

氏 名 ボッセフ ドブリン ペトロフ
Bossev, Dobrin Petrov
 学位(専攻分野) 博 士 (理 学)
 学 位 記 番 号 理 博 第 2128 号
 学位授与の日付 平成 11 年 11 月 24 日
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
 研究科・専攻 理 学 研 究 科 化 学 専 攻
 学位論文題目 ^1H and ^{19}F NMR Study of the Counterion Effect on the Micellar Structures
 Formed by Tetraethylammonium and Lithium Perfluorooctylsulfonates
 (パーフルオロオクチルスルホン酸の静的・動的会合体構造に及ぼす親水性リ
 チウムと疎水性テトラエチルアンモニウム対イオン効果の ^1H -, ^{19}F -NMR研究)

(主 査)
 論文調査委員 教 授 中 原 勝 教 授 小 林 隆 史 教 授 佐 藤 直 樹

論 文 内 容 の 要 旨

両親媒性界面活性剤の自己会合体であるミセルは生体膜のモデルと考えられ、分子間相互作用と構造の解明に興味を持たれている。フッ素系陰イオン性界面活性剤の代表である、パーフルオロオクチルスルホン酸(FOS⁻)は親水性の対イオン(Li⁺)のとき、球状ミセルを形成し、疎水性対イオン(4級アンモニウムイオン)のとき、紐状ミセルに構造を変える。その結果として、球状ミセル溶液の粘度は水の粘度とほぼ同じであるのに対し、紐状ミセルの粘度は数万倍に達することが知られている。この転移の原因は疎水性対イオンのミセル表面への結合によると考えられているが、これを分子レベルで明らかにした研究例はない。

申請論文ではリチウムパーフルオロオクチルスルホン酸(LiFOS)とテトラエチルパーフルオロオクチルスルホン酸(TEAFOS)について、静的・動的NMRスペクトルの系統的研究を行っている。申請論文の第1部ではLiFOSとTEAFOSの単一系について、ケミカルシフトと自己拡散係数が測定されている。これらの測定から、界面活性剤それぞれのミセル生成臨界濃度(cmc)、TEAイオンのFOSミセルへの結合数、ミセルの会合数、ミセルの動的構造が調べられている。濃度がcmc以下では、LiFOSとTEAFOSの ^{19}F のスペクトルが同じであることから、溶液中のFOSモノマー状態には差がないことを明らかにしている。濃度がcmc以上のスペクトルの解析では、LiFOSのミセルとモノマーの交換速度が速いため平均化されたスペクトルが観測されることを見出している。TEAFOS系ではミセルとモノマー間の交換が遅く、モノマーとミセルに分裂したピークが観測されている。これらのことは、LiFOSとTEAFOSの動的ミセル構造に相違があることを明確に示している。ミセルの拡散係数は、LiFOS系(30℃)で $5.7 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、TEAFOS系では $8.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と決定された。この自己拡散係数の大きな差から、LiFOSのミセルよりもTEAFOSのミセルの方が大きな構造体であることを明確にしている。TEAFOS系においては、モノマー、小会合体、ミセルの3状態共存モデルを提唱し、ミセルへの対イオン結合率が80%に達することを明らかにし、この高い値が紐状ミセルの形成要因であることを示している。一方、Li系のFOS拡散係数はモノマー状態にあるcmc以下の濃度では一定で変化せず、cmc以上のミセル状態では濃度依存することを示し、これによってcmcの値を決定している。自己拡散係数とケミカルシフトの測定によって決定されたcmc値は、LiFOSで7.16 mM、TEAFOSで1.10 mMで、他の方法(電気伝導度と表面張力)で求められた文献値とよい一致を示している。これほど低いcmcの値がNMRによって求められた例はほとんどなく、この方法は高感度NMR法として広く利用される可能性があることを示している。LiFOS系で求められた会合数は1ミセル当たり36分子となり、球状ミセルとして期待される数値35~50とよく合致することを示している。

これらLiFOSとTEAFOS単一成分系NMRスペクトルの対イオン、FOSモノマー、ミセルの静的・動的構造の研究を基礎にして第2部では、LiFOSとTEAFOSの混合系が研究されている。混合比を連続的に変えることによって得られたス

ベクトルの解析から、TEAFOS が LiFOS と異なるミセル構造を作る原因の解明に成功し、対イオンの疎水性の相違によって生じた、ミセル表面の電気二重層構造の違いに原因があるとしている。

混合系の溶液粘度は、Li 比が増すと単純に減少するのではなく、逆に Li 比率 0.5 付近まで純 TEAFOS 系の値より大きく増加し、以後急激に減少して、純 LiFOS 系の値に等しくなる。対応する混合比で TEA のケミカルシフトを測定し、Li 比が 0.6 まで、TEA イオンの束縛の程度が強くなっていることを明らかにしている。ミセル状態の FOS のピークは Li 比 0.6 までシフトせず、これ以上では徐々に小さなミセル構造体となる方向にシフトすることを示している。一方、TEA の拡散係数は、Li 比が増すと減少し、比率 0.6 で最小値となった後増加に転じる。FOS ミセルの拡散係数は Li 比 0.6 まで一定で、それ以上で増加したのち、比率 0.9 以上で一定となる。これらの測定から、ミセル表面電荷の中和に働く TEA イオンの結合率が求められている。Li 比が増すとこの結合率は増え、比 0.6 以上で結合率は 1 となる。これは TEA の 100% 結合を意味し、強い選択性があることを発見している。さらに、Li 比 0.6 以下では拡散係数からの結合率はケミカルシフトからのそれより常に高いことを示している。これは、ケミカルシフトがミセル表面の極く近傍にある TEA イオンの結合率を示すのに対し、拡散係数からのそれはミセル電荷の中和に関与する全ての TEA イオンが含まれるためである。次に、ミセル表面の電荷の中和が TEA イオンの単分子吸着した静電的・化学的結合層 (Stern 層) と静電的な拡散二重層からなるとし、結合率を使って Stern 層と拡散層中にある TEA イオンの濃度をそれぞれ求めている。その結果、Stern 層中の TEA イオンの結合率は 45% で、この値は Li 比 0.55 まで一定に保たれることを明らかにした。これ以上の Li 比では TEA イオンの濃度が不足するため、TEA イオンによるミセル表面上の Stern 層の飽和被覆を保てなくなることを明らかにしている。これは、Li イオンより TEA イオンがミセル表面に選択的に強く結合することをはじめて明らかにしたことになる。すなわち、LiFOS と TEAFOS の混合系では FOS ミセル表面が Stern 層として TEA イオンによって優先的に覆われ、拡散層でのみ Li イオンによって TEA イオンの置換がおきる電気二重層モデルを提唱している。さらに、この混合系の溶液粘度が最大を示した Li 比 0.5 は、TEA イオンによって Stern 層の飽和被覆が保たれる限界の Li 比 0.55 とほぼ等しく、疎水性対イオン TEA の存在によって引き起こされる紐状ミセル構造体生成には、疎水性イオンがミセル表面を直接被覆することが必須の条件であることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

炭化水素系に比べ疎水性の強いフッ素系陰イオン性界面活性剤の代表例として選ばれたパーフルオロオクチルスルホン酸 (FOS) は、対イオン種 (親水的 Li^+ 、疎水的 TEA^+) によってミセル構造が劇的に変化 (球形→紐状) する特性を持ち、この原因が未解決の問題として注目されていた。原因はミセル表面への対イオン結合力の差ではないかと考えられていたが、従来用いられてきた方法ではその表面構造を分子レベルで明らかにすることはできなかった。申請論文では高感度 ^{19}F 、 ^1H NMR 分光法を適用し、ミセルの電気二重層の構造解析に成功し、今日まで不明であった対イオンの結合力と構造を初めて定量的に解明し、微視的なミセル表面における電気二重層構造の提唱に至った、極めて独創性の高い研究であると評価した。

申請論文では、高分解能 NMR と粘性係数の測定から、LiFOS では球形ミセルが、TEAFOS では cmc (臨界ミセル濃度) 以上でモノマーと紐状ミセルの中間にオリゴマー的集合体と紐状ミセルが、混合系では Li^+ の割合に応じて両者間の構造転移が起こることを明らかにした。また、混合系では対イオンの性質の相違による選択的対イオン結合が起こることも明らかにしている。これらはミセルの構造、ミセル表面の電気二重層構造への対イオン効果の研究に著しい進歩をもたらすものとして評価できる。

特に注目される混合ミセル系の申請論文についての評価は以下のとおりである。ある濃度まで Li^+ 比が増すと一般的に考えられるミセル構造体とは異なった構造体に変化することを NMR のケミカルシフトと拡散係数の測定結果から発見している。これは、混合系の FOS ミセルへの Li^+ と TEA^+ の競争吸着において、 TEA^+ が選択的に直接ミセル表面に吸着するためであることをケミカルシフトの量論的解析から初めて明らかにしたことを意味する。そして、この結果はミセルと対イオン拡散係数を合理的に説明する基礎ともなっている。 Li^+ 比が増すと、ミセル構造が通常とは異なった構造体に移る原因の解明は、ケミカルシフトによる TEA^+ の選択的吸着量の測定により可能となったものであり、新たな NMR 的研究法として特筆されるべきものと判定される。また、全対イオン濃度に占める直接結合量の決定は、NMR 的にはもちろん、これま

で明らかにされたことのないミセル表面の電気二重層構造の提唱と拡散二重層内における混合対イオン分配挙動の解明に至っており、極めて斬新な内容である。また、解析方法もミセル系への NMR 法適用の有用性に留まらず、新たな応用を示唆する論文であると判定される。

以上のように、フッ素系陰イオン性界面活性剤ミセル構造が対イオン種によって転移する原因を対イオンの特異的吸着力の違いによるものとして解明し、その結果もたらされたミセル表面電気二重層構造を提唱した本論文を博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認めた。

なお、主論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について諮問を行った結果、合格と認めた。