○ : $\Sigma = 16.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の試料 4

● : $\Sigma = 5.1 \text{ m}^2/\text{g}$ の試料 5

図 4 水素平衡圧と格子定数の変化

素を脱離させ $P_0=0$ にしてもまったく変化しなかった。

以上から、 α 固溶体の水素溶解量は試料の比表面積に依存して変動するものであることが証明された。したがって一定条件(同温同圧)においても比表面積が定まらなければ(7)式の μ は定数とならない。すなわち(1)式の第2項の k_2 は温度の他に表面状態によって変化する関数であることが納得されよう。

なお Δd と P_0 および S との定量的な相関関係については今後のより精密な測定をまたねばならない。

2 により、著者のモデルから誘導される比表面積(相対値) S が BET 比表面積 Σ と同一物であること、および α 溶解度が $\Sigma(S)$ に依存するものであることが証拠立てられ、著者の理論式 ϕ のパラメーターが有する物理的意義(仮定した)の根拠が明確にされた。これは著者のモデルの妥当性を立証するものと考えられる。

終りに X 線回折にあたって協力をいただいた東京工業大学資源化学研究所清水義勝博士に感謝の意を表します。

種々の溶媒および混合溶媒中のポリ- γ -ベンジル-L-グルタメート分子の 会合状態の電気複屈折による研究*

(昭和39年9月21日受理)

渡 辺 啓†

単一形状波パルスによる電気複屈折の方法をポリ- γ -ベンジル-L-グルタメート(PBLG)のベンゼン、ジオキサン、クロロホルム、二塩化エチレン(EDC)溶液、およびこれらのジメチルホルムアミド(DMF)あるいはジクロル酢酸(DCA)との混合溶媒の溶液に適用し、比 Kerr 定数と複屈折消滅の緩和時間の測定から PBLG 分子の溶解状態を考察した。

その結果、ベンゼンおよびジオキサンにおける PBLG 分子のいちじるしい会合は side-by-side で逆平行、クロロホルムおよび EDC における PBLG 分子の若干の会合は線状で head-to-tail であることが推定された。

これらの溶液に少量(1~5 vol%)の DMF あるいは DCA を添加すると PBLG 分子の会合は解けるが、ベンゼンおよびジオキサン溶液では若干の会合が残る、これらの会合は DMF あるいは DCA を 40~60 vol% 加えるまで完全には解けない。

また、PBLG の EDG および DMF 溶液にエチルアルコールを加えて、ついに PBLG が析出するにいたるまでの PBLG 分子の溶解状態の変化を考察した。DMF 溶液にエチルアルコールを加えていく場合、アルコールが 30~36 vol% で比 Kerr 定数と緩和時間はいずれもアルコールの比率の増大とともに減少していき、分子量の大きい PBLG 分子から side-by-side で逆平行の会合をしていくことが推定された。これとは逆に、EDC 溶液にエチルアルコールを加えていく場合、アルコールが 34~43 vol% で比 Kerr 定数と緩和時間はともに急激に増大し、このときは PBLG 分子が head-to-tail の会合で析出することが推定された。

クロロホルム溶液に DCA を添加したときは、少量(約 1 vol%)の DCA の添加で PBLG 分子の C 末端のペプチド基のプロトン化によると思われる比 Kerr 定数のいちじるしい低下が見られた。他方、ベンゼンやジオキサン溶液では DCA 50 vol% 付近から比 Kerr 定数は減少していき、またこれらの混合溶媒系でも溶媒組成および温度によるヘリックス-コイル転移が観測された。

1 緒 言

ポリ- γ -ベンジル-L-グルタメート(PBLG)は多くの溶媒に溶解し、かつ溶液中ではヘリックス構造をとることが多い。これらの溶液のうち極性が小さいかあるいは無極性の溶媒中では、PBLG 分子は会合していることが知られている。すなわち、Doty ら¹⁾

は種々の溶媒による PBLG 溶液の比粘度を測定し、ベンゼン、ジオキサン、クロロホルム中では PBLG 分子は会合しており、また二塩化エチレン(EDC)中でも若干の会合があることを見いだした。さらに和田²⁾は誘電率の測定によりジオキサン中の PBLG 分子の会合を詳しく研究し、ジオキサンにジメチルホルムアミド(DMF)を少量加えた溶媒中では“side-by-side random orientation”と“head-to-tail”型の会合をしていると結論している。他方、PBLG は DMF や *m*-クレゾール中ではヘリックス状で分子分散し、ジクロル酢酸(DCA)やトリフルオロ酢酸中では

*1 この論文を“ポリペプチド溶液の電気光学的研究(第4報)”とする。

† Hiroshi WATANABE 東京大学教養学部化学教室、東京都目黒区駒場町

1) P. Doty, J. H. Bradbury, A. M. Holtzer, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 947(1956).

2) A. Wada, *J. Polymer Sci.* **45**, 145(1960).

ランダムコイルとなることが知られている。

分子軸の方向に永久双極子モーメントをもつヘリックス状の PBLG のような高分子の溶液に、ク形波パルスによる電気複屈折の方法を適用すると、比 Kerr 定数の大きさから分子の双極子モーメントの大きさを知ることができる。同時に、複屈折の消滅過程から分子の流体力学的性質(回転拡散定数)が知られ、分子の大きさに関する知見が得られる。したがって、ク形波パルスによる電気複屈折の方法は PBLG 分子の溶解状態を研究するのにとくに有力な方法の一つであるといえる。

著者は単一ク形波パルスによる電気複屈折の測定により、PBLG のベンゼン、ジオキサン、クロロホルムおよび EDC 溶液における会合状態と、これらの溶液に DMF あるいは DCA を添加したときの会合状態の変化を研究した。その結果、ベンゼンやジオキサンなど強い会合を行なう溶液中での PBLG 分子の会合状態と、クロロホルムや EDC など比較的会合の少ない溶液中での会合状態は異なっていることを見いだした。

また、PBLG の EDC および DMF 溶液に非溶媒であるエチルアルコールを加えたときの比 Kerr 定数と緩和時間の変化を測定し、溶媒中でのエチルアルコールの比率の増大によって、ついに PBLG が析出するにいたるまでの分子の会合状態の変化を考察した。その結果、PBLG の EDC と DMF 溶液ではエチルアルコールによる析出において分子の会合状態に基本的な相異があることを見いだした。

さらに、ベンゼン-DCA 系やジオキサン-DCA 系においても溶媒組成および温度による PBLG 分子のヘリックス-コイル転移が認められた。

これらの結果について報告する。

2 実 験

2.1 電気複屈折の測定

電気複屈折の測定は単一ク形波パルス法によった。測定装置および測定方法は既報³⁾に記したとおりである。測定値はすべて比 Kerr 定数 $B/C_v = \Delta n / \lambda E^2 C_v$ (c.g.s.e.s.u.) で表わした。ここで Δn は複屈折の大きさ、 λ は用いた光の真空中での波長、 E は加えた電場の強さ、 C_v は PBLG の体積分率である。 C_v は PBLG の密度を 1.27 (g/cc) として計算した。複屈折消滅の緩和時間の測定は面積法³⁾によった。ヘリックス-コイル転移の測定を除いて測定はすべて 30°C で行なった。DMF および EDC 溶液にエチルアルコールを添加したときは $C_v = 0.75 \times 10^{-3}$ で測定し、それ以外の測定はすべて $C_v = 1.5 \times 10^{-3}$ で行なった。用いたパルスの電圧は約 1100V である。電極およびセルは既報³⁾に記したものをを用いた。

2.2 試料および溶媒

PBLG は Blout-Karlson 法により合成したものを東京大学理学部物理学教室和田昭允助教授から提供していただいた。DCA 溶液の極限粘度数から Doty ら⁴⁾の粘度式を用いて求めた粘度平均分子量は 2.1×10^5 である。

EDC は 5% の水酸化カリウム水溶液および水で洗ったのち無水リン酸で乾燥し、常圧で分留して 83.5°C の留分を用いた。ク

ロホルムは無水リン酸上で還流したのち無水リン酸上で常圧で分留し、 61.2°C の留分を用いた。ジオキサンは 1N 塩酸を 1/10 体積加えて 5 時間還流したのち、分留して得られた水との共沸混合物に水酸化カリウムを加えて水を除き、さらに金属ナトリウムを加えて還流したのち分留し、 101.2°C の留分を用いた。ベンゼンは “Kahlbaum” の “分析および分子量測定用” ベンゼンを無水リン酸上で還流したのち分留し、 80.1°C の留分を用いた。DMF は水酸化カリウム上に 1 昼夜放置して乾燥したのち、 8mmHg で分留し、 37.0°C の留分を用いた。DCA は 8mmHg で分留し、 77°C の留分を用いた。エチルアルコールは酸化カルシウム上で還流したのち分留し、 78.3°C の留分を用いた。

3 結 果

PBLG のジオキサン溶液に DMF および DCA を加えていくときの比 Kerr 定数の溶媒組成による変化を図 1 に示す。ジオキサン溶液の比 Kerr 定数はかなり小さい。DMF あるいは DCA を少量 (1~5 vol%) 添加すると比 Kerr 定数は若干減少するがそれ以上の添加で比 Kerr 定数は増大していく。ジオキサン-DCA 系では DCA 50 vol% までは比 Kerr 定数はかなり急激に増大し、50 vol% からふたたび減少していく。DCA 95~98 vol% における比 Kerr 定数のいちじるしい低下は、PBLG のヘリックスからランダムコイルへの転移によると思われる。ちなみに DCA 92 vol% の混合溶媒溶液の比 Kerr 定数の温度変化を測定し、ヘリックス-コイル転移(低温でランダムコイル、高温でヘリックス)によると思われる比 Kerr 定数の急激な変化を認めた。

○: ジオキサン-DMF 系, ◐: ジオキサン-DCA 系
 $C_v = 1.5 \times 10^{-3}$, 温度 30°C , $E = 18.0 \text{ e.s.u.}$

図 1 ジオキサン-DMF およびジオキサン-DCA 混合溶媒における PBLG の比 Kerr 定数の溶媒組成による変化

3) 渡辺, 日化 85, 403(1964).

4) V. Luzzati, M. Cesari, G. Spach, F. Masson, J. M. Vincent, J. Mol. Biol. 3, 566(1961).

5) 吉岡, 渡辺, 日化 84, 626(1963).

表1および表2にそれぞれジオキサン-DMF とジオキサン-DCA 混合溶媒系での平均緩和時間 $\bar{\tau}$ とそれを溶媒の粘度で割った $\bar{\tau}/\eta_0$ の組成による変化を示す。ジオキサン溶液の $\bar{\tau}$ あるいは $\bar{\tau}/\eta_0$ は非常に大きく、ジオキサン中ではPBLG分子はいちじるしく会合していることを示している。DMF あるいは DCA を少量(1~5 vol%)添加すると $\bar{\tau}/\eta_0$ は急激に減少する。これは少量のDMF あるいは DCA の存在でジオキサン中のPBLG分子の会合がかなり解けることを示している。

表1 PBLG のジオキサン-DMF 混合溶媒溶液における複屈折の平均緩和時間と $\bar{\tau}/\eta_0$

$C_p = 1.5 \times 10^{-3}$, 温度 30°C

DMF (vol%)	$\bar{\tau}$ (μsec)	$\bar{\tau}/\eta_0 (\times 10^3 \text{c.g.s.})$
0	657	59.5
1	151	13.7
4	102	9.5
10	94.2	9.0
20	87.9	8.9
40	83.7	9.4
100	42.0	5.4

表2 PBLG のジオキサン-DCA 混合溶媒溶液における複屈折の平均緩和時間と $\bar{\tau}/\eta_0$

$C_p = 1.5 \times 10^{-3}$, 温度 30°C

DCA (vol%)	$\bar{\tau}$ (μsec)	$\bar{\tau}/\eta_0 (\times 10^3 \text{c.g.s.})$
0	657	59.5
5	204	15.6
10	173	11.5
20	159	8.3
30	196	8.0
40	244	7.6
50	259	4.9
60	398	5.5
70	412	4.5

PBLG は室温ではベンゼンに溶解しないが $50^\circ\sim 60^\circ\text{C}$ に加熱すると溶解し、室温に冷却すると大きな粘性を示す溶液となる。これは、ベンゼンはPBLGに対して極端な貧溶媒で、ベンゼン中でのPBLG分子の会合が非常に顕著であることを示している。図2に、PBLGのベンゼン溶液にDMFおよびDCAを添加したときの比Kerr定数の溶媒組成による変化を示す。ベンゼン溶液の比Kerr定数はかなり大きいが少量(1~5 vol%)のDMFあるいはDCAの添加で比Kerr定数は急激に減少している。

DMF あるいは DCA をさらに加えていくと比Kerr定数は増大する。ベンゼン-DCA系ではジオキサン-DCA系のときと同様にDCA 40 vol%付近で比Kerr定数に極大が見られる。また、DCA 96~98 vol%付近で比Kerr定数は急激に減少している。これはPBLGのヘリックスからランダムコイルへの転移によると思われる。DCA 98 vol%の混合溶媒溶液の比Kerr定数は図3に示されたように温度の上昇とともに急激に増大し、温度によるヘリックス-コイル転移を示す。表3および表4にそれぞれベンゼン-DMF とベンゼン-DCA 混合溶媒系での平均緩和時間 $\bar{\tau}$ と $\bar{\tau}/\eta_0$ の組成による変化を示す。ベンゼン溶液の複屈折消滅の緩和時間はきわめて大きい、少量(1~5 vol%)のDMF あるいは DCA の添加により急激に低下する。すなわち、ベンゼン溶液におけるPBLG分子のいちじるしい会合は少量のDMF

○: ベンゼン-DMF 系, ◐: ベンゼン-DCA 系
 $C_p = 1.5 \times 10^{-3}$, 温度 30°C , $E = 18.0 \text{ e.s.u.}$

図2 ベンゼン-DMF およびベンゼン-DCA 混合溶媒におけるPBLGの比Kerr定数の溶媒組成による変化

$C_p = 1.5 \times 10^{-3}$, $E = 18.0 \text{ e.s.u.}$

図3 ベンゼン-DCA (2:98) 混合溶媒におけるPBLGの比Kerr定数の温度依存性

表3 PBLG のベンゼン-DMF 混合溶媒溶液
における複屈折の平均緩和時間と $\bar{\tau}/\eta_0$ $C_p = 1.5 \times 10^{-3}$, 温度 30°C

DMF (vol%)	$\bar{\tau}$ (μ sec)	$\bar{\tau}/\eta_0 (\times 10^3 \text{ c.g.s.})$
0	63300	11100
1.0	774	103
3.0	201	35
5.0	88.1	15
10	51.5	8.7
20	39.9	6.6
40	39.9	6.2
60	33.5	4.9
80	34.7	4.7
100	42.2	5.4

表4 PBLG のベンゼン-DCA 混合溶媒溶液
における複屈折の平均緩和時間と $\bar{\tau}/\eta_0$ $C_p = 1.5 \times 10^{-3}$, 温度 30°C

DCA (vol%)	$\bar{\tau}$ (μ sec)	$\bar{\tau}/\eta_0 (\times 10^3 \text{ c.g.s.})$
0	63300	11100
1.0	67.7	11.7
5.0	47.7	7.7
10	44.2	6.75
20	52.0	6.8
40	61.1	5.4
50	73.3	5.2
60	108	6.0
80	148	4.7
95	228	4.5

表5 PBLG のクロロホルム-DMF 混合溶媒溶液
における複屈折の平均緩和時間と $\bar{\tau}/\eta_0$ $C_p = 1.5 \times 10^{-3}$, 温度 30°C

DMF (vol%)	$\bar{\tau}$ (μ sec)	$\bar{\tau}/\eta_0 (\times 10^3 \text{ c.g.s.})$
0	102	19.8
1.0	60.7	11.5
2.0	42.1	7.8
5.0	40.4	7.2
10	37.5	6.2
20	38.1	5.3
40	40.3	4.8
60	41.4	4.8
80	43.1	5.1
100	42.2	5.4

表6 PBLG のクロロホルム-DCA 混合溶媒溶液
における複屈折の平均緩和時間と $\bar{\tau}/\eta_0$ $C_p = 1.5 \times 10^{-3}$, 温度 30°C

DCA (vol%)	$\bar{\tau}$ (μ sec)	$\bar{\tau}/\eta_0 (\times 10^3 \text{ c.g.s.})$
0	102	19.8
0.4	44.1	8.4
1.0	38.1	7.2
2.0	45.4	8.4
4.0	38.1	6.8
10	40.5	6.6
40	38.0	4.1

あるいは DCA によって解かれることを示している。

図4に、PBLG のクロロホルム溶液に DMF あるいは DCA を加えたときの比 Kerr 定数の溶媒組成による変化を示す。これらの混合溶媒における複屈折消滅の平均緩和時間 $\bar{\tau}$ と $\bar{\tau}/\eta_0$ の溶媒組成による変化をそれぞれ表5と表6に示す。クロロホルム溶液の比 Kerr 定数は大きく、また緩和時間も大きい。これはクロロホルム中での PBLG 分子の会合が分子の双極子モーメントを大きくしていることを示している。また、比 Kerr 定数および緩和時間の溶媒組成による変化は、クロロホルム中の PBLG 分子の会合も少量の DMF あるいは DCA の存在で解けることを示している。DCA を少量添加したときの比 Kerr 定数の減少は DMF を少量添加したときの減少にくらべてその度合いが非常に大きくなっている。これらの結果は PBLG の EDC 溶液に DMF および DCA を添加したときの比 Kerr 定数および緩和時間の変化と類似している。これはクロロホルム中での PBLG の会合が EDC 中での会合と同じ型に属することを示している。また、クロロホルム中でも少量の DCA の存在で PBLG の C 末端のバプチド基がプロトン化されることを示している。PBLG の EDC 溶液に DMF を加えたときの比 Kerr 定数の変化はすでに第1報⁹⁾の図9に示した。また DCA を加えたときの比 Kerr 定数の変化は同じく図8に、EDC-DCA 系および EDC-DMF 系での平均緩和時間の溶媒組成による変化はそれぞれ表1および表2に示した。

PBLG の EDC あるいは DMF 溶液 ($C_p = 0.75 \times 10^{-3}$) に非溶媒であるエチルアルコールを添加すると、アルコールの割合が 34~40 vol% になったときに PBLG の析出が始まり液は白濁する。このような状態にいたるまでのこれらの混合溶媒系での PBLG 分子の溶解状態を考察した。比 Kerr 定数の溶媒組成による変化を図5に、平均緩和時間 $\bar{\tau}$ と $\bar{\tau}/\eta_0$ の溶媒組成による変化を

○: クロロホルム-DMF 系, ◐: クロロホルム-DCA 系
 $C_p = 1.5 \times 10^{-3}$, 温度 30°C, $E = 18.0 \text{ e.s.u.}$

図4 クロロホルム-DMF およびクロロホルム-DCA 混合溶媒における PBLG の比 Kerr 定数の溶媒組成による変化

表7と表8に示す。これらの結果は DMF 溶液と EDC 溶液においていちじるしい対照をなしている。DMF 溶液にアルコールを加えていくときはアルコールの 30~36 vol% において比 Kerr 定数が急激に減少する。また緩和時間も減少する。これはアルコールの増加により PBLG 分子の分子量の大きいものから順次会合して析出し、会合した分子はもはや電場の作用によって配向しないことを示す。このことは DMF-アルコール系により多分散の PBLG を分別できることを示す。他方、EDC 溶液にアルコールを加えていくとアルコールの 34~43 vol% において比 Kerr 定数は極端に大きくなる。ただし、アルコールの 37~43 vol% では溶液は不透明となり、濁り度はアルコールの増加とともに増大する。このように散乱の大きい溶液において粒子が配向すると散乱強度(あるいは濁り度)は変化する⁶⁾⁷⁾。したがってこれらの値は複屈折による透過光の強度の変化のほかには濁り度の変化によるものを含んでいる。同時に複屈折の緩和時間も極端に大きくなる。これはアルコールの割合の増大で PBLG 分子の会合粒子が大きくなり、かつこの大きな粒子は電場の作用によって配向することを示している。さきに、PBLG の EDC 溶液に種々の弱い酸(乳酸、酢酸、プロピオン酸。これらはいずれも PBLG に対し非溶媒である)を加えていくと比 Kerr 定数はいったん減少したのち弱い酸の比率の増大とともに増大することを見いだした⁸⁾。

○: EDC-アルコール系, ◐: DMF-アルコール系
 $C_v = 0.75 \times 10^{-3}$, 温度 30°C , $E = 18.0 \text{ e.s.u.}$

図5 EDC-アルコールおよびクロロホルム-アルコール混合溶媒における PBLG の比 Kerr 定数の溶媒組成による変化

表7 PBLG の DMF-エチルアルコール混合溶媒溶液における複屈折の平均緩和時間と $\bar{\tau}/\eta_0$

$C_v = 0.75 \times 10^{-3}$, 温度 30°C

EtOH(vol%)	$\bar{\tau}(\mu \text{ sec})$	$\bar{\tau}/\eta_0(\times 10^3 \text{ c.g.s.})$
0	38.3	4.95
5.0	35.8	4.5
10	36.3	4.75
15	36.8	4.64
20	36.7	4.74
25	33.5	4.2
30	35.0	4.4
32	33.3	4.14
34	20.2	2.6
36	15.0	1.9

表8 PBLG の EDC-エチルアルコール混合溶媒溶液における複屈折の平均緩和時間と $\bar{\tau}/\eta_0$

$C_v = 0.75 \times 10^{-3}$, 温度 30°C

EtOH(vol%)	$\bar{\tau}(\mu \text{ sec})$	$\bar{\tau}/\eta_0(\times 10^3 \text{ c.g.s.})$
0	39.7	5.4
10	29.9	4.4
20	29.6	4.4
30	29.9	4.4
34	30.6	4.45
37	38.4	5.5
40	19500	2760
43	380000	53500

そのとき複屈折消滅の緩和時間も増大することを認めた。これは EDC-エチルアルコール系の場合と同じ結果である。

4 討 論

溶質分子の電場における配向が永久双極子モーメントのみによる場合、電場が弱いときの溶液の比 Kerr 定数は

$$\frac{\Delta n}{\lambda E^2 C_v} = \frac{2\pi(g_1 - g_2)}{15n\lambda} \cdot \frac{\mu'^2}{k^2 T^2} \quad (1)$$

で表わされる⁹⁾。ここで n は溶液の屈折率、 $g_1 - g_2$ は光学的異方性因子、 μ' は溶液中の高分子の見かけの双極子モーメント、 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。したがって、光学的異方性因子が変わらないときは比 Kerr 定数は高分子の永久双極子モーメントの二乗にほぼ比例するとみなせる。実際の測定において用いた電場の強さは約 18 e.s.u. で、このときは(1)式は厳密にはなり立たない。しかし会合による分子の双極子モーメントの変化を半定量的に考察するには十分に用いられる。さらに厳密な定量的考察をする必要がある場合には既報¹⁰⁾で述べた方法によって電場の強さ 0 に外挿すればよい。他方、棒状分子の緩和時間を溶媒の粘度で割った $\bar{\tau}/\eta_0$ は、軸比が大きい場合はほぼ長さの三乗に比例する¹¹⁾。

ヘリックス状の PBLG は軸対称性で対称軸の方向に大きな永久双極子モーメントをもつ。したがってヘリックス状の PBLG 分子が会合すると会合体の双極子モーメントはベクトル的に加算され、会合の仕方によって会合体の双極子モーメントは変わる。ヘリックス状 PBLG 分子の会合の基本的様式としてつぎのものが

6) C. Wippler, *J. chim. phys.* 51, 122(1954).

7) M. L. Wallach, H. Benoit, *J. Polymer Sci.* 57, 41(1962).

8) 前報(第3報), 渡辺, 日化 85, 603(1964).

9) H. Benoit, *Ann. phys.* 6, 561(1951).

10) 渡辺, 日化 85, 468(1964).

11) S. Broersma, *J. Chem. Phys.* 32, 1626(1960).

考えられる。

- 1) 線状で head-to-tail
- 2) 線状で head-to-head
- 3) 線状で配向は不規則
- 4) side-by-side で平行
- 5) side-by-side で逆平行
- 6) side-by-side で配向は不規則
- 7) 環状

このうち線状の会合では結合点で屈曲性のものとかたいたいのものが考えられる。線状でかたい会合と仮定すると、 r -mer の会合体の永久双極子モーメント、溶液の比 Kerr 定数および緩和時間は上記の種々の会合によってほぼ表 9 のように変わることが予想される^{*2}。

表 9

	双極子モーメント	B/C_0	τ
1) 線状で head-to-tail	$r\mu'$	r^2 倍	r^3 倍
2) 線状で head-to-head			
r =偶数	0	0	r^3 倍
r =奇数	μ'	不変	r^3 倍
3) 線状で配向は不規則	$\sqrt{r}\mu'$	r 倍	r^3 倍
4) side-by-side で平行	$r\mu'$	r^2 倍	r が小さければほとんど不変
5) side-by-side で逆平行			
r =偶数	0	0	同上
r =奇数	μ'	不変	同上
6) side-by-side で配向は不規則	$\sqrt{r}\mu'$	r 倍	同上
7) 環状(head-to-tail)	0	0	増大

会合が線状で結合点で屈曲性をもつ場合には表 9 でそれぞれのように変わるかを容易に推測することができる。たとえば線状の head-to-tail の会合で、結合点での回転がまったく自由であるときは双極子モーメントの大きさは $\sqrt{r}\mu'$ になる。一方 τ の増加は r^3 倍に比べてかなり小さいことが予想される。

PBLG は C 末端に水素結合をつくらない自由な CO 基をもち、N 末端には自由な NH 基をもっている。したがって線状の会合のうち、head-to-tail の会合は両者の間の水素結合によって安定化されるが head-to-head の会合ではこのような安定化は弱いと考えられる。また、分子間の双極子-双極子の相互作用を考えた場合、head-to-tail の会合は起りやすく、head-to-head の会合は起り難いであろう。side-by-side の会合では双極子-双極子の相互作用によって逆平行の会合が起りやすいと考えられる。

以上のことを考慮してさきの実験結果を考察する。

PBLG のジオキサン溶液の $\bar{\epsilon}/\eta_0$ は非常に大きく、この溶媒中では PBLG 分子のいちじるしい会合が存在すると考えられる。DMF を 1~5 vol% 加えると、 $\bar{\epsilon}/\eta_0$ は急激に減少する。他方、比 Kerr 定数はジオキサン溶液中では DMF 溶液中などの比 Kerr 定数と比較してかなり小さい。(1)式にみられるように、溶液の比 Kerr 定数が小さくなる原因として溶質分子の見かけの双極子モーメント (μ') が小さくなる場合と光学的異方性因子 (g_1-g_2) が小さくなる場合とが考えられる。ジオキサン溶液に少量(1~5vol%)

の DMF を加えると比 Kerr 定数は減少する。したがってジオキサン溶液の比 Kerr 定数がいちじるしく小さいのは光学的異方性因子では説明し難い。また PBLG の DMF 溶液などでの dn/dc は正で PBLG の屈折率は溶媒の屈折率よりも大きい。かつジオキサンの屈折率は $n=1.418(30^\circ\text{C})$ で DMF ($n=1.435, 30^\circ\text{C}$) などよりも小さいからジオキサン中での PBLG の光学的異方性因子は DMF 中よりもむしろ大きいと考えられる。したがって上記の諸結果はつぎのような考えによって説明される。ジオキサン中では PBLG 分子の会合は逆平行の side-by-side が主体となっており、かなり大きい会合体をつくっている。そしてこの会合が少量の DMF の添加により部分的に解かれ緩和時間は急に小さくなるが、なお数分子の会合が残っているために全体としての双極子モーメントは小さい。ジオキサン-DMF 系では DMF 60 vol% までは会合が残っていると考えられる。ジオキサンに DCA を少量加えたときの变化も DMF のときと同じ説明が与えられる。DCA 5~50 vol% での比 Kerr 定数のいちじるしい増大は、ジオキサン中の会合が DCA により解かれるためと思われる。表 2 に示した $\bar{\epsilon}/\eta_0$ の変化もこの考えを支持している。DCA 50~95 vol% での比 Kerr 定数のいちじるしい低下は、PBLG の C 末端のプロトン化による見かけの双極子モーメントの減少によると思われる。このときは $\bar{\epsilon}/\eta_0$ はほとんど変化しない。

ベンゼン溶液における PBLG 分子の会合も、ジオキサン溶液における会合と基本的に同じ(逆平行の side-by-side)であると考えられる。しかしながら、ベンゼン中での PBLG 分子の会合はきわめて大きく ($\bar{\epsilon}/\eta_0$ は DMF 溶液の 5×10^3 倍)、ベンゼン溶液中での会合体の電場による配向の機構を複屈折の結果だけから推定することは困難である。ベンゼン溶液における PBLG 分子のいちじるしい会合は、少量(1~5 vol%)の DMF あるいは DCA の添加により小さな会合体へと解かれる。その結果比 Kerr 定数は急激に減少し、 $\bar{\epsilon}/\eta_0$ も激減する。ベンゼン-DCA 系でも DCA 30~40 vol% で比 Kerr 定数に極大が現われる。これはジオキサン-DCA 系における極大の出現と同じ理由によると思われる。ジオキサン溶液およびベンゼン溶液のいずれも、脱会合は DMF を添加したときよりは DCA を添加したときの方がいちじるしい。

EDC およびクロロホルム溶液では、ベンゼンやジオキサンにおけるようないちじるしい PBLG 分子の会合はないが、若干の会合が存在する。これらの溶液の比 Kerr 定数はやや大きく、いずれも少量の DMF の添加によりかなり減少する。同時に緩和時間も減少しており、溶液における若干の会合は分子の双極子モーメントを増大させていることがわかる。この場合の会合は 2~3 分子程度の head-to-tail の会合が基本的形態で、分子分散した PBLG と平衡状態にあると考えられる。これらの溶液に DCA を少量添加すると DMF を少量添加したときよりも比 Kerr 定数がいちじるしく低下するのは、脱会合と同時に PBLG ヘリックスの C 末端のプロトン化が起り分子の見かけの双極子モーメントが減少しているためと考えられる。

PBLG の DMF および EDC 溶液にエチルアルコールを加えたときの結果は、エチルアルコールの添加による PBLG 分子の会合に基本的な相異があることを示す。すなわち、DMF-エチルアルコール系ではアルコールの割合の増大により比 Kerr 定数と $\bar{\epsilon}/\eta_0$ がともに急速に減少する。これは PBLG 分子がかなり規則

*2 会合によって光学的異方性因子は変わらないと仮定した。会合がいちじるしいときにはこの仮定は一般には正しくない。

正しい逆平行の side-by-side の会合を行なうことを示す。逆に EDC-エチルアルコール系で比 Kerr 定数と $\bar{m}/\eta_0$ が急激に増大することは、PBLG 分子の head-to-tail の会合が基本的形態であることを示している。これは、DMF がペプチド基と類似の構造をもつため DMF 分子が PBLG の末端の自由な CO 基および NH 基と水素結合を形成し、DMF 溶液中では head-to-tail の会合が起り得ないためと考えられる。しかしながら、EDC に DMF を 2.5 vol% 添加した混合溶媒による PBLG の溶液にエチルアルコールを加えていく場合、EDC 溶液にアルコールを加えたときとほぼ同じ結果が得られた。これは、少量の DMF はエチルアルコールの存在 (35~40 vol%) では PBLG の末端と結合しないためと考えられる。

PBLG の種々の混合溶媒溶液の電気複屈折による研究によって、EDC-DCA 系だけでなく *m*-クレゾール-DCA、ジオキサン-DCA、ベンゼン-DCA 系においても溶媒組成および温度によ

る PBLG のヘリックス-コイル転移が見いだされた。これらの混合溶媒の場合、いずれも PBLG の DCA 溶液に少量 (*m*-クレゾールで 5~15 vol%, ジオキサンで 2~5 vol%, ベンゼンで 2~4 vol%) のヘリックス溶媒を加えるとランダムコイルからヘリックスへの転移が起り、これらの溶媒が DCA 中の PBLG に対して“ヘリックス形成剤”として作用するとみなすことができる。これらの事実は、PBLG の DCA 溶液に対し非溶媒 (たとえばエチルアルコールなど) もヘリックス形成剤として作用し得る可能性を示唆している。これらの種々の混合溶媒系におけるヘリックス-コイル転移の研究は、一つの興味ある課題であるといえる。

終りに、PBLG の試料を提供していただいた東京大学理学部物理学教室和田昭允助教授に厚く感謝します。また本研究を行なうにあたり終始御懇篤な御指導を賜った吉岡甲子郎教授に厚く感謝します。

スズおよびスズ-マンガンで付活したオルトリン酸ストロンチウムケイ光体のケイ光特性

(昭和 39 年 10 月 8 日受理)

水野 秀夫・高村 亨・村山 節子†

$\text{Sr}_{2.56}\text{Mg}_{0.3}(\text{PO}_4)_2:0.1\text{Sn}$ ケイ光体は 2537 Å 励起で 3900 Å の弱い発光および 6430 Å の強い発光を示す。この赤色発輝帯に対する励起スペクトルには、2810 および 3150 Å の励起帯が存在する。83°K では 2537 Å 励起で 6430 Å の発光を示し、3650 Å 励起で 6160 Å の発光を示すが、常温以上では励起波長に関係なく同一の発光を示す。この赤色発光に対する実験的な配位座標モデルを計算した結果、励起状態の振動数 $\nu_e=10.6\times10^{12}\text{sec}^{-1}$ が基底状態の振動数 $\nu_g=8\times10^{12}\text{sec}^{-1}$ より大きくなっており、Stokes シフトが 2 倍以上となっていることが理解される。 $\text{Sr}_{2.46}\text{Mg}_{0.3}(\text{PO}_4)_2:0.1\text{Sn}$, 0.1 Mn ケイ光体では、増感剤であるスズの主発光が 6430 Å であるのに対し、発輝付活剤であるマンガン発光は 6150 Å に現われ、Stokes の関係を満たしていないように思われる。しかしケイ光特性の測定結果から 2537 Å 励起のときは 3900 Å の発輝帯が、3650 Å 励起のときは 4360 Å の母体発光がマンガン発光を増感していることが見いだされた。

1 緒 言

Butler¹⁾ は 2 価のスズで付活した β -型オルトリン酸カルシウムケイ光体が、2537 Å の紫外線励起で 3950 および 6300 Å にピークを有する二つの発輝帯からなる発光を示すことを見いだした。Koelmans²⁾ は、オルトリン酸ストロンチウムのストロンチウムの一部をマグネシウム、亜鉛、カドミウムおよびアルミニウムなどのようにストロンチウムよりもイオン半径の小さいもので置換すれば、室温でも β -型オルトリン酸カルシウムと同型の結晶が得られ、これを 2 価のスズで付活したケイ光体は 2537 Å の紫外線励起で 4000 Å ピークの弱い発輝帯と 6300~6500 Å ピークの強い発輝帯を示し、スズ-マンガンで付活したケイ光体では 6150 Å ピークのマンガン発輝帯の現われることを報告している。

上記のマグネシウムなどの置換で変型した β -型オルトリン酸ストロンチウムを 2 価のスズで付活したケイ光体は、2537 Å の紫外線励起で 6430 Å ピークの発光を示し、その Stokes シフトはかなり大きい。またスズ-マンガンで二重付活したケイ光体で

は、増感剤であるスズの発光が 6430 Å であるのに対して、付活剤であるマンガンの発光は 6150 Å に現われる。これは普通の増感過程で増感剤の発光ピークが付活剤の発光ピークにくらべ短波長側にあるという関係を満たしていないように思われるが、本実験はこれらをケイ光体特性の測定結果から明らかにしようとするものである。

2 発輝スペクトルおよび励起スペクトル

2.1 実験方法

ケイ光体試料はとくに精製したリン酸水素ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、オキソ炭酸マグネシウムおよび酸化スズ(IV)の計算量をよく混合し、窒素 90%、水素 10% の混合ガス気流中で 1.5 時間焼成して得られた。

発輝スペクトルは、試料を 2537 および 3650 Å の紫外線で励起し、その発輝光を Kipp & Zonen 製のダブルモノクロメータと浜松テレビ製 R-136 光電子増倍管により測定した。励起スペクトルは試料を分光器の出口スリットの後に置き、その表面に励起光をあて、ケイ光強度を光電子増倍管で測定した。励起光源にはキセノンランプを用い、励起光の出口スリットの位置における強度は光電子増倍管で測定し、その分光感度は NBS 製の標準電球により 2500 Å まで校正した。

† Hideo MIZUNO, Tōru TAKAMURA, Setsuko MURAYAMA

松下電子工業株式会社研究所, 大阪府高槻市西五百住

1) K. H. Butler, *J. Electrochem. Soc.* 100, 250 (1953).

2) H. Koelmans, A. P. M. Cox, *ibid.* 104, 442 (1957).