報 文

ミセル内基質の酸化安定性に関する研究 (第 3 報)^{注1)}*p*-イソプロピルベンズアルデヒドの酸化安定性と
ミセル構造との相関

佐藤 孝俊*・斎藤 好廣*・穴沢 一郎**

* 日本大学理工学部薬学科 (東京都千代田区神田駿河台 1-8)

** 日本大学生産工学部工業化学科 (千葉県習志野市泉町 1-2-1)

Studies on the Oxidation Stability of Substrates in Micelle. III.

The Correlation between the Oxidation Stability of *p*-Isopropylbenzaldehyde and Micellar Structure

Takatoshi SATO*, Yoshihiro SAITO*, and Ichiro ANAZAWA**

* Department of Pharmacy, College of Science & Technology, Nihon University (8, Kanda Surugadai, 1-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo)

** Department of Industrial Chemistry, College of Industrial Technology, Nihon University (1-2-1, Izumi-cho, Narashino-shi, Chiba)

The effects of micellar structure on the oxidation of *p*-isopropyl benzaldehyde (PBA) in aqueous solutions of the nonionic surfactants were investigated. The micellar aggregation number was determined with a low-angle light-scattering photometer while the determination of micellar shape and volume were made by measuring viscosity.

The summary of the results is shown below.

- 1) The micellar aggregation number decreased with the increase in the oxyethylene chain length of the nonionic surfactants.
- 2) The micelle was spherical and the micellar volume remained approximately the same regardless of the oxyethylene chain length of the nonionic surfactants.
- 3) The binding site of PBA within micelles was the core of any of the nonionic surfactants.
- 4) The oxidation of PBA in the micellar system was inhibited with the increase in the oxyethylene chain length of the nonionic surfactants.

Since the micellar core having a few aggregation number had a few hydrocarbon chain, the hydrophobic bond between oxygen and hydrocarbon decreased. Consequently, it was presumed that the oxygen concentration of such micellar cores was low.

From these results, the oxidation of PBA was inhibited with the increase in the oxyethylene chain length of the nonionic surfactants, this reason was thought to be due to the solubilization of PBA in the core having a lower oxygen concentration.

1 結 言

著者らはポリ(オキシエチレン)系非イオン界面活性剤が形成するミセル内ベンズアルデヒド誘導体 (BA 誘導体と略す) の酸化安定性及び BA 誘導体に対する酸化防止効果について検討してきた^{1)~3)}。その結果、これ

ら BA 誘導体の酸化安定性及び酸化防止効果には、基質のミセル内可溶性部位が関与することを明らかにした。Fendler⁴⁾ はミセル触媒としての効果は、ミセルの大きさや幾何学的構造により敏感に変化する場合があるため、会合数及び会合状態に関する情報は、データを解釈する上でぜひ必要なものであると報告している。

そこで、本報ではポリ(オキシエチレン)系非イオン

注1) 前報: 油化学, 32, 38 (1983)

界面活性剤のミセル形状, ミセル容積, 会合数などを調べ, ミセル内 *n*-イソプロピルベンズアルデヒド (PBA と略す) の酸化安定性に及ぼすミセル構造の影響について検討した。

2 実 験

2.1 試 料

ポリ(オキシエチレン)系非イオン界面活性剤は, 日光ケミカルズ社製のオキシエチレン単位の平均付加モル数 25, 45, 55 を有するポリ(オキシエチレン)モノステアレート (PMS-*n* と略す。*n* は平均付加モル数) である。これらの界面活性剤と PBA はすべて前報³⁾に従い精製して用いた。その他の試薬は和光純薬工業社製の特級品をそのまま用いた。なお, 精製水は蒸留水を 2 回脱イオン化して使用した。

2.2 装 置

表面張力計, 濁度計及び HPLC などの装置ならびに測定条件は前報³⁾と同様である。粘度の測定にはキャノンフェンスケ型粘度計を用いた。また, ミセル量は東洋曹達工業社製の低角度光散乱光度計 LS-8 (LS と略す) を用いて測定した。LS の光源は He-Ne レーザー, 波長は 633 nm, 散乱角度は 5° である。また, 屈折率の濃度変化は昭和電工社製の示差屈折計 SE-11 (RI と略す) を用いて測定した。

2.3 ミセル量の測定法

Kaye ら⁵⁾の考え方を基に開発された LS を用い, 高木らはポリペプチドの分子量測定を行っている⁶⁾。著者らはこの報告を参考に, フロー系にてミセル量を測定することを試みた。すなわち, Fig.-1 に示すフローダイヤグラムを組み, この系に 0.7 ml/min の速度で純水を流す。種々の濃度の PMS-*n* 水溶液を注射筒にて 6.0 ml/min の速度でループインジェクターに注入する。移動相の純水と PMS-*n* 水溶液は前方に取りつけた 0.22 μm のフィルターにより精製され LS に続き RI に入る。配管 (内径 0.2 mm) 中で移動相と試料とが互いに一部拡散し合うが, 試料注入量を調整することにより, Fig.-2 に示す台形状のクロマトグラムを得ることができた。ここで, RI 及び LS で検出されるクロマトグラムのベースラインからの高さをおおの h_{RI} , h_{LS} とす

A: Liquid chromatographic pump, B: Sample injector with a sample loop of 6ml internal volume, C: Teflon filter with pore size of 0.22μm, D: LS, E: RI, F: Waste bottle, G: Recorder

Fig.-1 Diagram of LS and RI mobile-phase lines.

Fig.-2 Chromatograms of LS and RI.

る。

2.4 粘度の測定

粘度は 0.5~2.0 (wt/vol%, 以下同様) にわたる濃度の PMS-*n* 水溶液をつくり, 油脂分析法⁷⁾に従い 40°C にて測定した。

2.5 ミセル内可溶化部位

PBA のミセル内可溶化部位の決定は前報³⁾に従い, 溶解度法及び紫外吸収スペクトル法により行った。

2.6 酸化速度の測定

PMS-*n* 水溶液中 PBA の酸化安定性は前報³⁾と同様の方法で行った。なお, PMS-*n* 濃度は 10^{-3} M^{注2)} である。また, PBA の酸化反応速度 (*k*) は前報³⁾の擬一次速度式により求めた。

3 結果・考察

3.1 ミセル量の算出

散乱粒子の大きさが用いた波長の 1/20 以下の場合にミセル量は下記の Debye 式を用いて求めることができる⁸⁾。

$$\frac{H(C - C_{cmc})}{R_\theta - R_{\theta_{cmc}}} = \frac{1}{M} + 2B(C - C_{cmc}) \quad (1)$$

ここで, *C* は PMS-*n* 濃度 (%), C_{cmc} は PMS-*n* の cmc (%)^{注3)}, R_θ と $R_{\theta_{cmc}}$ はおのおの *C*, C_{cmc} における還元散乱強度, *M* は PMS-*n* ミセルの重量平均分子量, *B* は見掛けの第 2 ビリアル係数である。なお, *H* は式 (2) で表される。

$$H = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N\lambda_0^4} \quad (2)$$

ここで, n_0 は溶媒の屈折率, (dn/dc) は PMS-*n* 水溶液の屈折率の濃度こう配, *N* はアボガドロ数, λ_0 は入射光の真空中での波長 (cm) である。

Fig.-2 に示した h_{RI} , h_{LS} はおのおの次式で表すことができる⁹⁾。

注 2) ミセル系と呼ぶ。

注 3) 表面張力法により PMS-25 及び PMS-45 では 0.008 %, PMS-55 では 0.014% 付近に cmc を認めた。

$$h_{RI} = k_1 \cdot C \quad (3)$$

$$h_{LS} = k_2 \cdot R_\theta \quad (4)$$

ここで, k_1, k_2 は定数である。

式 (3), 式 (4) を式 (1) に代入すると式 (5) が得られる。

$$\frac{Hk_2(h_{RI}^0 - h_{RI}^{0c})}{k_1(h_{LS}^0 - h_{LS}^{0c})} = \frac{1}{M} + 2B(C - C_{cmc}) \quad (5)$$

ここで, h_{RI}^0 及び h_{RI}^{0c} はおのの C, C_{cmc} における RI のクロマトグラムの高さ, h_{LS}^0 及び h_{LS}^{0c} はおのの C, C_{cmc} における LS のクロマトグラムの高さである。

Hk_2/k_1 を K とおくと式 (5) は式 (6) となる。

$$\frac{K(h_{RI}^0 - h_{RI}^{0c})}{(h_{LS}^0 - h_{LS}^{0c})} = \frac{1}{M} + 2B(C - C_{cmc}) \quad (6)$$

なお, K は装置及び溶媒-溶質に固有な定数であり分子量既知の物質を校正物質として式 (7) によりその値を求めることができる¹⁰⁾。

$$K = K_0 \cdot \left[\frac{(dn/dc)}{(dn/dc)_0} \right] \quad (7)$$

ここで, K_0 及び $(dn/dc)_0$ はおのの校正物質に対する値である。著者らは標準ポリエチレングリコール (分子量: 8.6×10^4) を用いて K を求めた。したがって, $K(h_{RI}^0 - h_{RI}^{0c})/(h_{LS}^0 - h_{LS}^{0c})$ と $(C - C_{cmc})$ についてプロットし, 直線の切片の逆数より M を求めることができる。本法は h_{RI} と h_{LS} との比を求めるだけでミセル量を得ることができ非常に簡便な方法である。

PMS- n 水溶液に対する Debye プロットを Fig.-3 に示す。また, Table-1 には求めた K, M 及びミセル会合数 (A_n と略す) を示す。

n 数の増加とともに会合数は減少する傾向が認めら

Fig.-3 Debye plots for aqueous solutions of PMS- n .

Table-1 Summary of light-scattering results.

PMS- n	$K \times 10^5$	$M \times 10^{-4}$	A_n
PMS-25	1.17	12.25	89
PMS-45	1.20	11.22	50
PMS-55	1.20	8.52	32

れ, ポリ(オキシエチレン)系非イオン界面活性剤に対する従来の報告¹¹⁾と同様の結果を得た。

このことにより, 本法の妥当性が推測できる。

3.2 ミセルの形状・容積

ミセル量がおおよそ 10 万以下の場合には球状ミセルを形成するといわれている⁸⁾。そこで, 球状粒子の分散系に適用される下記の理論粘度式¹²⁾により, PMS- n ミセルの形状及びミセル容積について検討した。

$$\eta_{rel} = 1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2 \quad (8)$$

$$V = \frac{\phi}{C} \quad (9)$$

ここで, η_{rel} は PMS- n 水溶液の相対粘度, ϕ は PMS- n の容積分率, V は PMS- n 1 g が純水中で占める実効容積 (ml/g), C は PMS- n 濃度 (%) である。 V と C についてプロットしたところ Fig.-4 に示すような直線関係を得た。また, V は C によりほとんど変化しないことから, PMS- n 濃度がおおよそ 2% までは n 数にかかわらず球状ミセルを形成しているものと推察される¹³⁾。

Fig.-4 Plots of V vs. PMS- n concentration.

また, PMS- n ミセルを水和した球状ミセルと考えた下記の式を用いてミセル 1 個の実効容積を求めた¹³⁾。

$$M = \frac{v \cdot N}{V} \quad (10)$$

$$v = \frac{4\pi a^3}{3} \quad (11)$$

ここで, v はミセル 1 個の実効容積 (ml), a はミセル半径 (cm) である。Table-2 に計算した諸量を示す。これにより, PMS- n のミセルは n 数にかかわらずほぼ同じ大きさであることが認められ, ポリ(オキシエチレン)系非イオン界面活性剤に対する従来の報告¹⁴⁾と同様の結果を得た。

Table-2 Micellar shape of PMS- n .

PMS- n	V (ml/g)	$a \times 10^8$ (cm)	$v \times 10^{20}$ (ml)
PMS-25	2.72	50.9	55.3
PMS-45	3.31	52.8	61.7
PMS-55	3.81	50.5	53.8

3.3 ミセル内 PBA の可溶化部位

PBA に対するミセル相とバルク相間の分配定数 (K_m)

及びマントル層⁴⁾とコア部間の分配比 (R) を前報³⁾の式に従い求めた。その結果を **Table-3** に示す。

Table-3 Distribution constants of micelle/bulk (K_m) and mantle/core (R) for PBA.

PMS- n	K_m	R
PMS-25	0.37	0.023
PMS-45	0.40	0.042
PMS-55	0.44	0.051

K_m 値より PMS- n の n 数が増加するにつれ、ミセル相への PBA の可溶化量が増大することを認めた。 R 値はいずれも非常に小さな値であり、これらのことより、 n 数にかかわらず PBA はミセルの無極性環境に可溶化するものと推察される。なお、前報³⁾に従い紫外吸収スペクトル法により PBA のミセル内可溶化部位の検討も行ったが、 n 数の違いによる極大吸収波長 ($\lambda_{\max}$) の相違は認められず、いずれの PMS- n 水溶液中においても前報³⁾の PMS-40 と同じ値 ($\lambda_{\max}$: 258 nm) を示した。これらのことより、PBA は n 数にかかわらずほぼコア部に可溶化しているものと推察できる。

3.4 ミセル内 PBA の酸化速度

PMS- n ミセル系における PBA の酸化安定性を **Table-4** に示す。

Table-4 Oxidation rate constants (k) of PBA in aqueous solutions of PMS- n (10^{-3} M) at 40°C.

PMS- n	Rate constant $k \times 10^{-4} (\text{h}^{-1})$
PMS-25	43.8
PMS-45	29.2
PMS-55	4.1

PMS- n の n 数が増加するにつれ、ミセル内 PBA の酸化安定性は高まる傾向にあり、特に PMS-55 の k は PMS-25 のおよそ 1/10 であり、酸化に対し安定性を示した。

以上のようにミセル系で PBA の酸化安定性は n 数の増加にともない高まることが分かった。先に著者らはベンズアルデヒドは PMS- n の n 数の増加にともない酸化安定性が高まることを明らかにし、その理由として嫌気性条件下にあるマントル層へ可溶化する割合が増すためと報告¹⁾した。しかし、PBA の可溶化部位は PMS- n の n 数にかかわらずほとんど好気性条件下にあるコア部

注 4) 前報³⁾に従い、ミセルコア部をとりまくポリ(オキソエチレン)の親水部をマントル層と呼ぶ。

であり、上述のベンズアルデヒドに対する考え方は適用できない。PMS- n のミセルは n 数の増加にともない会合数が減少する。しかし、ミセルの形状及びミセルの大きさにさほど違いは認められない。したがって、会合数の違いが PBA の酸化安定性に影響を及ぼすものと推察される。

高阪ら¹³⁾はアルキル鎖の長い界面活性剤ほど酸素の溶解度は増大するがその理由として、コア部で酸素が選択的に炭化水素鎖と疎水結合するためと報告している。

また、先に著者らはコア部外周を形成するマントル層は外界からの酸素の侵入に障壁を形成すると報告した。すなわち、ミセルはコア部では酸素濃度が高く、マントル層では酸素濃度が低い不均質な分布をなしているものと推測できる。したがって、会合数の多いコア部はより酸素濃度が高まり、逆に会合数の少ないコア部は酸素濃度が低下することが推察できる。このことは、PMS- n の n 数の増加とともに会合数が減少するためコア部の酸素濃度の低下をもたらし、また、マントル層は酸素の侵入に対して障壁効果が高まることを意味する。したがって、会合数の少ないミセル系ではコア部に可溶化した PBA の酸化安定性が高まるものと推察した。

(昭和 58 年 3 月 2 日受理)

文 献

- 1) 佐藤孝俊, 斎藤好廣, 穴沢一郎, 油化学, **29**, 915 (1980)
- 2) 佐藤孝俊, 斎藤好廣, 穴沢一郎, 日化, **1982**, 120
- 3) 佐藤孝俊, 斎藤好廣, 穴沢一郎, 油化学, **32**, 38 (1983)
- 4) J.H. Fendler, E.J. Fendler 著, 妹尾 学, 木瀬秀夫訳 “分子会合体とその触媒作用”, 講談社(1978) p. 33
- 5) W. Kaye, A.J. Havlik, J.B. McDaniel, *Polymer Lett.*, **9**, 695 (1971)
- 6) T. Takagi, J. Miyake, T. Nashima, *Biochim. Biophys. Acta.*, **626**, 5 (1980)
- 7) 日本油化学協会編, “基準油脂分析 試験法”, 朝倉書店 (1966) p. 106
- 8) M.J. Schick, S.M. Atlas, F.R. Eirich, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1326 (1962)
- 9) 福田三寿, 福富 誠, 馬場信行, 加藤芳男, 有近健二, 相浦 淳, 橋本 勉, 東洋曹達研究報告, **23**, 111 (1979)
- 10) T. Takagi, *J. Biochem.*, **89**, 363 (1981)
- 11) P. Becher, *J. Colloid Sci.*, **16**, 49 (1961)
- 12) D.C. Robins, I.L. Thomas, *J. Colloid. Interface Sci.*, **26**, 415 (1968)
- 13) 中川俊夫, 栗山 肇, 井上英男, 尾山外茂男, 日化, **79**, 348 (1958)
- 14) A.G. Mitchell, L.S.C. Wan, *J. Pharm. Sci.*, **54**, 699 (1965)
- 15) 高阪康一, 木瀬秀夫, 妹尾 学, 油化学, **29**, 178 (1980)