

氏 名 吉 岡 寿
 よし おか ひさし
 学位の種類 理 学 博 士
 学位記番号 論 理 博 第 691 号
 学位授与の日付 昭 和 55 年 5 月 23 日
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
 学位論文題目 Spin Probe Study of Surfactant Micelles and Related Systems
 (界面活性剤ミセル及び関連した系のスピンプローブによる研究)

論文調査委員 (主 査)
 教 授 波 多 野 博 行 教 授 大 杉 治 郎 教 授 広 田 襄

論 文 内 容 の 要 旨

スピンプローブ法においてスペクトルから得られる情報の主なものはプローブの回転の相関時間 (τ) と等方性超微細結合定数 a_N である。本論文では τ の絶対反応速度論による解析方法を提案した後、イオン性界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム SDS を用い、そのミセル内におけるプローブの運動を解析し、可溶化位置との関係を明らかにした。活性剤 ($C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{21}OH$, 21 ED と略す) ミセルの親水基の部分の水和について研究した。スピンプローブとしてはニトロキシド型の 5 種の化合物を用いた。

τ は Kivelson の理論より導かれる以下の公式を用いて計算した。

$$\tau = 6.6 \times 10^{-10} \Delta H_{(m=+1)} [(I_{(m=+1)}/I_{(m=-1)})^{1/2} - 1] \quad (1)$$

ここで $\Delta H_{(m=+1)}$ は、gauss 単位で測った低磁場側吸収線の peak to peak の幅であり、 $I_{(m=+1)}$ と $I_{(m=-1)}$ はそれぞれ低磁場側及び高磁場側吸収線の peak to peak の高さである。 τ の絶対反応速度論による解析方法では τ は

$$\begin{aligned} \tau^{-1} &= KT/h \cdot \exp(-\Delta F^*/RT) \\ &= KT/h \cdot \exp(\Delta S^*/R) \cdot \exp(-\Delta H^*/RT) \end{aligned}$$

となる。ここで h は Planck の定数、 R は気体定数であり、 ΔF^* 、 ΔS^* 、 ΔH^* は、それぞれプローブの回転の活性化自由エネルギー、活性化エントロピー、活性化エンタルピーである。

測定された τ の比は通常の溶媒中ではあまり変化せず、SDS ミセル内でも τ が非常に大きくなるにも拘らず、その比はほとんど同じである。しかし SDS 溶液に NaOH を添加すると変化が見られる。これは τ を決める N-O 基の回転は 2 つの要素よりなっていて、1 つは重心を中心にした分子全体の回転であり、他の 1 つは重心から N-O 基までの単結合の周りの自由回転に依って生じる分子内回転であると解釈される。これらのプローブは分子内に於いて無極性の部分が大きく、SDS ミセル内では末端のカルボキシル基もコア内に引き込まれて溶解しているが、NaOH を添加するとカルボキシル基が解離してミセル表面に固定され、分子全体の回転が出来なくなる為に、 τ の比が変化したものと考えられる。

水、ドデカン及び SDS ミセル内における各プローブの τ の温度変化は $\log(\tau)$ と $1/T$ には直接関係

がある。傾きより ΔH^* を求め、 20°C における τ の値を用い ΔS^* を計算し、両者より ΔF^* を求めた。水溶液中における ΔH^* は、水の粘度の活性化エネルギー (4.9 Kcal/mol) より大きくなりミセル内での ΔF^* は各プローブ共に水溶液中での値より大きく、ミセル内ではプローブが動きにくくなっている。これらの値から表面近くに溶解するプローブは、 ΔH^* が大きくなるためにプローブが動きにくくなり、逆にコアに溶解し易い疎水性プローブは ΔS^* が小さくなるために動きにくくなると結論された。21 ED の親水基であるポリオキシエチレン基のモデル化合物として、分子量1000のポリエチレングリコール (PEG 1000) を用い、21 ED-H₂O, PEG 1000-H₂O の系において τ と濃度との関係を調べた結果からミセル内の水和の起こる比率が計算された。PEG 1000 水溶液中での τ の温度依存性を調べ、PEG の水和を検討した結果では $\log(\tau)$ と $1/T$ には直線関係が見られた。この過程で水には PEG 分子に水和した不凍水と凍結可能な水が存在することがわかった。

論文審査の結果の要旨

スピンプローブ法は生物化学や生物物理学で最近よく用いられる方法で研究の対象とする物質中に、安定なニトロキンドラジカルをプローブとして溶かし、その ESR スペクトルより、プローブ周辺の環境についての情報を得る方法である。 10^{-4} M 以下の低濃度で測定できること、物質の状態が液体、固体、或いは両者の共存下のいずれにおいても測定できること、そのスペクトルがプローブ周辺の環境の物性のみを反映するため、複雑な系の中における一部分の情報を選択的に得ることができること等の特徴を持っている。このスペクトルから得られる情報の主なものはプローブの回転の相関時間 (τ) と等方性超微細結合定数 (a_N) である。 τ はプローブの回転、或いは再配向の速度に関係し、プローブ周囲の媒体の固さによって決まる。 a_N はプローブ周囲の極性を反映し、無極性媒体中では小さく、極性媒体中では大きくなり、約14~16の範囲で変化する。スピンプローブ法を用いた界面活性剤ミセルに関する研究はいくつか報告されてはいるがミセルの微視的構造にまで立ち入って議論しているものは少ない。

一般にミセル内の構造は、親水基によって作られる表面層が水に接しており、無極性基がコアを作っている。ミセル内におけるスピンプローブの様な被可溶化物質の可溶化位置は、その化学構造によって異なり、ミセル表面に溶解し易いもの、コアに溶解し易いものの違いがある。これらの違いは τ 、 a_N の値に影響するはずである。同様にこれらの値は界面活性剤の種類や水溶液中でのミセルの水和状態等にも関係する。

本研究は τ の絶対反応速度論による解析方法を提案した後、イオン性界面活性剤として SDS を用い、そのミセル内におけるプローブの運動を解析し、可溶化位置との関係を明らかにしたものである。また非イオン性界面活性剤 ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{21}\text{OH}$, 21 ED) ミセルの親水基の部分の水和についても研究している。スピンプローブとしてはニトロキンド型の5種の化合物を用いている。

τ は Kivelson の理論より導かれる式を用いて計算し、従来 Debye-Stokes-Einstein の式により媒体の粘度 η と関係付けられていたものを絶対反応速度論で解析している。これによって種々の溶媒中の τ を測定し、また水、ドデカン及び SDS ミセル内におけるプローブの τ の温度変化を調べている。次に 21 ED の親水基であるポリオキシエチレン基のモデル化合物として、分子量1000のポリエチレングリコール

(PEG 1000) を用い、21 ED-H₂O, PEG 1000-H₂O の系において τ と濃度との関係を調べた結果からミセル内での水和の起る比率が計算されている。PEG 1000 水溶液中での温度依存性を調べ、PEG の水和を検討した結果では $\log(\tau)$ と $1/T$ には直接関係がみられた。この過程で水には PEG 分子に水和した不凍水と凍結可能な水が存在することがわかった。

このように本論文は SDS ミセル中のステアリン酸の運動をスピンプローブ法を用いて調べ、スピンプローブの回転の活性化エントロピーの異常性を指摘し熱力学的な解析を行ったものである。また非イオン性界面活性剤の濃厚水溶液についても研究し、氷点下における水和についても新たな知見を得ている。

これらの成果は物理化学の分野に新しい知見を加えたのみならず生物化学や生物物理学の分野におけるこの問題の進歩に資する処が大きいものと思われる。参考論文はいずれもラジカルの物理化学に関するものですぐれた成果をあげている。よって本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。