

氏名・(本籍)	べっ しよ こう たろう 別 所 光太郎
学位の種類	博 士(理 学)
学位記番号	理 第 1 1 2 7 号
学位授与年月日	平成 11 年 1 月 20 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
研究科, 専攻	平成 9 年 3 月 31 日 東北大学大学院理学研究科 (博士課程後期 3 年の課程) 化学専攻退学
学位論文題目	シリカー水界面に形成される界面活性剤分子集合体の構造と性質
論文審査委員	(主査) 教授 寺 前 紀 夫 教授 伊 藤 翼, 齋 藤 紘 一

## 論 文 目 次

第 1 章 序論

第 2 章 界面活性剤分子の水溶液中における会合挙動とシリカー水界面への吸着挙動

第 3 章 シリカー水界面に形成される界面活性剤分子集合体の分光学的解析

第 4 章 シリカー水界面に形成される界面活性剤分子集合体の物質捕集特性

第 5 章 シリカー水界面に形成される界面活性剤分子集合体における溶質分子の動的挙動

第 6 章 シリカー水界面に形成される界面活性剤分子集合体の分析化学的应用

第 7 章 総括

# 論文内容要旨

## 第1章 序論

一定の秩序構造を有する分子集合体においては、分子の性質は規則的な分子の配向、配列、集合状態などの影響を受け、溶液中など通常の条件では観測されない多くの性質が発現される。このため、分子の集合構造を利用した化学機能系の設計が注目され始めている。

本研究では、親水性固体のシリカと水の界面において自己組織的に形成される界面活性剤分子集合体に注目し、その構造と分子の存在環境、反応環境としての集合体の性質について多方面から検討を行った。

## 第2章 界面活性剤分子の水溶液中における会合挙動とシリカー水界面への吸着挙動

界面活性剤分子のポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテル (Triton X-100), ポリオキシエチレン(40)オクチルフェニルエーテル (Triton X-405) について、細孔径の異なる数種類のシリカ吸着体と水の界面への吸着挙動を種々の条件下で調べた。

親水基が短い Triton X-100 のシリカー水界面への吸着において、水相中の界面活性剤濃度が一定濃度に満たない条件下では吸着量はほとんど増大しないが、この濃度を越えると吸着量が急激に増大することが明らかになった。このような特徴的な吸着挙動は、上記の濃度を境に界面において分子集合体が形成され、集合体の形成がさらに界面吸着を促進することを示すと解釈可能である。シリカー水界面における集合体形成の始まりに対応づけられる上記の界面活性剤濃度が、水溶液中で分子集合体(ミセル)が形成されはじめる臨界ミセル濃度に比べて低いことから、界面における集合体形成がバルク水溶液中におけるミセル形成よりもエネルギー的に有利な過程であることが明らかになった。

水相の pH, 界面活性剤の親水基の長さ, シリカ吸着体の細孔サイズなどにより、吸着量が増大し始める濃度や飽和吸着量が大きく異なることが示された。これらの結果から、これらの因子がシリカー水界面における分子集合体の構造や形成過程に影響を与えていることが示唆された。

本章では、水溶液中における界面活性剤分子の集合体形成に伴う分光学的特徴についても評価を行い、紫外可視吸光度法、蛍光プローブ法、<sup>1</sup>H-NMR法などの分光学的手法が水溶液中における界面活性剤分子の会合挙動を精度よく観測できることなどを明らかにした。

## 第3章 シリカー水界面に形成される界面活性剤分子集合体の分光学的解析

第2章の検討により有用性が示された<sup>1</sup>H-NMR法や蛍光法などの分光学的手法をシリカー水界面に吸着した界面活性剤分子の状態解析に適用した。その結果、シリカー水界面に吸着した Triton X-100 分子が、疎水性の炭化水素部位の分子間会合を通して集合体を形成していることが明らかになった。また、炭化水素鎖の会合により形成される疎水性を帯びた領域の局所構造は、吸着体の細孔サイズや界面活性剤分子の吸着量などにほとんど依存しないことが示唆された。

蛍光プローブ分子のピレンの励起状態におけるエキシマー生成ダイナミクスの解析により、界面において形成される分子集合体の平均会合数を算出した。Triton X-100 分子の大きさに比べて十分に大きく平滑な表面と見なすことができる孔径 1000 Å のシリカ細孔内においては、吸着量と共に集合体の会合数が段階的に変化することが明らかになり、集合体全体の構造が分子の吸着量と共に変化することが示唆された。一方、分子集合体と同程度の大きさとなる可能性が考えられる平均孔径 30 Å のシリカ細孔内においては、形成される集合体の会合数が孔径 1000 Å のシリカ細孔内において形成される集合体の会合数に

比較して小さく、大きな会合数の集合構造の生成が立体的制約により妨げられていることが明らかになった。これらの結果は、集合体全体の構造が細孔の大きさや界面活性剤の吸着量などにより変化することを示している。

以上の分光学的解析の結果から、シリカー水界面における分子集合体全体の構造は界面活性剤分子の吸着量や吸着体の細孔の大きさなどの因子の影響により大きく変化するが、炭化水素鎖間の会合の局所構造はほとんど変化しないという本集合体の持つ構造上の二面性が明らかになった。

#### 第4章 シリカー水界面に形成される界面活性剤分子集合体の物質捕集特性

界面活性剤分子が集合体を形成することによりはじめて発現される重要な性質の一つである水溶液中の溶質分子の取り込み特性を定量的に評価した。

シリカ上の Triton X-100 分子集合体への疎水性ピレン分子の可溶化定数の吸着量依存性は、会合数の吸着量依存性と非常に類似性を示し、分子集合体全体の構造が分子の可溶化機能の発現に密接に関連していることが明らかになった。単一のシリカ吸着体においては、会合数が大きくなるほどピレンの可溶化定数も大きくなることから、会合数の増大は集合体全体の構造が炭化水素鎖間の会合がより有効に働くような構造に変化することに対応すると考えられる。一方、両親媒性化学種のピレンスルホン酸イオン (PSA) の集合体への取り込みにおいては、飽和吸着量付近で可溶化定数が減少するというピレンの可溶化とは全く異なる特徴が観測された。蛍光スペクトルによる検討から、PSA は集合体と水相の界面付近に吸着することにより集合体中に捕捉されていると考えられることから、飽和吸着量付近における PSA の可溶化定数の減少は、この吸着量領域において分子集合体がより大きな構造に変化し集合体相の比表面積が小さくなることに関連づけて説明可能であった。

一方、Triton X-405 により形成される集合体においては、可溶化定数の吸着量依存性において上記とは異なる特徴が観測された。低吸着量領域では吸着量と共にピレンの可溶化定数も増大し、この領域においては上記と同様に、吸着量の増大と共に吸着分子疎水鎖間の会合がより有効に働くようになることを示すとして解釈可能であった。しかし、一定の吸着量を境にピレンの可溶化定数が急激に減少するという点で Triton X-100 から形成される分子集合体と全く異なっていた。この結果は、この吸着量をこえてシリカ上に吸着した Triton X-405 分子は炭化水素鎖間の会合に関与せず単分散状態として存在していると考えられることにより説明可能であった。

#### 第5章 シリカー水界面に形成される界面活性剤分子集合体における溶質分子の動的挙動

集合体中における溶質分子の動的挙動を時間分解蛍光法により解析した。1,3-ビス(1-ピレニル)プロパン (Py(3)Py) の分子内エキシマー生成速度の解析の結果、Triton X-100 がシリカー水界面で形成する分子集合体中における疎水性のピレニル基の運動性は水やアルカンなどの溶媒中に比較して強く妨げられていることが明らかになった。単一のシリカ吸着体においては、界面活性剤分子の吸着量が大きく異なってもピレニル基の拡散速度はほぼ一定であった。ここで、第3章の検討から明らかにされた本集合体における構造上の特徴を考えると、溶質分子の運動性は主に分子の極近傍の局所的会合構造により決定づけられることが示唆され、集合体全体の構造は溶質分子の運動性に対して大きな影響を与えないことが明らかになった。

シリカー水界面において飽和吸着量付近で形成される分子集合体が界面に対して異方性を持った二分子層状の構造と推定されることを考慮し、集合体中におけるペリレン分子の界面内方向、および界面外方向の回転拡散過程を時間分解蛍光偏光解消法により評価した。その結果、集合体内におけるペリレン分子は界面内、面外いずれの方向にも比較的自由に回転可能であることが明らかになった。この

特徴はアルキル結合シリカや有機溶媒などの疎水性の媒質と水の界面に吸着した両親媒性分子が、親水基の強い水和により界面面外方向にはほとんど回転できないことと対照的である。本系における上記の特徴は、溶質のペリレン分子が集合体内部の疎水性の層に溶解した状態として近似可能であり、溶質分子の特定部位とシリカや水相の間に相互作用はほとんど働かない特異的な分子環境に基づくと考えられる。

## 第6章 シリカー水界面に形成される界面活性剤分子集合体の分析化学的応用

前章までの検討により明らかにされた本集合体の構造上の特徴、および化学物質の存在環境、反応環境としての特徴をふまえ、微量化学成分の分離濃縮の媒質として本分子集合体を適用する可能性について検討を行った。

水溶液中の微量金属イオンを界面活性剤ミセル内での錯生成反応を利用して疎水性錯体に変換し、その後シリカ上の界面活性剤集合体相に捕集する手法を考案し、キレート試薬として水に不溶性の1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (Hpan)、金属イオンとして Ni(II)、Zn(II) を選択して種々の検討を行った。その結果、Ni(II)、Zn(II) とも無電荷錯体の  $\text{Ni(pan)}_2$ 、 $\text{Zn(pan)}_2$  の形で少量のシリカ上に捕集可能であることが示された。特に、Ni(II) については界面活性剤ミセル水溶液中での錯生成反応により、従来の溶媒抽出法に比較して短い反応時間で  $\text{Ni(pan)}_2$  錯体を生成可能であることが明らかになった。

## 第7章 総括

本研究ではシリカー水界面において形成される界面活性剤分子集合体の構造と性質について多くの重要な知見を得た。特に、界面への吸着量変化に伴う集合構造の可逆的な変化や、吸着体細孔内の空間サイズに依存した構造と性質の変化などの特徴は本分子集合体系に固有の特性である。これらの特性を利用することにより、分子の集合構造を利用した各種化学機能系の構築にも新しい展開が期待される。

## 論文審査の結果の要旨

親水性固体のシリカと水の界面において自己組織的に形成される界面活性剤分子集合体の構造上の特徴と分子の存在環境、反応環境としての集合体の性質について多方面から検討を行った。

非イオン性界面活性剤のポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテルおよびポリオキシエチレン(40)オクチルフェニルエーテルについて、細孔径の異なる数種類のシリカ吸着体と水の界面における集合体形成挙動を解析した。界面活性剤分子の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルや界面活性剤相に可溶化したピレンの蛍光スペクトルなどから、シリカ-水界面に吸着した界面活性剤分子が炭化水素基の分子間会合を通して集合体を形成していることが明らかになった。また、炭化水素鎖の会合により形成される領域の局所構造は、吸着体の細孔サイズや界面活性剤分子の吸着量などの因子にほとんど依存しないことが示唆された。一方、ピレンの蛍光減衰曲線の解析により決定された分子集合体の平均会合数は細孔の大きさや界面活性剤の吸着量などに依存して大きく変化することが示され、集合体全体としての構造は吸着量などと共に変化することが分かった。

シリカ-水界面の界面活性剤分子集合体は水溶液中の疎水性化学種や両親媒性化学種を高濃度に取り込むことが明らかになった。物質捕集媒体としての集合体の特性は、シリカの細孔サイズや界面吸着量などの変化に伴う集合体全体の構造変化と関連づけて説明可能であった。また、集合体内に存在する疎水性溶質分子は界面に対し面内、面外いずれの方向にも拡散や回転拡散などの分子運動が可能であるが、その速度は水やアルカンなどの低粘性溶媒中に比較して非常に遅いことが時間分解蛍光法により明らかになった。これらの分子運動における特徴は、疎水性の溶質化学種が集合体内部の炭化水素領域に溶解した状態として存在していることに基づくと考えられる。

以上の構造および性質上の検討結果をふまえ、微量化学成分の分離濃縮の媒質として本分子集合体を適用する可能性について検討を行い、水溶液中の微量金属イオンを疎水性錯体の形でシリカ上の界面活性剤相に捕集する分離濃縮手法を開発した。

以上の研究成果は論文提出者が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、別所光太郎提出の論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。