta V_{\text{total}}$ ) ならびに滴定曲線を示した。初期試料濃度は  $2.425 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  である。ここで  $\Delta V_{\text{total}}$  は実験濃度での実際の体積変化量を表わし、中和度  $\alpha' = 1$  から  $\alpha' = \alpha'$  までの体積変化の積分値である。滴定曲線では、MA の二段解離が明らかであり、第1カルボキシル基と第2カルボキシル基の解離領域(それぞれ第1解離領域、第2解離領域とする)の分離が容易である。 $\Delta V_{\text{total}}$  の挙動は、第2解離領域での増加が著しいが、半中和点を境にして第1解離領域では、その増加の度が急激に減少しており、滴定曲線に対応した二領域を容易に分離することができる。

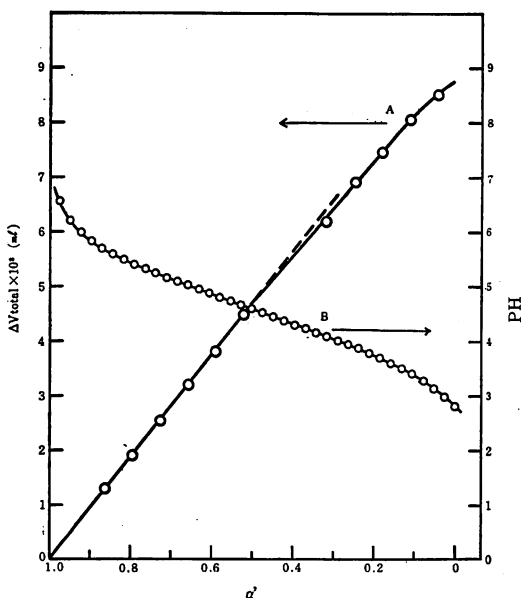
図3~4に、FA, SA の 0.100 mol/l - NaCl 水溶液の  $\Delta V_{\text{total}}$  ならびに滴定曲線を示した。FA, SA の初期濃度は、それぞれ  $2.232 \times 10^{-2}$ ,  $2.438 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  である。滴定曲線では、FA と SA は、ほぼ同様の挙動を示し、これからは第1解離領域と第2解離領域との分離は不可能である。一方、 $\Delta V_{\text{total}}$  は第2解離領域では  $\alpha'$  の減少とともに直線的に増加するのに対して、第1解離領域では MA ほど顕著ではないが、 $\Delta V_{\text{total}}$  の増加の度が減少しているのが認められる。

図5に、MA, FA および SA の変形滴定曲線を示した。ここで  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  はそれぞれ第1および第2カルボ



試料濃度 ;  $2.232 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$   
 NaCl濃度 ;  $0.100 \text{ mol/l}$   
 測定温度 ;  $30^\circ\text{C}$

図3 フマル酸の体積変化(A)と滴定曲線(B)との関係



試料濃度 ;  $2.438 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$   
 NaCl濃度 ;  $0.100 \text{ mol/l}$   
 測定温度 ;  $30^\circ\text{C}$

図4 コハク酸の体積変化(A)と滴定曲線(B)との関係

キシル基の解離度を表わす。MA では、第1カルボキシル基および第2カルボキシル基の見かけの解離指数  $pK_1$  および  $pK_2$  の解離度依存性は、ほとんど見られないが、FA ならびに SA では、半中和点付近での解離度依存性が大きく、第1解離領域と第2解離領域との部

分的な重複が考えられる。従って、FA と SA については、固有解離指数  $pK_1^0$  および  $pK_2^0$  は、それぞれ第1解離領域の低解離度および第2解離領域の高解離度の見かけの解離指数の平均値を採用した。結果を表1に示す。また、 $K_1^0/4K_2^0$  は二塩基酸の解離基間相互作用を知るうえで有効な値となるので<sup>8)</sup>、あわせて表1に示した。

図6に、プロトンの単位結合度あたりの体積変化と解離度との関係を示した。ここで  $\Delta V_1$  および  $\Delta V_2$  は、それぞれ  $\alpha_1 = 1 \rightarrow \alpha_1 = \alpha_1$ ,  $\alpha_2 = 1 \rightarrow \alpha_2 = \alpha_2$  までの実際の体積変化を表わす。 $\Delta V_1 / (1 - \alpha_1)$  または  $\Delta V_2 / (1 - \alpha_2)$  と解離度との関係は解離度軸に平行な直線で示され、これより MA, FA, SA の電縮に基づく単位モルあたりの体積変化 ( $\Delta V_1^0$  または  $\Delta V_2^0$ ) が計算される。結果を表1に示した。Conway<sup>9)</sup>によって得られた第1次水和殻中の水分子の電缩量  $2.7 \text{ ml/mol}$  とプロトンの部分モル容積を  $5 \text{ ml/mol}$  と仮定することによって  $\Delta V_1^0$ ,  $\Delta V_2^0$  値よりそれぞれの水和数が計算される。結果を表1に示した。MA の場合には、解離基間相互作用による協同効果<sup>10)</sup>が体積変化量に影響を及ぼしており、上記の数値を用いての計算は不適当と考えられるので除外した。

#### 4. 考 察

$0.100 \text{ mol/l}$  -NaCl 水溶液中における MA, FA および SA の電縮に基づく体積変化は、MA の  $\Delta V_1^0$  を除いて、Kauzmann らの無塩系での結果<sup>6)</sup>とほぼ同程度の値を示しており、添加塩の体積変化に対する影響はかなり小さいものと考えられる。図6の関係から明らかな様に、電縮に基づく体積変化は第1カルボキシル基では  $\Delta V_1^0 : SA > FA > MA$ , 第2カルボキシル基では  $\Delta V_2^0 : MA > SA > FA$  の順に大きな値を示し、固有解離指数  $pK_1^0 : SA > FA > MA$ ,  $pK_2^0 : MA > SA > FA$  の順序とまったく一致している。すなわち、電縮に基づく体積変化は  $pK^0$  値と同様に解離基のもつ電荷密度  $\rho_i$  に依存し、この  $\rho_i$  は解離基に結合する残基の置換基効果や溶媒を通しての解離基間相互作用の違いによって変化するから MA, FA, SA はそれぞれ固有の体積変化を示すものと考えられる。特に、MA と FA は立体異性体であることから、MA と FA の体積変化の違いは、置換基効果の差によるものとは考えにくく、むしろ解離基間の空間距離の差に強く依存すると考えられる。

Drude-Nernst 理論<sup>11)</sup>に従えば、誘電体中に存在する電荷  $Ze$  が半径  $a$  の球表面上に一様に分布している場合、電縮に基づく体積変化  $\Delta V$  は次式で表わされている。

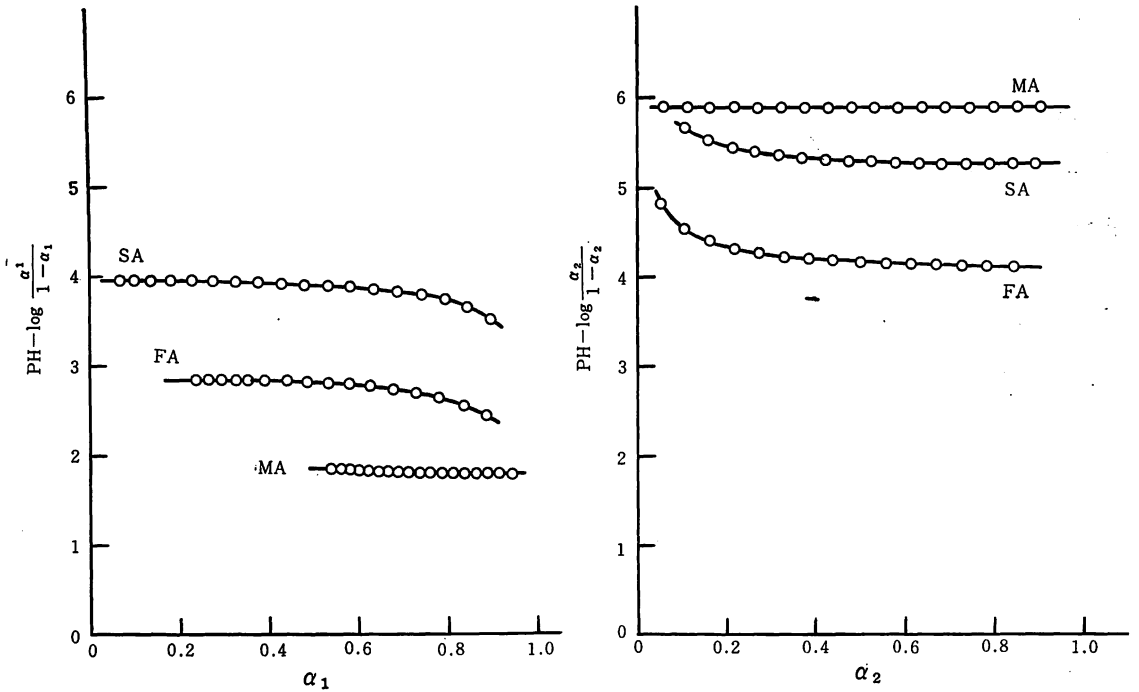


図5 マレイン酸(MA), フマル酸(FA)ならびにコハク酸(SA)の変形滴定曲線

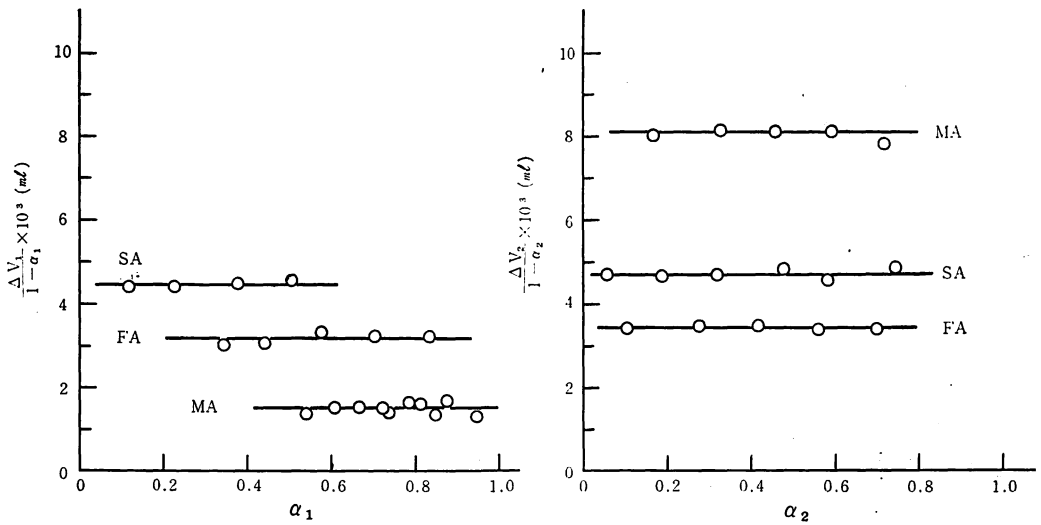


図6 マレイン酸(MA), フマル酸(FA)ならびにコハク酸(SA)の体積変化と解離度との関係

$$\Delta V = -\beta (VdD/dV) e^2 Z^2 / 2aD^2 \quad (4.1)$$

ここで  $e$  は素電荷,  $Z$  は電荷数,  $V, D$  および  $\beta$  はそれぞれ誘電体の体積, 誘電率および圧縮率を示す。同一溶媒系においては,  $\beta (VdD/dV) e^2 / 2D^2$  値は正の定数

(K) となるから (4.1) 式は

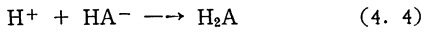
$$\Delta V = -KZ^2/a \quad (4.2)$$

と書きなおせる。

二塩基酸のプロトン結合反応を

表 1 マレイン酸 (MA), フマル酸 (FA) およびコハク酸 (SA) の添塩系水溶液中における諸物性量 (NaCl 濃度 ; 0.100mol/l, 測定温度 ; 30°C)

	pK <sub>1</sub> <sup>0</sup>	pK <sub>2</sub> <sup>0</sup>	K <sub>1</sub> <sup>0</sup> /4K <sub>2</sub> <sup>0</sup>	ΔV <sub>1</sub> <sup>0</sup> (ml/mol)	ΔV <sub>2</sub> <sup>0</sup> (ml/mol)	ΔV <sub>2</sub> <sup>0</sup> -ΔV <sub>1</sub> <sup>0</sup>	水和数
MA	1.820	5.876	2850	4.2	22.3	18.1	—
FA	2.831	4.112	4.8	9.4	10.4	1.0	1.6~2.0
SA	3.952	5.257	5.0	12.3	13.0	0.7	2.7~3.0



で表わすと, (4.3) に基づく体積変化 ΔV<sub>2</sub><sup>0</sup> は, HA<sup>-</sup>, A<sup>--</sup> および H<sup>+</sup> のイオン半径を a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> および a<sub>H</sub> とすれば (4.2) 式より

$$\Delta V_2^0 = K (1/a_H + 4/a_2 - 1/a_1) \quad (4.5)$$

で表わされ, 同様に (4.4) に基づく体積変化 ΔV<sub>1</sub><sup>0</sup> は

$$\Delta V_1^0 = K (1/a_H + 1/a_1) \quad (4.6)$$

となる。さらに (4.5), (4.6) 式より ΔV<sub>2</sub><sup>0</sup> と ΔV<sub>1</sub><sup>0</sup> との差は

$$\Delta V_2^0 - \Delta V_1^0 = 2K (2/a_2 - 1/a_1) \quad (4.7)$$

となり, a<sub>1</sub> = a<sub>2</sub> = a の時には

$$\Delta V_2^0 - \Delta V_1^0 = 2K/a \quad (4.8)$$

が得られる。

実験の結果は MA, FA, SA とともに ΔV<sub>2</sub><sup>0</sup> > ΔV<sub>1</sub><sup>0</sup> となっており, 式 (4.8) から予想される定性的結果と一致する。表 1 に示されている (ΔV<sub>2</sub><sup>0</sup> - ΔV<sub>1</sub><sup>0</sup>) 値は FA, SA ではほぼ同程度の値であり, K<sub>1</sub><sup>0</sup>/4K<sub>2</sub><sup>0</sup> の値も含めて考えれば, a<sub>1</sub> ≃ a<sub>2</sub> の関係にあるものと考えられる。また, FA の ΔV<sub>1</sub><sup>0</sup> と SA の ΔV<sub>1</sub><sup>0</sup>, ならびに FA の ΔV<sub>20</sub> と SA の ΔV<sub>2</sub><sup>0</sup> との差は, 置換基効果の違いによることが考えられ, 第 1 および第 2 解離領域において FA のイオン半径が SA のそれよりも大きいと考えられる。MA では, K<sub>1</sub><sup>0</sup>/4K<sub>2</sub><sup>0</sup> 値より明らかなように解離基間相互作用が非常に強く, 特に第 1 解離領域では安定な分子内水素結合の存在が確認されていること<sup>12)</sup>, ならびに C-C 間の分子内回転が二重結合によって束縛されているため 2 つのカルボキシル基は近接しており, 第 2 解離領域では静電場が重複していることなどの点から a<sub>1</sub> ≧ a<sub>2</sub> の関係にあるものと考えられる。

## 5. 結 言

MA, FA および SA のイオンのプロトン結合反応に

昭和48年2月

基づく体積変化は, すべて正の値を示し, 第 1 解離領域では SA > FA > MA, 第 2 解離領域では MA > SA > FA の順序となった。これは解離指数の順序とまったく一致する。これらの関係はイオン半径の立場からある程度説明がつき, MA と FA との体積変化の差は電荷間の空間距離の差に依存し, FA と SA との差は置換基効果の差によるものと考えられた。また, 分子内水素結合が存在する場合には体積変化量が減少すること, 静電場の重複によってこの値は非常に大きくなることなどが明らかになった。さらに, FA と SA との体積変化より水和数が求められた。

終りに, 本研究を行なうにあたり終始御指導を賜った北海道大学理学部須貝新太郎教授, 牧野志雄氏ならびに新田勝利氏に深謝致します。また, この研究に種々の御援助を頂いた秋田高専, 荻原宏二郎助教授に深く感謝致します。

## 文 献

- 1) J. Rasper and W. Kauzmann ; *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1771 (1962).
- 2) H. Noguchi and J. T. Yang ; *Biopolymers*, **1**, 359 (1963).
- 3) S. Makino and H. Noguchi ; *ibid.*, **10**, 1253 (1971).
- 4) 大野進通, 新田勝利, 須貝新太郎 ; *高化*, **28**, 671 (1971).
- 5) N. Ohno, K. Nitta, S. Makino, and S. Sugai ; *J. Polymer Sci.*, 投稿中
- 6) W. Kauzmann, A. Bodanszky, and J. Rasper ; *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1777 (1962).
- 7) K. Linderstrøm-Lang and H. Lanz ; *Compt. Rend. Trav. Lab. Carlsberg. Ser.*

- Chim.*, 21, 315 (1938).
- 8) S. L. Dygert, G. Muzii, and H. A. Saroff ; *J. Phys. Chem.*, 74, 2016 (1970).
- 9) B. E. Conway, J. E. Desnoyers, and A. C. Smith ; *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 256, 389 (1964).
- 10) A. Ikegami ; *Biopolymers*, 6, 431 (1968).
- 11) P. Drude and W. Nernst ; *Z. Physik. Chem.*, 15, 80 (1894).
- 12) R. E. Dodd, R. E. Miller, and W.F.K. Wynne-Jones ; *J. Chem. Soc.*, 2790 (1961).